

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

6

Издается с января 1958 г. ежемесячно

2014

Главный редактор: Ю.С. ЮСФИН

Заместитель главного редактора: Е.В. ПРОТОПОПОВ

Ответственный секретарь: Л.А. ПОЛУЛЯХ

Заместитель ответственного секретаря: Н.П. ОЛЕНДАРЕНКО

Члены редакционной коллегии:

М.В. АСТАХОВ
Г.В. АШИХМИН
В.Д. БЕЛОВ
Е.П. ВОЛЫНКИНА
С.М. ГОРБАТЮК
ГУОИ ТАНГ (Китай)
К.В. ГРИГОРОВИЧ, редактор раздела
«Ресурсосбережение в черной металлургии»
В.Е. ГРОМОВ
А.В. ДУБ, редактор раздела
«Инжиниринг в черной металлургии»
Р. КАВАЛЛА
В.М. КОЛОКОЛЬЦЕВ
К.Л. КОСЫРЕВ, редактор раздела
«Металлургические технологии»
В.В. КУРНОСОВ
С.С. ЛАЗУТКИН

Л.П. МЫШЛЯЕВ, редактор раздела
«Информационные технологии и
автоматизация в черной металлургии»
С.А. НИКУЛИН
Г.С. ПОДГОРОДЕЦКИЙ
Л.А. ПОЛУЛЯХ
И.Ю. ПЫШМИНЦЕВ, редактор раздела
«Высокопрочные стали для энергетики»
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

Учредители:



Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»



Сибирский государственный
индустриальный университет

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: (495) 638-44-11, (499) 236-14-27
E-mail: fermet.misis@mail.ru, ferrous@sisu.ru
www.fermet.misis.ru

654007, Новокузнецк, 7,
Кемеровской обл., ул. Кирова, д. 42
Сибирский государственный
индустриальный университет,
Тел.: (3843) 74-86-28
E-mail: redjizvz@sibsiu.ru

Журнал «Известия ВУЗов. Черная металлургия» по решению ВАК входит в «Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата наук»

Журнал «Известия ВУЗов. Черная металлургия» зарегистрирован
Федеральной службой по надзору в сфере связи и массовых коммуникаций ПИ №ФС77-35456

Founders:

National Research Technological University "MISIS"
Siberian State Industrial University

Chief editor: Yusfin Yu.S.

Deputy chief editor: Protopopov E.V.

Responsible secretary: Polulyakh L.A.

Deputy responsible secretary: Olendarenko N.P.

Editorial board:

Astakhov M.V., Ashihmin G.V., Belov V.D., Volynkina E.P., Gorbatyuk S.M.,
GUOI TANG (China), Grigorovich K.V., Gromov V.E., Dub A.V., Kavalla R.,
Kolokoltshev V.M., Kosirev K.L., Kurnosov V.V., Lazutkin S.S., Myshlyayev L.P.,
Nikulin S.A., Podgorodetskiy G.S., Polulyakh L.A., Pyshmintsev I.Yu.,
Simonyan L.M., Solodov S.V., Spirin N.A., Temlyantsev M.V., Filonov M.R.,
Speidel M. (Switzerland), Yur'ev A.B.

Editorial addresses:

119049, Moscow, Leninsky Prosp., 4
National Research Technological University "MISIS"
Tel./fax: +7 (499) 236-14-27
E-mail: ferrous@sisu.ru
www.fermet.misis.ru

654007, Novokuznetsk, Kirova Str., 42
Siberian State Industrial University,
Tel.: +7 (3843) 74-86-28
E-mail: redjizvz@sibsiu.ru

Publisher:

Publishing House National Research
Technological University "MISIS"

АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИЛИЦИДОВ

В.И. Бердников¹, к.т.н., научный сотрудник

Ю.А. Гудим², д.т.н., профессор

¹ ООО ПК «Технология металлов» (Челябинск, Россия)

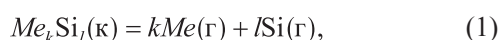
² Южно-Уральский государственный университет (Челябинск, Россия)

Аннотация. Получено приближенное обобщенное уравнение температурной зависимости изменения энергии Гиббса в реакциях атомизации конденсированных силицидов с учетом числа атомов, содержащихся в силицидах, и расчетных температур их кипения. Для 16-ти рассмотренных силицидных соединений отклонение максимальной расчетной величины от средней не превышало 10 %, что дало основание использовать полученную методику для проверки аналогичных данных из других источников информации и для приближенного прогнозирования термодинамических свойств ранее неисследованных силицидных соединений.

Ключевые слова: изменение энергии Гиббса, силицидные соединения, термодинамические свойства.

E-MAIL: berdnikov-chel@mail.ru

Выплавка ферросплавов силикотермическим методом сопровождается образованием в металлической ванне определенного количества конденсированных интерметаллидных силицидных химических соединений типа Me_kSi_l , где k, l – индексы элементов. При исследовании таких процессов методом многокомпонентного термодинамического анализа [1] учет химического равновесия между металлической и газовой фазами производится в соответствие с реакциями парообразования или же более известными как реакциями атомизации [2] типа



где символы «к» и «г» обозначают конденсированное и газообразное состояния компонента.

Для оценки термодинамических свойств уравнения (1) использовали следующую приведенную характеристику [3]:

$$\Delta g = \frac{\Delta G}{k+l} = \frac{\Delta G}{n}, \quad (2)$$

т.е. величину изменения энергии Гиббса ΔG , отнесенную к числу атомов n , содержащихся в силицидном соединении.

Расчетные значения Δg определяли для 16 силицидных соединений, исходная информация о которых содержится в базе данных [4]. Расчеты проводили с использованием метода приведенных термодинамических потенциалов [2–4] по методике, изложенной в работе [3]. Значения Δg для пяти фиксированных температур T , располагающихся в основном диапазоне температур металлургических процессов, приведены

в табл. 1, графики расчетных кривых $\Delta g = f(T)$ – на рис. 1. Очевидно, что температурные зависимости для всех силицидов имеют однотипный вид, поэтому такие зависимости можно так же, как в работе [3], отобразить интерполяционными уравнениями

$$\Delta g = \Delta g_{298,15}^0 + a_1t + a_2t^2, \quad (3)$$

где $t = 10^{-3}(T - 298,15)$; $\Delta g_{298,15}^0$ – величина изменения приведенной энергии Гиббса в стандартном состоянии при температуре 298,15 К.

В уравнении (3) в качестве узловых точек приняты температуры 298,15, 1000 и 2000 К. В этом случае коэффициент a_i для каждого силицида рассчитывается по формулам [3]:

$$a_1 = -2,0124\Delta g_{298,15}^0 + 2,4248\Delta g_{1000} - 0,4124\Delta g_{2000}; \quad (4)$$

$$a_2 = 0,8372\Delta g_{298,15}^0 - 1,4248\Delta g_{1000} + 0,5876\Delta g_{2000}. \quad (5)$$

Таким образом, расчетные значения величин Δg при температурах 298,15, 1000 и 2000 К будут иметь точные значения, а в промежуточных контрольных точках, соответствующих температурам 500 и 1500 К, возникает, так называемая, интерполяционная погрешность, величина которой, согласно табл. 1, не превышает 1,7 %.

Близкие по величине значения коэффициента a_1 свидетельствуют о том, что можно получить еще более компактное множество значений Δg для всех силицидов если принять к рассмотрению следующее расчетное уравнение:

$$\Delta g = b_1\Delta t + b_2\Delta t^2, \quad (6)$$

Т а б л и ц а 1

Расчетные значения изменения приведенной энергии Гиббса в реакциях атомизации конденсированных силицидов при температурах процесса T

Номер	Компонент	Значение Δg , кДж/моль, при T , К					Коэффициенты уравнения (3)		Погрешность интерполяции, кДж/моль, при T , К	
		298,15	500	1000	1500	2000	$-a_1$	a_2	500	1500
1	ZrSi	551,6	520,6	444,6	369,7	295,5	153,8	1,970	-0,03	0,14
2	MoSi ₂	517,6	487,2	412,8	339,8	267,9	151,1	2,596	0	0,10
3	ZrSi ₂	505,4	475,1	400,3	326,7	254,8	151,5	2,495	0,18	-0,23
4	Vi ₃ Si ₃	505,4	474,7	399,5	325,7	253,0	152,7	2,577	0,02	0,09
5	Ti ₃ Si ₃	491,9	461,1	386,1	314,1	244,7	154,6	5,490	0,18	0,07
6	TiSi	482,3	452,0	378,2	306,4	239,4	152,2	5,595	0,20	-1,00
7	V ₃ Si	481,8	451,5	377,5	305,0	233,9	150,7	2,942	-0,01	0,03
8	VSi ₂	477,0	446,1	369,7	294,1	221,0	154,6	2,457	0,21	-0,64
9	TiSi ₂	457,1	426,0	349,7	275,3	205,9	156,8	5,419	0,33	-1,15
10	CrSi ₂	420,6	390,0	315,6	243,2	180,2	155,5	8,346	0,44	-2,62
11	CrSi	414,8	385,0	313,0	243,3	181,1	150,5	7,724	0,26	-1,82
12	Cr ₃ Si ₃	413,0	383,1	310,7	240,8	174,6	149,7	5,674	0,09	-0,43
13	Cr ₃ Si	399,9	369,5	296,0	224,7	155,4	151,1	4,370	-0,08	0,09
14	CaSi ₂	369,9	343,1	277,4	215,0	156,7	136,4	6,519	0,46	-0,42
15	CaSi	350,5	324,0	258,0	192,5	132,7	134,5	3,816	0,49	-1,90
16	Mg ₂ Si	235,9	210,3	148,4	90,5	40,2	131,5	9,678	0,54	-1,38
							Среднее			
							149,2	4,854	0,21	-0,69
							Стандартное отклонение			
							7,8	2,400	0,20	0,86

где $\Delta t = 10^{-3}\Delta T = 10^{-3}(T_{\text{кип}} - T)$; $T_{\text{кип}}$ – температура кипения силицида, определяемая для момента, когда величина Δg принимает нулевое значение.

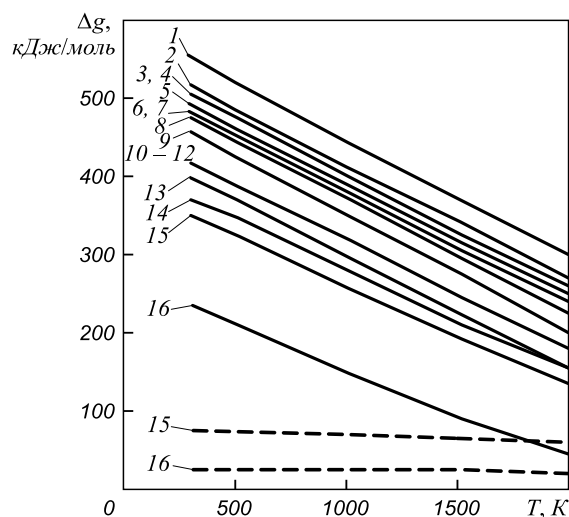


Рис. 1. Температурная зависимость $\Delta g = f(T)$ для реакций атомизации (—) и фрагментации (---) конденсированных силицидов: 1 – 16 – номера компонентов в табл. 1

Термодинамическая информация в базе данных [4] определена вплоть до температуры 6000 К, поэтому использование в расчетах величины температуры кипения не будет носить формального характера.

В табл. 2 приведены расчетные значения величины Δg , соответствующие области рабочих температур 298,15 – 2000 К для каждого компонента, а также вычисленные методом наименьших квадратов значения коэффициентов уравнения (6). Стандартные отклонения коэффициента b_i оказались несколько выше, чем коэффициента a_i , поскольку точность определения температуры кипения силицида недостаточно высока. Область возможных расчетных значений величины Δg по этому варианту обработки значительно меньше (рис. 2). На этом графике сплошной линией указана последовательность средних значений Δg для всех силицидов, а штриховыми линиями – последовательности максимальных и минимальных значений этой величины. Очевидно, что средние значения Δg соответствуют расчетному уравнению

$$\Delta g = 110,8\Delta t + 6,176\Delta t^2. \quad (7)$$

Расчетные значения изменения приведенной энергии Гиббса в реакциях атомизации конденсированных силицидов при температурах процесса ΔT

Номер	Компо- нент	$T_{\text{кип}}, \text{K}$	Значения Δg , кДж/моль, при ΔT , K								Коэффициенты уравнения (6)		Средняя погрешность аппроксимации, кДж/моль
			500	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000	b_1	b_2	
1	MoSi ₂	4377	–	–	–	–	285,5	357,6	431,0	505,7	95,08	7,905	1,32
2	TiSi	4056	–	–	–	232,5	298,2	369,8	443,3	–	101,90	7,090	0,41
3	ZrSi	4029	–	–	–	291,3	365,4	440,2	516,1	–	143,10	1,232	0,14
4	Ti ₅ Si ₃	3996	–	–	178,4	245,2	314,7	386,7	461,7	–	109,90	6,319	0,35
5	VSi ₂	3880	–	–	175,3	237,5	312,2	388,0	464,5	–	103,20	8,511	1,61
6	ZrSi ₂	3849	–	–	205,5	276,3	348,8	422,8	497,8	–	132,90	2,674	0,11
7	V ₅ Si ₃	3791	–	–	211,1	283,3	356,4	430,7	506,5	–	137,60	2,027	0,17
8	V ₃ Si	3695	–	–	206,5	277,1	349,0	422,4	–	–	134,30	2,151	0,16
9	CrSi	3676	–	–	161,4	219,2	288,2	359,4	–	–	92,94	8,909	1,21
10	CrSi ₂	3628	–	–	165,6	225,0	296,9	370,8	–	–	94,48	9,662	1,37
11	TiSi ₂	3626	–	–	189,6	256,9	330,8	406,6	–	–	116,10	6,461	0,60
12	Cr ₅ Si ₃	3586	–	–	154,8	229,0	298,6	370,4	–	–	96,54	9,023	0,44
13	CaSi ₂	3386	–	112,5	170,0	226,1	292,2	358,2	–	–	106,10	4,332	1,53
14	Cr ₃ Si	3338	–	114,7	177,7	247,6	319,6	393,9	–	–	106,80	8,252	0,84
15	CaSi	3115	–	116,7	176,2	240,2	306,2	–	–	–	111,40	4,388	0,53
16	Mg ₂ Si	2409	49,2	99,8	159,5	221,8	–	–	–	–	91,17	9,877	0,74
<i>Среднее</i>													
				110,9	180,1	247,3	317,5	391,3	474,4		110,8	6,176	0,72
<i>Стандартное отклонение</i>													
											17,2	2,960	0,53

Отмеченные закономерности можно использовать для прогнозирования или проверки термодинамических свойств «новых» компонентов. В случае получения достоверных сведений новые расчетные точки должны также попадать в указанную область графика на рис. 2. Но препятствием к реализации этого метода является

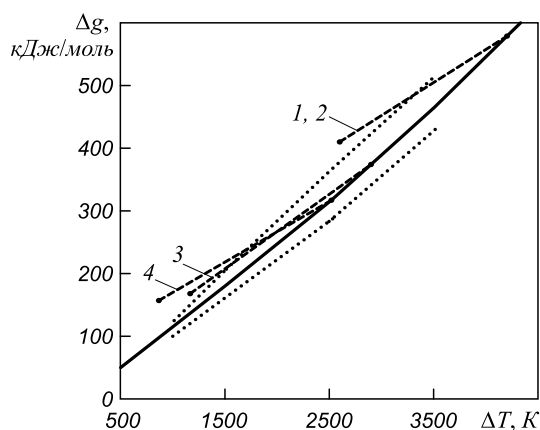


Рис. 2. Температурная зависимость $\Delta g = f(T)$ для реакций атомизации конденсированных силицидов

отсутствие справочных данных по величине температуры кипения новых компонентов. Однако такие величины хорошо изучены для простых элементов, образующих силициды, и опубликованы в многочисленных справочниках (для рассмотренных здесь силицидов значения величины $T_{\text{кип}}$ соответствующих элементов приведены в работе [3]). Поэтому можно воспользоваться установленной для рассматриваемого случая статистической зависимостью

$$T_{\text{кип}}(Me_k Si_l) \approx 1,08 \frac{kT_{\text{кип}}(Me) + lT_{\text{кип}}(Si)}{m}, \quad (8)$$

где $m = 1,00 - 1,15$ – поправочный коэффициент.

В качестве примера приведем результаты подобного прогнозирования для четырех силицидов, отсутствующих в используемой базе данных [4] (табл. 3). Проверка результатов расчетов по уравнениям (7), (8) проводили по значениям базы данных [5], содержащей необходимую термодинамическую информацию по этим компонентам, но лишь для температур, не превышающих 2000 К. Погрешность прогнозирования величины Δg

Т а б л и ц а 3

**Примеры приближенного прогнозирования
термодинамических свойств конденсированных
силицидов**

Номер	Компонент	$T_{\text{кип}}, \text{K}$	$\Delta g_{298,15^\circ}, \text{кДж/моль}$	$\Delta g_{2000^\circ}, \text{кДж/моль}$
1	Zr_2Si	4598/–	590,6/585,9	329,6/407,0
2	Zr_5Si_3	4548/–	582,4/582,0	322,4/402,0
3	MnSi	3170/–	369,1/368,4	138,1/164,0
4	Mn_3Si	2858/–	324,1/320,9	99,6/153,5

Примечание. Числитель – расчет по уравнениям (7), (8); знаменатель – проверка по базе данных [5].

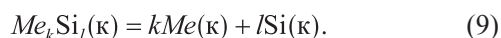
для температуры 298,15 К не превышала 1 %, а для температуры 2000 К составила недопустимо большую величину. На рис. 2 проверочная информация отображена штриховыми линиями (цифры у кривых соответствуют номерам в табл. 3). Очевидно, что по мере уменьшения величины $\Delta T = T_{\text{кип}} - T$, т.е. по мере роста значений T , данные из работы [5] все больше выходят из рассматриваемой области.

Расхождения результатов расчета вызваны различием систем представления информации в сравниваемых базах данных. Если для силицида $\text{ZrSi}_2(\text{к})$ в базе данных Тетта исходная информация представлена семичленными полиномами последовательно в трех температурных диапазонах (298,15 – 1100, 1100 – 1750 и 1750 – 6000 К), то в базе данных HSC аналогичный силицид представлен двучленным полиномом в единственном диапазоне 298,15 – 2000 К. Естественно, что линейная экстраполяция на столь протяженном отрезке температур не может быть признана удовлетворительной.

Подобная методика обработки данных оказалась также эффективной при анализе термодинамических свойств карбидов и интерметаллидных соединений алюминия.

В металлургических процессах конденсированные силициды иногда распадаются с образованием конден-

сированных элементов по так называемым реакциям фрагментации:



Изменения энергии Гиббса в реакциях фрагментации силицидов укладывается в узкие (20 – 70 кДж/моль) пределы (рис. 1). При этом максимальные и минимальные значения получены соответственно для реакций с компонентами CaSi и Mg_2Si . Температурная зависимость $\Delta g = f(T)$ реакций фрагментации не носит определенного характера (что может свидетельствовать о недостаточной точности определения термодинамических характеристик), однако она имеет тенденцию к снижению при повышении температуры процесса.

Выводы. Получено приближенное обобщенное уравнение температурной зависимости изменения энергии Гиббса в реакциях атомизации конденсированных силицидов с учетом числа атомов, содержащихся в силицидах, и расчетных температур их кипения. Для 16 рассмотренных силицидных соединений отклонение максимальной расчетной величины от средней не превышало 10 %, что дало основание использовать полученную методику для проверки аналогичных данных из других источников информации и для приближенного прогнозирования термодинамических свойств ранее неисследованных силицидных соединений.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания / В.Е. Алемасов, А.Ф. Дрегалин, А.П. Тишин, В.А. Худяков. Т. 1. – М.: ВИНТИ, 1972. – 266 с.
2. Куликов И.С. Термическая диссоциация соединений. – М.: Металлургия, 1966. – 250 с.
3. Бердников В.И., Гудим Ю.А. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2012. № 6. С. 14 – 20.
4. Трусов Б.Г. База данных «Тетра 2.9». – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2006 (электронный ресурс).
5. База данных «HSCChemistry 5.1» / AnttiRoine – Pori (Finland): OutokumpuResearchOy, InformationService, 2002 (электронный ресурс).

© 2014 г. В.И. Бердников, Ю.А. Гудим
Поступила 28 февраля 2013 г.

ANALYSIS OF THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF CONDENSED SILICIDE

V.I. Berdnikov¹, Cand. Eng., Research associate
Y.A. Gudim², Dr. Eng., Professor

¹ OOO «Tekhnologiya Metallov» (Chelyabinsk, Chelyabinsk Region, Russia)

² South Ural State University (Chelyabinsk, Chelyabinsk Region, Russia)

E-MAIL: berdnikov-chel@mail.ru

Abstract. An approximate generalized equation of temperature dependence of Gibbs energy change in atomization reactions of condensed silicides is obtained, subject to the number of atoms contained in sili-

cides and design boiling temperatures. Deviation of maximum design value from average was not more than 10 % for 16 examined silicide compounds. This gives rise to use the obtained technique for: similar data checking from other information sources; for approximate prediction of thermodynamic properties of previously unsearched silicide compounds.

Keywords: Gibbs energy change, silicide compounds, thermodynamic properties.

REFERENCES

1. Alemasov V.E., Dregalin A.F., Tishin A.P., Hudjakov V.A. *Termodinamicheskie i teplofizicheskie svoystva produk-*

- tov sgoraniya* (Thermodynamic and transport properties of combustion). Vol. 1. Moscow: VINITI, 1972. 266 p.
2. Kulikov I.S. *Termicheskaya dissociatsiya soedineniy* (Thermal dissociation of compounds). Moscow: Metallurgiya, 1966. 250 p.
 3. Berdnikov V.I., Gudim Yu.A. *Izv. vuz. Chernaya metallurgiya*. 2012. № 6. Pp. 14 – 20.
 4. Trusov B.G. *Baza dannyh «Terra 2.9»* (Database «Terra 2.9»). Moscow: MG TU im. N. Je. Bauman, 2006 (jelektronnyj resurs).
 5. *Baza dannyh «HSCChemistry 5.1»* (Database «HSCChemistry 5.1»). AnttiRoine – Pori (Finland): Outokumpu Research Oy, Information Service, 2002 (jelektronnyj resurs).

Received February 28, 2013

УДК 669.184.125.046.58.001.76

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ ШЛАКОВОГО ГАРНИСАЖА НА ФУТЕРОВКУ КОНВЕРТЕРОВ*

Е.В. Протопопов¹, д.т.н., профессор

А.Г. Чернятевич², д.т.н., профессор

С.В. Фейлер¹, к.т.н., доцент

Е.Н. Сигарев², к.т.н., доцент

¹ Сибирский государственный индустриальный университет (Новокузнецк, Россия)

² Днепропетровский государственный технический университет (Днепропетровск, Украина)

Аннотация. Представлены новые технологии и конструктивные решения фурменных устройств, обеспечивающих нанесение шлакового гарнисажа и торкрет-покрытий на футеровку конвертера.

Ключевые слова: конвертер, стойкость футеровки, раздувка шлака, шлаковый гарнисаж, гарнисажная фурма, факельное торкретирование, технология.

E-MAIL: feyler@rdtc.ru

Одним из важнейших путей повышения производительности, экономии и рационального использования материальных и энергетических ресурсов кислородно-конвертерных цехов является продление срока службы футеровки агрегатов.

В СССР основным методом повышения стойкости футеровки конвертеров являлся способ торкретирования высокотемпературным факелом, образующимся при сгорании в кислороде тонкомолотой углеродистой составляющей (25 – 30 % кокс, уголь, сланец) и подаче торкрет-массы на основе 70 – 75 % обожженных магнетита или доломита [1 – 4]. В процессе формирования факела частицы огнеупорного материала нагревались и при контакте с футеровкой спекались между собой с образованием прочного торкрет-покрытия.

Технология и оборудование факельного торкретирования футеровки конвертеров в горизонтальном и вертикальном положении, разработанные ДонНИИЧерметом (г. Донецк, Украина) и Всесоюзным институтом огнеупоров (г. Санкт-Петербург, Россия) в содружестве с инженерно-техническими работниками металлургических предприятий, были внедрены практически во всех кислородно-конвертерных цехах СССР [1 – 4]. Было признано [2 – 5], что наиболее перспективным является способ факельного торкретирования механи-

зированными и высокопроизводительными установками вертикального типа с применением недефицитных торкрет-масс на основе доломита и извести.

На смену технологии факельного торкретирования в 90-х гг. прошлого столетия пришел разработанный в США [6] новый ресурсосберегающий метод продления срока службы футеровки конвертеров, основанный на нанесении шлакового гарнисажа на поверхность футеровки способом раздувки конечного шлака, который предварительно модифицирован магниевыми материалами, струями азота. Шлаковый гарнисаж предотвращает непосредственный контакт периклазоуглеродистого огнеупора с агрессивным окислительным шлаком, формирующимся в начальный период продувки. В ходе дальнейшей продувки агрессивное воздействие шлака на огнеупорную футеровку снижается в результате повышения основности и концентрации в нем оксида магния за счет растворения добавок шлакообразующих и магниевых материалов, а также нанесенного в предыдущей плавке гарнисажа.

На зарубежных металлургических предприятиях благодаря используемым приемам нанесения шлакового гарнисажа и торкретирования мест локального износа периклазоуглеродистой футеровки конвертера ее стойкость доведена до 10 – 23 тыс. плавов [7]. Таких результатов в зарубежной практике добились за счет комплексного подхода к решению проблемы, когда наряду с ошлакованием и локальным торкретированием

* Работа выполнена в СибГИУ по государственному заданию Минобрнауки России, проект 2556.

футеровки были выведены на соответствующий уровень операции:

- подготовки металлолома и предварительного рафинирования чугуна перед конвертерной плавкой с удалением кремния, серы и фосфора;
- управления ходом продувки конвертерной ванны и ликвидацией додувок путем применения вспомогательной фурмы-зонда;
- снижения температуры полупродукта на выпуске из конвертера за счет дальнейшей ковшевой доводки стали на установке ковш-печь;
- контроля износа футеровки лазерными измерительными системами;
- модернизации и качественного проведения ремонтно-профилактических работ и обслуживания всех вспомогательных систем и оборудования (механического привода, систем охлаждения опорных колец и корпуса конвертера, кислородных фурм и т.д.).

Отсутствием описанного комплексного подхода к повышению стойкости футеровки конвертеров, по-видимому, можно объяснить достигнутые на сегодняшний день более скромные показатели кампании агрегатов в пределах 3 – 5 тыс. плавов на металлургических предприятиях СНГ [8, 9]. При этом все же главными факторами, обеспечивающими рост показателей стойкости футеровки конвертеров, являются применение специальных магнезиальных флюсов для формирования конечного шлака с повышенными гарнисажными свойствами, способ и конструкция фурмы для нанесения шлакового гарнисажа.

Важно отметить, что в процессе освоения проявились следующие недостатки технологии ошлакования футеровки конвертеров:

- присадка по ходу продувки магнезиальных шлакообразующих материалов с целью формирования конечного шлака сопровождается ухудшением условий дефосфорации и десульфурации расплава, развитием явления «сварачивания» шлака и развитием интенсивного выноса капель металла с заматливанием технологического оборудования (ствола кислородной фурмы, горловины конвертера, экранных поверхностей камина);
- классическая верхняя кислородная фурма не приспособлена для эффективной раздувки шлака с направленным интенсивным брызговыносом шлаковых капель на футеровку конвертера;
- на футеровку конвертера раздувкой наносится только часть подготовленного конечного шлака, а часть сливается в шлаковую чашу, что приводит к нерациональному использованию присаживаемых дорогостоящих магнезиальных шлакообразующих материалов (известково-магнезиального флюса (ИМФ), флюса ожелезненного магнезиального (ФОМ), самораспадающихся магнезиальных гранул (СМГ), флюса магнезиального железо-углеродосодержащего (ФМБУЖ) и др. [8, 9]).

В таких условиях, по мнению авторов, перспективным является проведение горячего ремонта футеровки конвертеров по двум технологическим схемам:

- формирование в процессе продувки конвертерной ванны шлака с оптимальным (5 – 6 %) содержанием оксида магния с последующим нанесением шлакового гарнисажа на футеровку конвертера посредством раздувки азотными струями с одновременным факельным вдуванием «впрессовкой» в него порошкообразных магнезиальных материалов с целью формирования высокостойкого гарнисажного покрытия;
- раздувка конвертерного шлака азотно-порошковыми струями и формирование на футеровке высокостойкого гарнисажа в процессе намораживания брызг шлака, обогащенных порошком магнезиального материала.

При этом предусматривается, что:

- машина подачи технологических газов оснащается помимо кислородной фурмы специальной гарнисажной фурмой, обеспечивающей совмещенную раздувку шлака азотными струями и факельное торкретирование футеровки либо нанесение шлакового гарнисажа раздувкой шлака азотно-порошковыми струями, несущими во взвешенном состоянии недефицитные магнезиальные материалы;
 - использование существующего в цехах оборудования для приготовления и подачи торкрет-массы через гарнисажные фурмы;
 - обязательная в цикле каждой конвертерной плавки операция раздувки конечного шлака с нанесением на футеровку магнезиальных шлакообразующих материалов.
- Промышленному внедрению предложенных технологических приемов предшествовал комплекс исследований [10 – 15], проведенный с использованием физического и численного моделирования. Эти исследования позволили:

- установить основные режимы раздувки шлака, в том числе режим пробоя стационарными, перемещающимися газовыми или газопорошковыми струями, формирующими обособленные или соприкасающиеся по внешним границам зоны эллипсовидной формы, с перемещением по поверхности кратеров волн и развитием направленного брызговыноса; при этом дополнительно может проводиться факельное вдувание («впрессовка») в наносимый шлаковый гарнисаж порошкообразных магнезиальных шлакообразующих материалов с помощью боковых сопел, расположенных по стволу фурмы;
- выполнить обоснование определяющих параметров дутьевого режима ошлакования футеровки конвертеров при многоструйной раздувке шлака;
- разработать методику определения основных конструктивных параметров новых конструкций торкрет-гарнисажных фурм при заданных расходах технологических газов и торкрет-массы.

Первоначально с использованием полученной информации в условиях работы кислородно-конвертерного цеха № 2 ОАО «ЕВРАЗ Западно-Сибирский ме-

таллургический комбинат» («ЕВРАЗ ЗСМК») для проведения ремонта периклазоуглеродистой футеровки 350-т конвертеров по предложенной технологии была внедрена водоохлаждаемая гарнисажная торкрет-фурма [16, 17]. В период работы такой гарнисажной торкрет-фурмы было обеспечено улучшение большинства технологических и технико-экономических показателей конвертерной плавки, достигнуто увеличение средней стойкости периклазоуглеродистой футеровки по цеху [17].

Вместе с тем были установлены и следующие отрицательные стороны конструкции водоохлаждаемой гарнисажной торкрет-фурмы и технологии горячего ремонта футеровки конвертеров с ее использованием:

- значительный вес и более сложная конструкция в сравнении с используемой штатной фурмой для факельного торкретирования, что вызывает осложнения в подъеме и установке фурмы в фурменный стенд;

- отсутствие компенсирующих устройств теплового расширения наружной трубы в наконечнике торкрет-фурмы, что может привести к разрушению сварных швов, возникновению течи охлаждающей воды и прекращению работы устройства;

- повышенные трудозатраты при изготовлении и ремонте наконечников торкрет-гарнисажной фурмы;

- локальное разрушение нанесенного шлакового гарнисажа из-за высокотемпературного воздействия торкрет-факелов на футеровку.

С целью устранения указанных недостатков и дальнейшего совершенствования технологии «горячих» ремонтов футеровки были разработаны упрощенные конструкции газоохлаждаемых торкрет-гарнисажных фурм, приспособленных как для раздувки подготовленного конечного шлака азотными и азотно-порошковыми струями с целью нанесения шлакового гарнисажа, так и одновременного или последующего факельного торкретирования футеровки; установлены возможности применения торкрет-масс на основе необоженных магнезиальных материалов с целью снижения температуры образующихся торкрет-факелов и предотвращения возможного разрушения нанесенного гарнисажного слоя.

Предварительно для условий ремонтов футеровки 350-т конвертеров ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК» и 160-т конвертеров ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» (Украина) путем численных расчетов были исследованы термодинамические особенности торкретирования футеровки конвертера с использованием торкрет-гарнисажной фурмы, обеспечивающей в процессе ошлакования футеровки конвертера в течение 3 – 5 минут факельное торкретирование с использованием торкрет-масс на основе сырых карбонатных магнезиальных шлакообразующих материалов [17 – 20].

Результаты расчетов показывают возможность существенной замены обожженной огнеупорной составляющей торкрет-массы пылью доломитизированного

известняка, сырого доломита и магнезита. За реальное время нахождения частицы карбоната в торкрет-факеле происходит ее диссоциация, она успевает нагреться до температуры факела.

Численными экспериментами и прямыми измерениями в промышленных условиях тепловизором «NEC TH9100» установлена температура ствола гарнисажных фурм до и после операции нанесения шлакового гарнисажа на футеровку. Подтверждено [21], что газовое охлаждение фурмы, изготовленной из обычной углеродистой стали, надежно, обеспечивает высокую стойкость дутьевого устройства. Зафиксированная температура поверхности ствола гарнисажной и газопорошковой торкрет-фурмы после извлечения из конвертера достигает 500 и 350 °С соответственно.

Предложенные мероприятия по устранению недостатков применения водоохлаждаемой гарнисажной торкрет-фурмы в дальнейшем устранены в условиях работы 350-т конвертеров ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК» и 160-т конвертеров ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог». На основе полученных данных проведена модернизация действующих установок факельного торкретирования, разработаны и внедрены новые технологии ремонта футеровки и конструкции газоохлаждаемых торкрет-гарнисажных фурм (рис. 1). Разработанные технологии обеспечивают совместное и раздельное нанесение шлакового гарнисажа и факельное торкретирование периклазоуглеродистой футеровки при раздувке шлака азотом через торцевые сопла Лаваля с расходом 900 – 1200 и 350 – 430 м³/мин для 350-т и 160-т конвертеров соответственно. При этом осуществляется подача на стены конвертера торкрет-массы (30 % кокса + 70 % необоженного доломита) с расходом 1,5 – 2,0 и 0,5 – 0,8 т на операцию в потоке азота, обогащенного до 60 % кислородом, или сжатого воздуха с интенсивностью 350 – 400 и 60 – 80 м³/мин для 350-т и 160-т конвертеров соответственно через десять боковых цилиндрических сопел, размещенных в два однорядных по высоте яруса.

Для газопорошковой раздувки конечного шлака также разработаны [21, 22] газоохлаждаемые гарнисажные фурмы с двух- и четырехсопловым наконечником, имеющим составные сопла типа «труба в трубе» (рис. 2).

Наконечник выполнен в виде:

- двух концентрично размещенных стальных труб: внутренней для подачи порошкообразных магнезиальных материалов с расходом 350 – 600 кг/мин в потоке транспортирующего азота с максимальной интенсивностью 150 – 250 м³/мин, и наружной, обеспечивающей расход технологического азота на раздувку конечного шлака в пределах 750 – 1200 м³/мин;

- верхней тарелки с закрепленными в ней под углом 15° к вертикали газопорошковыми цилиндрическими соплами диам. 34 мм и нижней тарелки с азотными соплами Лаваля критического диам. 75 мм, выступающими за торец тарелки.

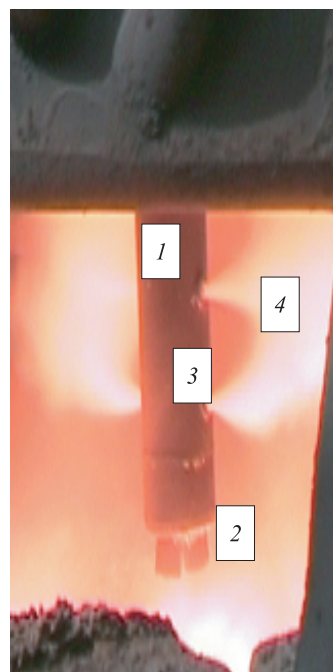
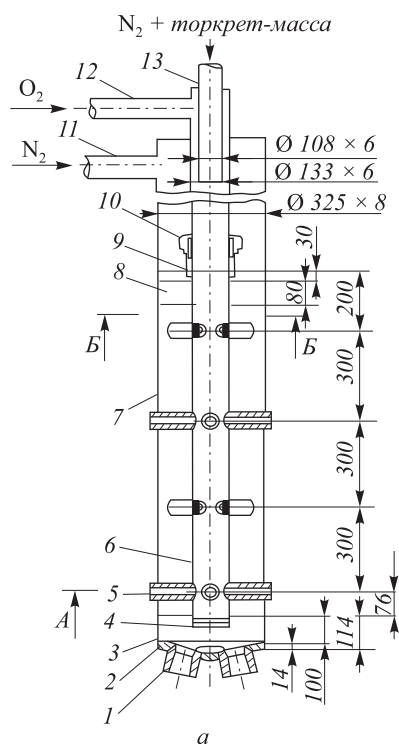


Рис. 1. Конструкция (а) и вид (б) газоохлаждаемой торкрет-гарнисажной фурмы:

а: 1 – сопло Лавалья; 2 – тарелка; 3 – торцевой наконечник; 4 – заглушка; 5 – боковое цилиндрическое сопло; 6 – внутренняя труба подачи торкрет-массы; 7 – наружная труба; 8 – фиксатор; 9 – патрубок сальникового компенсатора; 10 – гайка компенсатора; 11 – патрубок подвода азота для раздува шлака; 12 – патрубок подвода технологического кислорода; 13 – патрубок подвода торкрет-массы в потоке несущего азота;
б: 1 – наконечник фурмы; 2 – сопло Лавалья; 3 – боковое цилиндрическое сопло; 4 – торкрет-факел

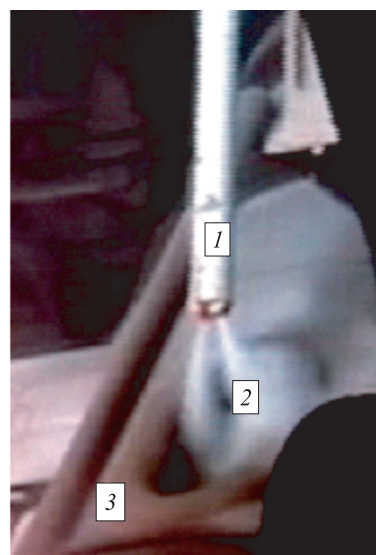
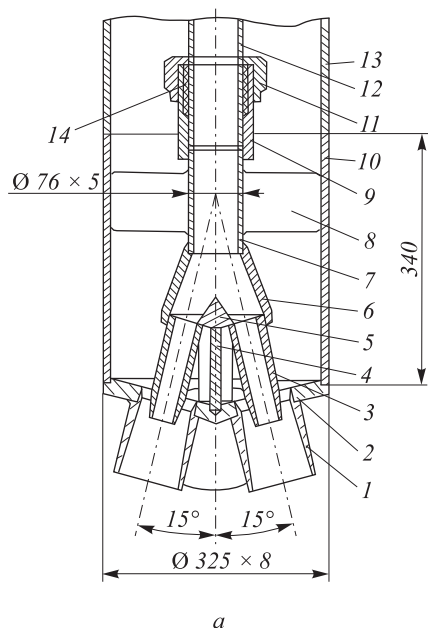


Рис. 2. Конструкция (а) и вид (б) наконечников двухсопловой газопорошковой фурмы:

а: 1 – сопло для подачи азота; 2 – нижняя чаша; 3 – газопорошковое сопло; 4 – фиксатор; 5 – рассекаль; 6 – верхняя чаша; 7 – труба-вставка; 8 – ребро; 9 – компенсатор; 10 – вставка; 11 – гайка; 12 – газопорошковая труба; 13 – наружная труба; 14 – сальниковое уплотнение;
б: 1 – наконечник фурмы; 2 – газопорошковый факел; 3 – фурменное окно

Азот для раздувки шлаковой ванны подается в кольцевом зазоре между внутренней и наружной трубами, поступает к нижней тарелке и в виде четырех кольцевых сверхзвуковых азотных струй вдувается в рабочее прост-

ранство конвертера по зазорам между внутренними цилиндрическими соплами и внешними соплами Лавалья.

Магнезиальная торкрет-масса в потоке азота подается через внутреннюю трубу и в виде газопорош-

ковых струй вдувается в полость конвертера через цилиндрические сопла. При этом газопорошковые струи (азот + торкрет-масса) окружены кольцевой оболочкой сверхзвукового азота, которая формируется при вдувании азота через кольцевой зазор между соплами.

За счет вдувания магнезиальной торкрет-массы в потоке азота непосредственно в объем шлаковой ванны обеспечивается формирование капель шлака с необходимыми физико-химическими свойствами (химический состав, жидкоподвижность и т.п.) непосредственно в пределах реакционных зон с одновременным набрызгиванием капель шлака на футеровку.

Для вдувания предусмотрено использование недефицитных торкрет-масс, включающих продукты помола отходов обожженного и сырого доломита, боя магнетитовых огнеупоров, производство которых без особых проблем может быть налажено в действующих отделениях приготовления торкрет-масс.

Выводы. В условиях работы 350-т конвертеров ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК» и 160-т конвертеров ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» отработаны новые ресурсо- и энергосберегающие технологии и конструкции гарнисажных фурм, обеспечивающие нанесение шлакового гарнисажа на футеровку конвертера путем раздувки шлака и факельного торкретирования с использованием магнезиальных материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лакунцов А.В., Чемерис О.Н., Учитель Л.М. и др. // Бюл. ЦИИ и ТЭИ ЧМ. 1977. № 22. С. 46, 47.
2. Чемерис О.Н., Лакунцов А.В., Червоненко В.М. и др. // Металлург. 1977. № 12. С. 25, 26.
3. Факельное торкретирование футеровки кислородных конвертеров / Е.Д. Штепа, А.А. Ярмал, В.М. Червоненко и др. – Киев: Техника, 1984. – 143 с.
4. Поживанов А.М., Карпов Н.Д., Рябов В.В. и др. // Огнеупоры. 1984. № 10. С. 7 – 9.
5. Малахов М.В., Чемерис О.Н., Юзефовский И.А. и др. // Огнеупоры. 1987. № 1. С. 50 – 53.
6. Messina C.I. // Iron and Steel Engineer. 1996. № 5. P. 17 – 19.
7. Sian C., Wenyuan Y., Conglie Z. // Iron and Steelmaker. 2000. № 7. P. 39 – 41.
8. Дьяченко В.Ф., Захаров И.М., Овсянников В.Г. и др. // Новые огнеупоры. 2006. № 6. С. 3 – 6.
9. Воронина О.Б., Ушаков С.Н., Захаров И.М. и др. // Сталь. 2009. № 10. С. 28, 29.
10. Протопопов Е.В., Айзатулов Р.С., Чернятевич А.Г. и др. // Изв. вуз. Черная металлургия. 1997. № 2. С. 5 – 9.
11. Протопопов Е.В., Айзатулов Р.С., Чернятевич А.Г. и др. // Изв. вуз. Черная металлургия. 1997. № 4. С. 14 – 17.
12. Протопопов Е.В., Чернятевич А.Г., Соколов В.В. и др. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2004. № 10. С. 8 – 13.
13. Протопопов Е.В., Чернятевич А.Г., Соколов В.В., Чубина Е.А. – В кн.: Труды восьмого конгресса сталеплавателей (г. Нижний Тагил, 18 – 22 октября 2004 г.). – М.: Черметинформация, 2005. С. 133 – 139.
14. Нугуманов Р.Ф., Протопопов Е.В., Галиуллин Т.Р. и др. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2006. № 12. С. 7 – 12.
15. Галиуллин Т.Р., Протопопов Е.В., Чернятевич А.Г. и др. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2007. № 10. С. 15 – 19.
16. Пат. 2273669 РФ. Способ ремонта футеровки конвертера и фурма для его осуществления / Мокринский А.В., Протопопов Е.В., Лаврик А.Н. и др. Заявл. 06.08.2004. Оpubл. 10.04.2006. Бюл. № 10.
17. Соколов В.В., Протопопов Е.В., Чернятевич А.Г. и др. – В кн.: Металлургия России на рубеже XXI века: сб. науч. тр. Международной науч.-практ. конф. Том. II. – Новокузнецк, 2005. С. 293 – 297.
18. Сигарев Е.Н., Чернятевич А.Г., Чубина Е.А. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2007. № 2. С. 17 – 24.
19. Калимуллин Р.Ф., Протопопов Е.В., Чернятевич А.Г., Жибинова И.А. // Вестник СибГИУ. 2013. № 3. С. 9 – 13.
20. Калимуллин Р.Ф., Протопопов Е.В., Чернятевич А.Г., Жибинова И.А. // Вестник СибГИУ. 2013. № 3. С. 4 – 8.
21. Чернятевич А.Г., Сигарев Е.Н., Протопопов Е.В. и др. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2011. № 2. С. 15 – 20.
22. Пат. 2342444 РФ. Способ нанесения шлакового гарнисажа на футеровку конвертера / Нугуманов Р.Ф., Галиуллин Т.Р., Протопопов Е.В. и др. Заявл. 05.12.2006. Оpubл. 27.12. 2006. Бюл. № 36.

© 2014 г. *Е.В. Протопопов, А.Г. Чернятевич, С.В. Фейлер, Е.Н. Сигарев*
Поступила 21 мая 2014 г.

NEW TECHNOLOGIES FOR SLAG SKULL APPLICATION ON CONVERTER LINING

E.V. Protopopov¹, Dr. Eng., Professor
A.G. Chernyatevich², Dr. Eng., Professor
S.V. Feyler¹, Ph.D., Associate Professor
E.N. Sigarev², Ph.D., Associate Professor

¹ Siberian State Industrial University (Novokuznetsk, Kemerovo region, Russia)

² Dneprodzerzhinsk State Technical University (Dneprodzerzhinsk, Ukraine)

E-MAIL: feyler@rdtc.ru

Abstract. The article presents new technologies and design solutions of tuyere devices, providing the application of slag and sprayed coatings on the converter lining.

Keywords: converter, lining life, blowing slag, slag skull, scull lance, torch gunning, technology.

REFERENCES

1. Lakuntsov A.V., Chemeris O.N., Uchitel' L.M. etc. *Byulleten' CIIN i TJeI ChM*. 1977. Vol. 22. Pp. 46, 47.
2. Chemeris O.N., Lakuntsov A.V., Chervonenko V.M. etc. *Metallurg*. 1977. Vol. 12. Pp. 25, 26.
3. Shtepa E.D., Yarmal' A.A., Chervonenko V.M. etc. *Fakel'noe torkretirovanie futerovki kislorodnykh konverterov* (Flame gunned lining of oxygen converters). Kiev: Tehnika, 1984. 143 p.
4. Pozhivanov A.M., Karpov N.D., Ryabov V.V. etc. *Ogneupory*. 1984. Vol. 10. Pp. 7 – 9.
5. Malahov M.V., Chemeris O.N., Yuzefovskiy I.A. etc. *Ogneupory*. 1987. Vol. 1. Pp. 50 – 53.

6. Messina C.I. *Iron and Steel Engineer*. 1996. Vol. 5. Pp. 17–19.
7. Sian C., Wenyuan Y., Conglie Z. *Iron and Steelmaker*. 2000. № 7. Pp. 39–41.
8. D'yachenko V.F., Zaharov I.M., Ovsyannikov V.G. etc. *Novye ognepury*. 2006. Vol. 6. Pp. 3–6.
9. Voronina O.B., Ushakov S.N., Zaharov I.M. etc. *Stal'*. 2009. Vol. 10. Pp. 28, 29.
10. Protopopov E.V., Ayzatulov R.S., Chernyatevich A.G. etc. *Izv. vuz. Chernaya metallurgiya*. 1997. Vol. 2. Pp. 5–9.
11. Protopopov E.V., Ayzatulov R.S., Chernyatevich A.G. etc. *Izv. vuz. Chernaya metallurgiya*. 1997. Vol. 4. Pp. 14–17.
12. Protopopov E.V., Chernyatevich A.G., Sokolov V.V. etc. *Izv. vuz. Chernaya metallurgiya*. 2004. Vol. 10. Pp. 8–13.
13. Protopopov E.V., Chernyatevich A.G., Sokolov V.V., Chubina E.A. *Trudy vos'mogo kongressa staleplavil'shchikov* (Proceedings of the eighth Congress of Steelmakers). Moscow: Chermetinformaciya, 2005. Pp. 133–139.
14. Nugumanov R.F., Protopopov E.V., Galiullin T.R. etc. *Izv. vuz. Chernaya metallurgiya*. 2006. Vol. 12. Pp. 7–12.
15. Galiullin T.R., Protopopov E.V., Chernyatevich A.G. etc. *Izv. vuz. Chernaya metallurgiya*. 2007. Vol. 10. Pp. 15–19.
16. Mokrinskiy A.V., Protopopov E.V., Lavrik A.N. etc. *Sposob remonta futerovki konvertera i furma dlya ego osushhestvleniya* (The method of converter lining repair and lance for its implementation). Patent RF № 2273669 Byul. Izobreteniy № 10. 2006.
17. Sokolov V.V., Protopopov E.V., Chernyatevich A.G. etc. *Metallurgiya Rossii na rubezhe XXI veka* (Russian metallurgy at the turn of the XXI century). Novokuznetsk, 2005. Pp. 293–297.
18. Sigarev E.N., Chernyatevich A.G., Chubina E.A. *Izv. vuz. Chernaya metallurgiya*. 2007. Vol. 2. Pp. 17–24.
19. Kalimullin R.F., Protopopov E.V., Chernyatevich A.G., Zhibinova I.A. *Vestnik SibGIU*. 2013. Vol. 3. Pp. 9–13.
20. Kalimullin R.F., Protopopov E.V., Chernyatevich A.G., Zhibinova I.A. *Vestnik SibGIU*. 2013. Vol. 3. Pp. 4–8.
21. Chernyatevich A.G., Sigarev E.N., Protopopov E.V. etc. *Izv. vuz. Chernaya metallurgiya*. 2011. Vol. 2. Pp. 15–20.
22. Nugumanov R.F., Galiullin T.R., Protopopov E.V. etc. *Sposob naneseniya shlakovogo garnisazha na futerovku konvertera* (The method of slag skull application on converter lining). Patent RF № 2342444. Byul. Izobreteniy № 36. 2006.

Received May 21, 2014

УДК 669.141.247.2

СВЯЗЬ СТРУКТУРЫ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ САЖИСТОГО УГЛЕРОДА*

А.М. Амдур¹, д.т.н., профессор

М. Лхамсурэн¹, аспирант

В.В. Павлов¹, д.х.н., профессор

П. Барнасан², д.т.н., академик

¹ Уральский государственный горный университет (Екатеринбург, Россия)

² Институт химии и химической технологии АН Монголии (Улан-Батор, Монголия)

Аннотация. Экспериментально с помощью сканирующего электронного микроскопа показано, что частицы сажистого углерода, полученного по реакции Будуара, имеют сложную ажурную структуру, включающую глобулярные аморфные и графитизированные кристаллические элементы, соединенные перемычками, размеры которых находятся в нанометровом диапазоне. Следствием высокодисперсной и аморфной структуры сажистого углерода является повышение энергии Гиббса и высокая кинетическая активность.

Ключевые слова: частицы сажистого углерода, аморфная структура, энергия Гиббса, активность.

E-MAIL: engineer-ektb@rambler.ru

Сажистый углерод в металлургических процессах является химически более активным восстановителем по сравнению с другими видами твердого топлива. Он выделяется в менее горячих зонах (ниже 720 °С) металлургических агрегатов по реакции Будуара [1]



* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований и Научно-технологического Фонда Монголии.

Роль сажистого углерода особенно велика в бескоксовой металлургии. Содержание углерода в металлизированных окатышах (брикетах) должно соответствовать марке выплавляемой стали. Его регулируют, насыщая губчатое железо именно сажистым углеродом в зоне охлаждения шахтных печей. Важное преимущество сажистого углерода по сравнению с другим твердым топливом состоит в том, что он выделяется из газовой фазы и поэтому не содержит золы и других примесей обычного топлива.

Рассмотрим полученные [2] экспериментальные результаты изучения структуры сажистого углерода, кото-

рый получали по реакции (1), пропуская диоксид углерода над графитом при температурах 700 – 1000 °С. Сажистый углерод выделялся на холодных участках реактора.

Для исследования структуры частиц сажи на сканирующем электронном микроскопе EVO 40 готовили суспензию в этиловом спирте, которую наносили на полированные металлические подложки. Размеры порошинок сажистого углерода находятся в диапазоне 50 – 100 мкм. Сами порошинки сложны по строению (рис. 1). Кроме того, как показали опыты, их структура сильно зависит от условий эксперимента. Это является следствием многообразия атомарных структур углерода. Графит имеет гексагональную структуру с характерными шестиугольниками, решетка алмаза – кубическую гранецентрированную ячейку с четырьмя дополнительными внедренными атомами углерода. Каждый атом углерода имеет тетраэдрическое окружение, образует с соседями четыре одинаковые sp^3 связи. Характерные углеродные структуры выявляются в углеводородах. Шестиугольники атомов углерода образуются в молекулах с бензольными кольцами, а цепочки атомов углерода – в предельных углеводородах. Вероятно, по этим причинам формирование частиц сажи зависит от исходного вещества, из которых они получены [3, 4].

За последние десятилетия обнаружены структуры фуллеренов и графенов. Согласно данным работы [4], зародышами сажи являются однослойные фуллерены, а структура частиц сажи близка к показанной на левой фотографии рис. 1, из которого видно, что сажистый углерод образует и глобулы, близкие к неправильным сферам, их размер меняется примерно от 0,1 до 3 мкм. Глобулы находятся на чешуйчатых графитизированных поверхностях. Частицы сажи в большинстве работ рассматриваются как глобулы. Можно предполагать, что видимые на фотографиях глобулы углерода содержат еще внутренние полости, так как углерод часто образует пористые структуры.

Глобулярная форма частиц характерна для аморфных фаз. Глобулы не являются изолированными, они образуют мостики и перемычки между собой, толщина которых находится в нанометровом диапазоне. Повышение термодинамической активности диспер-

гированного вещества определяется размерами наименьших частиц, в нашем случае – размерами глобул и перемычек.

Аморфизация, как и плавление, является переходом порядок – беспорядок, при котором утрачивается дальний порядок в размещении атомов. Координационное число, или число связей каждого атома, уменьшается, например от 12 до 10 – 11 [4]. Поэтому теплоту аморфизации $\Delta H_{ам}$ можно считать близкой теплоте плавления, т.е. $\Delta H_{ам} \approx \Delta H_{пл}$. Согласно известному правилу Гильдебрандта $\Delta H_{пл} \approx RT_{пл}$. Справочник химика [5] рекомендует несколько иное соотношение для простых веществ: $\Delta H_{пл} \approx 1,25RT_{пл}$. Для хорошо изученного процесса аморфизации вещества Sb_2S_3 теплота аморфизации составляет 31,8 кДж/моль, а теплота плавления 46,8 кДж/моль [5].

При высокой температуре плавления углерода ($T_{пл} \approx 4000$ °С) энтропийное слагаемое $T\Delta S_{пл}$ компенсирует теплоту $\Delta H_{пл}$, тогда условие равновесия плавления запишется так: $\Delta G_{пл} = \Delta H_{пл} - T\Delta S_{пл} = 0$. При меньших температурах энтропийное слагаемое $T\Delta S_{пл}$ становится незначительным, и для оценки можно принять $\Delta G_{ам} \approx \Delta H_{ам} \approx \Delta H_{пл} \approx RT_{пл}$.

Углерод – самое тугоплавкое из всех известных простых веществ, поэтому значение ΔG велико, и термодинамическая активность сажистого углерода значительно больше, чем обычно.

Согласно теории зарождения новой фазы Я.И. Френкеля, первые зародыши образуются за счет флуктуаций плотности. Вероятность W образования такого флуктуационного зародыша выражается экспонентой от величины ΔG при его образовании: $W = k \exp[\Delta G/(RT)]$. Критический размер зародыша новой фазы $r_{кр}$ определяется из условия $d(\Delta G)/dr = 0$ и равен по нашим расчетам около 8 нм. На полученных фотографиях сажистого углерода глобулы имеют гораздо большие размеры. Очевидно, все они значительно выросли от момента появления зародыша.

Рассмотрим повышение термодинамической активности в результате диспергирования.

Если моль вещества объемом $V = M/d$ (здесь M – молярная масса, d – плотность) измельчить на частицы радиуса r , то будет создана новая поверхность величиной SV , затрачена работа $A = -\sigma SV$, и на такую же величину увеличится термодинамический потенциал: $\Delta G^\circ = -A = \sigma SV$. Если принять, что частицы имеют сферическую форму, то удельная поверхность S равна их поверхности $4\pi r^2$, деленной на объем $V = 4\pi r^3/3$, т.е. $S = 4\pi r^2/(4\pi r^3/3) = 3/r$, тогда

$$\Delta G^\circ = -A = \sigma SV = 3\sigma \frac{M}{dr}. \quad (2)$$

Давление P паров, термодинамическая активность и константы K равновесия реакций, в которых участвует дисперсное вещество, зависят от потенциала G° по экс-

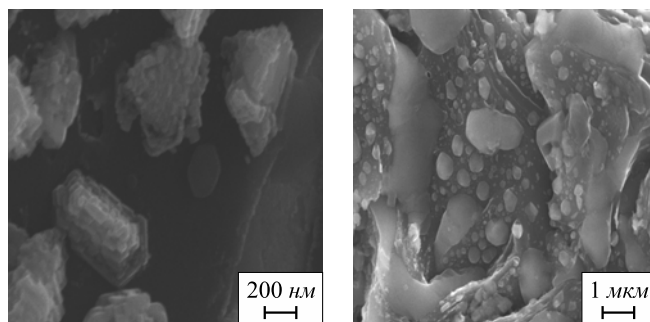


Рис. 1. Структура сажистого углерода при различном увеличении

поненте. Следовательно, увеличение потенциала G° на величину, рассчитанную по выражению (2), приведет к росту давления пара P и констант K в $\exp[3\sigma M/(drRT)]$ раз по сравнению со значениями P_0, K_0 для крупнокристаллических веществ:

$$\frac{P}{P_0} = \exp\left(3\sigma \frac{M}{drRT}\right); \quad (3)$$

$$\frac{K}{K_0} = \exp\left(3\sigma \frac{M}{drRT}\right).$$

Поэтому, например, давление паров воды увеличивается при уменьшении ее капелек. Рассмотрим туман, состоящий из нанокапелек воды. Поверхностное натяжение воды $\sigma = 73$ мДж/м², молярная масса $M = 18 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, плотность $d = 1000$ кг/м³, поэтому для таких капелек радиусом $r = 1$ нм при температуре $T = 273$ К получим $P/P_0 = \exp[3\sigma M/(drRT)] = \exp 1,73 = 6$. Нанокapельки воды дают давление пара и активность воды в 6 раз большее, чем обычная вода.

Аналогично рассматривают и кристаллические вещества. При этом берется радиус r самых тонких (малых) элементов вещества. Например, снежинки могут иметь размер порядка нескольких миллиметров, но содержать очень тонкие иголки радиусом порядка 1 нм. В этом случае давление пара для них, как и для нанокapелек воды, также будет примерно в 6 раз больше обычного.

Углерод отличается высокой поверхностью натяжения. Химические связи в кристалле весьма прочны, теплота испарения углерода составляет 720 кДж/моль. Атомы углерода плотно упакованы, молярный объем V мал ($V = 3,42 \cdot 10^{-6}$ м³/моль при плотности $d = 3500$ кг/м³). Вероятно, углерод имеет самое высокое поверхностное натяжение из всех элементов. Оценка поверхностного натяжения σ по формуле Стефана и другим аналогичным уравнениям [3] дает величину $\sigma \approx 6$ Дж/м², что примерно в 3 раза больше, чем у железа.

В соответствии с уравнением (3) для частиц углерода радиусом 10 нм $\ln(K/K_0) = \ln 2 = 0,69$, для частиц радиусом 1 нм $\ln(K/K_0) = \ln 1000 = 6,9$. Таким образом, для наночастиц углерода при $T = 1000$ К константы равновесия увеличатся примерно в 1000 раз. Некоторое увеличение (вдвое) термодинамической активности получается по расчету для частиц на порядок крупнее и уже малозаметное повышение (на 3 %) активности – для частиц радиусом 0,1 мкм.

Частицы сажистого углерода, как и снежинки, имеют весьма ажурную структуру, и размер их малых элементов, входящий в формулу (3), может быть много меньше, как показало изучение их структуры (рис. 1), чем общий размер частиц.

Константы равновесия реакций металлизации



газификации (1) и других реакций с участием сажистого углерода с уменьшением размера r будут возрастать по экспоненте (3). Если для частиц радиусом 10 нм активность увеличена вдвое, то при 1000 К в равновесии по реакции газификации будет не 70 % CO ($k = 1,6$, кривая 1 на рис. 2), как для обычного графита, а 80 % ($k = 3,2$, кривая 2). Рассчитанные таким образом изобары % CO – T для реакции газификации диспергированного углерода приведены на рис. 2; кривые 2 и 3 относятся соответственно к частицам радиусом 10 и 1 нм. Точки пересечения этих изобар с линией восстановления железа лежат на 30 и на 230 К ниже, чем для обычного углерода. Такой активный сажистый углерод способен восстанавливать железо при температуре соответственно на 30 и на 230 К ниже, чем обычный.

Примерно такой же результат можно получить по уравнению Вант-Гоффа для реакции (4):

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{или} \quad \ln \frac{K}{K_0} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (5)$$

Если считать теплоту реакции $\Delta H = -51,6$ кДж/моль постоянной, то диспергирование углерода и соответствующее увеличение константы k вдвое ($k_2 = 2k_1$) приводит к понижению температуры равновесия на 35 К ($T_1 = 990$ К, $T_2 = 955$ К). Такое изменение температуры компенсирует повышение потенциала G углерода вследствие его диспергирования. Для наночастиц углерода ($r = 1$ нм) получается $k_2 = 1000k_1$ и $T_2 = 727$ К. Диспергирование до размеров $r = 1$ нм намного увеличивает активность углерода, и температура начала восстановления понижается на 263 К. Это согласуется с многочисленными экспериментальными данными [1].

Такие изменения свойств в зависимости от размера образцов в опытах часто проявляются при много больших размерах частиц, чем по расчету. Нередко по расчету изменения свойств должны начаться лишь при размерах частиц порядка нанометров, тогда как в опыте

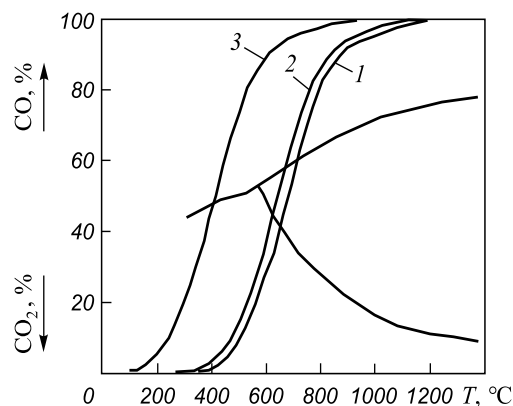


Рис. 2. Совмещение диаграмм восстановления оксидов железа оксидом углерода и газификации углерода (кривые 1 – 3) при давлении 1 атм:

1 – 3 – соответственно для частиц углерода макроразмеров, радиусом 10 и 1 нм

они проявляются уже у частиц размером порядка микрон.

Изменение энергии Гиббса ΔG является движущей силой химических реакций аналогично, например, разности потенциалов при протекании электрического тока. Согласно термодинамике необратимых процессов И. Пригожина [6], при малых отклонениях от равновесия (малых ΔG) скорость химической реакции пропорциональна параметру ΔG , т.е. $V = k\Delta G$. При больших ΔG линейная зависимость скорости от этого параметра часто сменяется экспоненциальной. Высокая термодинамическая активность сажи углерода и приводит к экспериментально установленному увеличению скоростей восстановления оксидов металлов и газификации реакции (1) [1].

Реакции металлизации или газификации могут лимитироваться адсорбционно-химическим актом на межфазной границе. В таком кинетическом режиме процесса скорость реакции не зависит от интенсивности перемешивания в газовой фазе. Она обратно пропорциональна размеру r частиц или размеру малых элементов этих частиц. Кинетический режим процесса наступает при достаточно интенсивном перемешивании в газовой фазе, особенно в турбулентных газовых потоках.

При менее интенсивном перемешивании газа около самой реакционной поверхности формируется тонкая пленка практически неподвижного газа, в которой массоперенос идет за счет молекулярной диффузии. В таком режиме скорость также пропорциональна величине

реакционной поверхности. Однако более интенсивное перемешивание газа уже может ускорить процесс, так как толщина неподвижной газовой пленки около поверхности уменьшается. В таких случаях говорят о режиме внутренней диффузии.

Выводы. Показано, что частицы сажи углерода, полученного по реакции Будуара, имеют сложную ажурную структуру, включающую глобулярные аморфные и графитизированные кристаллические элементы, соединенные перемычками, размеры которых находятся в нанометровом диапазоне. Следствием высокодисперсной и аморфной структуры сажи углерода является повышение энергии Гиббса и высокая кинетическая активность.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. 1., 2-е изд. – Свердловск: ГНТИЛ по черной и цветной металлургии, 1962. – 671 с.
2. Амдур А.М., Лхамсурэн М., Разницина А.Л. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2012. № 8. С. 43.
3. Павлов В.В. О кризисе кинетической теории жидкости и затвердевания. – Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 1997. – 392 с.
4. Берёзкин В.И. // Физика твердого тела. 2000. Т. 4. Вып. 3. С. 567 – 572.
5. Справочник химика. т. 1. – Ленинград: Химия, 1971. – 1072 с.
6. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. – М.: ИЛ, 1960. – 160 с.

© 2014 г. А.М. Амдур, М. Лхамсурэн,

В.В. Павлов, П. Барнасан

Поступила 10 июня 2013 г.

THE CONNECTION BETWEEN THE STRUCTURE AND THERMODYNAMIC ACTIVITY OF SOOT CARBON

A.M. Amdur¹, Dr. Eng., Professor
M. Lkhamsuren¹, Postgraduate
V.V. Pavlov¹, Dr. Chem., Professor
P. Barnasan², Dr. Eng., academician

¹ Ural State Mining University (Ekaterinburg, Russia)

² Institute of Chemistry and Chemical Technology, Mongolian Academy of Sciences (Ulan Bator, Mongolia)

E-MAIL: engineer-ektb@rambler.ru

Abstract. Using a scanning electron microscope it has been shown that the particles of soot carbon produced by the Boudoir reaction, have a complicated open-work structure including globular amorphous parts and graphitized crystalline elements connected by crosspieces with the size of nanometric range. The soot carbon is characterized by increased Gibbs energy and high kinetic activity because of its dispersed and amorphous structure.

Keywords: particles black carbon, amorphous structure, Gibbs's energy, activity.

REFERENCES

1. Esin O.A., Gel'd P.V. *Fizicheskaya himiya pirometallurgicheskikh processov* (Physical chemistry of pyrometallurgical processes). Part 1., 2-e izd. Sverdlovsk: GNTIL po chernoy i cvetnoy metallurgii, 1962. 671 p.
2. Amdur A.M., Lhamsuren M., Raznitsina A.L. *Izv. vuz. Chernaya metallurgiya*. 2012. № 8. P. 43.
3. Pavlov V.V. *O krizise kineticheskoy teorii zhidkosti i zatverdevaniya* (The crisis of the kinetic theory of fluids and solidification). Ekaterinburg: Izd-vo UGGU, 1997. 392 p.
4. Beryozkin V.I. *Fizika tverdogo tela*. 2000. Vol. 4. Issue. 3. Pp. 567 – 572.
5. *Spravochnik himika* (Chemist's Handbook). Vol. 1. Leningrad: Himiya, 1971. 1072 p.
6. Prigozhin I. *Vvedenie v termodinamiku neobratimyyh processov* (Introduction to the thermodynamics of irreversible processes). Moscow: IL, 1960. 160 p.

Received June 10, 2013

УДК 669.162.28

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРА УЛЕТУЧИВАНИЯ ВАНАДИЯ ИЗ ДОМЕННОЙ ПЕЧИ ПРИ ПЛАВКЕ ТИТАНОМАГНЕТИТОВ*

К.Б. Пыхтеева, к.т.н., доцент
Б.С. Тлеугабулов, к.т.н., доцент

Нижнетагильский технологический институт
(филиал Уральского федерального университета) (Нижний Тагил, Россия)

Аннотация. Проведены исследования по определению характера и величины потерь ванадия с колошниковым газом. Определено, что потери ванадия с колошниковой пылью и шламами заметно выше, чем пылеунос из печи железа. Установлено, что часть ванадия в процессе мокрой газоочистки выщелачивается и переходит в раствор. Потери ванадия через колошник доменной печи сопоставимы или даже превалируют над потерями ванадия со шлаком.

Ключевые слова: поведение ванадия, потери ванадия, плавка титаномagnetитов.

E-MAIL: pyhkb@mail.ru

В ходе становления и развития технологии доменной плавки титаномagnetитов особенно большое внимание в исследованиях уделялось вопросам распределения ванадия между чугуном и шлаком. Было установлено, что степень перехода ванадия в чугун зависит от таких факторов, как основность шлака, его количество, температура чугуна и др. [1]. Потерям же ванадия с газом (в том числе с пылью и шламами) уделялось мало внимания несмотря на то, что их доля в общем объеме потерь может превышать 50 % (отн.). Обращает на себя внимание и тот факт, что по данным технических отчетов доменных цехов Чусовского

металлургического завода и Нижнетагильского меткомбината после сведения баланса по железу и материального баланса доменной плавки титаномagnetитов с учетом потерь железа (невязки по железу) имелся еще недостаток получаемого в продуктах плавки ванадия относительно его прихода в размере 2 – 10 %. В качестве примера можно привести произвольно взятые сокращенные варианты материальных балансов доменной плавки титаномagnetитов по техническим отчетам вышеуказанных предприятий (табл. 1 и 2). Невязка баланса ванадия, вероятно, отражает именно его унос с газами.

Т а б л и ц а 1

Баланс железа и ванадия по доменной печи № 1 ОАО «Чусовской металлургический завод» за январь 2005 г.

Статьи прихода	Расход, кг/т	Fe, %	V ₂ O ₅ , %	Fe, кг/т	V, кг/т	
Железорудная часть шихты	1743	57,77	0,535	1007	5,227	
Известняк	47,775	0,07	0	0,033	0	
Кокс	585	0,60	0	3,510	0	
Итого:	—	—	—	1010,543	5,227	
Статьи расхода	Выход, кг/т	[Fe] и Fe _{общ} , %	[V] и V ₂ O ₅ , %	Fe, кг/т	V, кг/т	КИВ, %
Чугун	1000	94,12	0,408	941,20	4,081	78,08
Шлак	379,3	1,09	0,200	4,13	0,425	8,13
Скрап	6,0	94,12	0,408	5,647	0,024	0,46
Пыль	11,0	35,00	0,350	3,85	0,022	0,42
Шлам	8,0	42,03	0,600	3,36	0,027	0,52
Получено Fe:	—	—	—	958,19	—	—
Потери чугуна (из невязки по Fe)	55,62	94,12	0,408	52,35	0,227	4,34
Итого:	—	—	—	—	4,806	91,95
Невязка V	—	—	—	—	0,421	8,05

П р и м е ч а н и е. КИВ – коэффициент извлечения ванадия в продукты плавки.

* Исследование проведено при финансовой поддержке молодых ученых УрФУ в рамках реализации программы развития УрФУ.

Т а б л и ц а 2

Распределение ванадия между продуктами доменной плавки ОАО «ЕВРАЗ НТМК» за 2007 г.

Продукт плавки	Выход, %, по печам	
	ДП № 5	ДП № 6
Чугун	81,87	83,9
Шлак	7,10	7,29
Скrap	0,06	0,05
Потери чугуна (невязка по Fe)	2,40	2,90
Колошниковая пыль	1,10	1,10
Шлам	1,00	1,00
Невязка	6,47	3,76

Попадая в доменную печь, железованадиевый окискованный материал подвергается твердофазному восстановительно-тепловому воздействию. Восстановление оксида V_2O_5 начинается с 400 – 500 °С [2]. В шахте печи газообразными восстановителями (CO , H_2) высшие оксиды ванадия восстанавливаются только до V_2O_3 . Анализ различных источников приводит к выводу, что единого мнения о механизме и полноте протекания этих реакций не имеется.

Поэтому были выдвинуты следующие предположения по поведению соединений ванадия в зоне твердофазного восстановления доменной печи. Восстановление оксида V_2O_5 до V_2O_3 происходит ступенчато, и по всей высоте шахты (т.е. при разных температурах) ванадий может находиться при любой степени окисления в диапазоне от +3 до +5 в зависимости от прочности связи с оксидами других элементов и восстановимости конкретного соединения. Согласно справочным данным (например [1, 2]), при температурах, близких к 700 °С, пентоксид ванадия частично разлагается и переходит в мелкодисперсное состояние. При этих же температурах оксид V_6O_{13} также становится нестабильным. Иными словами, в диапазоне температур 650 – 700 °С может происходить фазовое превращение этих оксидов. В потоке восходящего газа пентоксид ванадия приобретает летучесть и может выноситься в верхние «холодные» горизонты печи, где частично осаждается. Очевидно,

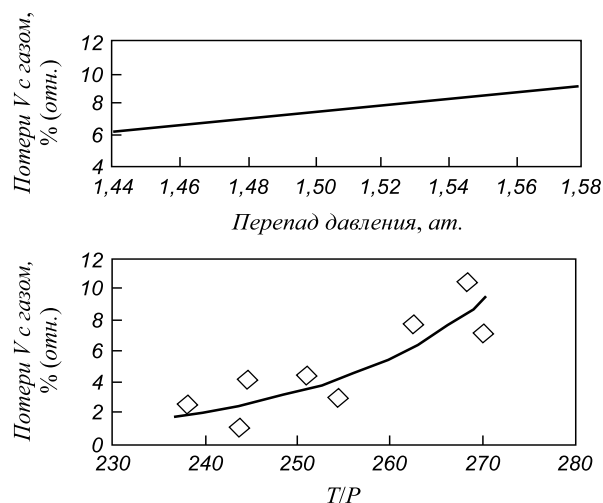


Рис. 1. Влияние газодинамических параметров доменной плавки на величину уноса ванадия газом

что некоторая часть ванадия в виде тонкодисперсной пыли должна уноситься газом.

В связи с этим был проведен ряд исследований, цель которых заключалась в определении характера и величины потерь ванадия с грязным колошниковым газом.

В первую очередь были сопоставлены параметры газодинамического режима плавки с величиной уноса ванадия газом, что подтверждает выдвинутое предположение: чем выше скорость газового потока (перепад давления в печи) и больше отношение температуры T к давлению P колошникового газа, тем значительнее потери ванадия (рис. 1). Это объясняется как смещением равновесия реакций $V_2O_5(тв) \rightarrow V_2O_5(газ)$, $V_6O_{13}(тв) \rightarrow V_6O_{13}(газ)$ в указанном направлении за счет интенсификации удаления продуктов реакций, так и снижением доли осаждаемых соединений ванадия в верхних «холодных» горизонтах печи.

Для более детального определения потерь ванадия с колошниковой пылью провели специальные исследования. Они заключались в отборе проб колошниковой пыли при ее выпуске из пылеуловителя с доменных печей, выплавляющих ванадиевый чугун, рассеивании пыли на узкие классы и пофракционном определении химического состава (крупные фракции объединялись из-за малого их выхода). Результаты приведены в табл. 3 и 4.

Т а б л и ц а 3

Гранулометрический состав колошниковой пыли

Проба	Содержание пыли, %, во фракции размера, мм						
	> 2,5	1 ÷ 2,5	0,63 ÷ 1	0,315 ÷ 0,63	0,2 ÷ 0,315	0,063 ÷ 0,2	0 ÷ 0,063
1	0	0,045	0,114	2,648	7,350	41,315	48,528
2	0,042	0,084	0,755	6,545	14,223	46,067	32,284
3	0,109	0,109	1,039	6,565	14,169	60,613	17,396

Т а б л и ц а 4

П о ф р а к ц и о н н ы й х и м и ч е с к и й с о с т а в к о л о ш н и к о в о й п ы л и

Проба	Экв. размер, мм	Массовая доля, %							
		Fe _{общ}	V ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	TiO ₂
101	0,0315	15,94	0,42	4,80	3,3	2,1	2,3	0,40	2,30
102	0,1315	21,61	0,37	5,20	6,1	2,2	2,8	0,78	2,10
103	0,3300	42,87	0,26	5,20	5,0	2,0	1,8	1,29	1,39
104	0,0315	20,0	0,43	5,20	4,0	2,1	2,3	0,43	2,30
105	0,1315	16,00	0,37	6,10	6,8	2,2	2,7	0,95	1,87
106	0,2575	26,31	0,24	5,10	4,4	1,9	1,7	1,23	1,24
107	0,5340	16,12	0,07	2,10	2,1	2,3	1,5	0,65	0,54
108	0,0315	Н.о.	0,40	5,30	3,5	2,2	2,4	0,38	2,10
109	0,1315	30,89	0,35	5,50	6,6	2,3	2,9	0,63	1,77
110	0,2575	21,79	0,23	4,80	4,5	2,2	1,8	0,85	1,12
111	0,5070	17,71	0,05	1,51	1,8	2,4	1,5	0,44	0,41

Анализ распределения ванадия по фракциям колошниковой пыли представлен на рис. 2, из которого видно, что концентрация ванадия повышается по мере снижения крупности частиц пыли.

Это, казалось бы, вполне закономерно, поскольку в пыли снижается доля коксовой составляющей. Однако в большей степени такое распределение ванадия объясняется все же перекристаллизацией высших оксидов ванадия при низкотемпературном восстановлении с выходом из структуры магнетита и переходом их в дисперсном виде в газовую фазу, что демонстрирует рис. 3.

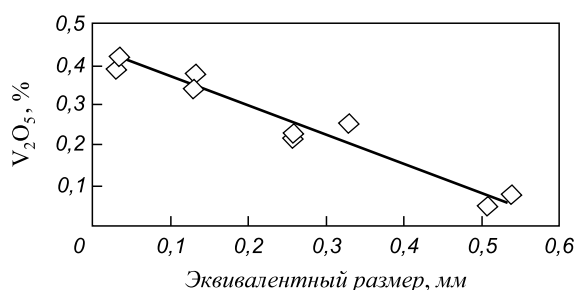


Рис. 2. Содержание пентоксида ванадия во фракциях колошниковой пыли

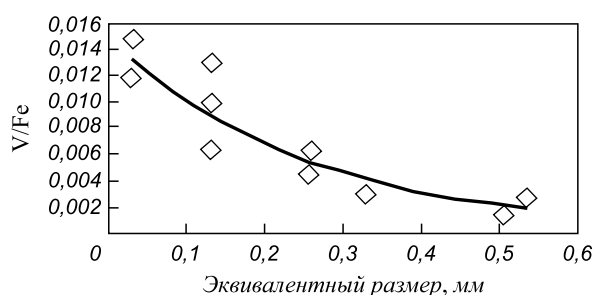


Рис. 3. Зависимость отношения V/Fe от крупности колошниковой пыли

Как видно, по мере снижения крупности пыли отношение V/Fe нелинейно возрастает. Это также подтверждает развитие процессов полиморфных превращений высших оксидов ванадия в верхних зонах доменной печи.

Следует отметить, что если (по балансам) пылеунос из печи железа не превышает 2,5 %, то потери ванадия с пылью и газом составляют более 5 %. В специально отобранных пробах колошниковой пыли и шламов отношение V/Fe возрастает по сравнению с таковым исходного сырья (агломерата или окатышей) в среднем с 0,005 до 0,0065.

В дальнейшем были проведены исследования по определению потерь ванадия со шламовой пульпой. Пульпа отбиралась после выхода ее из скрубберов доменных печей, подвергалась фильтрации с определением выхода жидкого фильтрата и твердой составляющей. Фильтрат и осадок подвергались химическому анализу. Установлено, что среднее отношение V/Fe в шламах составляет уже 0,007 – 0,008, а анализ фильтрата подтвердил предположение о происходящем выщелачивании ванадия в процессе мокрой газоочистки. Содержание ванадия в отдельных пробах фильтрата составляло примерно 1 мг/л. При этом отношение V/Fe возросло до 50, т.е. в 10 000 раз по сравнению с таковым исходной шихты (табл. 5).

Выполненные исследования позволяют пересмотреть распределение ванадия между продуктами доменной плавки в сравнении с существующим представлением и существенно снизить величину невязки при составлении баланса.

Выводы. В результате проведенных исследований определено, что потери ванадия с колошниковой пылью и шламами заметно выше, чем пылеунос из печи железа. Этим объясняется увеличение отношения V/Fe в

Таблица 5

Среднее содержание железа и пентоксида ванадия в компонентах шихты и продуктах системы газоочистки в период проведения исследований

Компонент шихты	Содержание в компонентах шихты		
	V ₂ O ₅	Fe _{общ}	V/Fe
Окатыши	0,567 %	61,15 %	0,0052
Агломерат	0,507 %	54,49 %	0,0052
Колошниковая пыль	0,355 %	30,4 %	0,0065
Шлам	0,542 %	39,4 %	0,0077
Фильтрат	1,66 мг/л	0,02 мг/л	46,52

данных материалах по сравнению с отношением V/Fe исходного сырья. Установлено, что часть ванадия в процессе мокрой газоочистки выщелачивается и переходит в раствор. В целом же потери ванадия через колошник

доменной печи сопоставимы или даже преобладают над потерями ванадия со шлаком.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гаврилюк Г.Г., Леконцев Ю.А., Абрамов С.Д. Доменная плавка титаномagnetитов. – Тула: АССОД, 1997. – 216 с.
2. Герасимов Я.М., Крестовиков А.И., Горбов С.М. Химическая термодинамика в цветной металлургии. Т. 5. – М.: Металлургия, 1973. – 196 с.
3. Резниченко И.А., Шабалин Л.И. Титаномagnetиты. Месторождения, металлургия, химическая технология. – М.: Наука, 1986. – 294 с.
4. Комплексная переработка ванадиевого сырья: химия и технология / В.Г. Мизин, Е.М. Рабинович, Т.П. Сирина и др. – Екатеринбург: изд. УрО РАН, 2005. – 416 с.
5. Комплексная переработка ванадиевого сырья: металлургия / Е.М. Рабинович, В.Г. Мизин, М.Е. Рабинович и др. – Екатеринбург: изд. УрО РАН, 2005. – 250 с.

© 2014 г. К.Б. Пыхтеева, Б.С. Тлеугабулов
Поступила 16 января 2013 г.

STUDY OF THE NATURE OF THE VANADIUM VOLATILIZATION FROM BLAST FURNACE AT SMELTING TITANOMAGNETITES

K.B. Pyhteeva, Cand. Eng., Assist. professor
B.S. Tleugabulov, Cand. Eng., Assist. professor

Nizhniy Tagil Technological Institute (branch) Ural Federal University (Nizhniy Tagil, Sverdlovsk Region, Russia)

E-MAIL: pyhkb@mail.ru

Abstract. Nature and amount of vanadium losses with blast furnace throat gas have been studied. It has been estimated that vanadium loss with furnace throat dust and slag is considerably higher than ablation from the iron stove. It has been stated that a part of vanadium gets alkalined and converted into solution in the process of wet gas clearing. Vanadium losses through the furnace throat are equal or even prevail over vanadium losses with slag.

Keywords: vanadium, titanium, magnetite, blast furnace, top gases.

REFERENCES

1. Gavriluk G.G., Lekontsev Yu.A., Abramov S.D. *Domennaya plavka titanomagnetitov* (Blast-furnace smelting tita-

niferous). Tula: ASSOD. 1997. 216 p.

2. Gerasimov Ya.M., Krestovikov A.I., Gorbov S.M. *Himicheskaya termodinamika v tsvetnoy metallurgii* (Chemical thermodynamics of non-ferrous metallurgy). Vol. 5 Moscow: Metallurgiya. 1973. 196 p.
3. Reznichenko I.A., Shabalin L.I. *Titanomagnetity. Mestorozhdeniya, metallurgiya, himicheskaya tekhnologiya* (Titanomagnetite. Deposits, metallurgy, chemical engineering). Moscow: Nauka, 1986. 294 p.
4. Mizin V.G., Rabinovich E.M., Sirina T.P. etc. *Kompleksnaya pererabotka vanadievogo syr'ya: himiya i tekhnologiya* (Complex processing of vanadium raw materials: chemistry and technology) Ekaterinburg: izd. UrO RAN, 2005. 416 p.
5. Rabinovich E.M., Mizin V.G., Rabinovich M.E. etc. *Kompleksnaya pererabotka vanadievogo syr'ya: metallurgiya* (Complex processing of vanadium raw materials: metals) Ekaterinburg: UrO RAN, 2005. 250 p.

Received 16 January, 2013

УДК 669.1.112

ВНУТРИФОРМЕННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЧУГУНОВ. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАТОРОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ НА ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СЕРОГО ЧУГУНА. СООБЩЕНИЕ 1*

В.А. Полубояров¹, д.х.н., профессор, вед. научный сотрудник

З.А. Коротаева¹, к.х.н., научный сотрудник

А.А. Жданок¹, инженер

В.А. Кузнецов², директор

Н.В. Степанова³, аспирант

¹ Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН (Новосибирск, Россия)

² ООО «Центролит-С» (Новосибирск, Россия)

³ Новосибирский государственный технический университет (Новосибирск, Россия)

Аннотация. Исследовали влияние модификаторов на основе карбида кремния и металлов-протекторов на процессы кристаллизации серого чугуна при внутриформенном модифицировании. Модификаторы в виде порошков получены совместной обработкой карбида кремния с металлами (хромом или цирконием) в планетарно-центробежных активаторах. С использованием органических связок или порошка меди из порошков были сформированы таблетки диам. 8 – 25 мм. Введение модификаторов в количестве 0,05 % (активной фазы) приводит к изменению соотношения между ферритом и перлитом вплоть до полного устранения ферритной составляющей, а также изменяет распределение графитовых включений. Применение компактированных модификаторов более предпочтительно.

Ключевые слова: графит, карбид кремния, кристаллизация, литейная форма, металл-протектор, перлит, планетарно-центробежный активатор, временное сопротивление на разрыв, серый чугун, твердость, феррит, хром, цирконий.

E-MAIL: sanych@solid.nsc.ru

Литейные процессы являются одними из наиболее важных в современном промышленном производстве. Качество получаемых отливок определяет эксплуатационные характеристики многих деталей машин и элементов конструкций. По этой причине улучшение структуры и комплекса механических свойств литого металла представляет собой актуальную научно-практическую задачу. Исследованию влияния соединения SiC в сочетании с металлом-протектором на свойства чугунов посвящено довольно много работ [1 – 3].

Цель настоящей работы – исследование влияния различных модификаторов на основе карбида кремния, используемых при внутриформенном модифицировании, на процессы кристаллизации и служебные характеристики серого чугуна.

С использованием механохимических методов были получены порошковые композиты – модификаторы на основе карбида кремния с металлами-протекторами (хромом или цирконием). Композиты получали совместной обработкой порошков в планетарных центробежных мельницах АГО-2 или АГО-3.

Для исследования процессов модифицирования были использованы модификаторы в виде порошков и таблеток. Масса одной таблетки примерно 10 г.

Таблетки диам. 20 – 25 мм прочностью 0,3 – 5,0 МПа формовали при давлении до 200 МПа с использованием органических связок – метил- или карбоксиметилцеллюлозы (МЦ или КМЦ). Таблетки диам. 8 мм прочностью до 100 – 150 МПа получали методом статического прессования с использованием в качестве пластической связки порошка меди.

Для сравнения эффективности модификаторов дополнительно были использованы модификаторы российского производства («НПП-технологии») – ферросилиций с редкоземельными металлами (РЗМ) цериевой группы, ферросилиций с барием и модификатор TiCN в медно-стальной матрице, полученный углетермическим методом.

Для исследования процессов модифицирования производили выплавку синтетического серого чугуна марки СЧ10 в индукционной печи ОКБ-281 с кислой футеровкой (кварц и 3 % борной кислоты) емкостью тигля 750 кг. Заливку металла в литейные формы проводили при температуре 1350 – 1550 °С.

В ходе экспериментов литейная форма была модернизирована. Для того, чтобы модификатор не всплывал, в форму устанавливали два керамических фильтра, между которыми помещали модификатор. Схема литейной формы представлена на рис. 1. Состав материала для изготовления литейных форм – сухая песчано-глинистая смесь (ПГС), формы из которой являют-

* Работа выполнена в рамках Госконтракта № 16.513.11.3131, при участии д.т.н., профессора А.А. Батаева.

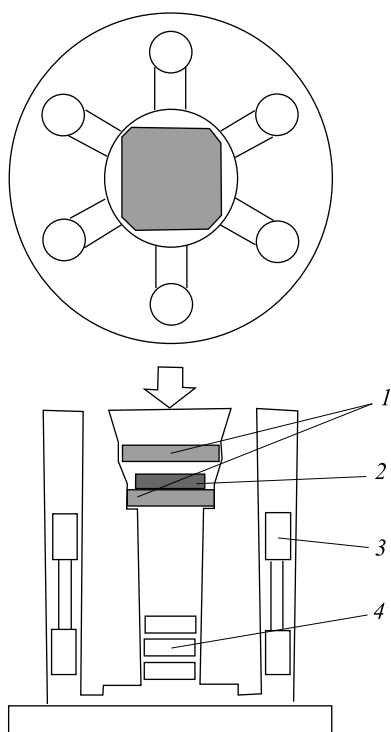


Рис. 1. Модель литейной формы:

1 – керамические фильтры; 2 – модификатор в алюминиевой фольге; 3 – образец для испытаний на растяжение; 4 – образец для предварительных микроструктурных и дюриметрических исследований и для проведения химического анализа

ся теплыми. Кристаллизация чугуна в них происходит медленнее, чем, например, в песчано-жидкостекольных формах.

В ходе экспериментов отливали десять образцов: девять – с различными модификаторами, завернутыми в алюминиевую фольгу, один – без модификатора. На нижний фильтр помещали пустую алюминиевую фольгу. Были подобраны технологические режимы, при реализации которых не происходило вытекания металла из форм, не было перелива и выплесков чугуна.

Литейная форма представляет собой систему, состоящую из центрального стояка и расположенных вокруг него шести цилиндров длиной 300 мм и диам. 40 мм. Заливка чугуна производится в центральную часть (стояк посередине заготовки), откуда металл сифонной заливкой (снизу вверх) поступает в цилиндрические заготовки. Предварительными экспериментами было показано, что модификатор не задерживается между фильтрами и равномерно распределяется по всему объему литейной формы.

Для экспресс-оценки влияния модификаторов проводили микроструктурные исследования шлифов. Кроме того, по методу Бринелля определяли твердость образцов, полученных из нижней части стояка (рис. 1). При выявлении существенных изменений модифицированных образцов по сравнению с немодифицированным проводили дальнейшие исследования с соответствующей обработкой материала.

Заготовка для одноосного статического растяжения и дальнейших микроструктурных исследований представлена на рис. 2.

Среднее значение временного сопротивления в условиях растяжения получали по данным шести измерений, что обеспечивало корректность получаемых результатов.

Твердость по Бринеллю оценивали на приборе типа ТШ-2 при нагрузке на стальной шарик 3000 кг. Шлифование и полирование образцов для микроструктурных исследований проводили на автоматическом полировальном станке LaboPol-5 производства «Struers A/S». Микроструктурные исследования выполняли на оптическом микроскопе Carl Zeiss Axio Observer A1m в соответствии с ГОСТ 3443 – 87.

Данные по составу модификаторов и их концентрации приведены в табл. 1. Предварительно были подобраны эффективные количества модификаторов.

Твердость образцов варьировалась от 95 до 146 НВ. Характер изменения твердости по Бринеллю модифицированных образцов (1 – 9) по сравнению с контрольным материалом (10) в процентах показан на рис. 3. Прирост в пределах 50 % обеспечивают компактированные модификаторы на основе карбида кремния с металлами-протекторами. При использовании модификаторов российского производства «НПП-технологии» твердость чугуна возрастает в пределах 20 %.

В табл. 2 отражены средние значения предела прочности исследуемых материалов. Образцы 7, 8 российского производства «НПП-технологии» отличаются наиболее высоким уровнем прочности (прирост в пределах 7 – 10 %). Образцы 2, 4 с плакирующим металлом хромом, полученные механохимическим способом, и образец 9, полученный термическим способом, показали увеличение предела прочности от 5 до 7 %. Прочностные свойства остальных образцов сравнимы с контрольным материалом.

Во всех образцах наблюдается пластинчатая завыренная форма включений графита. Длина включений графита – от 70 до 200 мкм. Часть графитовых вклю-

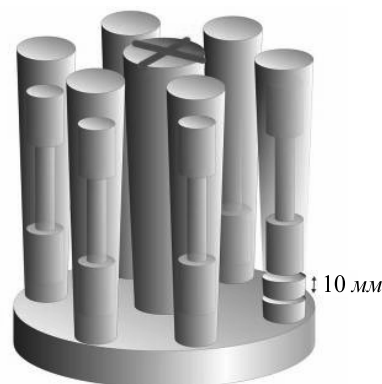


Рис. 2. Схема резки образцов в литейной форме на одноосное статическое растяжение, микроструктурные и другие виды исследований

Т а б л и ц а 1

Состав и количество модификаторов

Образец	Состав модификатора	Состав активной фазы	Количество активной фазы, %
1	(SiC + Zr) + Cu _{связка}	SiC	0,05
2	(SiC + Cr) + Cu _{связка}	SiC	0,05
3	(SiC + Zr) + Cu + органическая связка	SiC	0,05
4	(SiC + Cr) + Cu + органическая связка	SiC	0,05
5	(SiC + Zr)активированный порошок	SiC	0,05
6	(SiC + Cr)активированный порошок	SiC	0,05
7	FeSi + Ba	FeSi – Ba	0,20
8	FeSi + PЗМ	FeSi – PЗМ	0,20
9	TiCN – Cu – Fe	TiCN	0,08
10	Пустая алюминиевая фольга	–	0

чений распределена в колониях пластинчатого графита, а часть имеет розеточное распределение. Количество включений графита оценивается средним процентом площади, занятой на микрошлифе, и составляет от 8 до 12 %. В структуре чугуна присутствуют перлит и феррит в различном соотношении.

Распределение феррита и перлита в поперечном сечении нижней части стояков показано на рис. 4. Следует обратить внимание на то, что у первых шести образцов феррит присутствует только у наружной стенки.

Панорамные снимки поперечных шлифов показаны на рис. 5. Начиная с образца 7, в центральной зоне отливки вместо перлита появляется феррит. Диаметр этой

зоны у образцов отличается. Наибольший диаметр зоны характерен для контрольного образца. Также у образцов 9 и 10 зона с ферритом у поверхности шире, чем у остальных образцов, и составляет более 1000 мкм.

Микроструктурные особенности первого образца представлены на рис. 6. Такой характер распределения фаз типичен для первых шести образцов.

Микроструктурные особенности образца 10 (контрольного) отражены на рис. 7. Дисперсность пластинчатого перлита определяется средним расстоянием между пластинами цементита. Минимальное расстояние характерно для колоний, в которых цементитные пластины расположены перпендикулярно к плоскости шлифа. По данным структурных исследований дисперсность перлита всех образцов примерно одинакова. Расстояние между пластинами цементита в исследуе-

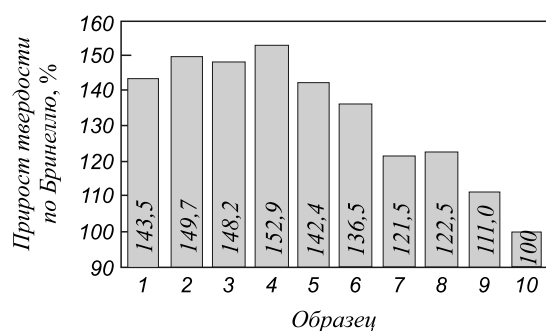


Рис. 3. Прирост твердости по Бринеллю (твердость контрольного образца взята за 100 %)

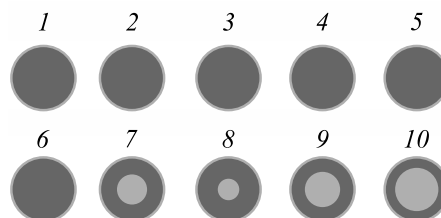


Рис. 4. Распределение структурных составляющих в поперечном сечении нижней части стояка (темное поле – пластинчатый перлит, светлое поле – феррит)

Т а б л и ц а 2

Временное сопротивление при испытаниях на растяжение

Показатель	Значение показателя для образцов									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
σ_b , МПа	120,5	127,9	122,4	128,8	120,6	123,3	128,2	135,4	129,9	122,1
Доверительный интервал	2,96	2,39	1,99	1,16	4,16	2,74	2,01	3,44	2,51	2,85

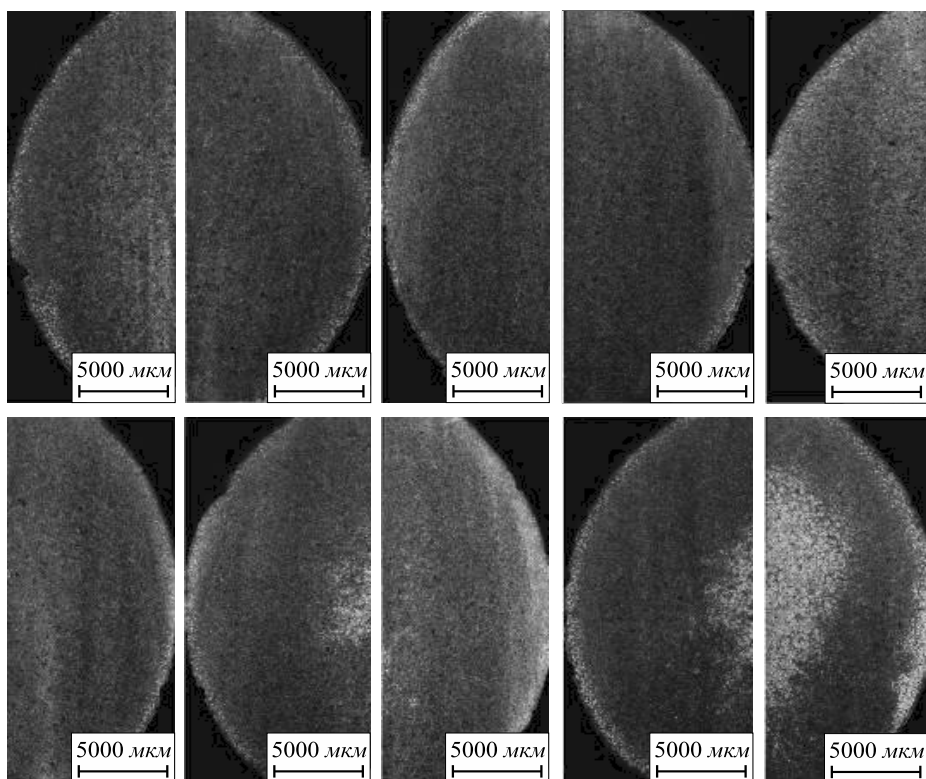


Рис. 5. Панорамные снимки поперечных шлифов: верхний ряд (слева направо) – образцы с 1 по 5; нижний ряд (слева направо) – образцы с 6 по 10

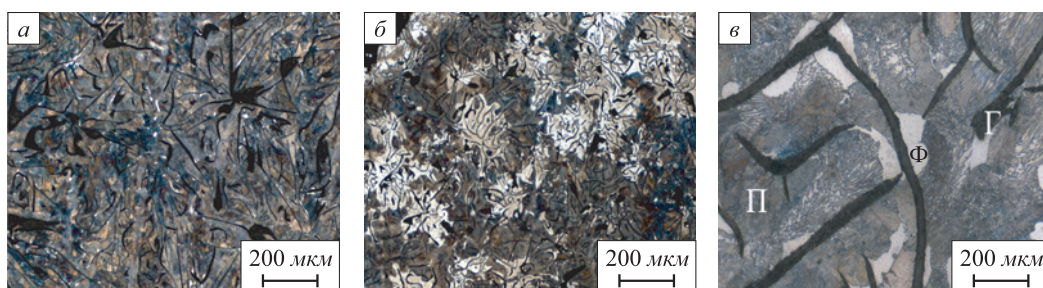


Рис. 6. Микроструктура образца 1 (травление 5 % HNO_3):
а, в – центральная часть отливки; б – область вблизи поверхности
(Ф – зерна феррита, П – перлит пластинчатой морфологии, Г – пластинчатый графит)

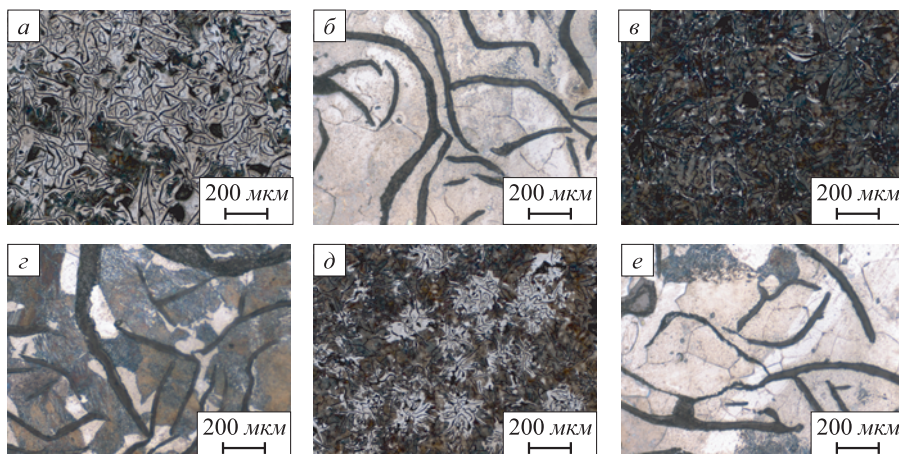


Рис. 7. Микроструктура образца 10 (контрольного) (травление 5 % HNO_3):
а, б – центральная часть отливки; в, г – зона перлита между центральной частью отливки и поверхностным слоем; д, е – область вблизи поверхности отливки

мых материалах составляет 0,8 – 1,3 мкм. Отличия заключаются в соотношении объемных долей перлита и феррита.

Выводы. Кратковременная механохимическая обработка позволяет получать композиционные модификаторы, которые смачиваются расплавом чугуна, равномерно в нем перемешиваются и эффективно влияют на процессы кристаллизации. Модификаторы на основе карбида кремния с металлами-протекторами (хромом или цирконием) в количестве 0,05 % (активной фазы) изменяют соотношение между ферритом и перлитом, вплоть до полного устранения ферритной составляющей, а также меняют распределение графитовых включений. Для процессов модифицирования более предпочтительно применение компактированных образцов модификаторов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Черепанов А.Н., Полубояров В.А., Фомин В.М. и др. – В кн.: Сборник трудов IV Всероссийской конференции. Взаимодействие высококонцентрированных потоков энергии с материалами в перспективных технологиях и медицине. – Новосибирск: Изд-во «Нонпарель», 2011. С. 341 – 345.
2. Полубояров В.А., Коротаева З.А., Черепанов А.Н. и др. – В кн.: Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе. Экологические, экономические и социальные аспекты. – Новокузнецк: изд. КемГУ, 2012. С. 141 – 159.
3. Полубояров В.А., Коротаева З.А., Черепанов А.Н. и др. – В кн.: IV международный конгресс «цветные металлы» 2012 / Отв. ред. Г.Л. Пашков, П.В. Поляков. – Красноярск: Изд-во «Версо», 2012. С. 719 – 729.

© 2014 г. В.А. Полубояров, З.А. Коротаева, А.А. Жданок,
В.А. Кузнецов, Н.В. Степанова
Поступила 28 мая 2013 г.

INTRAFORM CAST-IRON MODIFICATION. IMPACT STUDIES OF SILICON CARBIDE MODIFIERS ON CRYSTALLIZATION OF GREY IRON. REPORT 1

V.A. Poluboyarov¹, *Dr. of chemistry, professor, leading researcher*

Z.A. Korotaeva¹, *Cand. of chemical Sciences, researcher*

A.A. Zhdanok¹, *Engineer*

V.A. Kuznetsov², *Director*

N.V. Stepanova³, *Graduate student*

¹ Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, SB RAS, (Novosibirsk, Novosibirsk Region, Russia)

² OOO “Tsentrolit-S”, (Novosibirsk, Novosibirsk Region, Russia)

³ Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Novosibirsk Region, Russia)

E-MAIL: sanych@solid.nsc.ru

Abstract. The paper presents the impact studies of silicon carbide and protector metal modifiers on crystallization of grey iron by intraform modification. The modifiers in the form of powder have been obtained in overlapped processing of carbide with metals (chromium and zirconium) in planet-centrifugal activators. Using organic bands or copper powder, 8 – 25 mm in diameter tablets have been formed. The introduction of modifiers numbering 0.05 % (active phase) leads to the ratio changes between ferrite and pearlite up to the full removal of ferrite components, as well as it changes the distribution of graphite inclusions. The application of compacted modifiers is much more preferable.

Keywords: graphite, silicon carbide, crystallization, casting mold, protector metal, pearlite, planet-centrifugal activator, ultimate fracture strength, grey iron, solidity, ferrite, chromium, zirconium.

REFERENCES

1. Cherepanov A.N., Poluboyarov V.A., Fomin V.M. et. *Sbornik trudov IV Vserossiyskoy konferentsii. Vzaimodeystvie vysokokontsentririrovannykh potokov energii s materialami v perspektivnykh tehnologiyah i meditsine* (Proceedings of the IV All-Russian conference. Interaction of highly energy flows with materials in promising technologies and medicine). Novosibirsk: Izd-vo «Nonparel’», 2011. Pp. 341 – 345.
2. Poluboyarov V.A., Korotaeva Z.A., Cherepanov A.N. et. *Perspektivy razvitiya tekhnologii pererabotki vtorichnykh resursov v Kuzbasse. Ekologicheskie, ekonomicheskie i social’nye aspekty* (Prospects of development of technologies for processing of secondary resources in Kuzbass. Environmental, economic and social aspects). Novokuzneck: izd. KemGU, 2012. Pp. 141 – 159.
3. Poluboyarov V.A., Korotaeva Z.A., Cherepanov A.N. et. *IV mezhduнародny kongress «tsvetnie metally»* (IV International Congress “nonferrous metals”) 2012. *Otvettstvennie redaktery: G.L. Pashkov, P.V. Poljakov*. Krasnoyarsk: izd. Verso, 2012. Pp. 719 – 729.

Received 28 May, 2013

УДК 621.745

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВИЖЕНИЯ ГАЗОВ И КОКСА В ФУРМЕННОМ ОЧАГЕ ВАГРАНКИ

А.В. Феоктистов¹, к.т.н., доцент
А.Г. Чернятевич², д.т.н., профессор
Е.В. Протопопов¹, д.т.н., профессор
Е.А. Чубина², к.т.н., старший преподаватель
Н.С. Крамарь², аспирант
В.С. Крамарь², младший научный сотрудник

¹ Сибирский государственный индустриальный университет (Новокузнецк, Россия)

² Днепропетровский государственный технический университет (Днепропетровск, Украина)

Аннотация. С помощью разработанной установки и методики высокотемпературного моделирования исследованы процессы движения и сжигания кокса в фурменном очаге вагранки при вдувании воздуха и кислорода.

Ключевые слова: вагранка, высокотемпературное моделирование, фурменный очаг, движение кокса, вдувание воздуха и кислорода.

E-MAIL: umu@sibsiu.ru

К числу определяющих мероприятий по интенсификации ваграночной плавки чугуна и повышения ее ресурсосберегающей эффективности относятся [1]:

- предварительный нагрев и обогащение воздушно-го дутья кислородом;
- замена части кускового кокса на антрацит и тощие угли;
- вдувание природного газа и пылеугольного топлива в горн вагранки.

Следует отметить, что природный газ нашел ограниченное применение в ваграночном процессе, а вдувание пылеугольного топлива завершилось на стадии опытного опробования [2, 3].

В настоящее время в наиболее прогрессивном варианте ресурсосберегающий ваграночный процесс получения жидкого чугуна нашел свое промышленное воплощение в технологии OxiCup [4], которая предусматривает:

- использование в плавке брикетов из железосодержащих (пыль и шлак из доменной печи, пыль тонких фракций из кислородного конвертера, замасленная прокатная окалина) и углеродсодержащих (коксовая мелочь, антрацит, нефтяной кокс) отходов;
- дополнительную переработку металлосодержащих материалов в виде настывшей и шлаков из кислородно-конвертерных цехов, а также скачиваемых шлаков из установок десульфурации чугуна;
- применение как литейного кокса фракцией 90 – 150 мм, так и 100 %-ное использование доменного кокса с фракционным размером 60 – 80 мм;
- вдувание горячего (500 – 620 °С) дутья и кислорода через водоохлаждаемые фурмы и сопла в коксовую насадку для создания в ней высокотемпературной (1900 – 2500 °С) зоны.

В соответствии с основными положениями технологии брикеты загружают в вагранку OxiCup вместе с другими железосодержащими отходами, коксом и флюсами. По мере опускания садки материалы шихты нагреваются, и при температуре около 1000 °С в брикетах формируется железо прямого восстановления за счет взаимодействия оксидов железа с восстановительным газом CO, которое с дополнительными металлосодержащими отходами расплавляется в зоне плавления.

В данных условиях при температурах фурменного очага горения (1900 – 2500 °С) перегрев и науглероживание капель жидкого металла происходят быстро и эффективно при контактировании металла с коксом.

Как в доменной печи, так и в вагранке характер развития физико-химических процессов в области фурменных очагов горения оказывает определяющее влияние на производительность, ход плавки, температуру расплава, удельный расход твердого топлива. Несмотря на многочисленные исследования процессов в фурменных зонах на низкотемпературных моделях, опытных и промышленных агрегатах доменных печей и вагранок, до сих пор существуют различные точки зрения относительно строения и пространственных размеров фурменных зон, характера развития в них циркуляционных потоков перемещающихся кусков кокса и сжигания подаваемого пылеугольного топлива [5 – 10].

Что касается вагранок, то в области фурм отсутствует зона разрыхления коксовой насадки по причине недостаточной кинетической энергии дутья. Газовые и воздушные потоки при истечении из фурм распространяются в основном по периферии шахты, что сопровождается снижением интенсивности горения кокса в центральной части рабочего пространства. Форсированный дутьевой режим, а именно вдувание наряду с

воздухом кислорода со звуковой, а тем более со сверхзвуковой скоростью газовых струй, естественно, позволит добиться глубокого проникновения кислородного потока в коксовую насадку, повышения и лучшего распределения температуры в горне и зоне плавления. При этом вдувание пылеугольного топлива в кольцевой кислородной оболочке по технологии Oxucoal [10] в создаваемую зону циркуляции кокса позволит интенсифицировать сжигание угольной пыли и существенно повысить температуру в фурменном очаге, особенно при вдувании холодного воздуха.

Отмеченные выше вопросы организации надлежащей структуры фурменного очага вагранки при одновременном вдувании в коксовую насадку воздуха, кислорода и пылеугольного топлива на сегодняшний день изучены недостаточно. Отсутствие такой информации сдерживает разработку новых конструкций дутьевых устройств, обеспечивающих подачу воздуха, кислорода, угольной пыли с интенсификацией сжигания последней в пределах фурменной зоны и расширение управляющих воздействий на окислительно-восстановительные и тепловые процессы в рабочем пространстве вагранок, конструктивно приспособленных как для

плавки чугуна в литейных цехах [1], так и утилизации побочных продуктов и отходов металлургических комбинатов полного цикла [4].

С учетом особой сложности и больших затрат проведения исследований на промышленных печах представляется важным, прежде всего, разработать установку и методику высокотемпературного моделирования, позволяющую при температурах горна доменной печи и вагранки наблюдать и фиксировать видеосъемкой протекающие в фурменном очаге процессы взаимодействия окислительного дутья с кусковым коксом и вдуваемым пылеугольным топливом.

В основу решения поставленной задачи был использован приобретенный опыт [11] по визуализации макрофизических процессов в фурменной зоне, образующейся при внедрении окислительной струи в коксовую насадку.

Разработанная установка (рис. 1) состоит из прямоугольного реактора с размерами в поперечном сечении 600×305 мм и высотой 405 мм, изготовленного из листовой стали толщиной 5 мм. В передней стенке реактора выполнено смотровое окно размером 475×215 мм, которое закрывается двумя прозрачными кварцевы-

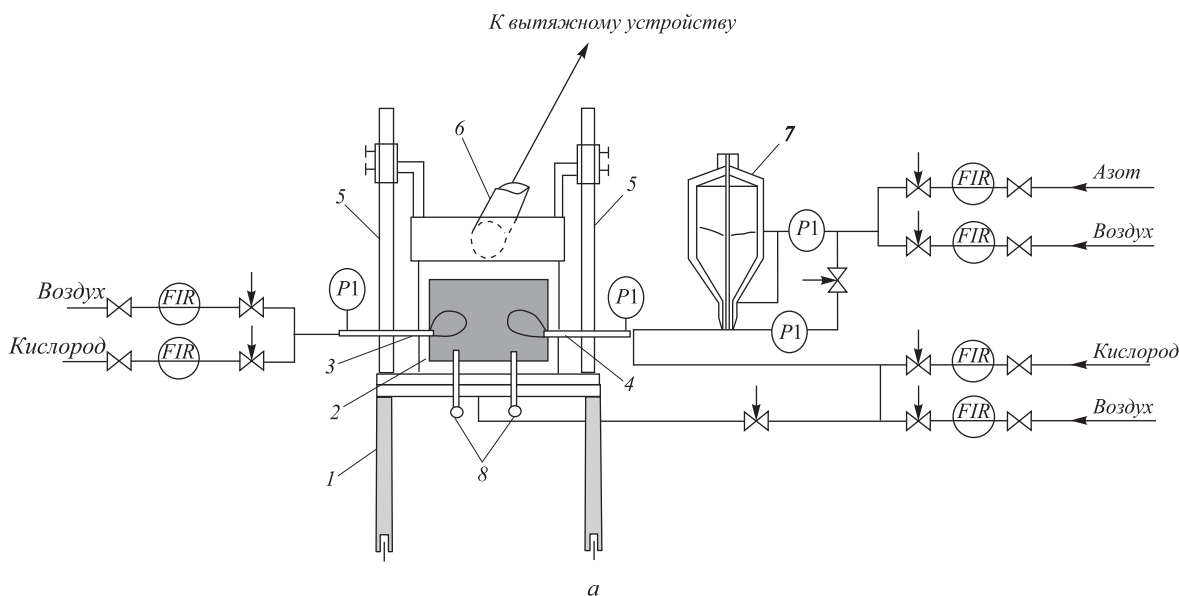


Рис. 1. Схема (а) и вид (б – г) установки высокотемпературного моделирования процессов в фурменной зоне вагранки:
1 – металлический стол; 2 – реактор с прозрачной кварцевой стенкой; 3 – воздушно-кислородная фурма; 4 – фурма для подачи пылеугольного топлива; 5 – стойки для крепления и перемещения крышки; 6 – патрубок для крепления металлошлангового рукава; 7 – флюсопитатель для подачи пылеугольного топлива; 8 – термопары

ми пластинами толщиной 12 мм. С днищем реактора, в котором равномерно просверлены 20 отверстий диам. 2 мм, герметично соединена дутьевая коробка с трубопроводом подвода воздуха от ресивера компрессора КСЭ-5М. Боковые стенки и днище реактора, за исключением кварцевых пластин, защищены огнеупорной футеровкой (шамот на жидком стекле) толщиной 40 мм. При этом в футеровке днища выполнены 20 каналов для прохождения воздуха из дутьевой коробки, а также закреплены кварцевые колпачки с размещенными в них горячими спаями термопар ПР 30/6.

В боковых стенках реактора в непосредственном примыкании к кварцевым пластинам закреплены в линию навстречу друг другу две фурмы. В случае подачи воздуха, технически чистого кислорода или воздушно-кислородной смеси использовались трубчатые фурмы длиной 100 мм из нержавеющей стали с внутренним диам. 5 мм. Для организации газопорошковых струй, предусматривающих подачу с помощью специального питателя пылеугольного топлива в потоке несущего азота или воздуха, заключенного в кольцевую оболочку кислорода или воздуха, применялись фурмы типа «труба в трубе». При этом диаметр центрального цилиндрического канала фурмы был равен 5 мм, а ширина коаксиальной кольцевой щели – 1 мм.

В рабочем положении сверху реактор закрывается футерованной огнеупорным материалом крышкой (шамот на жидком стекле), которая перемещается в вертикальном направлении с фиксацией зажимами к направляющим стойкам. В задней боковой стенке крышки выполнен патрубок, который соединяется с помощью металлошлангового рукава с вытяжным устройством (рис. 1).

Установка снабжена необходимой контрольно-измерительной, запорной и регулирующей аппаратурой для замера температуры, давления и расхода технологических газов и пылеугольного топлива в рабочем пространстве реактора.

При проведении экспериментов отработана следующая методика исследования на горячих моделях. При поднятой крышке и установленной на стороне кварцевых пластин специальной защитной шторке в реактор загружается древесное топливо и после зажигания и устойчивого горения сверху задаются расчетные порции кокса выбранной фракции для формирования коксовой насадки высотой 300 – 350 мм. Через отверстия в днище в необходимом количестве ($0,8 - 1,2 \text{ м}^3/\text{мин}$) подается воздух для обеспечения устойчивого горения нижних слоев коксовой насадки. После загрузки требуемого количества кокса и повышения температуры в объеме коксовой насадки до $1300 - 1500^\circ\text{C}$ извлекается защитная шторка и прекращается подача воздуха через днище реактора. С помощью металлического устройства производится уплотнение и перемешивание коксовой насадки с целью размещения у прозрачной кварцевой стенки смеси ярких и темных кусков кокса, нагретых до различной температуры. Затем на поверхность кок-

совой насадки плотно укладываются чушки чугуна, чтобы обеспечить надлежащее давление на столб кокса. Реактор накрывается крышкой, которая с помощью металлошлангового рукава соединяется с отсасывающим вентилятором типа ВВД-11 и дымовой трубой.

В соответствии с разработанной программой устанавливаются необходимый расход и давление подаваемых через фурмы технологических газов и пылеугольного топлива. Благодаря развитию высоких температур из-за горения кокса и пылеугольного топлива в фурменном очаге, расположенном вдоль поверхности прозрачной кварцевой пластины, видеосъемкой удается фиксировать конфигурацию зоны взаимодействия дутья с кусковым коксом и угольной пылью и развивающиеся циркуляционные потоки (рис. 1 – 3). При этом температуру в образующейся фурменной зоне дополнительно фиксировали оптическим пирометром марки ЭОП-66.

В настоящей работе отражены материалы начального этапа исследований по выяснению структуры фурменного очага, развития зоны циркуляции и движения кокса при вдувании в разогретую коксовую насадку холодных воздушных и обогащенных кислородом струй, а также чисто кислородного дутья.

В результате проведенных экспериментов установлено, что при истечении холодных воздушных струй из цилиндрических сопел с расходом $0,5 - 0,9 \text{ м}^3/\text{мин}$ в разогретую коксовую насадку с диаметром кокса 10 – 15 и 20 – 25 мм в слое последней формируется в направлении движения струй вытянутый в длину на 180 – 220 мм и в ширину на 190 – 215 мм фурменный очаг с зоной циркуляции кокса (рис. 2). Струйный поток врывающегося в коксовую насадку воздушного дутья, встречая на определенном расстоянии от фурм плотный массив кокса, разворачивается в обратном направлении к соплу вместе со взвешенным в струях газа коксом. При этом фиксируется как верхнее циркуляционное возвращение кусков кокса к носку фурмы (рис. 2, б), так и преимущественно верхняя и нижняя циркуляционные зоны [5] со значительно пониженной интенсивностью возврата кокса снизу (рис. 2, в). По мере уменьшения размера кусков кокса и повышения расхода дутья длина зоны циркуляции увеличивается в большей степени, чем ее ширина.

Благодаря присутствию в циркуляционных потоках горящего кокса холодных кусков видеосъемкой удалось зафиксировать скорость перемещения последних, которая составила $5 - 12 \text{ м/с}$.

Вследствие вдувания холодного воздушного дутья первоначально происходит снижение температуры поверхности вовлекаемых в поток кусков горящего кокса, что проявляется в изыскании окраски струйного потока и приобретения далее темной окраски на участке, направленном в центр реактора. С развитием горения и циркуляционного движения кокса температура поверхности кусков последнего, а также усредненная температура фурменного очага возрастает до $1850 - 1900^\circ\text{C}$, что приводит к потере «прозрачности» кварцевых плас-

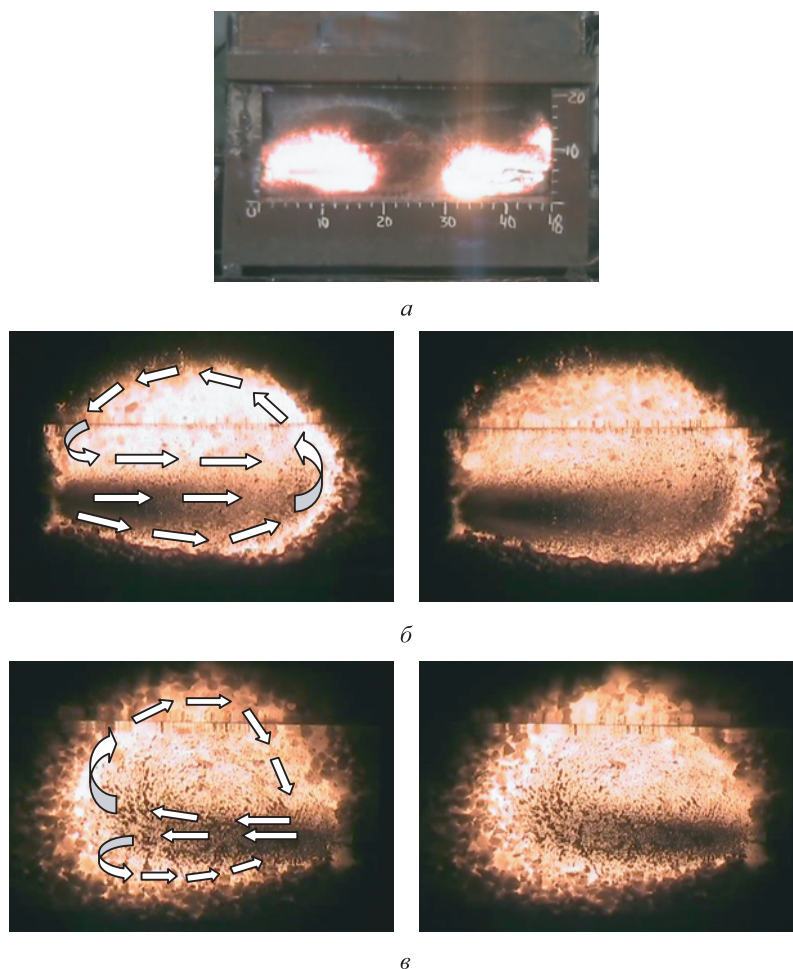


Рис. 2. Общий вид образуемых фурменных очагов (*а – в*) и макрокартина зон циркуляции горящих кусков кокса фракции 10 – 15 мм при вдувании через фурмы холодного воздуха с расходом 0,9 (*б*) и 0,7 (*в*) м³/мин

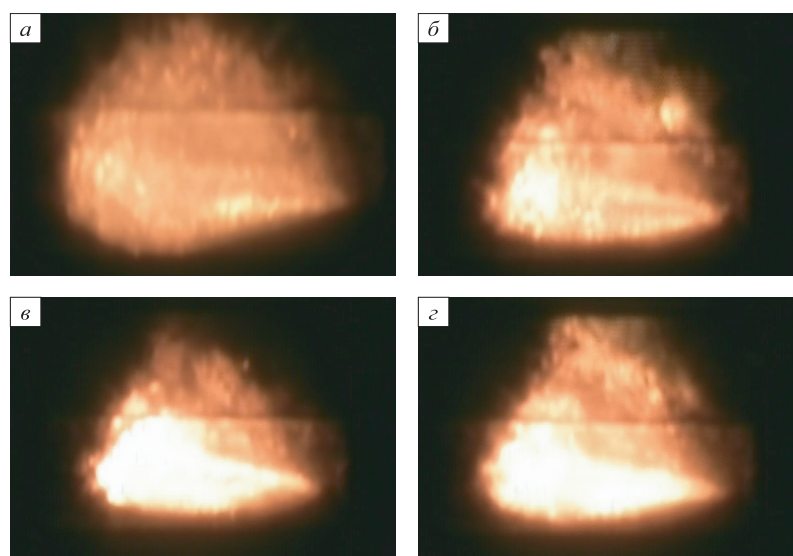


Рис. 3. Картина формирования (*а – г*) фурменного очага при вдувании в коксовую насадку обогащенного до 60 % кислородом воздушного дутья с расходом 0,9 м³/мин

тин из-за их оплавления и ошлакования со стороны реакционной зоны. Следует отметить, что вдувание через цилиндрическое сопло обогащенного кислородом до 50 – 70 % холодного воздушного дутья сопро-

вождается интенсификацией горения кокса в фурменном очаге и значительным повышением температуры последнего (рис. 3). При этом фиксируется высокотемпературный (до 2000 °С) струйный участок фурменно-

го очага, воздействие которого на кварцевую пластину приводит к прогару последней через 1 – 2 мин после подачи кислорода на обогащение дутья.

Известно [6 – 8], что форма зоны циркуляции в области фурм зависит от подпора движущихся вверх горновых газов, силы тяжести столба шихты и силы сцепления отдельных кусков кокса в своде зоны циркуляции. Размеры зоны циркуляции увеличиваются до тех пор, пока в своде не установится равновесие между подпором дутья и силами сцепления, с одной стороны, и силой тяжести, с другой. После превышения этого равновесия сил отдельные куски выпадают из свода и попадают в зону циркуляции, причем это продолжает-

ся до тех пор, пока вновь не установится равновесие. Вышеописанная аналогичная картина физических процессов в фурменном очаге была подтверждена в наших экспериментах. Установлено, что мелкие куски кокса накапливаются в глубине зоны циркуляции перед фурмами, частично внедряются и в свод зоны циркуляции, образуя более плотный коксовый слой, что препятствует движению газа в центральную часть реактора, а также выходу горновых газов из зоны циркуляции вверх.

По аналогии с исследованием для доменной печи [12] оценили влияние высокоскоростного вдувания кислорода на регулирование газопроницаемости коксовой насадки нижней части вагранки. Установлено (рис. 4),

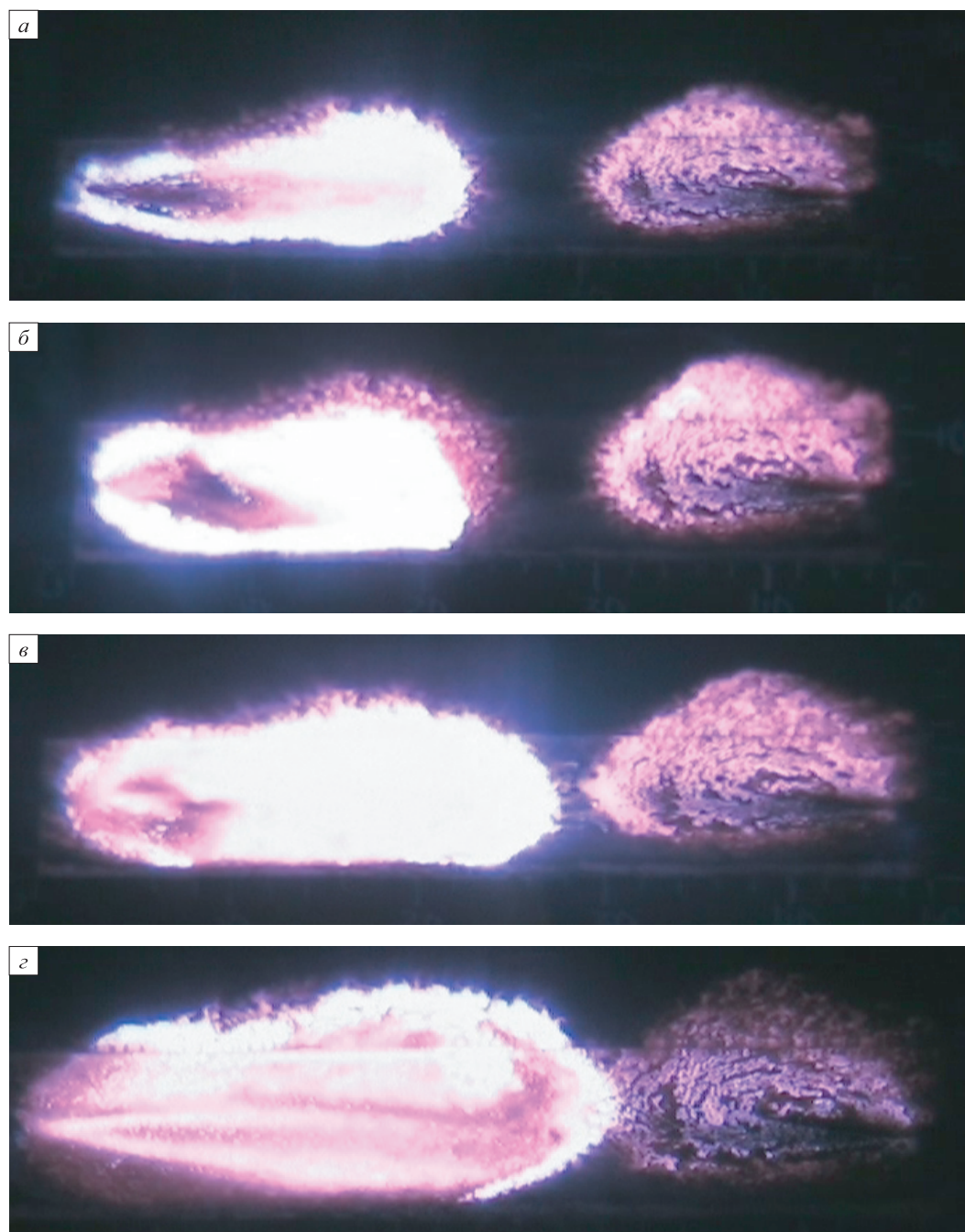


Рис. 4. Картина регулирования (а – з) проницаемости коксовой насадки реактора струйным вдуванием кислорода через одну из фурм

что дополнительное вдувание кислорода с расходом 0,6 м³/мин в одну из фурм реактора сопровождается значительным увеличением длины фурменного очага, повышением его температуры и формированием, как в доменной печи [9], сквозной окислительной зоны, характеризующейся интенсивным массопереносом кислорода дутья и кокса в направлении центра вагранки. При этом для фиксации видеосъемкой макрофизических процессов в фурменном очаге пришлось использовать специальный светофильтр, так как существенно возросла яркость реакционной зоны взаимодействия разогретых кусков кокса с кислородом.

Выводы. Подтверждена работоспособность предложенной установки и методики высокотемпературного моделирования процессов в фурменной зоне вагранки. Исследованы процессы движения и сжигания кокса в фурменном очаге вагранки при вдувании воздуха и кислорода. Полученную информацию целесообразно использовать для разработки новых конструкций фурм, обеспечивающих интенсификацию ваграночного процесса путем вдувания технологического кислорода.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Селянин И.Ф., Феоктистов А.В., Бедарев С.А. Теория и практика интенсификации технологического процесса

2. Мачикин В.И., Дилоян А.Г., Сидоренко Г.Н. // Литейное производство. 1985. № 5. С. 32, 33.
3. Сафронов Н.Н., Герасимов Л.А., Шакин Н.И. // Литейное производство. 1985. № 8. С. 28, 29.
4. Эндеман Г., Люнген Х.Б., Вупперман К.Д. // Черные металлы. 2007. Февраль. С. 49 – 56.
5. Мишин Ю.П., Вегман Е.Ф., Пареньков А.Е. // Изв. вуз. Черная металлургия. 1984. № 3. С. 130, 131.
6. Высоцки Х., Пюкофф У. // Черные металлы. 1966. № 13. С. 3 – 9.
7. Ешар Р., Пётке В., Элерт К.П., Мавроудис М. // Черные металлы. 1974. № 12. С. 3 – 9.
8. Гройель М., Хильнхюттер Ф.В., Кистер Х., Крюгер Б. // Черные металлы. 1974. № 12. С. 9 – 15.
9. Горбачев В.П., Долинский В.А., Никитин Л.Д. // Сталь. 2004. № 5. С. 7 – 11.
10. Шотт Р. // Черные металлы. 2013. Июнь. С. 33 – 44.
11. Чернятевич А.Г., Крамарь Н.С., Крамарь В.С. // Металлургическая и горнорудная промышленность. 2012. № 7. С. 34, 35.
12. Murai R., Murao A., Sato M., Ariyama T. // ОАО «Черметинформация». Новости черной металлургии за рубежом. 2004. № 3. С. 21, 22.

© 2014 г. А.В. Феоктистов, А.Г. Чернятевич,
Е.В. Протопопов, Е.А. Чубина, Н.С. Крамарь,
В.С. Крамарь
Поступила 27 мая 2014 г.

HIGH-TEMPERATURE MODELING OF GAS FLOW AND COKE IN A COMBUSTION ZONE OF CUPOLA FURNACE

A.V. Feoktistov¹, Cand. Eng., Assist. professor
A.G. Chernyatevich², Dr. Eng., Professor
E.V. Protopopov¹, Dr. Eng., Professor
E.A. Chubina², Cand. Eng., Senior Lecturer
N.S. Kramar², Postgraduate
V.S. Kramar², Junior Researcher

¹ Siberian State Industrial University (Novokuznetsk, Kemerovo region, Russia)

² Dneprodzerzhinsk State Technical University (Dneprodzerzhinsk, Ukraine)

E-MAIL: umu@sibsiu.ru

Abstract. Using the systems and techniques of high-temperature modeling, the processes of coke movement and combustion in a combustion zone of cupola furnace by air and oxygen injections were investigated.

Keywords: cupola furnace, high-temperature modeling, combustion zone, coke movement, air and oxygen injections.

REFERENCES

1. Selyanin I.F., Feoktistov A.V., Bedarev S.A. *Teoriya i praktika intensifikatsii tehnologicheskogo processa v shakhtnyh pechah malogo diametra* (Theory and practice of process in-

tensification in the blast furnaces of small diameter). Moscow: Teplotekhnika, 2010. 379 p.

2. Machikin V.I., Diloyan A.G., Sidorenko G.N. *Liteynoe proizvodstvo*. 1985. № 5. Pp. 32, 33.
3. Safronov N.N., Gerasimov L.A., Shakin N.I. *Liteynoe proizvodstvo*. 1985. № 8. Pp. 28 – 29.
4. Endeman G., Lyungen H.B., Vupperman K.D. *Chernye metalli*. 2007. February. Pp. 49 – 56.
5. Mishin Yu.P., Vegman E.F., Paren'kov A.E. *Izv. vuz. Chernaya metallurgiya*. 1984. № 3. Pp. 130, 131.
6. Vysotski H., Pyukoff U. *Chernye metalli*. 1966. № 13. Pp. 3 – 9.
7. Eshar R., Pyotke V., Jelert K.P., Mavroudis M. *Chernye metalli*. 1974. № 12. Pp. 3 – 9.
8. Groyel' M., Hil'nhyutter F.V., Kister H., Kryuger B. *Chernye metalli*. 1974. № 12. Pp. 9 – 15.
9. Gorbachev V.P., Dolinskiy V.A., Nikitin L.D. *Stal'*. 2004. № 5. Pp. 7 – 11.
10. Shott R. *Chernye metalli*. 2013. June. Pp. 33 – 44.
11. Chernyatevich A.G., Kramar' N.S., Kramar' V.S. *Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost'*. 2012. № 7. Pp. 34, 35.
12. Murai R., Murao A., Sato M., Ariyama T. *JSC «Chermetinformatsiya». Novosti chernoy metallurgii za rubezhom*. 2004. № 3. Pp. 21, 22.

Received May 27, 2014

УДК 621.791.92:621.771.07

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВВЕДЕНИЯ В ШИХТУ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОРОШКОВОЙ ПРОВОЛОКИ СИСТЕМЫ $C-Si-Mn-Cr-W-V$ УГЛЕРОДФТОРСОДЕРЖАЩЕЙ ДОБАВКИ И НИКЕЛЯ*

Н.А. Козырев, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой

Д.А. Титов, магистрант

С.Н. Старовацкая, к.т.н., доцент

В.М. Шурупов, старший преподаватель

В.Ф. Горюшкин, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой

Сибирский государственный индустриальный университет (Новокузнецк, Россия)

Аннотация. Проведены экспериментальные исследования влияния введения в шихту для производства порошковой проволоки типа ПП-Нп-35В9Х3СФ углеродфторсодержащей добавки (отходов металлургического производства) и порошкообразного никеля. Введение в состав шихты для производства проволоки системы $C-Si-Mn-Cr-W-V$ углеродфторсодержащей добавки и никеля способствует удалению оксидных неметаллических включений, более равномерному распределению углерода в металле шва и образованию мелкодисперсных карбидов. Ожидается, что на практике введение добавок приведет к повышению термической стойкости прокатных валков.

Ключевые слова: наплавка, порошковая проволока, прокатные валки, наплавленный металл, карбиды.

E-MAIL: kozyrev_na@mtsp.sibsiu.ru

Восстановление прокатных валков станов горячей прокатки позволяет повысить ресурс их работы и увеличить производительность прокатных станов. Наиболее нагруженные валки горячей прокатки упрочняются наплавкой порошковой проволокой типа ПП-Нп-35В9Х3СФ (по ГОСТ 26101 – 84) с большим содержанием дорогостоящего вольфрама.

Опыт эксплуатации наплавленных валков свидетельствует о том, что износ их поверхности происходит неравномерно. Валки в процессе работы подвергаются воздействию циклических термомеханических нагрузок, коррозии и абразивному изнашиванию. Нередко имеет место полосчатый износ, причиной которого может быть наличие участков наплавленного металла с различной структурой и твердостью. Такие участки наблюдаются при многослойной наплавке легированных сталей с перекрытием ранее наплавленного валика. Металл, наплавленный проволокой типа 35В9Х3СФ, обладает высокой стойкостью против истирания при повышенных температурах, но его термическая выносливость относительно невысока, поэтому валки, наплавленные этой проволокой, часто выходят из строя из-за образования сетки трещин разгара и выкрашивания [1, 2].

Анализ причин выхода из строя валков станов горячей прокатки, наплавленных порошковой проволокой ПП-Нп-35В9Х3СФ под флюсом, свидетельствует о том, что возможности сплавов системы $C-Si-Mn-Cr-W-V$ до конца не реализованы и в последнее время тщательно изучаются [2]. Поэтому представляет интерес исследова-

ние влияния изменения химического состава дорогостоящих компонентов, входящих в данную систему, а также влияния добавок в шихту для производства порошковой проволоки различных компонентов с целью получения новых свойств наплавленного металла и снижения себестоимости самой порошковой проволоки.

В процессе работы валка под воздействием высоких температур наблюдается коагуляция и укрупнение зерен карбидов по границам зерен, с последующим выкрашиванием и развитием трещин разгара. Образование трещин в наплавленном металле, по-видимому, предопределено химической неоднородностью, связанной с наличием различных структурных составляющих [3]. Химическая неоднородность отдельных приграничных зон имеет место после наплавки вследствие воздействия термического цикла наплавки (особенно тел вращения) и сохраняется в процессе эксплуатации валков при термомеханическом воздействии со стороны горячего прокатываемого металла.

Для снижения развития процессов коагуляции карбидов, уменьшения структурной неоднородности наплавленного металла необходимо изменить структурное состояние границ зерен, что возможно путем оптимизации соотношения количества углерода и карбидообразующих элементов, повышением устойчивости аустенита и отработкой режимов наплавки, позволяющих увеличить скорость охлаждения наплавленного металла.

В лабораторных условиях были изготовлены образцы стандартной порошковой проволоки марки ПП-Нп-35В9Х3СФ, которая используется для наплавки валков горячей прокатки и роликов транспортирующих рольгангов. Многослойную наплавку образцов прово-

* Работа выполнена в СибГИУ в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки РФ № 11.1531.2014/к.

дили с предварительным подогревом пластин до 350 °С и последующим (после наплавки) замедленным охлаждением. Наплавку осуществляли сварочным трактором ASAW-1250 с использованием изготовленной порошковой проволоки на пластины из стали 09Г2С в пять слоев; режим наплавки: сварочный ток 400 А, напряжение на дуге 32 В, скорость сварки 0,8 см/с.

При изготовлении проволоки количество вводимых в шихту дорогостоящих вольфрама и хрома рассчитывали ниже оговоренных для проволоки ПП-Нп-35В9Х3СФ по ГОСТ 26101 – 84. В состав шихты для производства ряда образцов проволоки вводили никель, а аморфный углерод заменяли на углеродфторсодержащую пыль (отходы металлургического производства) следующего химического состава: 21 – 46 % Al_2O_3 ; 18 – 27 % F; 8 – 15 % Na_2O ; 0,4 – 6,0 % K_2O ; 0,7 – 2,3 % CaO; 0,5 – 2,5 % SiO_2 ; 2,1 – 3,3 % Fe_2O_3 ; 12,5 – 30,2 % $C_{общ}$; 0,07 – 0,90 % MnO; 0,06 – 0,90 % MgO; 0,09 – 0,19 % S; 0,10 – 0,18 % P (по массе). Дисперсность этого материала позволяет проводить хорошее смешение с металлической составляющей шихты для производства порошковой проволоки. Ранее проведенные эксперименты по введению этого материала в состав сварочных флюсов показали, что углерод в составе углеродфторсодержащей пыли обладает повышенной активностью, раскисляет металл и восстанавливает оксиды, находящиеся в металле и в шлаке, с образованием оксидов углерода [4 – 7]. Это позволило использовать для наплавки вы-

соколегированной проволокой слабоокислительный флюс марки АН-67 (по ГОСТ Р 52222 – 2004). Марганец в состав шихты для производства проволоки не добавляли в связи с его восстановлением из образующегося шлака. Происходило частичное восстановление кремния из шлака. Как показали эксперименты, образующийся шлак практически не окисляет легирующие элементы в составе наплавленного металла.

Химический состав наплавленного металла определяли с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра XRF-1800 и атомно-эмиссионного спектрометра ДФС-71. Металлографические исследования микрошлифов проводили с помощью оптического микроскопа OLYMPUS GX-51 в светлом поле при различных увеличениях после травления в спиртовом растворе азотной кислоты, а также в растворе плавиковой кислоты. Замеры твердости проводили с использованием ультразвукового твердомера УЗИТ-3. Составы исследуемых порошковых проволок и твердость наплавленного металла приведены в таблице.

При использовании в качестве добавки аморфного графита (образец 1) наплавленный металл имеет дендритную структуру (мартенсит с остаточным аустенитом в межзосево́м пространстве) (рис. 1). Присутствует значительное количество строчечных кислородных включений, являющихся концентраторами напряжений и местами зарождения хрупких трещин (рис. 2). Точечные карбиды вольфрама и хрома распределены по телу зерен.

Составы исследуемых порошковых проволок и твердость наплавленного металла

Образец	Массовая доля, %, элементов											HRC
	C	Si	Mn	Cu	Cr	Mo	Ni	Al	W	V	Ti	
1	0,27	1,62	1,42	0,19	2,93	0,14	0,14	0,040	11,39	0,47	0,020	49,0
2	0,23	0,69	1,04	0,21	1,92	0,09	0,16	0,039	5,58	0,15	0,019	50,8
3	0,24	0,83	1,83	0,24	2,16	0,09	0,29	0,054	7,49	0,27	0,019	53,3
4	0,26	0,77	1,72	0,26	2,17	0,09	0,33	0,042	6,12	0,29	0,016	53,0
5	0,33	1,37	1,06	0,22	2,80	0,10	0,61	0,070	10,71	0,42	0,040	54,8

Пр и м е ч а н и е. Образец 1 изготовлен с использованием графита аморфного, образцы 2 – 5 – с применением углеродфторсодержащей пыли и порошка никеля с различной концентрацией.

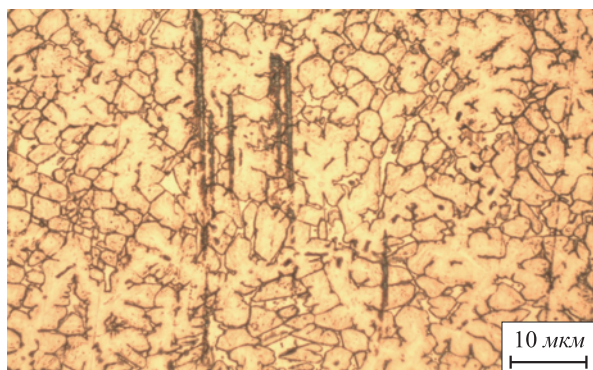


Рис. 1. Мартенсит (темно-желтый), остаточный аустенит (светло-желтый), карбиды (мелкие, точечные по телу зерен)

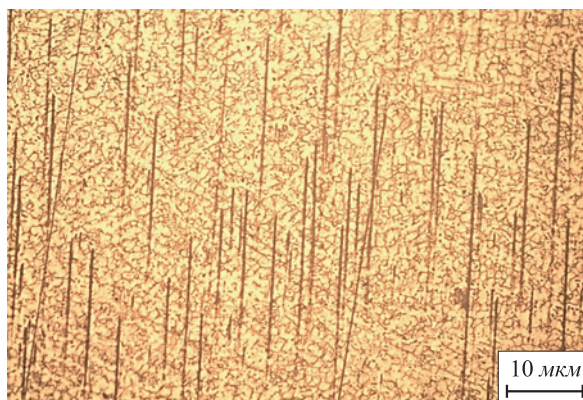


Рис. 2. Строчки неметаллических включений

Металлографический анализ показал, что структура металла, наплавленного опытной порошковой проволокой, представляет собой игольчатый троостит с мартенситом, по границам зерен отдельных тонких аустенитных оторочек формируется незначительное количество включений карбидов. На рис. 3 приведена структура образца 5, полученного с использованием углеродфторсодержащего материала и добавкой никеля. Углеродфторсодержащая добавка в шихту для производства проволоки способствовала удалению оксидных неметаллических включений, более равномерному распределению углерода в металле шва и образованию мелкодисперсных карбидов, что на практике должно привести к повышению термической стойкости.

Для повышения термической стойкости металла путем стабилизации аустенита и измельчения зерен в состав шихты для производства порошковой проволоки вводили никель. Объемная доля остаточного аустенита в наплавленном слое (среднее значение по трем полям) образцов 2, 3 и 4 при различном количестве никеля составляет 15,4, 5,2 и 6,8 % соответственно.

Выводы. Введение в состав шихты для производства проволоки системы C–Si–Mn–Cr–W–V углеродфторсодержащей добавки и никеля позволяет значительно снизить уровень загрязненности оксидными неметаллическими включениями наплавленного металла, а также способствует образованию мелкодисперсных карбидов, что на практике должно привести к повышению термической стойкости прокатных валков.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кашенко Ф.Д., Фрумин И.И., Гордань Г.Н. Особенности износа прокатных валков и вопросы разработки напла-

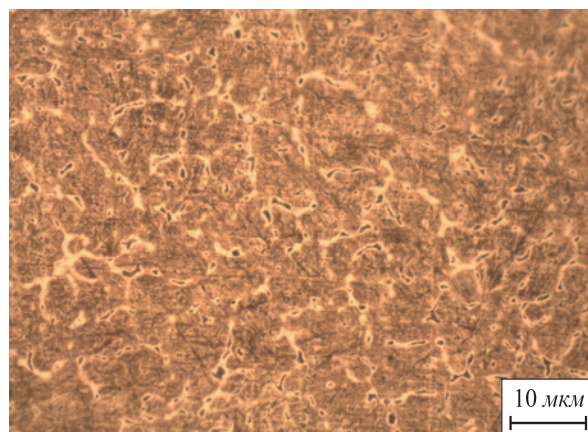


Рис. 3. Мартенсит (темно-коричневый), карбиды (темные на фоне светлых полей остаточного аустенита)

- вочных материалов – В кн.: Современные способы наплавки и их применение. – Киев: изд. ИЭС им. Е.О. Патона, 1982. С. 24 – 29.
2. Титаренко В.И., Голякевич А.А., Орлов Л.Н. и др. // Сварочное производство. 2013. № 7. С. 29 – 32.
3. Кондратьев И.А., Васильев В.Г., Дзыкович И.Я. // Автоматическая сварка. 1996. № 6. С. 17 – 20.
4. Козырев Н.А., Игушев В.Ф., Старовацкая С.Н. и др. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2012. № 6. С. 26 – 29.
5. Козырев Н.А., Игушев В.Ф., Голдун З.В. и др. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2012. № 10. С. 35 – 38.
6. Козырев Н.А., Игушев В.Ф., Крюков Р.Е. и др. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2013. № 4. С. 30 – 33.
7. Козырев Н.А., Игушев В.Ф., Крюков Р.Е., Роор А.В. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2013. № 8. С. 33 – 36.

© 2014 г. Н.А. Козырев, Д.А. Титов,
С.Н. Старовацкая, В.М. Шурупов, В.Ф. Горюшкин
Поступила 25 ноября 2013 г.

THE INFLUENCE OF THE INTRODUCTION OF THE CHARGE FLUX-CORED WIRE SYSTEM WITH C–Si–Mn–Cr–W–V CARBON-FLUORINE-CONTAINING ADDITIVES AND NICKEL

N.A. Kozyrev, Dr. Eng., Professor, Head of Chair
D.A. Titov, Postgraduate Student
S.N. Starovatskaya, Cand. Eng., Assist. Professor
V.M. Schurupov, Senior Lecturer
V.F. Goryushkin, Dr. Eng., Professor, Head of Chair

Siberian State Industrial University (Novokuznetsk, Kemerovo region, Russia)

E-MAIL: kozyrev_na@mtsp.sibsiu.ru

Abstract. The paper presents experimental studies of the introduction influence of a flux-cored wire of PP-H-25H5FMS carbon-fluorine-containing fluoride supplements (metallurgical wastes) and powdered nickel. The introduction of the C-wire system C–Si–Mn–Cr–W–V carbon-fluorine-containing additives and nickel can reduce significantly the level of contamination of non-metallic oxide inclusions of weld metal, grinding grain; and it also reduces the volume fraction of retained austenite in the weld layer and the formation of small dispersed carbides. The results predict the increase of thermal stability of mill rolls when using the produced wire.

Keywords: welding, flux-cored wire mill rolls, weld metal carbides.

REFERENCES

1. Kashhenko F.D., Frumin I.I., Gordan' G.N. *Osobennosti iznosa prokatnykh valkov i voprosy razrabotki naplavochnykh materialov. Sovremennye sposoby naplavki i ih primeneniye* (Features wear of rolls and design issues surfacing materials. Modern methods of welding and their application). Kiev: izd. IJeS im. E.O. Patona, 1982. Pp. 24 – 29.
2. Titarenko V.I., Golyakevich A.A., Orlov L.N. etc. *Svarochnoe proizvodstvo*. 2013. № 7. Pp. 29 – 32.
3. Kondrat'ev I.A., Vasil'ev V.G., Dzykovich I.Ya. *Avtomaticheskaya svarka*. 1996. № 6. Pp. 17 – 20.
4. Kozyrev N.A., Igushev V.F., Starovatskaya S.N. etc. *Izv. vuz. Chernaya metallurgiya*. 2012. № 6. Pp. 26 – 29.
5. Kozyrev N.A., Igushev V.F., Goldun Z.V. etc. *Izv. vuz. Chernaya metallurgiya*. 2012. № 10. Pp. 35 – 38.
6. Kozyrev N.A., Igushev V.F., Kryukov R.E. etc. *Izv. vuz. Chernaya metallurgiya*. 2013. № 4. Pp. 30 – 33.
7. Kozyrev N.A., Igushev V.F., Kryukov R.E., Roor A.V. *Izv. vuz. Chernaya metallurgiya*. 2013. № 8. Pp. 33 – 36.

Received November 25, 2013

УДК 669.187

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БАРИЙСТРОНЦИЕВОГО МОДИФИКАТОРА

В.И. Дмитриенко, к.т.н., доцент

О.И. Нохрина, д.т.н., профессор

И.Д. Рожихина, д.т.н., профессор

А.В. Дмитриенко, студент

Сибирский государственный индустриальный университет (Новокузнецк, Россия)

Аннотация. В лабораторных условиях изучены фазовые превращения и металлургические свойства барийстронциевого модификатора применительно к условиям, характерным для внепечной обработки стали. Полученные данные показывают, что применение барийстронциевого модификатора в практических условиях весьма технологично.

Ключевые слова: модифицирование, рентгеноструктурный анализ, термический анализ, температура плавления.

E-MAIL: DMVLIV@gmail.com

В практике производства качественных сталей находит применение барийстронциевый модификатор БСК-2. Вместе с тем лабораторные исследования и промышленные данные свидетельствуют о нестабильности в получении модифицирующего эффекта [1]. В связи с этим возникла необходимость более детально изучить процессы, протекающие при введении модификатора в сталь в сталеплавильном агрегате и стальковше.

Модификатор БСК-2 представляет собой природнолегированный минерал Мурунского массива (Забайкалье). Поставляется он по ТУ 1717-001-75073896 – 2005. Химический состав БСК-2 следующий: 16,0 % BaO; 5,5 % SrO; 21,5 % CaO; 24,8 % SiO₂; 0,9 % MgO; 3,0 % K₂O; 1,5 % Na₂O; 4,0 % FeO; 0,2 % MnO; 2,9 % Al₂O₃; 0,9 % TiO₂; 18,0 % CO₂.

Рентгенофазовый анализ показал, что основными соединениями, входящими в состав модификатора, являются: баритокальцит BaCa(CO₃)₂, кальцит CaCO₃, кальцитостронцианит CaSr(CO₃)₂, примеси доломита MgCO₃ и сидерита FeCO₃.

С целью изучения фазовых и структурных превращений, происходящих при нагреве в рудном минерале, составляющем барийстронциевый модификатор, использовали термогравиметрический анализ. Нагрев осуществляли до температуры 1773 К со скоростью 10 К/мин. Масса образца составляла 74,2 мг. Исследования проводили на приборе для термического анализа фирмы Setaram.

Справочные данные о температурах разложения основных соединений следующие: CaCO₃ имеет температуру разложения 1167 К, SrCO₃ – 1484 К [2], BaCO₃ – 1173 К [3].

Результаты термогравиметрического анализа представлены на рис. 1.

Анализ кривых ДТА показывает, что наблюдаются два крупных термических эффекта: в интервале темпе-

ратур 992 – 1464 К эндотермический (разложение доломита, разложение кальцита, полиморфное превращение и разложение кальцита в стронцианите) и в интервале 1463 – 1763 К – экзотермический. Наличие экзотермического эффекта связано, вероятно, с реакциями межфазного взаимодействия, протекающими в системе барийстронциевого модификатора (образование силикатов).

Сопоставление между собой этих тепловых эффектов по величине (площади между кривыми отклонения и нулевой линией) показало их примерное равенство.

Таким образом, можно говорить о том, что затраты тепла на процесс нагрева, разложения и плавления данного материала заметно меньше, чем в случае использования чистых карбонатных веществ.

Сделали оценку кинетики диссоциации карбонатных соединений в составе БСК-2.

Так как обработка стали модификатором протекает при небольших колебаниях температуры (изотермический процесс), то кинетику исследовали гравиметричес-

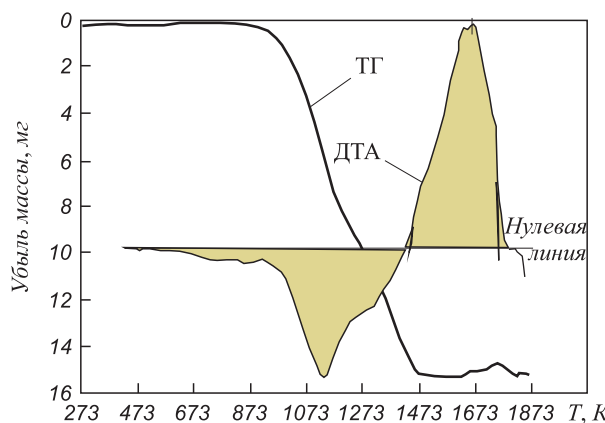


Рис. 1. Термограмма модификатора БСК-2 в интервале температур 423 – 1773 К

ким методом по убыли массы навески модификатора (выделение CO_2 из карбонатов).

Методика исследования следующая: навеску модификатора массой 20 г помещали в разогретую печь Таммана и во время выдержки с интервалом в одну минуту фиксировали убыль массы. Выбрали две температуры для проведения эксперимента: 1773 и 1873 К, которые характерны для рабочего диапазона температур на заключительной стадии процесса выплавки стали (перед выпуском и в ковше).

Данные по кинетике разложения барийстронциевого модификатора представлены на рис. 2 и показывают, что при температурах сталеплавильных процессов скорости протекания реакций диссоциации минеральных составляющих слабо зависят от температуры – точки для температур 1673 и 1773 К практически совпадают. Фактическая скорость диссоциации достаточно велика, все реакции, включая и стадию нагрева, заканчиваются примерно за 5 мин и не должны вызывать каких-либо затруднений при использовании данного материала.

Выполнено экспериментальное определение температуры плавления барийстронциевого модификатора и оценено его влияние на температуру плавления шлаков. Для определения температуры начала плавления модификатора и шлаков применяли микропечь сопротивления с платиновым нагревателем. Наблюдение за поведением проб, помещенных на горячий спай термпары, при нагреве платиновой пластинки осуществляли визуально при помощи бинокулярного микроскопа с 30 – 50 кратным увеличением в отраженном свете. Пробы фракции 0,01 – 0,1 мм помещали на нагреваемую платиновую пластинку. Скорость нагрева печи до температуры 1573 К составляла 100 – 150 К/с, затем 20 – 30 К/с, ближе к температуре плавления – 3 – 5 К/с.

Температурой начала плавления считали такую, при которой происходит оплавление острых кромок частиц пробы.

Для определения влияния барийстронциевого модификатора на свойства формируемого шлака применили методику горячего лабораторного моделирования: в печи Таммана в алундовом тигле расплавляли навеску металла массой 100 – 130 г. После расплавления металл раскисляли кристаллическим кремнием в количестве 0,5 г. На поверхность расплавленного металла присаживали шлаковую смесь, приготовленную по двум ва-

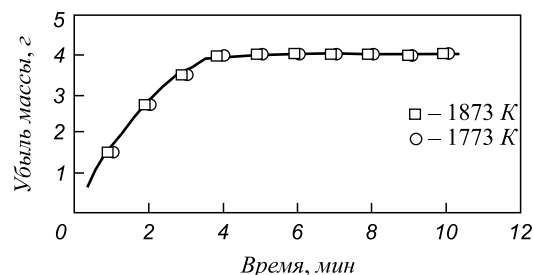


Рис. 2. Изменение массы модификатора при выдержке при постоянной температуре

риантам: по первому – из 10 г извести и плавикового шпата (в пропорции 5:1); по второму – из 10 г извести, плавикового шпата (в пропорции 5:1), а также 1,5 г модификатора.

После проплавания шлаковой смеси тигель извлекали из печи и охлаждали на воздухе. Шлак отделяли от металла и по вышеописанной методике определяли температуру его плавления. Усредненные показатели температур плавления по пяти измерениям составили: 1649 К (1638 ÷ 1660) для барийстронциевого модификатора, 1753 К (1745 ÷ 1761) для шлака без модификатора, 1642 К (1636 ÷ 1648) для шлака с 15 % модификатора.

Данные о температуре начала плавления барийстронциевого модификатора, полученные на оптической печи, удовлетворительно совпадают с наблюдениями при термическом анализе, где в конце нагрева образца было зафиксировано начало образования жидкой фазы.

Выводы. Модификатор сам имеет низкую температуру плавления 1649 К и, кроме того, несколько снижает (до 1642 К) температуру плавления основных шлаков.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Голубцов В.А., Лунёв В.В. Модифицирование стали для отливок и слитков. – Челябинск: Запорожье: ЗНТУ, 2009. – 356 с.
2. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. – М.: Химия, 1974. – 408 с.
3. Термический анализ минералов и горных пород / В.П. Иванова, Б.К. Касатов, Т.Н. Красавина, Е.Л. Розина. – Л.: Недра, 1974. – 399 с.

© 2014 г. В.И. Дмитриенко, О.И. Нохрина,
И.Д. Рожихина, А.В. Дмитриенко
Поступила 25 марта 2014 г.

PHASE TRANSFORMATION AND METALLURGICAL PROPERTIES OF BARIUM-STRONTIUM MODIFIER RESEARCH

V.I. Dmitrienko, Cand. Eng., Assist. Professor
O.I. Nokhrina, Dr. Eng., Professor
I.D. Rozhikhina, Dr. Eng., Professor
A.V. Dmitrienko, Student

Siberian State Industrial University (Novokuznetsk, Kemerovo region, Russia)

E-MAIL: DMVLIV@gmail.com

Abstract. Phase transformations and metallurgical properties of barium-strontium modifier have been analyzed in laboratory conditions for out-of-furnace steel processing conditions. The received data have shown that barium-strontium modifier application is quite technological in practical conditions.

Keywords: modification, X-ray structural analysis, thermal analysis, melting temperature.

REFERENCES

1. Golubtsov V.A., Lunyov V.V. *Modifitsirovanie stali dlya otlivok i slitkov* (Modification of steel of ingots and castings). Chelyabinsk: Zaporozh'e: ZNTU, 2009. 356 p.

2. Karyakin Yu.V., Angelov I.I. *Chistye himicheskie veschestva* (Pure chemicals substances). Moscow: Himiya, 1974. 408 p.
3. Ivanova V.P., Kasatov B.K., Krasavina T.N., Rozinova E.L. *Termicheskiy analiz mineralov i gornyh porod* (Thermal analysis of minerals and rocks). Leningrad: Nedra, 1974. 399 p.

Received March 25, 2014

УДК 669.15-194.2:620.193

ВЛИЯНИЕ МЫШЬЯКА НА УСТОЙЧИВОСТЬ ПРОТИВ КОРРОЗИИ МАЛОУГЛЕРОДИСТЫХ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ. СООБЩЕНИЕ II

П.С. Харлашин, д.т.н., профессор
В.И. Бондарь, к.т.н., доцент

Приазовский государственный технический университет (Мариуполь, Украина)

Аннотация. Выполнен анализ литературных данных о влиянии мышьяка на коррозионную стойкость малоуглеродистых низколегированных сталей. Установлены причины и предложен механизм, объясняющий влияние мышьяка на окалиностойкость сталей, их устойчивость против окисления в условиях атмосферной коррозии и в морской воде.

Ключевые слова: сталь, мышьяк, окалиностойкость, атмосферная коррозия, морская вода.

E-MAIL: azov@online.ua

Для объяснения влияния мышьяка на коррозионную стойкость сталей в морской воде сначала проводили электрохимические измерения коррозионной стойкости армко-железа с различным содержанием мышьяка. Были подготовлены образцы сплавов на основе армко-железа, содержащие 0,15, 0,30 и 0,60 % мышьяка. Каждую серию образцов (по пять штук) испытывали параллельно с образцами «чистого» армко-железа без мышьяка. Подготовленные для электрохимических измерений образцы выдерживали не менее 17 ч для установления стабильного значения потенциала в синтетической морской воде (СМВ) океанского состава (г/л): 26,52 NaCl; 2,45 MgCl₂; 3,30 MgSO₄; 1,14 CaCl₂; 0,73 KCl; 0,20 NaHCO₃; 0,08 NaBr. В качестве растворителя использовали дистиллированную воду. В каждом случае регистрировали не менее пяти анодных и катодных поляризационных кривых с использованием потенциостата П-5927 М в потенциодинамическом режиме при скорости развертки 1 мВ/с с использованием дисковых электродов площадью 10⁻⁴ м² при комнатной температуре и без принудительного перемешивания СМВ. Атмосфера над поверхностью раствора – воздух.

Кинетику процесса коррозии оценивали из анализа поляризационных кривых (рис. 1). Кривые анодной и катодной поляризации построены в полулогарифмических координатах $\eta - \lg i$, где i – плотность тока поляризации, определяющая скорость электродной реакции. Изменение величины электрод-

ного потенциала η электрода (его поляризацию) рассчитывали в соответствии с уравнением

$$\eta = \varphi_i - \varphi_0,$$

где φ_0 – потенциал электрода в равновесных условиях, В; φ_i – потенциал поляризованного электрода, В.

Коррозионная среда характеризуется не только постоянством физико-химических свойств, но и характером поляризационных явлений. Эти позиции иллюстрируются конфигурацией поляризационных кривых. Характер анодного процесса для сплавов всех исследованных составов принципиально одинаков: зависимость $\eta = f(\lg i)$ носит почти линейный характер и слабо меняется с изменением содержания мышьяка в сплаве.

Более сложный характер наблюдается у катодных поляризационных кривых, на которых можно выделить три основных участка. На участке *AB* торможение катодной реакции слабое и свидетельствует об активном течении процесса ионизации кислорода. Участок *BC* – наблюдается значительная поляризация процесса катодного восстановления кислорода и достижение предельной плотности тока. Эта стадия процесса контролируется диффузионными ограничениями и реализуется до тех пор, пока не начнется процесс катодного восстановления ионов водорода (участок *CD*).

Морская вода достаточно насыщена кислородом, а концентрация ионов водорода в ней мала, поэтому лимитирующей стадией, определяющей скорость корро-

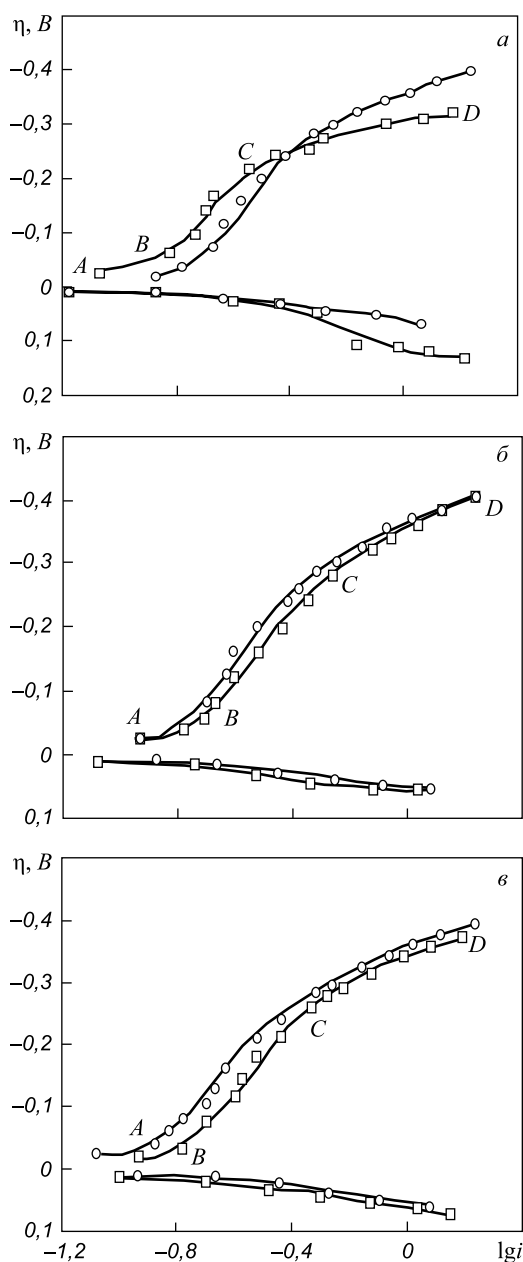


Рис. 1. Поляризационные кривые армко-железа без мышьяка (○) и армко-железа (□), содержащего:
а – 0,15 % As; б – 0,30 % As; в – 0,60 % As

зионного разрушения исследованных сплавов в СМВ вне зависимости от содержания в них мышьяка, является ионизация молекулярного кислорода.

Анализ кривых (рис. 1) показывает, что максимальное перенапряжение ионизации кислорода наблюдается у сплава, содержащего 0,15 % мышьяка, при $\lg i \leq -0,5$. При увеличении содержания мышьяка свыше 0,15 % значение η несколько меньше, чем для сплава, не содержащего мышьяка.

Предельная плотность тока ионизации кислорода для «чистого» армко-железа составляет примерно $0,24 \text{ А/м}^2$, а для его сплавов с мышьяком – $0,18$, $0,23$ и $0,26 \text{ А/м}^2$. Вид кривой перенапряжения ионизации металла (кривой анодного процесса) для сплавов, содер-

жащих 0,3 и 0,6 % мышьяка, не отличается от кривой ионизации чистого армко-железа. Можно предположить, что причиной торможения катодного процесса является изменение водородного показателя (pH) при-электродного слоя. Это изменение приводит к образованию и осаждению на поверхности сплава гидроксидов, а именно $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при $pH = 8,47 - 0,51 \lg a_{\text{Mg}^{2+}}$; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при $pH = 11,46 - 0,51 \lg a_{\text{Ca}^{2+}}$.

В этих условиях возможно образование соединений CaCO_3 и MgCO_3 . В зависимости от pH среды, величина которой определяется плотностью поляризующего тока или катодным смещением потенциала, на поверхности сплава образуется гидроксидно-карбонатный осадок, именуемый катодным. Следствием его образования является повышение перенапряжения электродных реакций. При этом существенно снижается и плотность катодного тока, так как катодный осадок затрудняет диффузию окислителя к металлу, блокируя и уменьшая площадь его активной поверхности [1].

Практически важно оценить влияние мышьяка на коррозионную стойкость сплавов в сочетании с другими элементами [2], в частности, на коррозионную стойкость судостали. Судостроение – один из основных потребителей листового и сортового проката. Основная часть потребляемого металла подвергается коррозии, вызванной действием морской воды.

Для оценки эффекта влияния мышьяка на коррозионную стойкость стали использовали методику ускоренных коррозионных испытаний в движущейся СМВ. Методика предполагает непрерывный и последовательный анализ состояния поверхности образца до и после коррозионного воздействия по одной и той же линии (профилографирование поверхности). Такой вариант испытаний – моделирование коррозионного разрушения обшивки морского судна. Испытания проводили в соответствии с требованиями РД 5.9255 – 76 на стандартных сварных образцах сталей марок 09Г2СУ, 10ХСНД, 09Г2ФБ, 16Г2АФ, 17Г1СУ и армко-железа. Содержание мышьяка, вводимого в сталь, составляло 0,05, 0,10, 0,15, 0,20 и 0,25 %. Сварку соединений осуществляли в полуавтоматическом режиме в атмосфере углекислого газа. Образцы – пластины размером $200 \times 80 \times (10 \div 14)$ мм каждая в количестве 3 – 5 штук для каждого эксперимента. Коррозионные испытания проводили на установке «Циклон» с неподвижно закрепленными образцами. Скорость движения СМВ составляла 20 м/с у поверхности образцов. Температуру движущейся СМВ поддерживали на уровне $32 \pm 2^\circ \text{C}$. Продолжительность испытаний составляла 1000 ч. Профилографирование поверхности образцов проводили на электронно-механическом профилографе ЭМП-1м до и после коррозионных испытаний. Скорость коррозии определяли по величине глубинного показателя коррозии (Π , мм/год). Для основного металла образцов сталей марок 09Г2С, 16Г2АФ, 17Г1СУ и 10ХСНД увеличение содержания мышьяка повышает коррозионную устой-

чивость. При повышении содержания мышьяка более 0,15 % (по массе) в армко-железе и стали 9Г2СУ рост коррозионной устойчивости не наблюдается (рис. 2).

Коррозионную стойкость зон сварного соединения (металла зоны термического влияния (ЗТВ) и металла сварного шва (СШ)) оценивали относительно стойкости основного металла. Результаты коррозионных испытаний зон сварного соединения приведены в табл. 1.

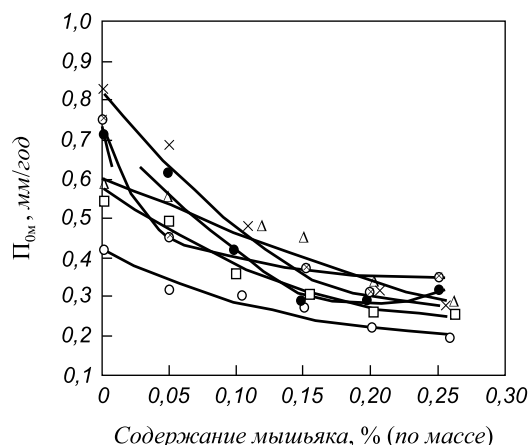


Рис. 2. Влияние содержания мышьяка на глубинный показатель коррозии ($\Pi_{ом}$) сталей:
○ — 09Г2С; + — 09Г2ФБ; △ — 16Г2АФ; × — 17Г2СУ;
● — армко-железо; □ — 10ХСНД

Скорость коррозии считали приемлемой в том случае, если ее значение составляло 0,80 – 1,25 скорости коррозии основного металла. Легирование мышьяком не приводит к ухудшению коррозионной стойкости зон сварного соединения сталей и армко-железа (табл. 1). Степень влияния мышьяка на скорость коррозии неодинакова и зависит от состава сплава.

Для уточнения и подтверждения полученных результатов были проведены испытания в реальных условиях на научно-исследовательской базе АН Украины «Дельфин» в водах Черного моря. Исследованию подвергали образцы сталей тех же марок, что и при проведении ускоренных испытаний. Содержание мышьяка находилось в пределах от 0,05 до 0,25 %. Сварные образцы устанавливали в кассеты, которые опускали на стенде на глубину 1,0 – 1,5 м от поверхности моря. Время испытаний – 15 месяцев. После испытаний образцы очищали от продуктов коррозии и водородсоединений, поверхность протравливали и проводили профилографирование поверхности по вышеуказанной методике.

В табл. 2 приведены средние значения характеристик коррозионной стойкости сталей – глубинных показателей коррозии основного металла ($\Pi_{ом}$), зоны термического влияния ($\Pi_{зтв}$) и металла сварного шва ($\Pi_{сш}$). Анализ приведенных результатов иллюстрирует тенденцию к повышению коррозионной стойкости

Таблица 1

Относительные скорости коррозии основного металла и зоны сварного соединения

Сталь	Содержание мышьяка, %	Относительная скорость коррозии металла		Сталь	Содержание мышьяка, %	Относительная скорость коррозии металла	
		ЗТВ	СШ			ЗТВ	СШ
09Г2СУ	0	1,10	1,00	10ХСНД	0	0,95	0,70
	0,042	1,08	0,90		0,045	1,25	1,00
	0,100	0,90	1,40		0,110	1,20	1,55
	0,145	1,20	1,40		0,150	1,00	0,70
	0,190	1,10	1,15		0,195	0,85	1,00
	0,250	0,80	0,70		0,260	1,30	1,30
17Г1СУ	0	1,10	1,05	09Г2ФБ	0,005	1,10	1,30
	0,050	1,20	1,15		0,049	0,75	1,30
	0,095	1,25	1,17		0,118	0,80	1,30
	0,155	1,25	1,40		0,158	0,85	1,20
	0,195	1,00	1,25		0,211	1,25	1,10
	0,260	1,30	1,65		0,259	1,0	1,30
армко-железо	0	1,05	0,90	16Г2АФ	0	1,35	1,70
	0,050	1,00	0,80		0,048	1,10	1,50
	2	3	4		6	7	
	0,100	1,10	0,85		0,148	0,80	0,70
	0,150	1,25	0,60		0,207	0,70	0,65
	0,200	1,00	0,80		0,261	0,65	0,85
	0,250	0,80	0,90				

исследованных объектов. Для стали 09Г2СУ отмечается рост коррозионной стойкости основного металла, зоны термического влияния и металла шва примерно в 1,5 – 2,0 раза при увеличении содержания мышьяка в ней до 0,25 %; этот результат наиболее показателен. Для сталей других марок повышение коррозионной

стойкости сварных соединений в морской воде при увеличении содержания мышьяка менее значительно.

Исследования характеристик механических свойств изученных сталей показали, что содержание до 0,24 – 0,26 % (по массе) мышьяка в них не ухудшает механические свойства: значения $\sigma_{0,2}$ и σ_B сталей марок

Т а б л и ц а 2

Значения коррозионной стойкости сталей в условиях натуральных испытаний

Сталь	Содержание мышьяка, %	П, мм/год			$P_{зтв}/P_{ом}$	$P_{сш}/P_{ом}$
		основного металла	металла ЗТВ	металла СШ		
09Г2СУ	0	0,082	0,071	0,060	0,87	0,74
	0,042	0,084	0,047	0,062	0,56	0,81
	0,100	0,069	0,050	0,050	0,73	0,73
	0,145	0,063	0,068	0,058	1,08	1,08
	0,190	0,051	0,050	0,056	0,98	1,09
	0,250	0,045	0,036	0,052	0,80	1,16
10ХСНД	0	0,082	0,106	0,090	1,29	1,10
	0,045	0,060	0,098	0,080	1,63	1,33
	0,110	0,062	0,077	0,090	1,23	1,44
	0,150	0,058	0,056	0,068	0,97	1,18
	0,195	0,041	0,071	0,042	1,74	1,02
	0,260	0,054	0,064	0,082	1,18	1,50
17Г1СУ	0	0,084	0,047	0,068	0,56	0,81
	0,050	0,067	0,049	0,062	0,74	0,93
	0,095	0,070	0,054	0,064	0,77	0,91
	0,155	0,060	0,033	0,042	0,55	0,70
	0,195	0,059	0,052	0,044	0,83	0,74
	0,268	0,060	0,044	0,036	0,73	0,60
16Г2АФ	0	0,097	0,088	0,068	0,91	0,70
	0,048	0,084	0,083	0,068	0,91	0,70
	0,109	0,105	0,113	0,110	1,08	1,04
	0,148	0,068	0,043	0,060	0,63	0,88
	0,207	0,061	0,035	0,024	0,58	0,39
	0,261	0,058	0,062	0,050	1,00	0,86
09Г2ФБ	0,005	0,070	0,059	0,062	0,84	0,89
	0,049	0,066	0,060	0,054	0,91	0,82
	0,118	0,062	0,036	0,036	0,58	0,58
	0,158	0,075	0,036	0,032	0,63	0,56
	0,211	0,058	0,037	0,034	0,63	0,59
	0,259	0,051	0,041	0,039	0,80	0,75
армко-железо	0	0,084	0,096	0,068	1,14	0,81
	0,050	0,056	0,064	0,048	1,14	0,86
	0,100	0,072	0,048	0,040	0,66	0,55
	0,150	0,080	0,080	0,080	1,00	1,00
	0,200	0,100	0,116	0,112	1,16	1,12
	0,250	0,096	0,088	0,064	0,92	0,66

17Г1СУ, 16Г2АФ и 09Г2ФБ составляли 430 – 440 МПа. Значения $\sigma_{0,2}$ и σ_b менее прочных сталей марок 09Г2СУ и 10ХСНД увеличились на 15 – 25 МПа. Значения относительного удлинения и сужения практически не изменились. Ударная вязкость под влиянием мышьяка не ухудшилась и со значительным запасом превышает требования соответствующего стандарта.

Динамическая прочность образцов исследованных сталей при температуре $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ не понижалась ниже 0,5 МДж/м² ни в одном испытании.

Таким образом, результаты комплексных исследований коррозионной стойкости ряда малоуглеродистых низколегированных сталей, содержащих мышьяк в количестве до 0,25 %, доказывают их повышенную коррозионную устойчивость в морской воде, в том числе и в виде сварных соединений.

Выводы. Влияние мышьяка на повышение коррозионной стойкости против окисления зависит от химического состава стали: чем выше степень легирования стали, тем ниже степень влияния мышьяка. Анализ кинетики процесса растворения сплавов железо – мышьяк в синтетической морской воде показывает, что поляризация анодного процесса невелика и не зависит от содержания мышьяка в сплаве. Легирование железа

мышьяком в количестве 0,15 % понижает предельную плотность тока катодного процесса с 0,24 до 0,18 А/м². Дальнейшее увеличение концентрации мышьяка до 0,6 % приводит к увеличению скорости катодного процесса. При ускоренных коррозионных испытаниях в движущейся синтетической морской воде коррозионная стойкость как зоны сварного соединения, так и основного металла сварных изделий из ряда малоуглеродистых низколегированных сталей не ухудшается при увеличении содержания мышьяка до 0,25 %. Натурные испытания сварных изделий из малоуглеродистых низколегированных сталей (в том числе и сталей для судостроения) в условиях вод Черного моря подтвердили повышенную коррозионную стойкость при легировании этих сталей мышьяком вплоть до 0,25 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шумилов М.А., Кудрявцева Л.Н., Матвиенко Л.В., Аврамова З.В. // Изв. АН СССР. Металлы. 1984. № 5. С. 104 – 108.
2. Люблинский Е.Я. Электрохимическая защита от коррозии. – М.: Металлургия, 1987. – 96 с.

© 2014 г. П.С. Харлашин, В.И. Бондарь
Поступила 15 июля 2013 г.

THE INFLUENCE OF ARSENIC ON THE RESISTANCE OF LOW-CARBON AND LOW-ALLOYED STEELS AGAINST ATMOSPHERIC CORROSION. PART II

P.S. Kharlashin, Dr. Eng., Professor
V.I. Bondar', Cand. Eng., Assist. Professor

Pryazovskyi State Technical University (Mariupol', Lugansk Region, Ukraine)

E-MAIL: azov@online.ua

Abstract. The analysis of bibliographic data about the influence of arsenic on corrosion resistance of low-carbon low-alloyed steels has been carried out. The authors have revealed the reasons and proposed the mechanism which explains the influence of arsenic on oxidation resistance of steels, their stability against the

oxidization in the conditions of atmospheric corrosion and in sea water.

Keywords: steel, arsenic, oxidation resistance, atmospheric corrosion, sea water.

REFERENCES

1. Shumilov M.A., Kudryavtseva L.N., Matvienko L.V., Avramova Z.V. *Izv. AN SSSR. Metall.* 1984. № 5. Pp. 104 – 108.
2. Lyublinskiy E.Ya. *Elektrokhimicheskaya zashchita ot korrozii* (Electrochemical corrosion protection). Moscow: Metallurgiya, 1987. 96 p.

Received July 15, 2013

СИЛОВОЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА РАЗРУШЕНИЯ ХРУПКИХ МАТЕРИАЛОВ В ДРОБИЛЬНОЙ МАШИНЕ С ПОСТУПАТЕЛЬНЫМ ДВИЖЕНИЕМ ЩЕКИ

А.Г. Никитин, д.т.н., доцент
С.А. Лактионов, к.ф.-м.н., доцент
А.В. Витушкин, старший преподаватель

Сибирский государственный индустриальный университет

Аннотация. Определены условия захвата куска разрушаемого материала в дробильной машине с поступательным движением щеки и внешние силовые факторы, действующие на него в процессе дробления. Определено, что при разной ориентации кубовидного куска относительно подвижной или неподвижной щеки в дробимом куске может возникать как плоское напряженное состояние, так и линейное.

Ключевые слова: дробильная машина, силовой анализ, мощность, условие захвата, напряженное состояние.

E-MAIL: nikitin1601@yandex.ru

Силы технологического сопротивления, возникающие в процессе эксплуатации машины, являются основной исходной величиной для расчета мощности привода машины и элементов конструкции на прочность. Поэтому силовой анализ рабочего процесса является неотъемлемым этапом проектирования любой машины, в том числе и дробильной.

В Сибирском государственном индустриальном университете спроектирована дробилка [1], обеспечивающая поступательное движение подвижной щеки только в одном направлении за счет применения двухкривошипного шарнирного четырехзвенника с общим синхронизированным приводом кривошипов (рис. 1). Такая кинематическая схема привода подвижной щеки применена впервые, поэтому для нее необходимо провести силовой анализ процесса дробления.

Поскольку длины кривошипов 3 равны между собой, траектория движения точек щеки является окружностью, радиус которой равен длине кривошипа. Для удобства силового анализа процесса измельчения в дробилке траектория движения точек щеки разбита на четверти. Из рис. 1 видно, что рабочий ход (ход сжатия) происходит при перемещении подвижной щеки I в сторону к неподвижной 2, т.е. в четверть II, щека движется вниз и навстречу неподвижной щеке.

В щековых дробилках процесс дробления обеспечивается наличием сил трения, действующих между поверхностями подвижной щеки, неподвижной щеки и куском дробимого материала. Так как форма куска дробимого материала не влияет на величину и направление сил, то для наглядности сечение куска принято квадратным, однако, возможны два варианта опирания куска плоскостью (на подвижную щеку и на неподвижную), поэтому необходимо рассмотреть оба варианта.

При соприкосновении куска дробимого материала с подвижной щекой возникает сила нормального давления N_1 , направленная перпендикулярно от щеки (рис. 2). Соответственно, возникает сила трения куска о щеку $F_1 = f_1 N_1$, где f_1 – коэффициент трения между куском и подвижной щекой; эта сила направлена перпендикулярно линии действия нормальной силы в сторону движения щеки.

Для обеспечения захвата кусков материала необходимо, чтобы проекция на вертикальную ось втягивающей силы трения (без учета силы тяжести материала) $F_1 \cos \alpha = f_1 N_1 \cos \alpha$, где α – угол захвата, была больше проекции выталкивающей составляющей силы нормального давления $N_1 \sin \alpha$, т.е. должно соблю-

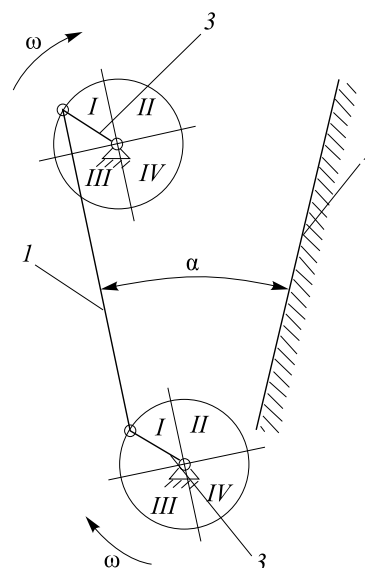


Рис. 1. Щековая дробилка с поступательным движением щеки: 1 – подвижная щека; 2 – неподвижная щека; 3 – кривошипы

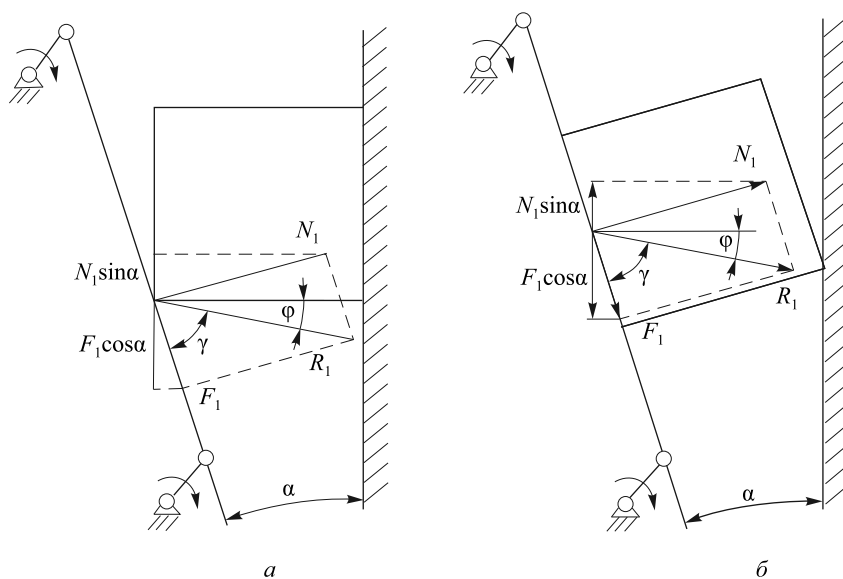


Рис. 2. Схема сил, действующих на дробимый кусок со стороны подвижной щеки; здесь и на рис. 3, 4: *а* – при опирании на неподвижную щеку; *б* – при опирании на подвижную щеку

даться следующее условие: $N_1 f_1 \cos \alpha > N_1 \sin \alpha$, тогда $f_1 = \operatorname{tg} \beta_1 > \frac{\sin \alpha}{\cos \alpha} = \operatorname{tg} \alpha$, т.е. угол трения β_1 между куском дробимого материала и подвижной щекой должен быть больше, чем угол захвата α , в этом случае равнодействующая сил трения и нормального давления R будет отклонена вниз от горизонтали под углом φ (рис. 3).

Угол φ определяется следующим образом: $\varphi = \frac{\pi}{2} - \alpha - \gamma$,

где $\gamma = \operatorname{arctg} \frac{N_1}{F_1} = \operatorname{arctg} \frac{N_1}{N_1 f_1} = \operatorname{arctg} \frac{1}{f_1}$ – угол между направлением действия равнодействующей силы R и силой трения F_1 .

Под действием горизонтальной составляющей $R_r = R \cos \varphi$ равнодействующей силы R возникает нормальная сила N_2 , направленная по горизонтали от

неподвижной щеки, и соответственно сила трения $F_2 = f_2 R_r = f_2 R \cos \varphi$, направленная вертикально вверх и препятствующая движению куска дробимого материала в щель между подвижной и неподвижной щеками. Таким образом, для обеспечения захвата куска дробимого материала необходимо, чтобы вертикальная составляющая $R_v = R \sin \varphi$ равнодействующей силы R была больше силы трения F_2 , т.е. выполнялось условие: $R_v > F_2$; $R \sin \varphi > f_2 R \cos \varphi$, или, после преобразования $\operatorname{tg} \varphi > f_2 = \operatorname{tg} \beta_2$; $\varphi > \beta_2$, где β_2 – угол трения между дробимым материалом и неподвижной щекой.

Таким образом, на кусок дробимого материала в вертикальной плоскости действуют две параллельные силы: сила трения F_2 и вертикальная составляющая равнодействующей силы R_v , не равные по величине и направленные в противоположные стороны (рис. 4).

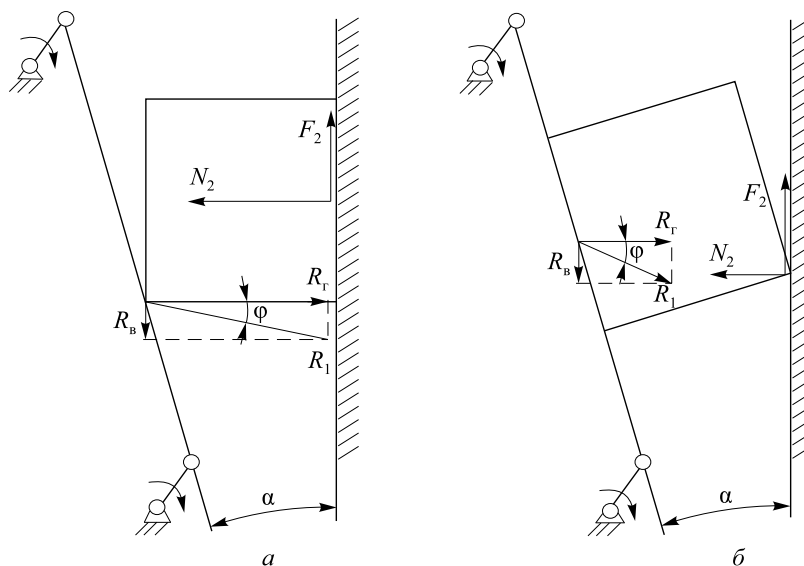


Рис. 3. Схема распределения сил, удовлетворяющая условию захвата разрушаемого куска

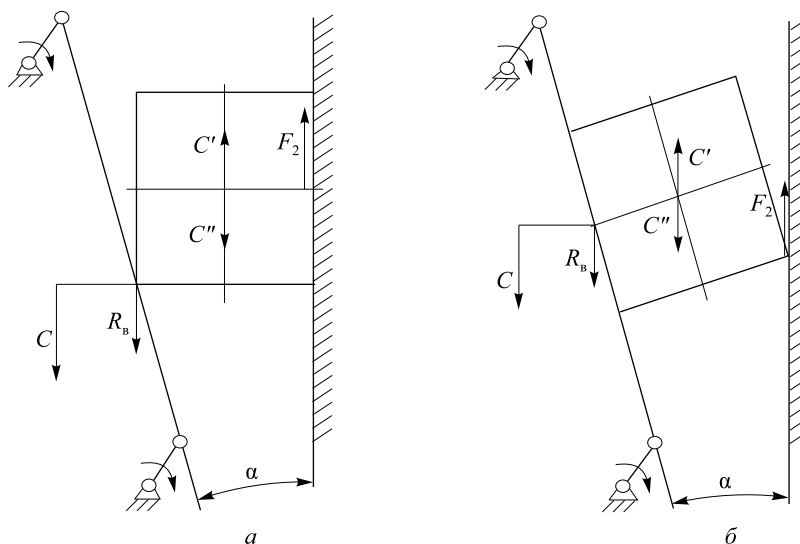


Рис. 4. Схема сил, действующих на дробимый кусок в вертикальной плоскости

Тогда по правилу сложения двух не равных по величине параллельных сил, направленных в противоположные стороны, их равнодействующая им параллельна, направлена в сторону большей силы и равна по величине их разности, а ее линия действия лежит за большей силой большей величины [2]. В рассматриваемом случае на кусок дробимого материала действует сила $C = R_b - F_2$. Для определения закона движения тела под действием силы C необходимо в центре тяжести сечения этого тела приложить две равные по величине между собой и равнодействующей силе C силы C' и C'' , направленные в противоположные стороны, при этом равновесие тела не изменится [2]. Тогда сила C'' будет стремиться затянуть кусок дробимого материала в щель между подвижной и неподвижной щеками, а пара сил C и C' создают крутящий момент, при действии которого куски дробимого материала подвергаются деформации кручения.

В горизонтальной плоскости (рис. 3) также действуют две параллельные силы, равные между собой по величине и направленные в противоположные стороны: горизонтальная составляющая равнодействующей силы R_r и нормальная составляющая N_2 . Эти силы создают момент пары сил, но в зависимости от вида опирания куска они действуют в разные стороны: при опирании куска на подвижную щеку направление не совпадает с направлением момента от вертикальных составляющих, а при опирании на неподвижную щеку – совпадают.

Таким образом, в процессе дробления на кусок действуют как сжимающие силы, так и крутящие моменты. В результате совместного действия сжимающих сил и крутящих моментов в дробимом куске создается плоское напряженное состояние. Однако возможен случай, когда момент пары сил, вызванный действием вертикальных составляющих сил, уравновешен моментом, вызванным действием горизонтальных составляющих

(при опирании куска на подвижную щеку), при этом в куске создается линейное напряженное состояние.

Как следует из проведенного силового анализа процесса разрушения хрупких материалов в дробильной машине с поступательным движением щеки, величина расходуемой энергии на дробление зависит, в том числе, и от положения куска в камере дробления, а именно от того, на какую щеку он опирается. При этом в дробимом куске, в случае его опирания на подвижную щеку, возможно создание линейного напряженного состояния сжатия. Известно, что при плоском напряженном состоянии в дробимом куске возникают напряжения, которые достигают предельного значения при меньшей силе дробления, чем при линейном напряженном состоянии [3], что приводит к снижению энергопотребления при разрушении материала в дробильных машинах.

Выводы. Определены условия захвата куска разрушаемого материала в дробильной машине с поступательным движением щеки и внешние силовые факторы, действующие на него в процессе дробления. Определено, что при разной ориентации кубовидного куска относительно подвижной или неподвижной щеки в дробимом куске может возникать как плоское напряженное состояние, так и линейное.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пат. 2453370 РФ. Щековая дробилка / А.Г. Никитин, В.И. Люленков, Д.Ф. Сахаров, А.В. Витушкин // Открытия. Изобретения. 2012. № 17.
2. Никитин Е.М. Теоретическая механика. – М.: Наука, 1977. – 416 с.
3. Никитин А.Г., Сахаров Д.Ф. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2010. № 10. С. 41, 42.

© 2014 г. А.Г. Никитин, С.А. Лактионов,
А.В. Витушкин

Поступила 18 февраля 2014 г.

THE POWER ANALYSIS OF THE PROCESS OF CRUSHING MACHINE WITH TRANSLATIONAL MOTION OF THE JAW

A.G. Nikitin, Dr. Eng., Assist. Professor

S.A. Laktionov, Cand. Phys.-math. Sci., Assist. Professor

A.V. Vitushkin, Senior Lecturer

Siberian State Industrial University (Novokuznetsk, Kemerovo
region, Russia)

E-MAIL: nikitin1601@yandex.ru

Abstract. The article considers the claw conditions of a piece of crushable material in a crushing machine with a translational motion of the jaw and outer power factors having an effect on it when crushing. It has been determined that on the assumption of different focuses of a part of

a relatively moveable jaw both plane stress and linear stress conditions can occur in a crushed piece.

Keywords: crushing machine, power analysis, capacity, claw condition, stress state.

REFERENCES

1. Nikitin A.G., Lyulenkov V.I., Saharov D.F., Vitushkin A.V. *Schekovaya drobilka* (Jaw crusher). Patent RF № 2453370. Byul. Izobreteniya, № 17. 2012.
2. Nikitin E.M. *Teoreticheskaya mehanika* (Theoretical Mechanics). Moscow: Nauka, 1977. 416 p.
3. Nikitin A.G., Saharov D.F. *Izv. vuz. Chernaya metallurgiya*. 2010. № 10. Pp. 41, 42.

Received February 18, 2014

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И АВТОМАТИЗАЦИЯ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

УДК 669.162.263

ОПТИМИЗАЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА В ДОМЕННОМ ЦЕХЕ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ПАРАМЕТРОВ ПЛАВКИ*

Н.А. Спирин, д.т.н., профессор

Л.Ю. Гилёва, к.т.н., доцент

В.В. Лавров, к.т.н., доцент

А.С. Истомин, аспирант

И.А. Гурин, студент

А.А. Бурыкин, к.т.н., доцент

К.А. Щипанов, к.т.н., доцент

Уральский федеральный университет (Екатеринбург, Россия)

Аннотация. Представлена модель оптимизации распределения энергетических ресурсов в доменном цехе с учетом изменения параметров плавки. Оптимизационная модель позволяет прогнозировать параметры инжектируемого топлива на отдельных доменных печах в различных технологических ситуациях работы цеха. Использование разработанного модуля в современной информационно-моделирующей системе АСУ доменной плавки позволяет решать оперативные задачи управления технологией доменной плавки, обеспечивает повышение эффективности принятия решений инженерно-техническим персоналом в условиях изменений объема топливно-энергетических ресурсов, нестабильности состава и качества проплавляемого железорудного сырья и конъюнктуры рынка.

Ключевые слова: доменное производство, оптимизация, математическое моделирование, распределение энергоресурсов, параметры плавки.

E-MAIL: n.a.spirin@ustu.ru

Цены на кокс и природный газ по прогнозам продолжат расти в ближайшей и долгосрочной перспективе. При заданном на доменный цех общем расходе этих ресурсов целесообразно иметь оперативную методику оценки эффективности использования топливно-энергетических ресурсов на отдельных доменных печах и осуществлять их оптимальное распределение. Решить эту задачу можно только при широком использовании современных методов математического моделирования и разработанных на этой основе автоматизированных систем оптимизации распределения энергоресурсов [1, 2].

Используемый подход основан на следующих положениях: при незначительных колебаниях параметров относительно базовых значений целесообразно использовать принцип малых отклонений и свести задачу оптимизации к линейному математическому программированию. Разработанная ранее модель позволяла по фактическим показателям работы отдельных доменных печей оценивать оптимальность использования природного газа при неизменных на всех доменных печах параметрах шихты, температуры и влажности горячего дутья, содержания кислорода в

дутье на уровне базового периода, что ограничивало возможность ее практического применения для прогнозных режимов работы отдельных печей и цеха в целом [3 – 6].

Оценка параметров доменной плавки и расчет коэффициентов линеаризованной модели выполнены с использованием разработанной в Уральском федеральном университете (УрФУ) в рамках концепции возмущенно-невозмущенного движения балансовой модели доменного процесса, которую условно можно разделить на две части – базового состояния и прогнозирующую [3, 7]. Модель базового (эталонного) состояния позволяет оценить состояние каждой доменной печи и влияние входных параметров на тепловой, газодинамический и шлаковый режимы доменной плавки с использованием всей фактически доступной информации о параметрах шихты, комбинированного дутья, колошниковых газа и продуктов плавки. Прогнозирующая модель на основании результатов, полученных с помощью модели базового (эталонного) состояния, позволяет оценить показатели доменного процесса в случае изменения условий плавки.

На рис. 1 представлена структура усовершенствованной модели оптимизации распределения энергоресурсов в доменном цехе при изменении параметров плавки, включающая следующие основные блоки.

* Работа выполнена при финансовой поддержке УрФУ в рамках реализации Программы развития УрФУ для победителей конкурса «Молодые ученые УрФУ».



Рис. 1. Структура модели оптимизации распределения природного газа в доменном цехе

Базовый период. Оценка теплового, газодинамического и шлакового режимов работы каждой из доменных печей цеха предусматривает:

- расчет комплекса параметров теплового, газодинамического и шлакового режимов доменной плавки (около 30 параметров) [3, 8 – 10];
- расчет коэффициентов влияния параметров шихты и дутьевых параметров на показатели теплового, газо-

динамического и шлакового режимов доменной плавки, а также параметров шихты и дутьевых параметров на технико-экономические показатели плавки (расход кокса и производительность).

Прогнозный период. Ввод параметров шихты и дутьевых параметров каждой из доменных печей цеха:

- дутьевых параметров (температуры, влажности, содержания кислорода в дутье);

- химического состава и свойств железорудных материалов;
- расходов и составов флюсов;
- состава и свойств кокса.

В общем виде расчет изменения выходных параметров определялся по следующей линейной форме:

$$\Delta y_{ji} = (x_{ji}^{np} - x_{ji}^6) k_{x_{ji}}^6, \quad (1)$$

где Δy_{ji} – изменение i -го расчетного параметра y на j -й печи; x_{ji}^{np} и x_{ji}^6 – величина параметра x_i на j -й печи в проектном и базовом периодах; $k_{x_{ji}}^6$ – коэффициент передачи (корректировочный коэффициент) на j -й печи по i -му каналу воздействия, определяемый по модели доменной плавки по результатам работы соответствующей доменной печи в базовом периоде [3, 4, 8, 9].

В общем виде значение параметров доменной плавки в проектном периоде определяется из правила аддитивности:

$$y_j^{np} = \sum \Delta y_{ji} + y_j^6, \quad (2)$$

где $\sum \Delta y_{ji}$ – сумма изменений параметра y , вызванных изменениями различных параметров x на i -й печи; y_j^6 – значение j -го параметра y в базовом периоде.

Ограничения на значения параметров предусматривают задание:

- теоретической температуры горения на фурмах T_j , °C ($T_j^{\min} \leq T_j \leq T_j^{\max}$);
- обобщенного показателя теплового состояния низа печи Q_{ni} , МДж/т чугуна ($Q_{ni}^{\min} \leq Q_{ni} \leq Q_{ni}^{\max}$);
- отношения теплоемкостей потоков шихты и газов в шахте m_j , доли ($m_j^{\min} \leq m_j \leq m_j^{\max}$);
- степени уравнивания шихты газовым потоком Cy_j , доли ($Cy_j^{\min} \leq Cy_j \leq Cy_j^{\max}$);
- свойств шлака:
 - вязкости ($\eta_{шл}$) при заданной температуре на выпуске 1400 °C – $\eta_{шл}^{1400}$, 1500 °C – $\eta_{шл}^{1500}$, ($\eta_{шл}^{\min} \leq \eta_{шл} \leq \eta_{шл}^{\max}$, $\eta_{шл}^{1400 \min} \leq \eta_{шл}^{1400} \leq \eta_{шл}^{1400 \max}$, $\eta_{шл}^{1500 \min} \leq \eta_{шл}^{1500} \leq \eta_{шл}^{1500 \max}$);
 - градиентов вязкости $\Delta \eta_{0,7}^{2,5}$ и $\Delta \eta_{1400}^{1500}$ ($\Delta \eta_{0,7}^{2,5}$ показывает, насколько быстро шлак теряет подвижность в области пониженных температур («короткий» или «длинный» шлак) и численно равен изменению вязкости шлака при увеличении его температуры на 1 °C в диапазоне от 2,5 Па·с (25 пуаз) до 0,7 Па·с (7 пуаз) ($\Delta \eta_{0,7}^{\min, 2,5} \leq \Delta \eta_{0,7}^{2,5} \leq \Delta \eta_{0,7}^{\max, 2,5}$); $\Delta \eta_{1400}^{1500}$ показывает, насколько устойчив шлак в области конечных (рабочих) температур, численно равный изменению его вязкости на 1 °C в пределах 1400 – 1500 °C ($\Delta \eta_{1400}^{\min, 1500} \leq \Delta \eta_{1400}^{1500} \leq \Delta \eta_{1400}^{\max, 1500}$);
- содержания серы $[S_j]$ и кремния $[Si_j]$ в чугуне, % ($[S_j^{\min}] \leq [S_j] \leq [S_j^{\max}]$; $[Si_j^{\min}] \leq [Si_j] \leq [Si_j^{\max}]$);
- расхода природного газа по печам $V_j^{п.г}$, м³/ч ($V_j^{п.г \max} \leq V_j^{п.г} \leq V_j^{п.г \min}$).

Ограничения в целом по цеху предусматривают задание:

- суммарного расхода кокса на цех G_{Σ}^k , т/ч ($G_{\Sigma}^{k \min} \leq G_{\Sigma}^k \leq G_{\Sigma}^{k \max}$);
- заданного цехового производства чугуна $G_{\Sigma}^ч$, т/ч ($G_{\Sigma}^{ч \min} \leq G_{\Sigma}^ч \leq G_{\Sigma}^{ч \max}$);
- общего расхода природного газа на цех $V_{\Sigma}^{п.г}$, м³/ч ($V_{\Sigma}^{п.г \min} \leq V_{\Sigma}^{п.г} \leq V_{\Sigma}^{п.г \max}$).

Предельно допустимые значения величин, т.е. численные значения параметров определяются методом математического моделирования, а при отсутствии такой возможности – методом экспертных оценок, что позволяет осуществлять настройку модели на реальный процесс, в том числе и путем формализации опыта инженерно-технического и технологического персонала [3, 4].

Блок «**Оптимизация**» предусматривает:

- задание целевой функции; в общем виде математическая модель оптимального распределения природного газа в доменном цехе содержит линейную целевую функцию и ограничения, целевая функция сводит к максимуму эффективность использования природного газа в цехе:

$$Z = \sum_{j=1}^n \left\{ \alpha (e_j C_k - C_{п.г}) + (1 - \alpha) \times \right. \\ \left. \times C_{п.г} [\Delta \Pi_j^{п.г} - e_j \Delta \Pi_j^k] \right\} V_j^{п.г} \rightarrow \max, \quad (3)$$

где Z – эффективность использования природного газа в цехе, руб/ч; n – количество печей в цехе, шт.; α – весовой коэффициент, который определяет, что предпочтительнее – выигрыш в денежном выражении или в производительности, ($0 < \alpha \leq 1$); e_j – эквивалент замены кокса на природный газ, кг кокса/м³ природного газа; C_k и $C_{п.г}$ – стоимость кокса, руб/кг кокса, и природного газа, руб/м³; $C_{п.г}$ – условно постоянный коэффициент, который показывает, на сколько увеличиваются затраты при росте производительности, руб/т чугуна; $\Delta \Pi_j^k$ и $\Delta \Pi_j^{п.г}$ – изменение производительности j -й печи при увеличении расхода природного газа на 1 м³, т чугуна/м³ ПГ, и при увеличении расхода кокса на 1 кг, т чугуна/кг кокса; $V_j^{п.г}$ – расход природного газа на j -й печи, м³/ч; – решение задачи оптимизации.

Блок «**Анализ полученного решения**» предусматривает:

- расчет оптимальных значений расхода природного газа на печах и параметров работы отдельных печей и цеха в целом в проектном периоде;
- определение видов и значений лимитирующих параметров;
- выполнение анализа причин отсутствия решения (при его отсутствии).

По представленной модели разработана информационно-моделирующая система оптимизации распределения природного газа в доменном цехе (рис. 2),

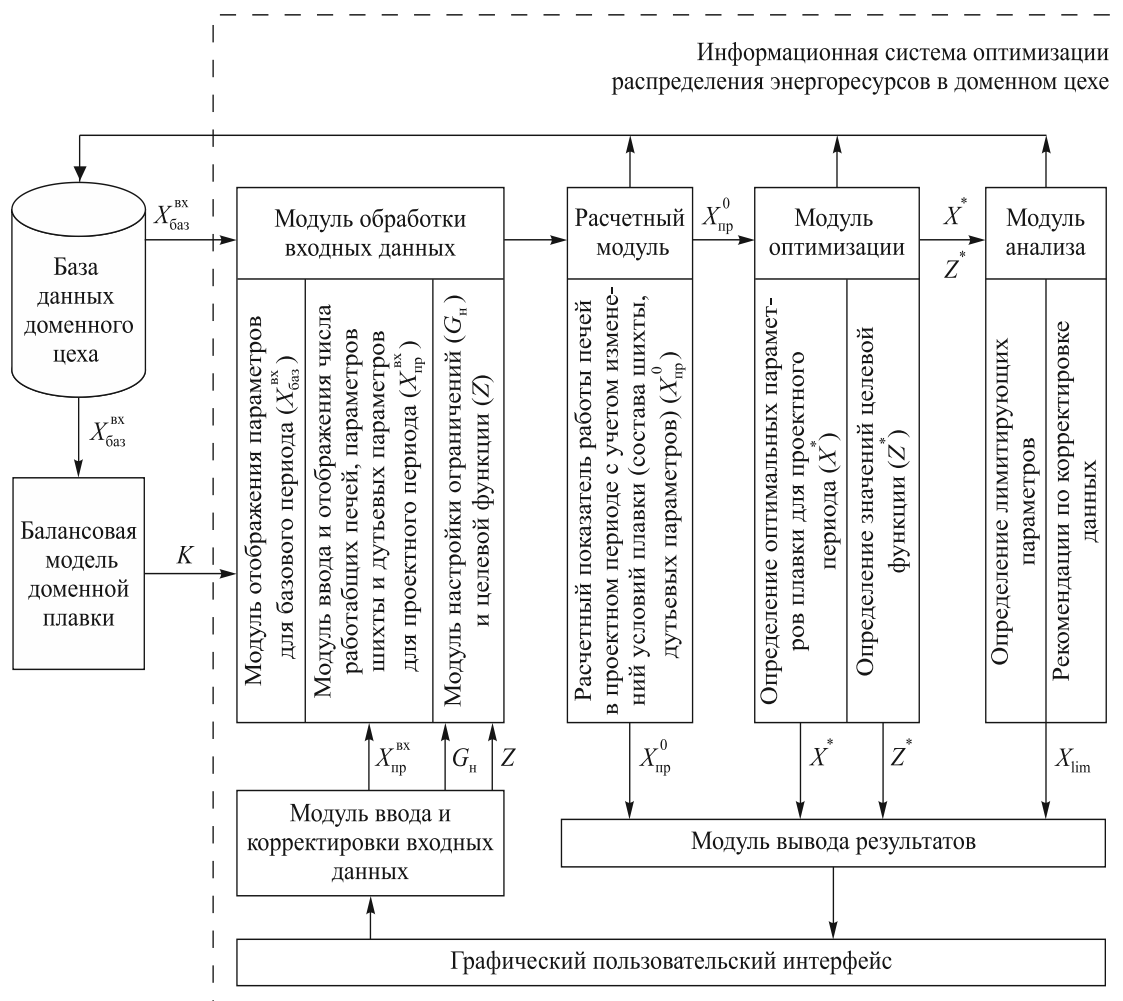


Рис. 2. Структура информационной системы оптимизации распределения природного газа:

$X_{\text{баз}}^{\text{вх}}$ и $X_{\text{пр}}^{\text{вх}}$ – векторы входных параметров для базового и проектного периодов; K – вектор корректировочных коэффициентов; $X_{\text{пр}}^0$ – вектор рассчитанных параметров для проектного периода; $X_{\text{лим}}$ – вектор рассчитанных значений лимитирующих параметров; X^* – вектор оптимальных значений параметров; Z^* – оптимальное значение целевой функции

включающая модули ввода и корректировки входных данных, обработки входных данных, расчетный модуль, оптимизации, вывода и анализа результатов.

На рис. 3 приведены результаты сравнительного анализа распределения природного газа на основе данных работы доменного цеха ОАО «ММК». Анализ результатов показывает, что оптимизационная модель совместного распределения природного газа и кислорода позволяет эффективно использовать имеющиеся топливно-энергетические ресурсы с учетом технологических ограничений на работу отдельных печей и цеха в целом.

Выводы. Использование разработанного модуля в современной информационно-моделирующей системе АСУ доменной плавки позволяет решать оперативные задачи управления технологией доменной плавки, обеспечивает повышение эффективности принятия решений инженерно-техническим персоналом в условиях изменений объема топливно-энергетических ресурсов, нестабильности состава

и качества проплавляемого железорудного сырья и конъюнктуры рынка.

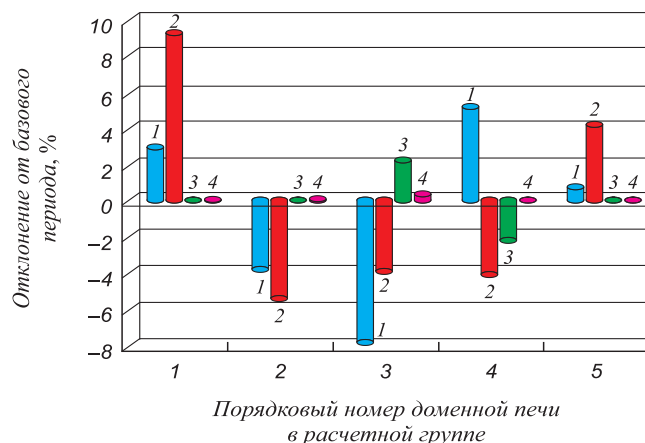


Рис. 3. Результаты сравнительного анализа распределения природного газа в группе доменных печей:
1 – расход природного газа; 2 – расход кислорода; 3 – производительность; 4 – расход кокса

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Цирлин А.М. Оптимальное управление технологическими процессами. – М.: Энеоатомиздат, 1986. – 400 с.
2. Рейклейтис Г., Рейвиндран А., Рэгсдел К. Оптимизация в технике. – М.: Мир, 1986. – 350 с.
3. Компьютерные методы моделирования доменного процесса / О.П. Онорин, Н.А. Спирин, В.Л. Терентьев и др. Под ред. Н.А. Спирина. – Екатеринбург: изд. УГТУ–УПИ, 2005. – 301 с.
4. Модельные системы поддержки принятия решений в АСУ ТП доменной плавки / Н.А. Спирин, В.В. Лавров, В.Ю. Рыболовлев и др. Под ред. Н.А. Спирина. – Екатеринбург: изд. УрФУ, 2011. – 456 с.
5. Оптимизация и идентификация технологических процессов в металлургии / Н.А. Спирин, В.В. Лавров, С.И. Паршаков и др. Под ред. Н.А. Спирина. – Екатеринбург: изд. УГТУ–УПИ, 2006. – 307 с.
6. Спирин Н.А., Овчинников Ю.Н., Косаченко И.Е. и др. // Сталь. 1991. № 8. С. 13 – 18.
7. Теория и практика прогнозирования в системах управления / С.В. Емельянов, С.К. Коровин, Л.П. Мышляев и др. – М.: Изд-во Российские университеты, 2008. – 487 с.
8. Загайнов С.А., Онорин О.П., Гилева Л.Ю. и др. // Сталь. 2000. № 9. С. 12 – 15.
9. Zagajnov S.A., Onorin O.P., Spirin N.A., Yaroshenko Yu.G. // Steel in Translation. 2003. Vol. 33. № 12. P. 1 – 5.
10. Lavrov V.V., Babin I.A., Spirin N.A. // Steel in Translation. 2007. Vol. 37. № 12. P. 998 – 1001.

© 2014 г. Н.А. Спирин, Л.Ю. Гилева,
В.В. Лавров, А.С. Истомин, И.А. Гурин, А.А.
Бурыкин, К.А. Щипанов
Поступила 12 декабря 2013 г.

THE OPTIMIZATION OF NATURAL GAS DISTRIBUTION IN A BLAST FURNACE WHEN CHANGING THE PARAMETERS OF MELTING

N.A. Spirin, Dr. Eng., Professor

L.Y. Gilyova, Cand. Eng., Assist. Professor

V.V. Lavrov, Cand. Eng., Assist. Professor

A.S. Istomin, Postgraduate

I.A. Gurin, Student

A.A. Buriykin, Cand. Eng., Assist. Professor

K.A. Shchipanov, Cand. Eng., Assist. Professor

Ural Federal University (Ekaterinburg, Sverdlovsk Region, Russia)

E-MAIL: n.a.spirin@ustu.ru

Abstract. This paper presents a model of distribution optimization of energy resources in a blast furnace subject to the changes in parameters of melting. This optimization model can predict the injected fuel parameters in individual blast furnaces in various technological situations of a blast-furnace plant. The usage of the developed module in a modern blast furnace information-modeling system allows solving operational management tasks of blast furnace technology, enhancing the efficiency of decision-making engineering staff in terms of changes in volume of energy resources, instability, composition and the quality of melted iron ore and market conditions.

Keywords: blast furnace production, optimization, mathematical modeling, distribution of energy resources, melting parameters.

REFERENCES

1. Tsirlin A.M. *Optimal'noe upravlenie tekhnologicheskimi protsessami* (The optimal control of technological processes). Moscow: Eneogatomizdat, 1986. 400 p.
2. Reykletis G., Reyvindran A., Ragsdel K. *Optimizatsiya v tekhnike* (Optimization in technique). Moscow: Mir, 1986. 350 p.
3. Onorin O.P., Spirin N.A., Terent'ev V.L. etc. *Komp'yuternye metody modelirovaniya domennogo protsesssa* (Computer modeling techniques blast furnace process). Ekaterinburg: izd. UGTU–UPI, 2005. 301 p.
4. Spirin N.A., Lavrov V.V., Ribolovlev V.Yu. etc. *Model'niye sistemi podderzhki prinyatiya resheniy v ASU TP domennoy plavki* (Model of decision support system in the blast furnace process control system). Ekaterinburg: izd. UrFU, 2011. 456 p.
5. Spirin N.A., Lavrov V.V., Parshakov S.I. etc. *Optimizatsiya i identifikatsiya tekhnologicheskikh protsessov v metallurgii* (Optimization and identification of metallurgical processes). Ekaterinburg: izd. UGTU–UPI, 2006. 307 p.
6. Spirin N.A., Ovchinnikov Yu.N., Kosachenko I.E. etc. *Stal'*. 1991. № 8. Pp. 13 – 18.
7. Emel'yanov S.V., Korovin S.K., Mishlyaev L.P. etc. *Teoriya i praktika prognozirovaniya v sistemakh upravleniya*. (Theory and practice of forecasting in control systems). Moscow: Izd-vi Rossiyskiye universitety, 2008. 487 p.
8. Zagaynov S.A., Onorin O.P., Gilyova L.Yu. etc. *Stal'*. 2000. № 9. Pp. 12 – 15.
9. Zagaynov S.A., Onorin O.P., Spirin N.A., Yaroshenko Yu.G. *Steel in Translation*. 2003. Vol. 33. № 12. Pp. 1 – 5.
10. Lavrov V.V., Babin I.A., Spirin N.A. *Steel in Translation*. 2007. Vol. 37. № 12. Pp. 998 – 1001.

Received December 12, 2013

АНАЛИЗ РАБОТЫ ПРЕДОХРАНИТЕЛЬНЫХ УСТРОЙСТВ ДРОБИЛЬНЫХ МАШИН

А.В. Макаров, к.т.н., доцент
К.В. Тагильцев-Галета, аспирант

Сибирский государственный индустриальный университет (Новокузнецк, Россия)

Аннотация. Приведен анализ существующих и возможных схем предохранительных устройств дробильных машин. На основе анализа предложена схема динамической диагностики дробильной машины для выявления и предотвращения аварийных ситуаций.

Ключевые слова: дробильные машины, предохранитель, недробимый материал, сила тока.

E-MAIL: magister463@gmail.com

Дробильные машины являются одним из ключевых звеньев при переработке сыпучих материалов различных классов крупности для разных отраслей промышленности – металлургической, горной и т.п. В условиях постоянных нагрузок и неоднородности обрабатываемого материала возникает необходимость в предотвращении аварийных ситуаций на этих агрегатах.

В качестве простейшей меры предотвращения аварийных ситуаций могут выступать устройства (предохранительные элементы) защиты от перегрузок, возникающих при попадании в зону дробления куска недробимого материала.

Наиболее распространенным решением предохранительного элемента в щековых дробилках является распорная плита [1], разрушающаяся при перегрузках. Такое решение является наиболее дешевым и, как следствие, наиболее распространенным, однако в большинстве случаев эти устройства однократные и восстановление их работоспособности требует значительных затрат, так как наблюдаются частые случаи поломок распорных плит без явных перегрузок. С целью предотвращения подобных ситуаций принимались меры к повышению прочности распорных плит путем увеличения их сечения, применения более прочных материалов и др. Такие изменения конструкции в большинстве случаев лишают распорные плиты функции предохранительного элемента.

Несовершенство распорных плит как предохранительных элементов явилось причиной разработки предохранительных устройств неразрушающего типа – фрикционных и гидравлических, однако устройства такого типа являются сложными и дорогими, например гидравлические предохранительные устройства [2].

Широко используемые в последнее время способы виброакустической диагностики для определения де-

фектных узлов [3] не могут быть использованы в качестве инструмента идентификации попадания в зону дробления недробимых предметов, так как вибросигнал не может в принципе достоверно определить превышение номинальной (допустимой) нагрузки на привод.

Также известен метод спектрального анализа потребляемого тока [4]. Достоинством этого метода по сравнению с предыдущим является возможность контроля состояния механической части дробильной машины по сигналу частоты потребляемого тока. Суть метода заключается в анализе спектра гармоник тока, потребляемого электродвигателем, путем выявления периодически повторяющихся изменений сигнала на графике, соответствующих конкретному виду нагрузки на электродвигатель. Однако из-за появления ложных гармоник при различных помехах электрической сети возможны неверные результаты диагностики.

Таким образом, для идентификации наличия недробимого предмета в зоне дробления и возможности применения автоматизированной системы его удаления требуется разработка системы динамической диагностики дробильной машины для выявления и предотвращения аварийных ситуаций.

Известно [5], что скорость вращения вала электродвигателя пропорциональна частоте подаваемого тока. При использовании частотных преобразователей частота тока является известной величиной, т.е. скорость вращения вала известна как и величина тока. Тогда, принимая напряжение сети неизменным, а угловую скорость известной, получаем, что момент на валу пропорционален току нагрузки двигателя, следовательно, имеется возможность осуществлять динамическую диагностику дробильной машины на основе анализа токового сигнала с выделением информативных пара-

метров, определяющих состояние механической части дробильной машины.

Предложенная система контроля в этом случае имеет вид, представленный на рисунке. В этом случае входной величиной *Input* (см. рисунок) является напряжение питания, выходным сигналом *Output*, необходимым для анализа, будет сила тока; дробильная машина и преобразователь частоты обозначены через *A* и *B*. Такая схема аналогична общему виду системы с обратной связью, что позволяет по изменению величины силы тока от номинального определять наличие куска недробимого материала в зоне дробления.

Выводы. По предложенному методу диагностики работы дробильной машины можно по изменению величины силы тока от номинального выявлять присутствие недробимого куска в зоне дробления.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Клущанцев Б.В., Косарев А.И., Муйземнек Ю.А. Дробилки. Конструкция, расчет, особенности эксплуатации. – М.: Машиностроение, 1990. – 320 с.

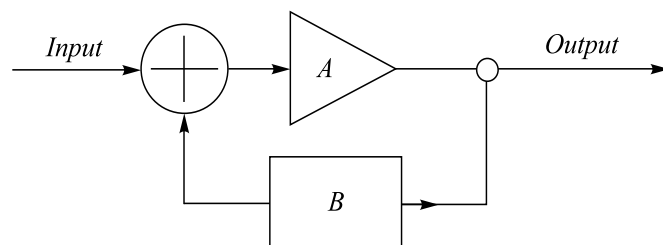


Схема контроля агрегата

2. Пат. 2043787 РФ. Измельчение дробилками с возвратно-поступательным движением рабочих органов / И.Л. Водопьянов, А.А. Куликов, А.Г. Алехин // Открытия. Изобретения. 1995. № 7.
3. Розенберг Г.Ш., Мадорский Е.А., Голуб Е.С. Вибродиагностика. – СПб.: ПЭИПК, 2003. – 284 с.
4. Петухов В.С., Соколов В.А. // Новости электротехники. 2005. № 1. С. 36 – 39.
5. Ильинский Н.Ф., Москаленко В.В. Электропривод: энерго- и ресурсосбережение. Учебное пособие для вузов. – М.: Академия, 2008. – 208 с.

© 2014 г. А.В. Макаров, К.В. Тагильцев-Галета

Поступила 23 апреля 2014 г.

ANALYSIS OF OPERATION OF SAFETY DEVICES CRUSHERS

A.V. Makarov, Cand. Eng., Assist. Professor

K.V. Tagil'tsev-Galeta, Postgraduate

Siberian State Industrial University (Novokuznetsk, Kemerovo region, Russia)

E-MAIL: magister463@gmail.com

Abstract. The paper presents the analysis of existing and possible schemes of the crusher safety devices. Based on the analysis the scheme of dynamic diagnostics of crushing machines for detection and prevention of emergency situations has been suggested.

Keywords: crushing machines, fuse, not crushable material, current strength.

REFERENCES

1. Klushantsev B.V., Kosarev A.I., Muiyemnek Yu.A. Drobilki. Konstruktsiya, raschet, osobennosti ekspluatatsii (De-

sign, calculation, operation features). Moscow: Mashinostroenie, 1990. 320 p.

2. Vodop'yanov I.L., Kulikov A.A., Alehin A.G. Izmel'chenie drobilkami s vozvratno-postupatel'nyim dvizheniem rabochnih organov (Grinding mill with reciprocating working bodies). Patent RF № 2043787, Byul. Izobreteniya. № 7. 1995.
3. Rozenberg G.Sh., Madorskiy E.A., Golub E.S. Vibrodiagnostika (Vibrodiagnostika). St. Petersburg: PJeIPK, 2003. 284 p.
4. Petuhov V.S., Sokolov V.A. Novosti elektrotehniki. 2005. № 1. Pp. 36 – 39.
5. Il'inskiy N.F., Moskalenko V.V. Elektroprivod: energo- i resursosberezhenie: uchebnoe posobie dlya studentov vyssh. ucheb. zaved (Pwr: energy and resource efficiency: study allowance for Universities). Moscow: Akademiya, 2008. 208 p.

Received April 23, 2014

ТЕМАТИЧЕСКАЯ ПОДБОРКА СТАТЕЙ «НАНОСТРУКТУРНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ» к 80-летию Эдуарда Викторовича Козлова

КОЗЛОВ ЭДУАРД ВИКТОРОВИЧ



Козлов Эдуард Викторович родился 29 сентября 1934 года в г. Ростове-на-Дону. Его детство совпало с трудными годами нашей Родины, так что в школу он пошел в девять лет, когда город освободили от фашистов. После окончания с серебряной медалью средней школы он поступил в Ростовский государственный университет и закончил его в 1957 г. по специальности «физика». Некоторое время работал на одном из заводов г. Ростова-на-Дону, на кафедрах физики педагогического университета г. Чебоксары и Ростовского высшего командного училища. Все эти годы Э. Козлов всерьез увлекался шахматами, был кандидатом в мастера спорта.

В 1962 г. по приглашению профессора М.А. Большаковой Э.В. Козлов приехал в Томск. В 1962 – 1965 гг. учился в аспирантуре Томского государственного университета, в 1966 г. защитил кандидатскую диссертацию. В 1986 г. в Ученом Совете при ЦНИИ Чермет им. И.П. Бардина (г. Москва) защитил докторскую диссертацию. Э.В. Козлов – профессор кафедры физики с 1988 г. В 1994 г. избран академиком МАН ВШ, с 1995 г. – действительный член Санкт-Петербургской академии наук по физике прочности.

С 1967 г. жизнь Эдуарда Викторовича связана с Томским государственным архитектурно-строительным университетом. С первого дня и по сей день он неизменный руководитель кафедры физики этого ВУЗа. Козлов Э.В. – высококвалифицированный педагог и ученый, с большим мастерством читает лекции студентам, аспирантам, преподавателям, научным сотрудникам, ведет активную работу по повышению ква-

лификации преподавателей, на высоком уровне организует методическую работу кафедры. Под руководством Э.В. Козлова кафедра физики выросла в развитый учебно-научный коллектив творческих педагогов-ученых, сочетающих высококвалифицированный преподавательский труд с интенсивной научной работой.

Все экспериментальные исследования проводятся в лаборатории, созданной Э.В. Козловым при кафедре физики, современное оборудование позволяет всесторонне исследовать структуры и физико-механические свойства металлов, сплавов, сталей, керамик. Э.В. Козлов с учениками и коллегами экспериментально и теоретически исследовал закономерности фазовых переходов порядок-беспорядок и предпереходных явлений в металлах и сплавах; установлены закономерности фазовых превращений при термической обработке ряда суперсплавов; выполнен большой цикл работ по структурным и фазовым превращениям сталей при статических и динамических режимах термических обработок; исследована эволюция дислокационного ансамбля, внутренние поля напряжений и фазовые превращения при пластической деформации сталей с различной структурой; установлено существование глубокой взаимосвязи субструктурных и фазовых превращений в сплавах и сталях; выявлены закономерности формирования и эволюции дефектов и фазовых превращений, происходящих при различных энергетических воздействиях; сформулированы термодинамические концепции наблюдаемых явлений.

Большой цикл структурных исследований сталей различного класса выполнен в коллективе Э.В. Козлова и под его руководством в содружестве с кафедрой физики СибГИУ, возглавляемой профессором В.Е. Грозовым. Получен ряд фундаментальных результатов, имеющих научное и практическое значение. Установлены закономерности формирования градиентных структурно-фазовых состояний в сталях различного класса, подвергнутых деформации прокаткой, ударным нагружением, усталостным испытаниям, воздействию электрическим током.

Интересный и важный цикл научных работ выполнен профессором Э.В. Козловым в содружестве с коллективом профессора А.М. Гурьева (Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова). Исследованы закономерности структурных изменений инструментальных сталей и твердых диффузионных покрытий после термоциклической обработки. Установлено оптимальное сочетание и ко-

личественное содержание легирующих элементов и модифицирующих добавок в сталях для литых вставок штампов горячего деформирования с применением нетрадиционных источников легирующих элементов для штамповых сталей.

Многолетнее творческое сотрудничество связывает коллектив профессора Э.В. Козлова с Центром сварки (г. Кемерово, КГТУ), возглавляемым профессором А.Н. Смирновым. Выполнены исследования по изучению дефектов сварки, дефектов, возникающих в процессе длительной эксплуатации сварных соединений, причин образования повреждений. Изучены структуры барабанов котлов высокого давления после длительной эксплуатации.

В течение ряда лет проводились ответственные исследования по заданиям оборонных Министерств. Выполнен большой цикл работ для нефтегазодобывающих предприятий РФ. Последнее десятилетие большое внимание научного коллектива кафедры физики уделяется разработке новых высокопрочных материалов и физическому обоснованию новейших технологий: ультрадисперсных сред, сплавов с субмикронным размером зерен, аустенитных сталей, легированных азотом, ионной имплантации и др.

Исследования по изучению структуры ультрамелкозернистых и наноматериалов (более 20 лет) проводились в содружестве с Уфимской научной школой, возглавляемой профессором Р.З. Валиевым, и Лос-Аламосской лабораторией (США).

Э.В. Козлов опубликовал 44 монографии (в том числе две в США) и свыше 950 научных статей. Он подготовил 36 кандидатов и 10 докторов наук. Фактически этот список больше, так как здесь учтены лишь те ученики, в автореферате которых его фамилия официально названа в качестве руководителя. Эдуард Викторович

создал Научную Школу, работы которой имеют международное научное признание, его ученики работают в ВУЗах и научных учреждениях г. Томска и других городов нашей страны. Э.В. Козлов является членом Координационных Советов и Ученых советов по присуждению ученых степеней докторов и кандидатов наук. Он обладает уникальной энциклопедичностью знаний в самых разных областях. Его приглашают для чтения лекций по современным проблемам физики твердого тела на научные конференции и в ВУЗы других городов. По приглашениям крупных зарубежных ученых Великобритании, США и Китая он выступал с лекциями в ведущих зарубежных университетах. Вместе с коллегами из Великобритании и России он являлся руководителем Международного научного проекта Европейского фонда INTAS. Э.В. Козлов имеет большой авторитет среди студентов, коллег по работе и ученых в нашей стране и за рубежом, постоянно консультирует представителей разных научных организаций и промышленных предприятий по различным проблемам физики твердого тела.

С 1995 г. Э.В. Козлов – академик-секретарь секции естественных наук Сибирского отделения МАН ВШ. Профессор Э.В. Козлов – член редакционных коллегий нескольких научных журналов (в том числе Международного журнала «Успехи физики металлов»). Ежегодно входит в Оргкомитеты ведущих российских и международных конференций. Научная и педагогическая деятельность профессора Э.В. Козлова отмечена тремя правительственными наградами. В 2004 г. он награжден «Орденом дружбы».

Редакционная коллегия журнала, коллеги, и ученики сердечно поздравляют Эдуарда Викторовича со славным Юбилеем и желают ему здоровья и новых творческих успехов!

УДК 669.04:669.12

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, ФАЗОВОГО СОСТАВА И ДЕФЕКТНОЙ СУБСТРУКТУРЫ В ОБЪЕМНО ЗАКАЛЕННЫХ РЕЛЬСАХ СПЕЦИАЛЬНЫХ КАТЕГОРИЙ

В.Е. Громов¹, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой

К.В. Волков², к.т.н., технический директор

Ю.Ф. Иванов^{3,4}, д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник

К.В. Морозов¹, инженер

К.В. Алсараева¹, аспирант

¹ Сибирский государственный индустриальный университет (Новокузнецк, Россия)

² ОАО «Евраз – Объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат» (Новокузнецк, Россия)

³ Национальный исследовательский Томский политехнический университет (Томск, Россия)

⁴ Институт сильноточной электроники СО РАН (Томск, Россия)

Аннотация. Методами просвечивающей электронной микроскопии выполнен послойный анализ головки рельсов низкотемпературной надежности, повышенной износостойкости и контактной выносливости. Установлены количественные закономерности формирования дефектной субструктуры, а также структурно-фазовых состояний, образовавшихся по диффузионному и сдвиговому механизму $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения по сечению рельсов.

Ключевые слова: рельсы, структура, фазовый состав, плотность дислокаций.

E-MAIL: gromov@physics.sibsiu.ru

Широкий спектр требований, предъявляемых к качеству железнодорожных рельсов, требует внедрения новых технологий упрочнения [1 – 4]. Увеличение интенсивности движения и грузонапряженности вызывает необходимость дальнейшего повышения надежности и эксплуатационной стойкости рельсов. Решение этих задач достигается выпуском рельсов специальных категорий, обладающих высокой твердостью, контактно-усталостной прочностью, сопротивлением образованию контактно-усталостных дефектов и хрупкому разрушению [5 – 9].

Отечественная практика термического упрочнения рельсов в промышленных масштабах представлена технологией объемной закалки рельсов в масле с отдельного печного нагрева и последующим высоким отпускком [2 – 4]. Установление физических механизмов формирования и эволюции структурно-фазовых состояний и дислокационной субструктуры в рельсах при закалке на различных масштабных уровнях от макро до нано – одна из важнейших задач физического материаловедения [10]. Экспериментальные исследования структур и фазового состава, формирующихся в сечении рельсов при закалке, очень важны для понимания физической природы превращений, поскольку позволяют целенаправленно изменять структуру и эксплуатационные параметры.

Целью настоящей работы является определение методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии (ПЭМ) структуры, фазового состава и

дефектной субструктуры, формирующихся в головке рельсов различных категорий при объемной закалке на различном расстоянии от поверхности катания.

В качестве материала исследования использовали образцы объемно закаленных рельсов категорий ИК, НЭ.

Рельсы категории ИК (ТУ 0921-125-01124328 – 2003) – рельсы из заэвтектоидной стали повышенной износостойкости и контактно-усталостной прочности, предназначены для наружных нитей кривых участков пути, с повышенным (до 0,85 – 0,95 %) содержанием углерода и микролегированные ванадием и азотом [3, 4, 11].

Рельсы категории НЭ (ТУ 0921-118-01124328 – 2003) – рельсы низкотемпературной надежности, отвечающие повышенным требованиям по копровой прочности и ударной вязкости при отрицательных температурах, что достигается карбонитридным упрочнением вследствие микролегирования стали ванадием и азотом [3, 4, 11].

Элементный состав рельсовой стали регламентирован ГОСТ 51685 – 2000, ТУ 0921-125-01124328 – 2003, ТУ 0921-118-01124328 – 2003 и представлен (по содержанию основных элементов) в табл. 1.

После прокатки проводили традиционную термическую обработку рельсов: нагрев примерно до 850 °С, выдержка в течение 50 – 52 мин, закалка в масле, последующий отпуск при 460 °С в печах с выдержкой в течение 2 ч и дальнейшее охлаждение на воздухе.

Свойства рельсов после термической обработки следующие:

Таблица 1

Химический состав рельсовой стали

Категория	Содержание, %, химических элементов									
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	V
ИК	0,85 – 0,95	0,65 – 1,10	0,30 – 0,60	0,020	0,015	0,20	0,15	0,20	0,004	0,08 – 0,15
НЭ	0,71 – 0,82	0,75 – 1,05	0,25 – 0,45	0,020	0,015	0,20	0,20	0,20	0,004	0,05 – 0,15

Примечание. Для категории ИК – требования ТУ 0921-125-01124328 – 2003 для стали марки Э90АФ; для категории НЭ – требования ТУ 0921-118-01124328 – 2003 для стали марки Э76Ф.

– категория ИК: $\sigma_b = 1320$ МПа, $\sigma_t = 940$ МПа, $\delta = 10,5$ %, $\psi = 40$ %, твердость на поверхности катания 398 НВ;

– категория НЭ: $\sigma_b = 1240$ МПа, $\sigma_t = 910$ МПа, $\delta = 13$ %, $\psi = 42$ %, твердость на поверхности катания 370 НВ.

Исследование структурно-фазового состояния и дефектной субструктуры рельсов осуществляли методами ПЭМ [12 – 14] тонких фольг вдоль двух направлений: по центральной оси и по выкружке в слоях, расположенных на поверхности катания и на расстоянии 2 и 10 мм от поверхности катания (рис. 1).

Твердость рельсов приведена ниже:

Категория рельсов	Расстояние от поверхности катания, мм	Твердость HRC
НЭ	2	36,2/35,3
	10	32,6/33,3
ИК	2	37,2/38,4
	10	38,0/39,3

Примечание. Через косую приведены значения твердости по центральной оси и по выкружке.

Для рельсов низкотемпературной надежности (категория НЭ) твердость уменьшается с увеличением расстояния от поверхности катания, причем вдоль центральной оси интенсивнее по сравнению с направлением по выкружке, что, очевидно, обусловлено структурно-фазовым состоянием материала и его дефектной субструктурой.

В отличие от рельсов категории НЭ, твердость рельсов категории ИК незначительно возрастает с увеличением расстояния от поверхности катания и при переходе от центральной оси к выкружке.

Структура сталей рельсов этих категорий независимо от направления исследования и расстояния исследуемого слоя от поверхности катания представлена зернами перлита пластинчатой морфологии, зернами феррита, в объеме которых наблюдаются частицы цементита разнообразной формы (зерна феррито-карбидной смеси) и зернами структурно свободного феррита (зернами феррита, не содержащими в объеме частиц карбидной фазы).

Основной структурной составляющей сталей являются зерна пластинчатого перлита и зерна феррито-карбидной смеси. Их относительное содержание представлено в табл. 2.

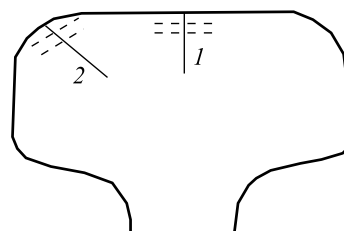


Рис. 1. Схема препарирования образца рельса при исследовании методами ПЭМ:
— — направления по центральной оси (1) и по выкружке (2);
---- места расположения слоев металла, использованных для приготовления фольг

Таблица 2

Относительное содержание структурных составляющих рельсовой стали

Категория рельсов	Расстояние от поверхности катания, мм	Относительное содержание					
		по центральной оси			по выкружке		
		$V(1)$	$V(2)$	$V(3)$	$V(1)$	$V(2)$	$V(3)$
НЭ	2	0,55	0,42	0,03	0,47	0,50	0,03
	10	0,74	0,21	0,05	0,61	0,36	0,03
ИК	2	0,72	0,25	0,03	0,83	0,13	0,04
	10	0,69	0,27	0,04	0,73	0,23	0,04

Примечание. $V(1)$, $V(2)$ и $V(3)$ – относительное содержание зерен перлита, зерен феррито-карбидной смеси и зерен структурно-свободного феррита.

Можно отметить, что для рельсов категории НЭ независимо от направления исследования с увеличением расстояния от поверхности катания относительное содержание зерен пластинчатого перлита и зерен структурно свободного феррита увеличивается, а зерен феррито-карбидной смеси снижается. Для рельсов категории ИК относительное содержание зерен пластинчатого перлита снижается, а зерен феррито-карбидной смеси увеличивается. Можно предположить, что изменение твердости стали с увеличением расстояния от поверхности катания обусловлено изменением относительного содержания в материале зерен феррито-карбидной смеси.

Как известно, пластинчатый перлит – эвтектоидная смесь феррита и цементита, в которой обе фазы имеют форму пластинок [15, 16]. Пластинчатый перлит рельсовой стали характеризуется наличием различного рода несовершенств: наблюдаются ферритные мостики (участки феррита, разделяющие пластину цементита), пластины цементита искривлены и не параллельны друг другу, имеют различного типа сростки. Методами темнопольного анализа выявляется дефектная субструктура пластин цементита, они разделены на фрагменты, размеры которых составляют 30 – 50 нм.

Дисперсность структуры перлита оценивали по межпластинчатому расстоянию – суммарной ширине двух рядом расположенных пластин феррита и цементита.

Межпластинчатые расстояния в зернах перлита рельсовой стали приведены ниже:

Категория рельсов	Расстояние от поверхности катания, мм	h , нм
НЭ	2	95/80
	10	132/110
ИК	2	100/87
	10	97/90

Примечание. Через косую приведены значения по центральной оси и по выкружке.

Можно отметить, что межпластинчатое расстояние для рельсов категории НЭ увеличивается при переходе от слоя, расположенного на глубине 2 мм, к слою, расположенному на глубине 10 мм.

Представленные результаты свидетельствуют, что с увеличением расстояния от поверхности катания, во-первых, уменьшается скорость переохлаждения стали, и, во-вторых, увеличиваются размеры пластин, и следовательно, снижается прочность стали, что подтверждается результатами, полученными при определении твердости материала. Дисперсность структуры пластинчатого перлита в рельсах категории ИК не зависит от глубины анализируемого слоя и направления исследования материала и, следовательно, не может оказы-

вать влияния на выявленную зависимость твердости стали от расстояния до поверхности катания.

Второй основной составляющей структуры рельсов категорий ИК и НЭ являются зерна феррито-карбидной смеси, характеризующиеся наличием в объеме зерен феррита частиц карбидной фазы, размеры, форма и взаимное расположение которых изменяются в широких пределах. Для рельсов категории НЭ можно выделить три характерных типа таких зерен, различающихся морфологией присутствующих в них частиц карбидной фазы и состоянием дефектной субструктуры.

Во-первых, зерна феррита, в объеме которых располагаются частицы цементита, имеют форму преимущественно коротких изогнутых пластинок (зерна первого типа) (рис. 2, а, б). Взаимное расположение частиц (часто в виде строчек) и их преимущественно пластинчатая форма позволяют предположить, что зерна первого типа сформировались по диффузионному механизму и являются аналогом зерен перлита, отличаясь от последних высоким уровнем несовершенства цементита.

Во-вторых, зерна феррита, в объеме которых являются частицы карбидной фазы преимущественно округлой формы (зерна второго типа) (рис. 2, в, г), разделены на субзерна, размеры которых изменяются в пределах 200 – 350 нм (рис. 2, в). Субзерна имеют неравноосную форму и ориентированы по отношению друг к другу хаотически (рис. 2, в), либо располагаются параллельными рядами, формируя пластинчатую структуру (рис. 2, д, е). Частицы карбидной фазы располагаются в объеме субзерен и на их границах (рис. 2, в – е). Размеры частиц, расположенных в объеме и на границах субзерен, изменяются в пределах 10 – 30 и 30 – 150 нм соответственно.

Взаимное расположение субзерен, формирующих пластинчатую структуру, сравнительно небольшое количество частиц карбидной фазы (по сравнению с зернами первого типа и зернами перлита), форма частиц и их расположение в структуре субзерен позволяют предположить, что зерна второго типа сформировались по сдвиговому механизму и являются продуктами термического преобразования пакетного мартенсита, имеющего место при отпуске стали.

В-третьих, зерна феррито-карбидной смеси, в объеме которых наблюдается пластинчатая структура, формируют параллельные ряды (пакеты), характерные для структуры пакетного мартенсита (рис. 3, а – в). Микроэлектронограммы, полученные с таких зерен (зерна третьего типа), имеют квазикольцевой характер, что указывает на высокий уровень дисперсности структуры α -фазы (рис. 3, г). Действительно, выполненные оценки показали, что поперечные размеры пластинок изменяются в пределах 40 – 60 нм, а размеры частиц карбидной фазы, присутствующих в таких зернах и имеющих округлую форму, в пределах 20 – 30 нм (рис. 3, в). Можно предположить (следуя морфологии

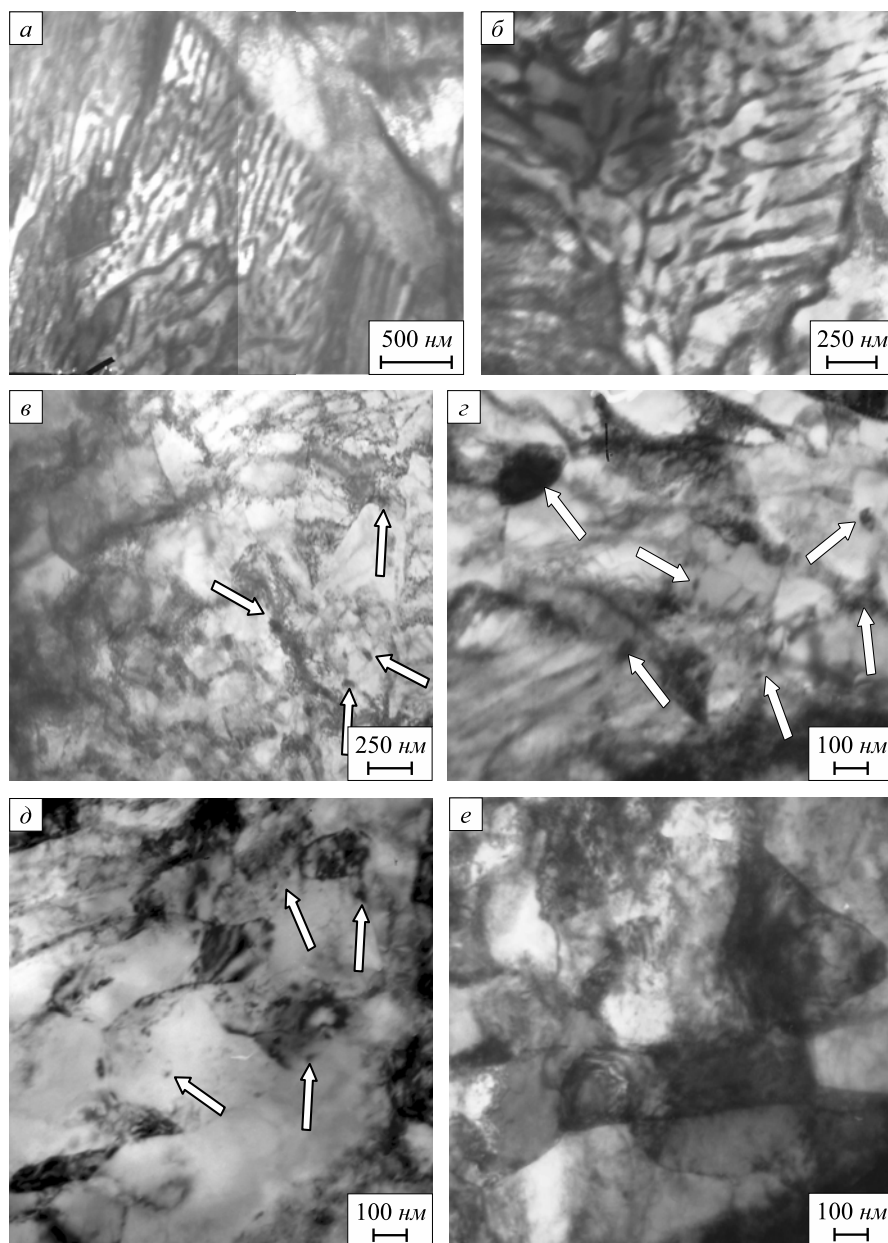


Рис. 2. Изображения ПЭМ зерен феррито-карбидной смеси (стрелками указаны частицы карбидной фазы)

α -фазы), что зерна третьего типа также сформировались по сдвиговому механизму.

Относительное содержание в рельсовой стали зерен первого, второго и третьего типов (по отношению к объему материала, занятого зернами феррито-карбидной смеси) представлено в табл. 3. В отличие от рельсов категории НЭ, во второй составляющей структуры (зернах феррито-карбидной смеси) рельсов категории ИК наблюдаются лишь первые два характерных типа зерен, различающиеся морфологией присутствующих в них частиц карбидной фазы и состоянием дефектной субструктуры (табл. 3).

Зерна второго типа разделены на субзерна, размеры которых изменяются в пределах 200 – 500 нм. Субзерна имеют неравноосную форму и ориентированы по отношению друг к другу хаотически, либо располагаются

параллельными рядами, формируя пластинчатую структуру. Частицы карбидной фазы располагаются в объеме субзерен и на их границах. Размеры частиц, расположенных в объеме и на границах субзерен, изменяются в пределах 10 – 30 и 40 – 150 нм соответственно.

Ферритная составляющая структуры стали (зерна структурно свободного феррита, ферритная составляющая зерен перлита и зерен феррито-карбидной смеси) дефектна, а именно, характеризуется присутствием дислокаций. Выявлена дислокационная субструктура в виде хаотически распределенных дислокаций, сетчатая, ячеистая и фрагментированная дислокационная субструктуры. В феррите перлитных зерен наблюдаются лишь первые два типа дислокационной субструктуры (субструктура дислокационного хаоса и, значительно реже, сетчатая дислокационная субструктура); ячеис-

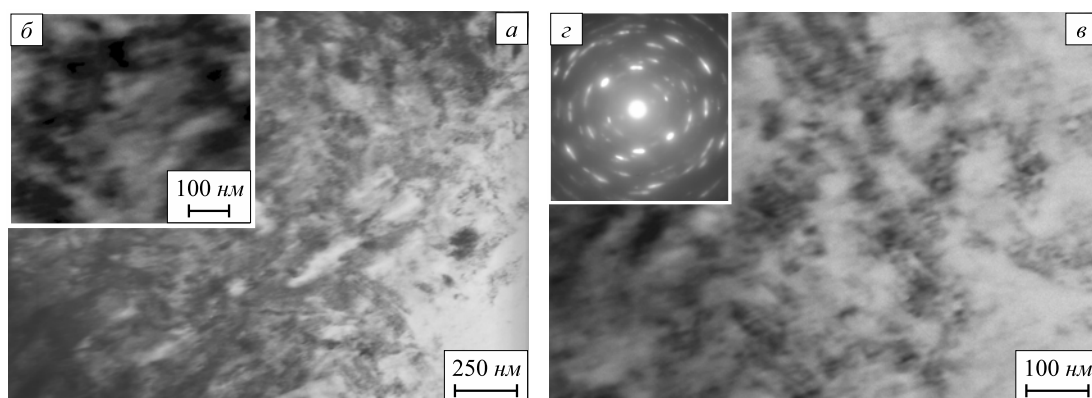


Рис. 3. Изображения ПЭМ структуры рельсовой стали:
а – в – светлые поля; с – микроэлектронограмма

Т а б л и ц а 3

Относительное содержание в рельсовой стали зерен первого, второго и третьего типов

Категория рельсов	Расстояние от поверхности катания, мм	Относительное содержание					
		по центральной оси			по выкружке		
		$W(1)$	$W(2)$	$W(3)$	$W(1)$	$W(2)$	$W(3)$
НЭ	2	0,89	0,10	~0,01	0,75	0,24	~0,01
	10	0,93	0,06	~0,01	0,82	0,17	~0,01
ИК	2	0,18	0,07	–	0,10	0,03	–
	10	0,20	0,07	–	0,19	0,04	–

П р и м е ч а н и е. $W(1)$, $W(2)$ и $W(3)$ – относительное содержание зерен первого, второго и третьего типов (для рельсов категории ИК остальное – зерна перлита и структурно свободного феррита).

тая и фрагментированная дислокационная субструктуры обнаруживаются лишь в зернах феррито-карбидной смеси и в зернах структурно свободного феррита.

Скалярная плотность дислокаций в структурных составляющих рельсовой стали приведена ниже:

Расстояние от поверхности катания, мм	Скалярная плотность дислокаций							
	по центральной оси				по выкружке			
	ρ_1	ρ_2	ρ_3	ρ_4	ρ_1	ρ_2	ρ_3	ρ_4
2	4,3	4,5	4,8	2,0	4,3	4,5	5,0	2,0
10	4,0	5,4	5,0	2,0	3,5	5,2	5,0	2,0

П р и м е ч а н и е. ρ_1 , ρ_2 , ρ_3 и ρ_4 – скалярная плотность дислокаций, выявленных в зернах перлита, в зернах феррито-карбидной смеси (зерна первого типа), в зернах феррито-карбидной смеси (зерна второго типа) и в зернах структурно свободного феррита.

Скалярная плотность дислокаций в феррите перлитных зерен рельсов категории НЭ изменяется в пределах $1 \cdot 10^{10} - 4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ (в среднем $2,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$). Скалярная плотность дислокаций в зернах феррито-карбидной смеси изменяется в пределах $3 \cdot 10^{10} - 8 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ (в среднем $5,7 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$), то есть примерно в 2,3 раза превышает скалярную плотность дислокаций зерен перлита. Максимального значения скалярная плотность

дислокаций достигает вблизи глобулярных частиц карбидной фазы и составляет $8 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

Дислокационная субструктура в ферритной составляющей структуры рельсов категории ИК представлена хаотически распределенными дислокациями и сетками. Скалярная плотность дислокаций в феррите перлитных зерен изменяется в пределах $3,4 \cdot 10^{10} - 4,3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ и уменьшается (независимо от направления исследования рельса) с ростом расстояния от поверхности катания. Скалярная плотность дислокаций в зернах феррито-карбидной смеси изменяется в пределах $4,5 \cdot 10^{10} - 5,4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ и увеличивается (независимо от направления исследования рельса) с ростом расстояния от поверхности катания. Скалярная плотность дислокаций в зернах структурно свободного феррита не зависит от направления исследования и расстояния от поверхности катания и составляет $2,0 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Независимо от направления исследования и расстояния от поверхности катания скалярная плотность дислокаций в ферритной составляющей зерен пластинчатого перлита ниже, чем в зернах феррито-карбидной смеси. Следует отметить, что если в зернах перлита дислокации распределены практически равномерно по объему пластин феррита, то в зернах феррито-карбидной смеси вблизи частиц карбидной фазы плотность дислокаций может в 2 – 3 раза превышать среднюю по объему

зерна плотность дислокаций. Данное обстоятельство дает основание предположить, что основной причиной формирования дислокационной субструктуры в зернах перлита и зернах феррито-карбидной смеси являются термические напряжения, формирующиеся в процессе охлаждения стали вдоль границы раздела карбид – матрица.

Исследования ПЭМ структуры рельсов общих категорий выявили изгибные контуры экстинкции [12] (рис. 4). Наличие в структуре материала изгибных контуров экстинкции указывает на изгиб-кручение кристаллической решетки данной области материала, а, следовательно, на внутренние поля напряжений, искривляющие тонкую фольгу и, соответственно, упрочняющие материал. Анализируя изгибные контуры экстинкции, можно указать источники внутренних полей напряжений и их относительную величину, то есть выявить концентраторы напряжений. Установлено, что источниками внутренних полей напряжений являются границы раздела пластин цементита зерен перлита (рис. 4, *а*), границы раздела зерен перлита и зерен феррита (рис. 4, *б*), зерен феррита (рис. 4, *б*). В данном случае контур начинается от границы раздела пластин и зерен. Довольно часто источниками полей напряжений являются частицы второй фазы, расположенные по границам и в объеме зерен (рис. 4, *в – д*). Экспериментально показано, что упрочнение материала вследствие изгиба-кручения кристаллической решетки, оказываемое внутренними полями напряжений, обратно пропорционально ширине изгибного экстинкционного кон-

тура [17, 18]. Следовательно, оценив ширину контура, можно оценить и относительную величину упрочнения материала, вносимого внутренними полями напряжений. Выполненные оценки показывают, что средняя ширина изгибных контуров экстинкции, выявляемых в зернах перлита и в зернах феррито-карбидной смеси, составляют примерно 70 и 35 нм соответственно. Следовательно, вклад полей напряжений в прочность зерен феррито-карбидной смеси примерно в два раза выше по сравнению с зернами пластинчатого перлита.

Выводы. При термической обработке рельсов низкотемпературной надежности и повышенной износостойкости и контактной выносливости формируется многофазная, морфологически разноплановая структура, образующаяся по диффузионному и сдвиговому механизмам $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения – превращения твердого раствора на основе железа. Показано, что основной объем структуры стали сформирован по диффузионному механизму $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения. Осуществлен послойный количественный анализ и выявлены основные параметры, характеризующие состояние структуры, фазового состава и дефектной субструктуры рельсов. Установлено, что зерна феррито-карбидной смеси являются более прочными структурными составляющими стали по сравнению с зернами пластинчатого перлита. Выполненные оценки качественно согласуются с результатами определения твердости. На основе анализа изгибных экстинкционных контуров выявлены источники внутренних далекодействующих полей напряжений.

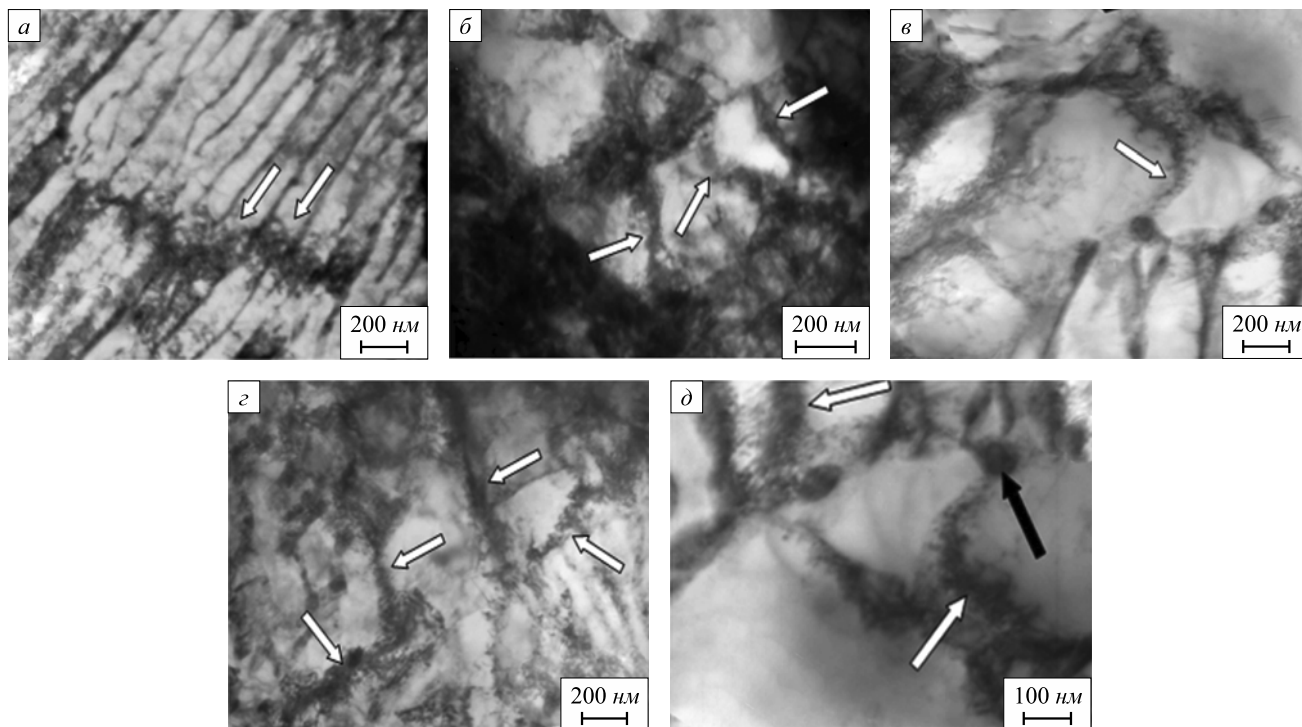


Рис. 4. Изгибные экстинкционные контуры (указаны светлыми стрелками), присутствующие на ПЭМ изображениях структуры рельсовой стали (темной стрелкой обозначена частица второй фазы, являющаяся источником полей напряжений):

а, б – цементит в форме изогнутых пластинок; *в, е* – цементит округлой формы; *д, е* – пластинчатая структура субзерен

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Градиентные структурно-фазовые состояния в рельсовой стали / В.Е. Громов, В.А. Бердышев, Э.В. Козлов и др. – М.: Недра коммунитейшинс ЛТД, 2000. – 176 с.
2. Актуальные проблемы производства рельсов / Под ред. В.Е. Громова и др. – Новокузнецк: изд. СибГИУ, 2001. – 260 с.
3. Железнодорожные рельсы из электростали / Н.А. Козырев, В.В. Павлов, Л.А. Годик, В.П. Дементьев. – Новокузнецк: изд. СибГИУ, 2006. – 388 с.
4. Ворожигин В.И. Состав и технология производства рельсов повышенной работоспособности. – Новокузнецк: Новокузнецкий полиграфический комбинат, 2008. – 351 с.
5. Olivares R.O., Garsia C.I., DeArdo A. et al. // *Wear*. 2011. Vol. 271. P. 364 – 373.
6. Kang Hao, Wu Di, Zhao Xiam-ming // *Journal of iron and steel, research, international*. 2013. Vol. 20(2). P. 33 – 37.
7. Громов В.Е., Волков К.В., Иванов Ю.Ф. и др. // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2013. № 4. С. 61 – 68.
8. Повышение усталостного ресурса рельсовой стали электронно-пучковой обработкой / К.В. Волков, В.Е. Громов, Ю.Ф. Иванов, В.А. Гришунин. – Новокузнецк: ИнтерКузбасс, 2013. – 215 с.
9. Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Гришунин В.А. и др. // Успехи физики металлов. 2013. № 1. С. 67 – 83.

10. Панин В.Е., Лихачев В.А., Гриняев Ю.В. Структурные уровни деформации твердых тел. – Новосибирск: Наука, 1985. – 229 с.
11. Шур Е.А. Повреждения рельсов. – М.: Интекст, 2012. – 225 с.
12. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. – М.: Металлургия, 1973. – 584 с.
13. Эндрюс К., Дайсон Д., Кион С. Электронограммы и их интерпретация. – М.: Мир, 1971. – 256 с.
14. Электронная микроскопия тонких кристаллов / П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон и др. – М.: Мир, 1968. – 574 с.
15. Курдюмов В.Г., Утевский Л.М., Энтин Р.И. Превращения в железе и стали. – М.: Наука, 1977. – 236 с.
16. Тушинский Л.И., Батаев А.А., Тихомирова Л.Б. Структура перлита и конструктивная прочность стали. – Новосибирск: ВО Наука, 1993. – 280 с.
17. Закаленная конструкционная сталь: структура и механизмы упрочнения / Ю.Ф. Иванов, Е.В. Корнет, Э.В. Козлов, В.Е. Громов. – Новокузнецк: изд. СибГИУ, 2010. – 174 с.
18. Физика и механика волочения и объемной штамповки / В.Е. Громов, Э.В. Козлов, В.И. Базайкин и др. – М.: Недра, 1997. – 293 с.

© 2014 г. В.Е. Громов, К.В. Волков,
Ю.Ф. Иванов, К.В. Морозов, К.В. Алсараева
Поступила 3 декабря 2013 г.

FORMATION OF STRUCTURE, PHASE COMPOSITION AND DEFECT SUBSTRUCTURE IN BULK QUENCHED RAILS OF SPECIAL CATEGORIES

V.E. Gromov¹, Dr. Phys.-math., Professor
K.V. Volkov², Cand. Eng., Technical Directore
Yu.F. Ivanov^{3,4}, Dr. Phys.-math., Professor
K.V. Morozov¹, Engineer
K.V. Alsaraeva¹, Postgraduate

¹ Siberian State Industrial University (Novokuznetsk, Kemerovo Region, Russia)

² ОАО «Evraz – West Siberian Metallurgical Plant» (Novokuznetsk, Kemerovo Region, Russia)

³ National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Tomsk Region, Russia)

⁴ Institute of High Current Electronics SB RAS (Tomsk, Tomsk Region, Russia)

E-MAIL: gromov@physics.sibsiu.ru

Abstract. Using transmission electron microscopy methods the layer by layer analysis of low temperature reliability and increased wear resistance and contact durability rails head is carried out and quantitative creation regularities of structure phase states and defect substructure formed according to diffusion and shear of $\gamma \rightarrow \alpha$ -transformation on rail cross section are established.

Keywords: rails, structure, phase composition, dislocation density.

REFERENCES

1. Gromov V.E., Berdyshev V.A., Kozlov Ye.V. etc. *Gradientnye strukturno-fazovye sostojaniya v rel'sovoj stali* (Gradient structural-phase state in the rail steel). Moscow: Nedra kommjunikejshins LTD, 2000. 176 p.
2. *Aktual'nye problemy proizvodstva rel'sov* (Actual problems of rail production). Gromov V.E. etc. ed. Novokuzneck: izd. SibGIU, 2001. 260 p.

3. Kozlyrev N.A., Pavlov V.V., Godik L.A., Dement'ev V.P. *Zheleznodorozhnye rel'sy iz jelektrostali* (Railway rails of electric steel). Novokuzneck: izd. SibGIU, 2006. 388 p.
4. Vorozhishhev V.I. *Sostav i tehnologija proizvodstva rel'sov povyshennoj rabotosposobnosti* (Composition and technology of rail production increased efficiency). Novokuzneck: Novokuzneckij poligraficheskij kombinat, 2008. 351 p.
5. Olivares R.O., Garsia C.I., De Ardo A. et al. *Wear*. 2011. Vol. 271. Pp. 364 – 373.
6. Kang Hao, Wu Di, Zhao Xiam-ming. *Journal of iron and steel, research, international*. 2013. Vol. 20(2). Pp. 33 – 37.
7. Gromov V.E., Volkov K.V., Ivanov Yu.F. etc. *Problemy chernoj metallurgii i materialovedeniya*. 2013. № 4. Pp. 61 – 68.
8. Volkov K.V., Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Grishunin V.A. *Povyshenie ustalostnogo resursa rel'sovoj stali jelektronno-puchkovoj obrabotkoj* (Increased fatigue life of the rail steel electron beam processing). Novokuzneck: InterKuzbass, 2013. 215 p.
9. Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Grishunin V.A. etc. *Uspehi fiziki metallov*. 2013. № 1. Pp. 67 – 83.
10. Panin V.E., Lihachev V.A., Grinyaev Yu.V. *Strukturnye urovni deformacii tverdyh tel* (Structural levels of deformation of solids). Novosibirsk: Nauka, 1985. 229 p.
11. Shur E.A. *Povrezhdeniya rel'sov* (Damage to the rails). Moscow: Intekst, 2012. 225 p.
12. Utevskiy L.M. *Difraktsionnaya elektronnaya mikroskopiya v metallovedenii* (Diffraction electron microscopy in metallurgy). Moscow: Metallurgiya, 1973. 584 p.
13. Andrews K., Dayson D., Kioun S. *Elektronogrammy i ih interpretatsiya* (Electron diffraction and their interpretation). Moscow: Mir, 1971. 256 p.
14. Hirsh P., Hovi A., Nikolson R. etc. *Elektronnaya mikroskopiya tonkih kristallov* (Electron microscopy of thin crystals). Moscow: Mir, 1968. 574 p.
15. Kurdyumov V.G., Utevskiy L.M., Entin R.I. *Prevraschheniya v zheleze i stali* (Transformation in iron and steel). Moscow: Nauka, 1977. 236 p.

16. Tushinskiy L.I., Bataev A.A., Tihomirova L.B. *Struktura perlita i konstruktivnaja prochnost' stali* (Pearlite structure and structural strength of steel). Novosibirsk: VO Nauka, 1993. 280 p.
17. Ivanov Yu.F., Kornet E.V., Kozlov Ye.V., Gromov V.E. *Zakalennaja konstrukcionnaja stal': struktura i mehanizmy uprochnenija* (Physics and mechanics of drawing and forging). Novokuzneck: izd. SibGIU, 2010. 174 p.
18. Gromov V.E., Kozlov Ye.V., Bazaykin V.I. etc. *Fizika i mehanika volochenija i obyemnoj shtampovki* (Physics and mechanics of drawing and forging). Moscow: Nedra, 1997. 293 p.

Received December 3, 2013

УДК 621.78+615.47

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ОРТОДОНТИЧЕСКИХ ДУГ ИЗ ТИТАН-НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

С.Н. Милюкина¹, старший преподаватель

В.В. Рубаник², д.т.н., директор

В.В. Рубаник (мл.)^{1,2}, к.ф.-м.н., вед. науч. сотрудник, заведующий кафедрой

В.А. Андреев³, к.т.н., зам. ген. директора по производству и научной работе

¹ Витебский государственный технологический университет (Витебск, Беларусь)

² Институт технической акустики НАН Беларуси (Витебск, Беларусь)

³ ООО Промышленный центр МАТЭК-СПФ (Москва, Россия)

Аннотация. Приведены результаты исследований температурного диапазона реализации прямого и обратного мартенситных превращений в ортодонтических титан-никелевых дугах импортных производителей и титан-никелевой проволоке российского производства в режиме поставки и после термической обработки, применяемой при изготовлении изделий с эффектом памяти формы с целью формирования в материале требуемых характеристик. Обнаружено, что сверхэластичные ортодонтические титан-никелевые дуги разных производителей в режиме поставки значительно различаются по своим функциональным параметрам. Химические составы сверхэластичной и термоактивируемой дуг составляют Ti – 50,9 % Ni и Ti – 50,5 % Ni соответственно. Установлено, что из одной и той же проволоки состава Ti – 55,77 % Ni российского производства (МАТЭК-СПФ) можно изготавливать как сверхэластичные дуги (путем термической обработки при температуре 550 °C в течение 15 мин с последующей закалкой), так и термоактивируемые (применяя термическую обработку при 500 °C в течение 30 мин с закалкой).

Ключевые слова: титан-никелевая проволока, мартенситные превращения, сплавы с памятью формы, сверхэластичные дуги.

E-MAIL: ita@vitebsk.by

В качестве материала основы для изготовления ортодонтических дуг используют нержавеющие стали и титановые сплавы: титан-никелевые (TiNi), титан-никелевые с добавлением меди (TiNiCu), титан-молибденовые (TiMo, так называемые ТМА) и титан-ниобиевые (TiNb) [1]. Однако дуги на основе никелида титана занимают особое положение; в них наиболее ярко выражено проявление эффектов памяти формы [2]. Механизм памяти формы в никелиде титана обусловлен обратимым кристаллографическим термоупругим мартенситным превращением, которое реализуется при изменении температуры (эффект памяти формы (ЭПФ)) или напряжения (эффект сверхупругости), вследствие перехода материала из высокотемпературной аустенитной в низкотемпературную мартенситную фазу (прямой переход) и обратно (обратный переход) [3].

Дуги, изготавливаемые из титан-никелевых сплавов, условно разделяют на два вида: термоактивируемые (мартенситные), работающие на эффекте памяти формы, и сверхэластичные (аустенитные), работающие на эффекте сверхупругости. Всем типам дуг изначально

придают форму, которую они имеют в высокотемпературном состоянии, а затем в охлажденном состоянии их устанавливают, деформируя при этом. Термоактивируемые (ТА) дуги начинают восстанавливать форму при нагреве до определенной температуры, создавая не постоянно действующие усилия, а временные, в то время как сверхэластичные дуги уже при комнатных температурах находятся в аустенитном состоянии и создают постоянные направленные усилия.

Функциональные свойства изделий из никелида титана с эффектом памяти формы определяются, прежде всего, характеристическими температурами материала – температурами начала и окончания прямого и обратного фазовых переходов. В зависимости от значений характеристических температур и ширины температурного гистерезиса в материале в заданном диапазоне температур может проявляться эффект памяти формы или сверхупругость.

В настоящее время активно используют импортные дуги из титан-никелевых сплавов зарубежных производителей (Бразилия, Германия, США), на территории

СНГ дуги с памятью формы не изготавливают, хотя сам материал производится [4].

Целью настоящей работы является исследование температурного диапазона реализации прямого и обратного мартенситных превращений в титан-никелевых сплавах, используемых в качестве основы для изготовления ортодонтических дуг зарубежными производителями, и нитиноле российского производства в режиме поставки и после термической обработки, применяемой при изготовлении изделий с ЭПФ с целью формирования в материале требуемых характеристик.

Энтальпию фазового превращения определяли по площади пика на кривой ДСК, а характеристические температуры фазовых переходов (начальную, конечную и пиковую) – в соответствии со стандартом ASTM F2004-00 на дифференциальном сканирующем калориметре DSC822^o (Mettler Toledo, Швейцария). Скорость нагрева и охлаждения образцов составляла 10 °С/мин. Образцы массой 5 – 7 мг вырезали из различных участков дуги: из центра и по краям.

Калориметрические характеристики ортодонтических дуг из титан-никелевых сплавов

Установлено, что в температурном диапазоне от –60 до +60 °С в образцах исследуемых сверхэластичных дуг, наиболее широко используемых на практике на территории стран СНГ (см. таблицу), реализуется мартенситное превращение B2 ↔ R, что подтверждается небольшим гистерезисом перехода (примерно 3 °С) и

Характеристики сверхэластичных дуг зарубежных производителей

№	Фирма-производитель	Вид сечения	Геометрические размеры	Страна-производитель
1	Morelli	круглое	$d = 0,5$ мм	Бразилия
2	Ortho Organizers	прямоугольное	$0,41 \times 0,56$ мм	Германия
3	3M Unitek	прямоугольное	$0,43 \times 0,64$ мм	США

скрытой теплотой превращения (примерно 4 – 6 Дж/г). Переход из ромбоэдрической R-фазы в моноклинную B19' при охлаждении осуществляется при более низких температурах.

Анализ калориметрических зависимостей (рис. 1) показывает, что характеристические температуры B2 ↔ R перехода исследуемых дуг довольно сильно различаются. Так, у дуг 1, 2 и 3 превращения реализуются в температурных диапазонах 5 – 22, 10 – 35 и 24 – 60 °С соответственно. Значения характеристических температур (M'_n , M'_p и M'_k – температуры начала, пика и окончания прямого мартенситного превращения из фазы B2 в R-фазу соответственно; A_n , A_p и A_k – температуры начала, пика и окончания обратного мартенситного превращения из R-фазы в B2 фазу) приведены ниже:

Дуга	M'_n , °С	M'_p , °С	M'_k , °С	A_n , °С	A_p , °С	A_k , °С
1	17	11	5	6	14	22
2	32	21	10	11	23	35
3	58	40	24	27	41	60

Из приведенных данных видно, что температура A_k у сверхэластичных дуг различных производителей может принимать значения от 22 до 60 °С, а температурный диапазон превращения составляет 17 – 36 °С. Такое значительное различие в значениях характеристических температур свидетельствует о том, что и их механические характеристики, в частности, развиваемые усилия, должны достаточно сильно различаться.

В результате становится неясным, как ориентироваться при выборе дуги (если значения функциональных параметров сверхэластичных дуг различных производителей имеют такой большой разброс, какие из этих значений можно принять за эталонные при создании собственной продукции).

Для выявления различий в свойствах сверхэластичных и термоактивируемых дуг были проведены калориметрические исследования термоактивируемых дуг Morelli (1) производства Бразилии (рис. 2).

В термоактивируемой дуге в исследуемом температурном диапазоне наблюдается реализация мартенсит-

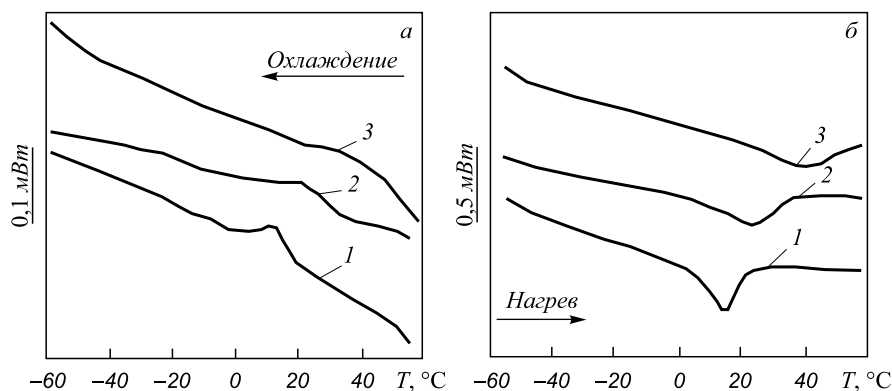


Рис. 1. Калориметрические зависимости образцов 1, 2 и 3 при охлаждении (а) и нагревании (б)

ных превращений по схеме $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$, причем имеют место более узкий температурный интервал $B2 \leftrightarrow R$ перехода и повышение всех характеристических температур по сравнению со сверхэластичными дугами. Переход из промежуточной R-фазы в фазу $B19'$ начинается при температуре $M'_H = -44^\circ\text{C}$, пиковая температура M'_H составляет -54°C , а так как нижний предел исследуемого диапазона составляет -60°C , то видно, что при этой температуре превращение не заканчивается (то есть не весь материал переходит в фазу $B19'$). При последующем нагревании обратное мартенситное превращение начинается при температуре $A'_H = 14^\circ\text{C}$, пиковая температура для перехода $B19' \rightarrow R$ составляет $A'_H = 23^\circ\text{C}$; но переход опять же не заканчивается вследствие того, что начинается переход в аустенитную $B2$ -фазу. Характеристические температуры превращения $B2 \leftrightarrow R$ составляют для прямого перехода $M'_H = 30^\circ\text{C}$, $M'_H = 26^\circ\text{C}$, $M'_K = 22^\circ\text{C}$, для обратного перехода $A'_H = 27^\circ\text{C}$, $A'_H = 30^\circ\text{C}$, $A'_K = 32^\circ\text{C}$.

Таким образом, можно констатировать, что во всех дугах на основе никелида титана независимо от производителя реализуются мартенситные превращения через промежуточную R-фазу.

В связи с тем, что готовые изделия в режиме поставки подвергаются предварительной термической обработке для задания им требуемых функциональных свойств, необходимо определить свойства исходной титан-никелевой проволоки. С этой целью все исследуемые дуги подвергли тепловой обработке при температуре 500°C в течение 30 мин с последующей закалкой в воде, которую традиционно применяют для снятия остаточных напряжений, и снова провели калориметрические исследования, результаты которых приведены ниже:

Дуга	$M'_H, ^\circ\text{C}$	$M'_K, ^\circ\text{C}$	$M_H, ^\circ\text{C}$	$M_K, ^\circ\text{C}$	$A'_H, ^\circ\text{C}$	$A'_K, ^\circ\text{C}$	$A_H, ^\circ\text{C}$	$A_K, ^\circ\text{C}$
1	20	17	-46	< -65	6	17	20	23
2	19	15	-44	-60	6	17	19	22
3	19	15	-39	-65	6	18	19	23
ТА	21	18	-36	-43	—	—	20	26

Обнаружено, что после указанной термической обработки во всех образцах повышаются температуры прямого перехода $R \rightarrow B19'$, в то время как границы $B2 \leftrightarrow R$ превращения изменяются по-разному, но всегда приводят к его сужению до $3 - 4^\circ\text{C}$ и практически одинаковому температурному диапазону реализации во всех сверхэластичных дугах (независимо от производителя). В целом вид калориметрических зависимостей очень похож на кривые охлаждения и нагрева для термоактивируемой дуги (рис. 2); после термической обработки схема реализации прямого перехода с $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$ изменяется на $B19' \rightarrow B2$, изменяются все характеристические температуры. Из представленных данных видно, что у всех исследуемых дуг, включая термоактивируемую, температуры реализации мартенситных превращений имеют схожие значения, а $A_K = 22 \div 26^\circ\text{C}$.

Таким образом, на основе анализа проведенных исследований можно сделать предположение, что для изготовления всех дуг используют проволоку никелида титана идентичного состава, а затем, подвергая ее различной термомеханической обработке, получают изделия с разными функциональными свойствами, которые сильно варьируются у дуг различных производителей.

Для проверки этого предположения образцы сверхэластичной и термоактивируемой дуг Morelli были подвергнуты термической обработке, которую обычно используют для идентификации никелида титана по химическому составу (гомогенизирующему отжигу при температуре 800°C с последующей закалкой в воде). Калориметрические исследования, проведенные после термической обработки, показали, что в обоих случаях в материале наблюдается одностадийное мартенситное превращение $B2 \rightarrow B19'$, а температуры фазовых превращений для сверхэластичной дуги составляют $M_H = -25^\circ\text{C}$, $M_K = -32^\circ\text{C}$, $A_H = -17^\circ\text{C}$, $A_K = -4^\circ\text{C}$, а термоактивируемой — $M_H = 18^\circ\text{C}$, $M_K = 10^\circ\text{C}$, $A_H = 27^\circ\text{C}$, $A_K = 45^\circ\text{C}$. Сравнение полученных значений с имеющимися для сплавов TiNi диаграммами характеристических температур в зависимости от содержания никеля [5] показало, что химический состав сверхэластичной дуги Ti — 50,9 % Ni (ат.), а термоактивируемой

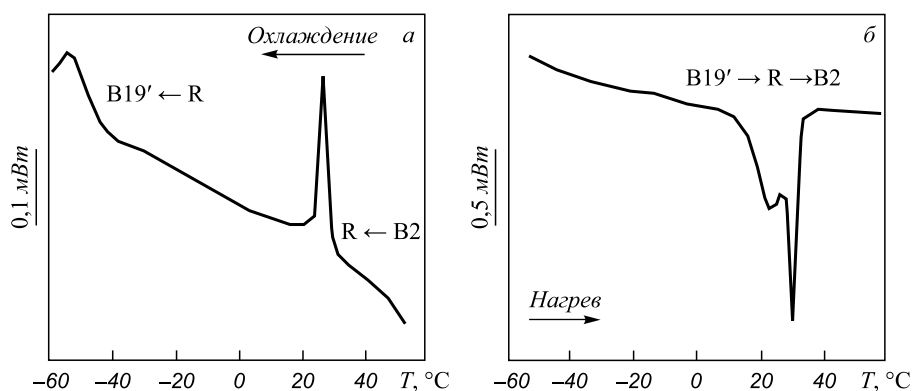


Рис. 2. Калориметрические зависимости термоактивируемой дуги 1 при охлаждении (а) и нагревании (б)

Ti – 50,5 % Ni (ат.), то есть для изготовления термоактивируемых и сверхэластичных дуг используются сплавы никелида титана с различным содержанием никеля.

Калориметрические характеристики титан-никелевой проволоки российского производства

С целью установления возможности использования никелида титана российского производства для изготовления дуг были проведены калориметрические исследования медицинской проволоки из сплава TiNi диам. 0,5 мм, изготовленной в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ» (г. Москва). В сертификате на продукцию производителем указаны: химический состав материала (Ti – 55,77 % Ni (по массе)), геометрические параметры полуфабриката и температура окончания обратного мартенситного превращения. Однако для изготовления изделий необходимо значительно больше информации, в частности, полное представление о характере реализации мартенситных превращений и значениях характеристических температур.

Традиционно для задания высокотемпературной формы используют различные режимы тепловой обработки при высоких (400 – 550 °C) температурах [6]. На основании проведенных ранее исследований [7, 8] для задания высокотемпературной формы дуги и требуемых температурных диапазонов реализации термоупругих мартенситных превращений были выбраны режимы тепловой обработки при температуре 550 °C в течение 15 мин и при 500 °C в течение 30 мин с последующей закалкой в воде; после этого были проведены калориметрические исследования (рис. 3).

В результате термической обработки при 550 °C в течение 15 мин в материале реализуется прямое мартенситное превращение через промежуточную R-фазу по схеме B2 → R → B19', а обратное превращение по схеме B19' → B2. Характеристические температуры переходов составляют: $M'_n = 18$ °C, $M'_n = 14$ °C, $M'_k = 10$ °C, $M_n = -24$ °C, $M_n = -29$ °C, $M_k = -36$ °C, $A_n = 16$ °C, $A_n = 20$ °C, $A_k = 23$ °C. Температурные диа-

пазоны реализации мартенситных превращений в нитиноле российского производства схожи со значениями температур в образцах 1 – 3, а температура окончания обратного мартенситного превращения совпадает со значением A_k сверхэластичных дуг. Таким образом, термическая обработка при температуре 550 °C в течение 15 мин с последующей закалкой в воде может быть использована при изготовлении сверхэластичных дуг для задания высокотемпературной формы и рабочего диапазона температур одновременно.

После термической обработки при 500 °C в течение 30 мин прямое и обратное мартенситные превращения в титан-никелевом сплаве реализуются через промежуточную R-фазу по схеме B2 ↔ R ↔ B19', а характеристические температуры переходов составляют: $M'_n = 30$ °C, $M'_n = 28$ °C, $M'_k = 26$ °C, $M_n = -46$ °C, $M_n = -52$ °C, $M_k = -58$ °C, $A'_n = 16$ °C, $A'_n = 20$ °C, $A_n = 27$ °C, $A_n = 30$ °C, $A_k = 32$ °C, то есть практически совпадают с соответствующими параметрами термоактивируемых дуг. Таким образом, тепловая обработка той же исходной проволоки при температуре 500 °C в течение 30 мин с последующей закалкой в воде может быть использована для задания высокотемпературной формы и рабочего диапазона температур при изготовлении термоактивируемых дуг.

Выводы. Сверхэластичные ортодонтические титан-никелевые дуги разных производителей в режиме поставки значительно различаются по своим функциональным параметрам: температура A_k может принимать значения от 22 до 60 °C, а, следовательно, и механические характеристики, в частности, развиваемые усилия, должны достаточно сильно различаться. Однако после термической обработки при температуре 500 °C в течение 30 мин с закалкой в воде температурные диапазоны реализации прямого и обратного мартенситных превращений становятся одинаковыми во всех сверхэластичных дугах независимо от производителя. При этом у термоактивируемых дуг характеристические температуры несколько выше, чем у сверхэластичных. Химические составы сверхэластичной и термоактивируемой дуг составляют Ti – 50,9 % Ni (ат.)

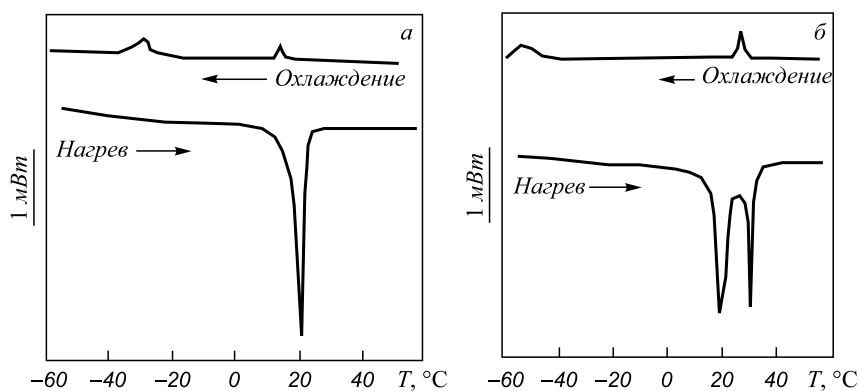


Рис. 3. Калориметрические зависимости проволоки из никелида титана российского производства после термической обработки при 550 °C в течение 15 мин (а) и при 500 °C в течение 30 мин (б)

и Ti – 50,5 % Ni (ат.) соответственно. Установлено, что проволоке их никелида титана российского производства (МАТЭК-СПФ) можно задавать требуемые рабочие диапазоны температур посредством различных режимов термической обработки, а значит, использовать ее для изготовления дуг. При этом из одной и той же проволоки состава Ti – 55,77 % Ni (по массе) можно изготавливать как сверхэластичные дуги (используя термическую обработку при 550 °C в течение 15 мин с последующей закалкой), так и термоактивируемые (применяя термическую обработку при 500 °C в течение 30 мин с закалкой).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аболмасов Н.Г., Аболмасов Н.Н. Ортодонтия. – М.: изд. МЕДпресс-информ, 2008. – 424 с.
2. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения / В.Э. Гюнтер, В.Н. Ходоренко, Ю.Ф. Ясенчук и др. – Томск: изд. МИЦ, 2006. – 296 с.
3. Материалы с эффектом памяти формы: Справ. изд. в 4 т. / Под ред. В.А. Лихачева. Т. 1. – СПб.: изд. НИИХ СПбГУ, 1997. – 424 с.
4. Андреев В.А., Хусаинов М.А., Бондарев А.Б. // Производство проката. 2008. № 9. С. 37 – 42.
5. Lotkov A.I., Grishkov V.N., Udovenko V.A., Kuznetsov A.V. // *Fizika metallov i metallovedenie*. 1982. Vol. 54. № 6. P. 1202 – 1204.
6. Сплавы с эффектом памяти формы. К. Ооцука, К. Сумидзу, Ю. Судзуки и др.; под ред. Х. Фунакубо / Пер. с японск. И.И. Дружинина. – М.: Металлургия, 1990. – 224 с.
7. Милиукина С.Н., Рубаник В.В., Рубаник В.В. (мл.). – В кн.: Сборник докладов 8-й международной конференции «Авангардные машиностроительные технологии», Болгария, 18 – 20 июня 2008. – Кранево, 2008. С. 199 – 203.
8. Miliukina S.N., Dorodeiko V.G., Rubanik V.V., Rubanik V.V. (Jr.) // *Materials Science and Engineering A*. 2008. Vol. 481 – 482. P. 616 – 619.

© 2014 г. С.Н. Милиукина, В.В. Рубаник,
В.В. Рубаник (мл.), В.А. Андреев
Поступила 9 января 2014 г.

THE PROCESSING TECHNOLOGY DEVELOPMENT OF TiNi ARCH WIRES

S.N. Miliukina¹, Senior Lecturer

V.V. Rubanik², Dr. Eng., Director

V.V. Rubanik (Jr.)^{1, 2}, Cand. Phys.-math., Leading Researcher, Head of the Chair

V.A. Andreev³, Cand. Eng., Deputy General Director

¹ Vitebsk State Technological University (Vitebsk, Belarus)

² Institute of Technical Acoustics, National Academy of Sciences of Belarus (Vitebsk, Belarus)

³ Industrial Center MATEK-SMA, Ltd. (Moscow, Russia)

E-MAIL: ita@vitebsk.by

Abstract. The paper presents the research results of the temperature range realization of direct and reverse martensitic transformations in TiNi orthodontic arch wires of foreign producers and TiNi wire of Russian production in the delivery mode and after the heat treatment used to form required characteristics in shape memory alloys. It has been found out that in the delivery mode the TiNi superelastic orthodontic arch wires vary in their functional parameters considerably depending on the manufacturer. Chemical compositions of the superelastic and heat-activated arches are ~ Ti – 50.9 % Ni and Ti – 50.5 % Ni, respectively. It has been established that the same wire Ti – 55.77 % Ni made in the Russian industrial centre “Matek-SMA Ltd.” can be used both for production of the superelastic arch wires after the heat treatment at 550 °C for 15 minutes followed by water quenching and heat-activated arch wires after annealing at 500 °C for 30 minutes with quenching.

Keywords: TiNi wire, martensitic transformations, shape memory alloys, superelastic arch wires.

REFERENCES

1. Abolmasov N.G., Abolmasov N.N. *Ortodontiya* (Orthodontics). Moscow: izd. MEDpress-inform, 2008. 424 p.
2. Gyunter V.Ye., Hodorenko V.N., Yashenchuk Yu.F. etc. *Nikelid titana. Medicinskiy material novogo pokoleniya* (Nickelide titanium. Medical is a new generation). Tomsk: izd. MIC, 2006. 296 p.
3. *Materialy s effektivom pamyati formy* (Materials with Shape Memory). Sprav izd. V 4 t. Lihacheva V.A. ed. Vol. 1. SPb.: izd. NIIF SPbSU, 1998. 424 p.
4. Andreev V.A., Husainov M.A., Bondarev A.B. *Proizvodstvo prokata*. 2008. № 9. Pp. 37 – 42.
5. Lotkov A.I., Grishkov V.N., Udovenko V.A., Kuznetsov A.V. *Fizika metallov i metallovedenie*. 1982. Vol. 54. № 6. Pp. 1202 – 1204.
6. Oocuka K., Sumidzu K., Sudzuki Yu. etc. *Splavy s effektivom pamyati formy* (Alloys with shape memory effect). Funakubo H. ed. Per. s japonsk. Druzhinina I.I. Moscow: Metallurgiya, 1990. 224 p.
7. Miliukina S.N., Rubanik V.V., Rubanik V.V. (Jr.). *Sbornik dokladov 8-y mezhdunarodnoy konferentsii «Avangardnye mashinostroitel'nye tehnologii»*, Bolgariya, 18 – 20 iyunya 2008 (Collection of reports 8th international conference “Vanguard machine-building technology”, Bulgaria, 18-20 June 2008). Cranevo. 2008. Pp. 199 – 203.
8. Miliukina S.N., Dorodeiko V.G., Rubanik V.V., Rubanik V.V. (Jr.) *Materials Science and Engineering A*. 2008. Vol. 481 – 482. Pp. 616 – 619.

Received January 9, 2014

УДК 621.793(07)

КОНСТРУКТИВНАЯ ПРОЧНОСТЬ И КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ СТАЛИ 10*

Р.З. Валиев^{1,2}, д.ф.-м.н., профессор, директор института физики перспективных материалов

Г.В. Клевцов³, д.т.н., профессор кафедры нанотехнологий, материаловедения и механики

Н.А. Клевцова⁴, д.т.н., доцент кафедры радиофизики и электроники

В.М. Кушнаренко⁴, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой деталей машин и промышленной механики

А.В. Ганеев¹, инженер института физики перспективных материалов

¹ Уфимский государственный авиационный технический университет (Уфа, Россия)

² Санкт-Петербургский государственный университет (Санкт-Петербург, Россия)

³ Тольяттинский государственный университет (Тольятти, Россия)

⁴ Оренбургский государственный университет (Оренбург, Россия)

Аннотация. Представлены результаты исследований ультрамелкозернистой (УМЗ) стали 10, полученной методом равноканального углового прессования (РКУП) при 200 °С. На полученных образцах проведен комплексный анализ конструкционной прочности, включая статические испытания на растяжение и анализ ударной вязкости и трещиностойкости. Прочность стали 10 возрастает после РКУП в 2,5 раза. При заданном режиме РКУП практически не изменяется порог хладноломкости стали 10, однако сужается интервал вязко-хрупкого перехода. Расчет трещиностойкости показал, что K_{IC} стали 10 с УМЗ структурой не только не уменьшается по сравнению с этим показателем стали в исходном состоянии, но и даже несколько возрастает. Анализ коррозионной стойкости стали свидетельствует, что скорость коррозии образцов без покрытия из стали 10 после РКУП несколько выше по сравнению с исходным состоянием. Однако скорость коррозии стали после РКУП с покрытием примерно в два раза ниже по сравнению со сталью в исходном состоянии с покрытием. В работе обсуждена природа наблюдаемых закономерностей.

Ключевые слова: малоуглеродистая сталь 10, равноканальное угловое прессование, механические свойства, ультрамелкозернистая структура, коррозионная стойкость.

E-MAIL: RZValiev@mail.rb.ru

В своих исследованиях профессор Э.В. Козлов значительное внимание уделяет металлам и сплавам с ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой. Целый ряд оригинальных работ посвящен необычным механическим свойствам УМЗ материалов, механизмам их прочности и пластичности [1 – 3].

Как известно, для получения наноструктурных металлов с размерами зерен в субмикронном диапазоне наиболее широко используются методы интенсивной пластической деформации [1 – 4]. Такие УМЗ материалы обладают высокими прочностными характеристиками, что весьма привлекательно для их внедрения в различные области техники [4 – 6]. Однако, несмотря на значительное количество публикаций, посвященных исследованию УМЗ материалов, практически отсутствуют сведения об их служебных свойствах (ударной вязкости, трещиностойкости, коррозионной стойкости [7, 8]), хотя для конструктивных применений УМЗ материалов именно эти свойства будут становиться все более значимыми.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Постановление 220, грант Правительства РФ; договор 14.B25.31.0017) и РФФИ (проект 14-08-00301).

Авторы благодарят сотрудников НИИФПМ – А.Г. Рааба за помощь в изготовлении образцов и М.В. Караваеву за плодотворное обсуждение результатов.

В настоящей работе впервые проведено комплексное исследование конструктивной прочности и коррозионной стойкости стали 10 в исходном состоянии и с УМЗ структурой, полученной методом равноканального углового прессования (РКУП).

В качестве исследуемого материала была использована малоуглеродистая сталь 10, содержащая 0,11 % С, в исходном состоянии (горячекатаное состояние) со средним размером зерен около 20 мкм, а также в УМЗ состоянии, полученном путем равноканального углового прессования при 200 °С (4 и 6 проходов, маршрут Вс, угол $\varphi = 120^\circ$ [4]). Перед РКУП заготовки в виде прутков были закалены от 880 °С в воде.

Исследования микроструктуры стали 10 проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOLJEM2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Твердость стали определяли на твердомере ТН 300. Прочностные характеристики стали при растяжении исследовали на разрывной машине Р-10 по ГОСТ 1797 – 84. Диаметр образцов для механических испытаний составлял 3 мм. Ударные испытания образцов с V-образным концентратором напряжений проводили на копре JB-W300 в широком интервале температур. Охлаждение и нагрев образцов проводили согласно ГОСТ 9454 – 78 в жидком азоте и в климатической ка-

мере INSTRON C3106366, обеспечивающей интервал температур от -100 до $+350$ °С. Оценку трещиностойкости стали проводили по глубине пластической зоны под поверхностью изломов [9, 10]. Микроструктуру ударных изломов исследовали с помощью конфокального сканирующего микроскопа LextOLS4000, а также в растровых электронных микроскопах JSM-6390 и SIGMA фирмы «ZEISS». Определение глубины пластических зон под поверхностью изломов проводили рентгеновским методом [9, 11] путем съемки изломов на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-07.

Для коррозионных испытаний использовали образцы из стали 10 размером $10 \times 10 \times 3$ мм с упрочняющим покрытием и без покрытия. Тонкопленочное упрочняющее алмазоподобное покрытие на основе оксикарбонитрида кремния наносили на поверхность образцов с помощью установки финишного плазменного упрочнения УФПУ-111. Толщина покрытия составляла 1 мкм. Далее образцы полностью погружали в испытательный раствор (5 %-ый раствор NaCl + 0,5 %-ый раствор CH_3COOH , насыщенный сероводородом, $\text{pH} \leq 3,5$; $T = 297$ К). Время коррозионного воздействия 96 ч. Скорость коррозии определяли по разности масс образцов до и после коррозионных испытаний. Металлографические исследования поверхности образцов до и после коррозии проводили с помощью металлографического микроскопа МИМ-8.

Структура и прочность стали 10 при растяжении. Структура стали 10 в исходном состоянии представлена на рис. 1, а. Размер ферритных зерен составляет 10 – 15 мкм. В структуре стали после РКУП при 200 °С, 4 прохода (рис. 1, б) наблюдается сильное измельчение зерен до 250 нм, но имеется выраженная их полосчатость с развитой дислокационной структурой. Увеличение числа проходов с 4 до 6 не привело к заметным структурным изменениям. Измельчение микроструктуры приводит к повышению твердости и прочностных характеристик стали в среднем в 2,0 – 2,5 раза и к снижению относительного удлинения в 1,3 – 3,0 раза (см. таблицу).

Ударная вязкость стали 10 в интервале вязко-хрупкого перехода. Известно, что материалы с ОЦК

Механические свойства стали 10 в исходном состоянии и после РКУП

Состояние стали	НВ	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	$\sigma_{\text{т}}$, МПа	δ , %
Исходное состояние	121	460	350	25
После РКУП, 4 прохода	235	1028	989	8
После РКУП, 6 проходов	235	1050	955	11

решеткой подвержены хладноломкости. На температурной зависимости ударной вязкости (KCV) стали 10 (рис. 2) в исходном состоянии хорошо виден ярко выраженный интервал вязко-хрупкого перехода (примерно от -5 до 100 °С), а после РКУП при 200 °С, 4 прохода – узкий интервал вблизи температуры 50 °С. При этом порог хладноломкости стали практически не изменился. Таким образом, при РКУП по заданному режиму практически не изменяется порог хладноломкости стали 10, однако сужается интервал вязко-хрупкого перехода.

Полученная УМЗ структура стали 10 после РКУП (рис. 1, б) оказала влияние и на механизм ударного разрушения [9]. Так, поверхность низкотемпературных изломов, полученных в нижней области вязко-хрупкого перехода, расположена под углом примерно 45° к оси образца (рис. 3, а). Микрорельеф поверхности таких изломов состоит из ступеней, образовавшихся путем квазискола (рис. 3, з).

Поверхность изломов, полученных в средней области вязко-хрупкого перехода, состоит из глубоких, параллельно расположенных гребней (рис. 3, б), а микрорельеф состоит из чередующихся ступенек с вязкими торцами (рис. 3, д); эти ступеньки образовались, по-видимому, путем расслоения металла и вязкого отрыва. Изломы, полученные в верхней области вязко-хрупкого перехода, вязкие (рис. 3, е) с ямочным микрорельефом (рис. 3, е).

Трещиностойкость стали 10. Как уже отмечалось, оценку трещиностойкости углеродистой стали 10 после РКУП при 200 °С, 4 прохода, проводили по глубине пластической зоны под поверхностью изломов, определенной рентгеновским методом.

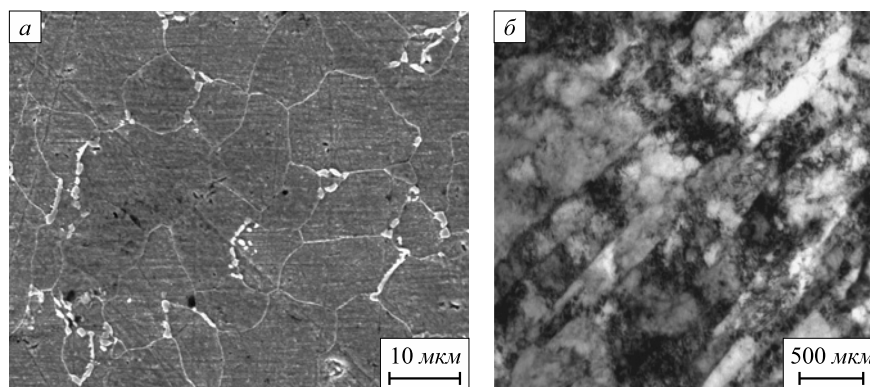


Рис. 1. Микроструктура стали 10 в исходном состоянии, РЭМ (а) и после РКУП при 200 °С, 4 прохода, ПЭМ (б)

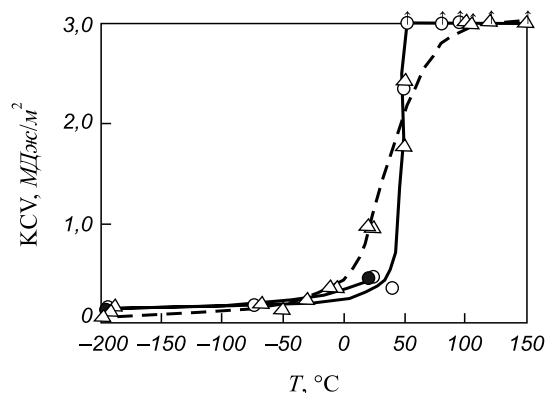


Рис. 2. Температурная зависимость ударной вязкости KCV стали 10 в исходном состоянии (Δ), а также после РКУП, 4 прохода ($\circ$) и после РКУП, 6 проходов ($\bullet$)

Глубина пластической зоны (h_y) под поверхностью изломов стали 10 после РКУП при 200 °С, 4 прохода, и отношение $h_{\max}/t$ (где h_y – глубина пластической зоны; t – толщина образца) приведены ниже:

$T, ^\circ\text{C}$	–196	–70	20
$h_y, \text{мкм}$	30	30	50
$h_{\max}/t$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$

Результаты фрактографического анализа стали 10 (рис. 3), а также тот факт, что под поверхностью изломов обнаружена только одна пластическая зона, а $h_{\max}/t < 10^{-2}$, свидетельствуют о том, что ударное разрушение образцов из стали 10 после РКУП при температурах –196, –70 и 20 °С произошло в условиях плоской деформации

(ПД) [9, 10]. Используя рекомендации ВНИИНМАШ Госстандарта России [10], был проведен расчет трещиностойкости стали 10 в условиях ПД (K_{IC}) в исходном состоянии и после РКУП при 200 °С, 4 прохода.

Трещиностойкость стали 10 в исходном состоянии и после РКУП при 200 °С, 4 прохода, составляет 28,0 и 31,0 МПа·м^{1/2} соответственно. Расчет показал, что значение K_{IC} стали 10 в субмикроструктурном состоянии не только не уменьшается по сравнению с K_{IC} в исходном состоянии, но даже несколько возрастает.

Коррозионная стойкость стали 10. Скорость коррозии образцов из стали 10 без покрытия и с покрытием в исходном состоянии составляет 0,298 и 0,227 г/(м²·ч), без покрытия и с покрытием после РКУП – 0,334 и 0,115 г/(м²·ч) соответственно. Скорость коррозии образцов без покрытия из стали 10 после РКУП при 200 °С, 4 прохода несколько выше по сравнению с исходным состоянием. Однако скорость коррозии стали после РКУП с покрытием примерно в два раза ниже по сравнению со сталью в исходном состоянии с покрытием. Следовательно, покрытие, нанесенное на поверхность образцов из стали 10 после РКУП, обладает большей адгезионной прочностью, так как обеспечивает лучшую защиту стали от коррозии по сравнению с покрытием, нанесенным на поверхность образцов из стали 10 в исходном состоянии.

Можно предположить, что некоторое снижение коррозионной стойкости стали 10 в УМЗ состоянии в значительной степени обусловлено повышенной пористостью структуры стали после РКУП. Повышение адгезионной прочности алмазоподобного покры-

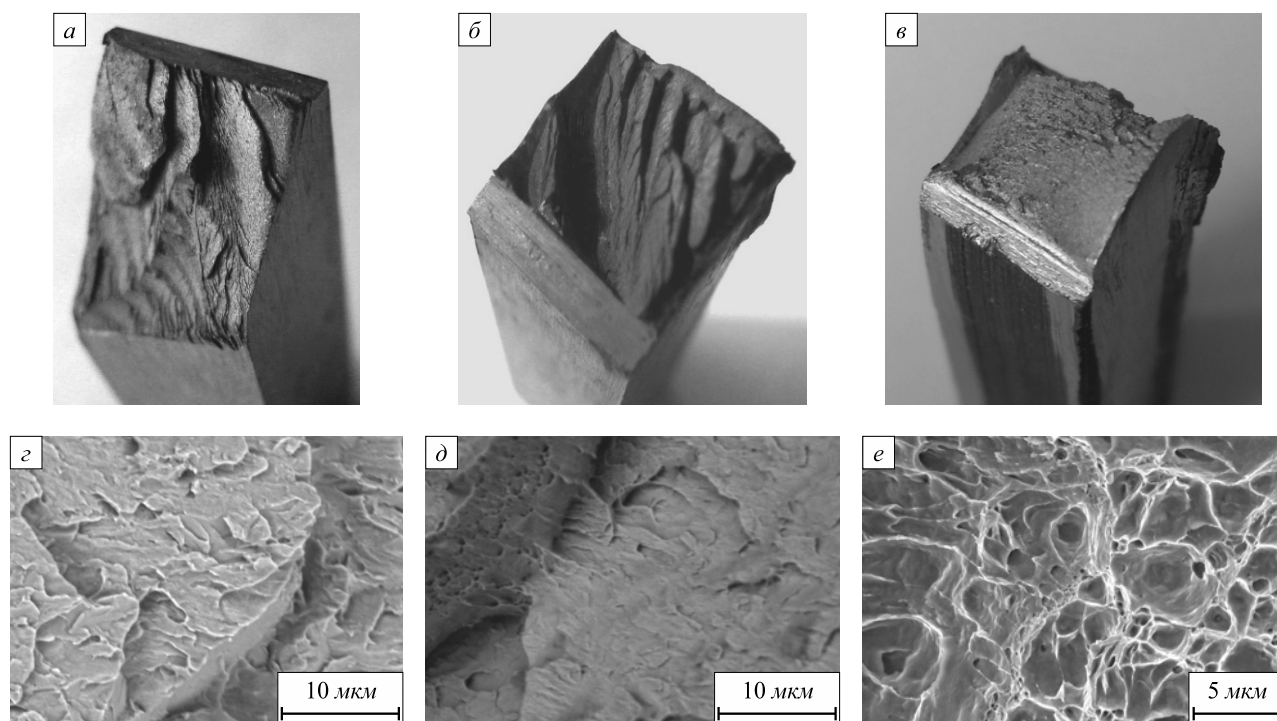


Рис. 3. Общий вид (а – в) и микрорельеф центральной части изломов (г – е) стали 10 после РКУП при 200 °С, 4 прохода, при температуре испытания –196 °С (а, г), 20 °С (б, д), 50 °С (в, е)

тия на поверхности наноструктурированной стали 10, по-видимому, связано с наличием большого количества дефектов кристаллического строения и относительно высокой площади границ зерен в структуре такой стали.

Вопросам повышения прочности наноструктурированных металлических материалов посвящено большое количество специальных монографий и работ (например [1 – 7, 13] и другие). Формирование УМЗ структуры в различных металлах и сплавах обычно приводит к значительному увеличению прочности. Более того, на ряде наноструктурных сплавов обнаружен эффект сверхпрочности, когда величина предела текучести значительно превышает значение предела прочности, определяемого для данного размера зерен из соотношения Холла-Пэтча [15, 16]. Вместе с тем УМЗ материалы типично демонстрируют пониженную пластичность при испытаниях на растяжение, что оказывает влияние на их ударную вязкость и трещиностойкость. Не совсем ясен сам механизм сужения интервала вязко-хрупкого перехода наноструктурированной стали. Можно предположить, что сужение интервала вязко-хрупкого перехода стали 10 после РКУП связано как с формированием УМЗ структуры, так и с высоким уровнем дефектности структуры. При понижении температуры испытания образцов из стали 10 со структурой, образовавшейся после РКУП, имеет место блокировка или, по крайней мере, значительное снижение вклада механизмов пластической деформации, зависящих от температуры в УМЗ зернах, например, переползание дислокаций. Это приводит к охрупчиванию стали, резкому снижению ударной вязкости, а, следовательно, к сужению интервала вязко-хрупкого перехода.

Как показано выше, РКУП при 200 °С приводит в стали 10 к вышеуказанным зависимостям повышения прочности, снижения пластичности и сужения интервала вязко-хрупкого перехода. Однако, как свидетельствуют исследования последнего десятилетия [4, 13], существуют различные подходы повышения пластичности УМЗ материалов при сохранении их высокопрочного состояния. Наиболее эффективным из них является зернограничный дизайн, то есть управление структурой границ зерен за счет варьирования режимов ИПД обработки [4, 13]. Для стали 10 планируется использовать этот подход в предстоящих исследованиях.

Выводы. Показано, что формирование УМЗ структуры методом РКУП при 200 °С значительно повышает твердость и прочностные характеристики стали 10, но снижает пластические свойства. При этом трещиностойкость стали 10 с УМЗ структурой в условиях плоской деформации изменяется незначительно. При РКУП при 200 °С сужается интервал вязко-хрупкого перехода стали 10, при этом порог хладноломкости стали практически не изменяется. Коррозионная стойкость

стали 10 после РКУП при 200 °С, 4 прохода несколько ниже по сравнению с исходным состоянием. Однако скорость коррозии стали после РКУП с покрытием примерно в два раза ниже по сравнению со сталью в исходном состоянии с покрытием. Дальнейшее повышение служебных свойств УМЗ стали 10 может быть реализовано за счет увеличения ее пластичности при сохранении высокой прочности, что представляется возможным за счет изменения структуры границ зерен в стали, варьируя условия ИПД обработки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Valiev R.Z., Kozlov E.V., Ivanov Yu.F., Lian J., Nazarov A.A., Baudalet B. // *Acta Metallurgica et Materialia*. 1994. Vol. 42. Issue 7. P. 2467 – 2475.
2. Козлов Э.В., Конева Н.А., Жданов А.Н. и др. // *Физическая мезомеханика*. 2004. Т. 7. № 4. С. 93 – 113.
3. Козлов Э.В., Конева Н.А., Жданов А.Н. // *Физическая мезомеханика*. 2007. Т. 10. № 3. С. 95 – 103.
4. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 398 с.
5. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. – М.: Физматлит, 2000. – 224 с.
6. Валиев Р.З., Семенова И.П., Латыш В.В. и др. // *Российские нанотехнологии*. 2008. Т. 3. № 9 – 10. С. 80 – 89.
7. Андриевский Р.А., Глезер А.М. // *Успехи физических наук*. 2009. Т. 179. № 4. С. 337 – 358.
8. Sabirov I., Valiev R.Z., Semenova I.P., Pippan R. // *Metallurgical and materials transactions*. 2010. V. 41A. March. P. 727 – 733.
9. Клевцов Г.В., Ботвина Л.Р., Клевцова Н.А., Лимарь Л.В. Фрактодиагностика разрушения металлических материалов и конструкций. – М.: изд. МИСиС, 2007. – 264 с.
10. Р 50-54-52/2-94. Расчеты и испытания на прочность. Метод рентгеноструктурного анализа изломов. Определение характеристик разрушения металлических материалов рентгеновским методом / Г.В. Клевцов, Л.Р. Ботвина, Л.П. Гранкова и др. – М.: ВНИИНМАШ Госстандарта России, 1994. – 28 с.
11. Р 50-54-52-88. Расчеты и испытания на прочность. Метод рентгеноструктурного анализа изломов. Определение глубины зон пластической деформации под поверхностью разрушения / Г.В. Клевцов, Н.К. Шаурова, Л.Р. Ботвина и др. – М.: ВНИИНМАШ Госстандарта СССР, 1988. – 24 с.
12. Клевцов Г.В., Валиев Р.З., Рааб Г.И. и др. // *Деформация и разрушение материалов*. 2011. № 8. С. 9 – 13.
13. Sabirov I., Murashkin M.Yu., Valiev R.Z. Nanostructured aluminium alloys produced by severe plastic deformation: new horizons in development // *Materials Science & Engineering*. 2013. Vol. A 560. P. 1 – 24.
14. Структура и коррозия металлов и сплавов: Атлас. Справ. изд. / И.Я. Сокол, Е.А. Ульянов, Э.Г. Фельдгандлер и др. – М.: Металлургия, 1989. – 400 с.
15. Караваева М.В., Киселева С.К., Абрамова М.М. и др. // *Наноинженерия*. 2013. № 10 (28). С. 30 – 35.
16. Valiev R.Z., Murashkin M.Y., Ganeev A.V., Enikeev N.A. // *The Physics of Metals and Metallography*. 2012. T. 113. № 13. P. 1193 – 1201.
17. Sauvage X., Ganeev A., Enikeev N., Murashkin M., Valiev R., Ivanisenko Y. // *Advanced Engineering Materials*. 2012. T. 14. № 11. С. 968 – 974.

STRUCTURAL STRENGTH AND CORROSION RESISTANCE OF NANOSTRUCTURED STEEL 10

R.Z. Valiev^{1,2}, *Doctor of Phys.-math. Sciences, Professor, Director of the Institute Physics of Advanced Materials*
G.V. Klevtsov³, *Dr. Eng., Professor of the Department of Nanotechnology, Materials and Mechanics*
N.A. Klevtsova⁴, *Dr. Eng., Assist. Professor Department of Radiophysics electronics*
V.M. Kushnarenko⁴, *Dr. Eng., Professor Head of the Department of machine parts and Industrial Mechanics*
A.V. Ganeev¹, *engineer of the Institute Physics of Advanced Materials*

¹ Ufa State Aviation Technical University (Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia)

² St. Petersburg State University (St. Petersburg, Russia)

³ Toliatti State University (Toliatti, Samara Region, Russia)

⁴ Orenburg State University (Orenburg, Orenburg Region, Russia)

E-MAIL: RZValiev@mail.rb.ru

Abstract. The paper presents research results obtained for ultrafine-grained (UFG) steel 10 by equal-channel angular pressing (ECAP) at 200 °C. A complex analysis of structural strength, including static tensile testing and analysis of impact strength and crack resistance, was conducted on the produced samples. It is shown that the strength of steel 10 grows 2.5 times after ECAP. ECAP via the set regime practically does not change the threshold of cold brittleness of steel 10, but narrows the range of ductile-brittle transition. The calculation of crack resistance showed that K_{th} of steel 10 with the UFG structure does not decrease as compared to the initial state, but even increases slightly. The analysis of corrosion resistance of the steel shows that the corrosion rate of uncoated samples of steel after 10 ECAP somewhat higher compared with the initial state. However, the corrosion rate of the steel after ECAP coated with about 2 times lower compared with the steel in the initial state with the coating. The paper discusses the nature of the observed patterns.

Keywords: low carbon steel 10, ECAP, mechanical properties, ultrafine-grained structure, corrosion resistance.

REFERENCES

- Valiev R.Z., Kozlov E.V., Ivanov Yu.F., Lian J., Nazarov A.A., Baudelet B. *Acta Metallurgica et Materialia*. 1994. Vol. 42. Issue 7. Pp. 2467 – 2475.
- Kozlov Ye.V., Koneva N.A., Zhdanov A.N. etc. *Fizicheskaya mekhanika*. 2004. Vol. 7. № 4. Pp. 93 – 113.
- Kozlov Ye.V., Koneva N.A., Zhdanov A.N. *Fizicheskaya mekhanika*. 2007. Vol. 10. № 3. Pp. 95 – 103.
- Valiev R.Z., Aleksandrov I.V. *Obemnye nanostrukturnye metallicheskie materialy: poluchenie, struktura i svoystva* (Bulk nanostructured metallic materials: preparation, structure and properties). Moscow: IKC «Akademkniga», 2007. 398 p.
- Gusev A.I., Rempel' A.A. *Nanokristallicheskie materialy* (Nanocrystalline materials). Moscow: Fizmatlit, 2000. 224 p.
- Valiev R.Z., Semenova I.P., Latysh V.V. etc. *Rossiyskie nanotekhnologii*. 2008. Vol. 3. № 9 – 10. Pp. 80 – 89.
- Andrievskiy R.A., Glezer A.M. *Uspehi fizicheskikh nauk*. 2009. Vol. 179. № 4. Pp. 337 – 358.
- Sabirov I., Valiev R.Z., Semenova I.P., Pippan R. *Metallurgical and materials transactions*. 2010. Vol. 41A. March. Pp. 727 – 733.
- Klevtsov G.V., Botvina L.R., Klevtsova N.A., Limar' L.V. *Fraktodiagnostika razrusheniya metallicheskih materialov i konstruktsiy* (Fraktodiagnostika fracture of metallic materials and structures). Moscow: izd. MISiS, 2007. 264 p.
- R 50-54-52/2-94. Klevtsov G.V., Botvina L.R., Grankova L.P. etc. *Raschety i ispytaniya na prochnost'. Metod rentgenostrukturnogo analiza izlomov. Opredelenie harakteristik razrusheniya metallicheskih materialov rentgenovskim metodom* (Calculations and tests of strength. X-ray diffraction method breaks. Characterisation destruction metallic materials by X-ray method). Moscow: VNIINMASH Gosstandarta Rossii, 1994. 28 p.
- R 50-54-52-88. Klevtsov G.V., Shaurova N.K., Botvina L.R. etc. *Raschety i ispytaniya na prochnost'. Metod rentgenostrukturnogo analiza izlomov. Opredelenie glubiny zon plasticheskoy deformatsii pod poverhnost'yu razrusheniya* (Calculations and tests of strength. X-ray diffraction method breaks. Determination of the depth of plastic deformation zones beneath the surface destruction). Moscow: VNIINMASH Gosstandarta SSSR, 1988. 24 p.
- Klevtsov G.V., Valiev R.Z., Raab G.I. etc. *Deformatsiya i razrushenie materialov*. 2011. Vol. 8. Pp. 9 – 13.
- Sabirov I., Murashkin M.Yu., Valiev R.Z. *Materials Science & Engineering*. 2013. Vol. A 560. Pp. 1 – 24.
- Sokol I.Ya., Ul'yanin E.A., Fel'dgandler Ye.G. etc. *Struktura i korroziya metallov i splavov: Atlas* (Structure and corrosion of metals and alloys: Atlas). Sprav. izd. Moscow: Metallurgiya, 1989. 400 p.
- Karavaeva M.V., Kiseleva S.K., Abramova M.M. etc. *Nanoinzheneriya*. 2013. Vol. 10 (28). Pp. 30 – 35.
- Valiev R.Z., Murashkin M.Y., Ganeev A.V., Enikeev N.A. *The Physics of Metals and Metallography*. 2012. Vol. 113. № 13. Pp. 1193 – 1201.
- Sauvage X., Ganeev A., Enikeev N., Murashkin M., Valiev R., Ivanisenko Y. *Advanced Engineering Materials*. 2012. Vol. 14. № 11. Pp. 968 – 974.

Received January 22, 2014

СОДЕРЖАНИЕ

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Бердников В.И., Гудим Ю.А. Анализ термодинамических свойств конденсированных силицидов	3
Протопопов Е.В., Чернятевич А.Г., Фейлер С.В., Сигарев Е.Н. Новые технологии нанесения шлакового гарнисажа на футеровку конвертеров	7
Амдур А.М., Лхамсүрэн М., Павлов В.В., Барнасан П. Связь структуры и термодинамической активности сажистого углерода	12
Пыхтеева К.Б., Тлеугабдулов Б.С. Исследование характера улетучивания ванадия из доменной печи при плавке титаномагнетитов	16
Полубояров В.А., Коротаева З.А., Жданок А.А., Кузнецов В.А., Степанова Н.В. Внутрифирменное модифицирование чугунов. Исследование влияния модификаторов на основе карбида кремния на процессы кристаллизации серого чугуна. Сообщение 1	20
Феоктистов А.В., Чернятевич А.Г., Протопопов Е.В., Чубина Е.А., Крамарь Н.С., Крамарь В.С. Высокотемпературное моделирование движения газов и кокса в фурменном очаге вагранки	25
Козырев Н.А., Титов Д.А., Старовацкая С.Н., Шурупов В.М., Горюшкин В.Ф. Изучение влияния введения в шихту для производства порошковой проволоки системы $C-Si-Mn-Cr-W-V$ углеродфторсодержащей добавки и никеля	31
Дмитриенко В.И., Нохрина О.И., Рожихина И.Д., Дмитриенко А.В. Изучение фазовых превращений и металлургических свойств барийстронциевого модификатора	34
Харлашин П.С., Бондарь В.И. Влияние мышьяка на устойчивость против коррозии малоуглеродистых низколегированных сталей. Сообщение II	36

ИНЖИНИРИНГ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Никитин А.Г., Лактионов С.А., Витушкин А.В. Силовой анализ процесса разрушения хрупких материалов в дробильной машине с поступательным движением щеки	41
---	----

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И АВТОМАТИЗАЦИЯ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Спирин Н.А., Гилёва Л.Ю., Лавров В.В., Истомин А.С., Гурин И.А., Бурыкин А.А., Щипанов К.А. Оптимизация распределения природного газа в доменном цехе при изменении параметров плавки	45
---	----

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Макаров А.В., Тагильцев-Галета К.В. Анализ работы предохранительных устройств дробильных машин	50
--	----

ТЕМАТИЧЕСКАЯ ПОДБОРКА СТАТЕЙ «НАНОСТРУКТУРНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ» к 80-летию Эдуарда Викторовича Козлова

Козлов Эдуард Викторович	52
Громов В.Е., Волков К.В., Иванов Ю.Ф., Морозов К.В., Алсараева К.В. Формирование структуры, фазового состава и дефектной субструктуры в объемно закаленных рельсах специальных категорий	54
Милокина С.Н., Рубаник В.В., Рубаник В.В.(мл.), Андреев В.А. Разработка технологии получения ортодонтических дуг из титан-никелевых сплавов	61
Валиев Р.З., Клевцов Г.В., Клевцова Н.А., Кушнаренко В.М., Ганеев А.В. Конструктивная прочность и коррозионная стойкость наноструктурированной стали 10	66

CONTENTS

METALLURGICAL TECHNOLOGIES

Berdnikov V.I., Gudim Y.A. Analysis of the thermodynamic properties of condensed silicide	3
Protopopov E.V., Chernyatevich A.G., Feyler S.V., Sigarev E.N. New technologies for slag skull application on converter lining	7
Amdur A.M., Lkhamsuren M., Pavlov V.V., Barnasan P. Relationship between structure and thermodynamical activity of carbon black	12
Pyhteeva K.B., Tleugabulov B.S. Study of the nature of the vanadium volatilization from blast furnace at smelting titanomagnetites	16
Poluboyarov V.A., Korotaeva Z.A., Zhdanok A.A., Kuznetsov V.A., Stepanova N.V. Intramold modification of cast iron. Study of the influence of modifiers based on silicon carbide on the processes of crystallization of grey cast iron. Report 1	20
Feoktistov A.V., Chernyatevich A.G., Protopopov E.V., Chubina E.A., Kramar' N.S., Kramar' V.S. High-temperature modeling of gas flow and coke in a combustion zone of cupola furnace	25
Kozyrev N.A., Titov D.A., Starovatskaya S.N., Schurupov V.M., Goryushkin V.F. The influence of the introduction of the charge flux-cored wire system with C – Si – Mn – Cr – W – V carbon-fluorine-containing additives and nickel	31
Dmitrienko V.I., Nokhrina O.I., Rozhikhina I.D., Dmitrienko A.V. Phase transformation and metallurgical properties of Barium-strontium modifier research	34
Kharlashin P.S., Bondar' V.I. The influence of arsenic on the resistance of low-carbon and low-alloyed steels against atmospheric corrosion. Part 2	36

ENGINEERING IN FERROUS METALLURGY

Nikitin A.G., Laktionov S.A., Vitushkin A.V. The power analysis of the process of crushing machine with translational motion of the jaw	41
--	----

INFORMATION TECHNOLOGIES AND AUTOMATIC CONTROL IN FERROUS METALLURGY

Spirin N.A., Gilyova L.Y., Lavrov V.V., Istomin A.S., Gurin I.A., Buriykin A.A., Shchipanov K.A. The optimization of natural gas distribution in a blast furnace when changing the parameters of melting	45
---	----

BRIEF COMMUNICATIONS

Makarov A.V., Tagiltsev-Galetka K.V. Analysis of operation of safety devices crushers	50
--	----

TOPICAL COLLECTION OF ARTICLES «NANOSTRUCTURED MATERIAL SCIENCE»

Kozlov Jeduard Viktorovich	52
Gromov V.E., Volkov K.V., Ivanov Yu.F., Morozov K.V., Alsaraeva K.V. Formation of structure, phase composition and defect substructure in bulk quenched rails of special categories	54
Miliukina S.N., Rubanik V.V., Rubanik V.V. (Jr.), Andreev V.A. The processing technology development of archwires from TiNi alloys	61
Valiev R.Z., Klevtsov G.V., Klevtsova N.A., Kushnarenko V.M., Ganeev A.V. Structural strength and corrosion resistance of nanostructured steel 10	66

Подписано в печать 30.06.2014. Формат 60×90 ¹/₈. Бум. офсетная № 1.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 9,0. Заказ 4260. Цена свободная.

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