

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

11

Издается с января 1958 г. ежемесячно

2013

Главный редактор:

Ю.С. ЮСФИН

Заместитель главного редактора:

С.П. МОЧАЛОВ

Ответственный секретарь:

А.Г. ГЛЕБОВ

Заместитель ответственного секретаря:

Н.П. ОЛЕНДАРЕНКО

Члены редакционной коллегии:

М.В. АСТАХОВ

Г.В. АШИХМИН

В.Д. БЕЛОВ

Е.П. ВОЛЫНКИНА

С.М. ГОРБАТЮК

ГУОИ ТАНГ (Китай)

К.В. ГРИГОРОВИЧ, редактор раздела

«Ресурсосбережение в черной металлургии»

В.Е. ГРОМОВ

А.В. ДУБ, редактор раздела

«Инжиниринг в черной металлургии»

Р. КАВАЛЛА

В.М. КОЛОКОЛЬЦЕВ

К.Л. КОСЫРЕВ, редактор раздела

«Металлургические технологии»

В.В. КУРНОСОВ

С.С. ЛАЗУТКИН

Л.П. МЫШЛЯЕВ, редактор раздела

«Информационные технологии

и автоматизация в черной металлургии»

С.А. НИКУЛИН

Г.С. ПОДГОРОДЕЦКИЙ

Л.А. ПОЛУЛЯХ

Е.В. ПРОТОПОПОВ

Л.М. СИМОНЯН, редактор раздела

«Рациональное природопользование

в черной металлургии»

С.В. СОЛОДОВ

Н.А. СПИРИН

М.В. ТЕМЛЯНЦЕВ

М.Р. ФИЛОНОВ, редактор раздела

«Материаловедение и нанотехнологии»

М.О. ШПАЙДЕЛЬ (Швейцария)

А.Б. ЮРЬЕВ

Настоящий номер журнала подготовлен к печати
Национальным исследовательским технологическим университетом «МИСиС»

Адреса редакции:

119049, Москва, Ленинский пр-т, д. 4

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
тел./факс (499) 236-14-27;

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

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

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

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

E-mail: ferrous@misis.ru

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

E-mail: redjizvz@sibsiu.ru

Б.П. Юрьев, В.А. Гольцев

Уральский федеральный университет

ИЗУЧЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАРБОНАТНОЙ СИДЕРИТОВОЙ РУДЫ И АГЛОМЕРАТОВ НА ЕЕ ОСНОВЕ

Аннотация. С использованием метода смешения найдена зависимость изменения энтальпии образцов сидеритовой руды и агломератов на ее основе от температуры. Составлены уравнения, отображающие эту зависимость для энтальпии, истинной и средней теплоемкостей. В процессе монотонного нагрева образцов цилиндрической формы проведено измерение коэффициента температуропроводности как для сырой, так и обожженной сидеритовой руды. По результатам измерения теплоемкости, плотности и коэффициента температуропроводности определена зависимость коэффициента теплопроводности сидеритовой руды от температуры. Полученные данные могут быть использованы для составления тепловых балансов отдельных зон шахтной печи для обжига сидеритовой руды и определения оптимального расхода твердого топлива при агломерации.

Ключевые слова: сидеритовая руда, агломерат, температура, энтальпия, теплоемкость, плотность, коэффициент температуропроводности, коэффициент теплопроводности, шахтная печь, параметры, тепловой агрегат, термообработка.

STUDYING OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF CARBONATE SIDERITE ORE AND AGGLOMERATES ON ITS BASIS

Abstract. By using the method of mixing the dependence of changing of enthalpy of specimen of siderite ore and agglomerates on temperature was found. The interpolational equations were formed on the basis of the received data, they represent that dependence for enthalpy, original and average heat capacity in broad interval of temperatures. The possibility of application of the method of additive calculation for determination of heat capacity and enthalpy of agglomerates and ore with sufficient exactness for engineering practice was defined. According to the results of measuring heat capacity, density and coefficient of temperature conductivity, the dependence of the coefficient of temperature conductivity of siderite ore on temperature was defined. The received data permit forming the thermal balances of separate zones of shaft-furnace for roasting siderite ore and basing the optimum value of the consumption of solid fuel at agglomeration and also optimizing constructive and operating parameters of the work of thermal aggregates designed for heat treatment of siderite ore and receiving agglomerates.

Keywords: siderite ore, agglomerate, temperature, enthalpy, heat capacity, density, coefficient of temperature conductivity, coefficient of heat conductivity, shaft-furnace, parameter, thermal aggregates, heat treatment.

Спекание агломерационной шихты, как и обжиг сидеритовой руды в шахтных печах сопровождается протеканием сложных физико-химических и теплофизических процессов в широком интервале температур. Причем на отдельных стадиях нагрева требуются значительно различающиеся между собой потоки тепловой энергии, обеспечивающие протекание данного процесса с нужной скоростью. Протекание этих процессов осложняется процессами разложения карбонатов, окисления и восстановления оксидов железа, магния и марганца, горения топлива, образованием пористости и т.д. Все эти процессы вызывают непрерывное изменение эффективных теплофизических характеристик материала (теплоемкости, температуро- и теплопроводности). Эффективные теплофизические характеристики в значительной степени зависят от скорости нагрева и охлаждения материала, размера и формы кусков, скорости фильтрации и т. п. Поэтому успешное решение задачи отработки оптимальной технологии спекания шихт, содержащих сидеритовую руду, а также эффективного обжига в шахтных печах не может быть решено без наличия данных о теплофизических свойствах

агломератов и сидеритовой руды, используемой для их производства.

В данной работе наиболее детально изучена теплоемкость агломератов и сидеритовой руды, а также весь набор теплофизических свойств сидеритовой руды.

Среднюю теплоемкость материалов изучали на установке с адиабатическим калориметром Скуратова [1]. Опытные данные по теплоемкости C_p аппроксимировали формулой [2]

$$C_p = a + bT + c/T^2, \quad (1)$$

где a , b , c – коэффициенты, определяемые расчетным путем при обработке экспериментальных данных; T – абсолютная температура, К.

Среднюю теплоемкость $\bar{C}_p$ на интервале $T_0 - T$ находили из выражения [3]:

$$\bar{C}_p = \frac{1}{T - T_0} \int_{T_0}^T C_p dT. \quad (2)$$

С учетом (1) получим:

$$\bar{C}_P = \frac{1}{T - T_o} \left(aT + b \frac{1}{2} T^2 + c \frac{1}{T} \right) \Bigg|_{T_o}^T =$$

$$= \frac{1}{T - T_o} \left[a(T - T_o) + \frac{b}{2} (T^2 - T_o^2) + C \left(\frac{T_o - T}{T_o T} \right) \right].$$

Отсюда следует, что

$$\bar{C}_P = \left(a + \frac{b}{2} T_o \right) - \frac{b}{2} T - \frac{c/T_o}{T} = \alpha + \beta T - \frac{\gamma}{T}, \quad (3)$$

$$\text{где } \alpha = a + \frac{b}{2} T_o; \quad \beta = \frac{b}{2}; \quad \gamma = \frac{c}{T_o}.$$

Приращение энтальпии на интервале $T_o - T$ равно:

$$\Delta H = \int_{T_o}^T C_P dT. \quad (4)$$

С учетом (1) будем иметь:

$$\Delta H = \left(aT + \frac{b}{2} T^2 + \frac{c}{T} \right) \Bigg|_{T_o}^T = a(T - T_o) + \frac{b}{2} (T^2 - T_o^2) +$$

$$+ C \left(\frac{T_o - T}{T_o T} \right) = A_1 + A_2 T + A_3 T^2 + \frac{A_4}{T}, \quad (5)$$

$$\text{где } A_1 = -aT_o - \frac{b}{2} T_o^2 - \frac{C}{T_o}; A_2 = a; A_3 = \frac{b}{2}; A_4 = C.$$

Если выразить коэффициенты a, b, c и α, β, γ через A_1, A_2, A_3, A_4 , то из выражения (5) сначала получим $a = A_2, b = 2A_3, c = A_4$, а затем из выражения (3) будем иметь:

$$\alpha = a + \frac{b}{2} T_o = A_2 + A_3 T_o; \beta = \frac{b}{2} = A_3; \gamma = \frac{c}{T_o} = \frac{A_4}{T_o},$$

где $T_o = 298,15 \text{ К}$.

Тогда зависимость изменения величин $\Delta H_{298}^T, C_P$ и $\bar{C}_P$ в интервале температур от 298 до T_K можно описать уравнениями (с использованием метода наименьших квадратов).

Для образцов из агломерата, имеющих следующий химический состав, % (по массе): 44,70 Fe; 12,30 FeO; 1020 CaO; 10,60 MgO; 3,50 Al_2O_3 ; 10,00 SiO_2 ; 1,34 MnO; 0,036 $S_{\text{общ}}$; 0,30 $C_{\text{ТВ}}$; 0,027 P; 0,34 ПМПП:

$$\Delta H_{298}^T = 214,8 + 4,628 \cdot 10^{-3} T + 4,756 \cdot 10^{-4} T^2 - 6,783 \cdot 10^4 / T;$$

$$C_P = 4,628 \cdot 10^{-3} + 9,512 \cdot 10^{-4} T + 6,783 \cdot 10^4 / T;$$

$$\bar{C}_P = 0,146 + 4,756 \cdot 10^{-4} T - 227,5 / T.$$

Для образцов из агломерата, имеющих следующий химический состав, % (по массе): 42,70 Fe; 15,00 FeO;

11,30 CaO; 10,00 MgO; 3,80 Al_2O_3 ; 11,50 SiO_2 ; 1,32 MnO; 0,030 $S_{\text{общ}}$; 0,14 $C_{\text{ТВ}}$; 0,030 P; 0,30 ПМПП:

$$\Delta H_{298}^T = 319,1 + 0,183 T + 5,665 \cdot 10^{-4} T^2 - 8,574 \cdot 10^4 / T;$$

$$C_P = -0,183 + 1,133 \cdot 10^{-3} + 8,874 \cdot 10^4 / T;$$

$$\bar{C}_P = -1,4 \cdot 10^{-2} - 5,665 \cdot 10^{-4} T + 287,6 / T.$$

Для образцов из агломерата, имеющих следующий химический состав, % (по массе): 43,70 Fe; 16,90 FeO; 10,00 CaO; 12,30 MgO; 3,90 Al_2O_3 ; 10,20 SiO_2 ; 1,70 MnO; 0,04 $S_{\text{общ}}$; 0,26 $C_{\text{ТВ}}$; 0,028 P; 0,26 ПМПП:

$$\Delta H_{298}^T = 257,3 - 3,94 T \cdot 10^{-2} + 4,939 \cdot 10^{-4} T^2 - 8,101 \cdot 10^4 / T;$$

$$C_P = -3,94 \cdot 10^{-2} + 9,878 \cdot 10^{-4} + 8,101 \cdot 10^4 / T^2;$$

$$\bar{C}_P = 0,108 + 4,939 \cdot 10^{-4} T + 271,7 / T.$$

Для образцов из агломерата, имеющих следующий химический состав, % (по массе): 43,00 Fe; 18,00 FeO; 10,60 CaO; 10,70 MgO; 4,00 Al_2O_3 ; 10,00 SiO_2 ; 1,50 MnO; 0,03 $S_{\text{общ}}$; 0,32 $C_{\text{ТВ}}$; 0,034 P; 0,29 ПМПП:

$$\Delta H_{298}^T = 285,0 - 0,104 T + 5,234 \cdot 10^{-4} T^2 - 7,902 \cdot 10^4 / T;$$

$$C_P = -0,104 + 1,047 \cdot 10^{-3} + 7,902 \cdot 10^4 / T^2;$$

$$\bar{C}_P = 0,052 + 5,234 \cdot 10^{-4} T + 256,0 / T.$$

Для образцов из агломерата, имеющих следующий химический состав, % (по массе): 40,67 Fe; 50,72 FeO; 0,37 CaO; 6,8 MgO; 0,16 Al_2O_3 ; 0,64 SiO_2 ; 1,65 MnO; 0,008 $S_{\text{общ}}$; 38,80 ПМПП:

$$\Delta H_{298}^T = -236,0 + 0,89 T + 1,8 \cdot 10^{-5} T^2 - 8,25 \cdot 10^3 / T;$$

$$C_P = 0,89 + 3,6 \cdot 10^{-5} + 8,25 \cdot 10^3 / T^2;$$

$$\bar{C}_P = 0,895 + 1,8 \cdot 10^{-5} T - 27,7 / T.$$

Для образцов из сидеритовой руды, предварительно обожженных при температуре 1200 °С в течение 60 мин, % (по массе): 53,28 Fe; 0,84 FeO; 75,25 Fe_2O_3 :

$$\Delta H_{298}^T = 181,7 + 0,748 T + 9,682 \cdot 10^{-5} T^2 - 1,489 \cdot 10^4 / T;$$

$$C_P = 0,748 + 1,936 \cdot 10^{-4} T + 1,489 \cdot 10^4 / T^2;$$

$$\bar{C}_P = 0,777 + 9,682 \cdot 10^{-5} T + 49,9 / T.$$

Для образцов из сидеритовой руды при их выдержке при температуре испытания 1 мин, % (по массе): 38,30 Fe; 47,64 FeO; 1,82 Fe_2O_3 (при температурах 1300 и 1350 °С образцы нагревались в атмосфере гелия):

$$\Delta H_{298}^T = -617,2 + 1,474T - 2,337 \cdot 10^{-4}T^2 - 5,961 \cdot 10^4/T;$$

$$C_p = 1,474 + 4,674 \cdot 10^{-4}T - 5,961 \cdot 10^4/T^2;$$

$$\bar{C}_p = 1,404 - 2,337 \cdot 10^{-4}T - 199,9/T.$$

Для образцов из сидеритовой руды при их выдержке при температуре испытания 60 мин, % (по массе): 39,31 Fe; 46,34 FeO; 4,70 Fe₂O₃ (при температурах 1300 и 1350 °С образцы нагревались в атмосфере гелия):

$$\Delta H_{298}^T = -1438 + 2,558T - 6,531 \cdot 10^{-4}T^2 + 2,196 \cdot 10^5/T;$$

$$C_p = 2,558 - 1,306 \cdot 10^{-3}T - 2,196 \cdot 10^5/T^2;$$

$$\bar{C}_p = 2,363 - 6,531 \cdot 10^{-4}T - 736,5/T.$$

В работе ставилась также задача установить возможность применения метода аддитивного расчета теплоемкости сидеритовых руд для практических целей. Использование этого метода обычно позволяет проводить расчеты теплоемкости материалов с точностью не ниже $\pm 10\%$. Экспериментальное определение энтальпии с точностью $\pm 1,0\%$ может привести при дифференцировании к ошибкам 20 – 30 %.

При расчете теплоемкости сидеритовой руды химический состав ее изменялся в следующих пределах, % (по массе): 34 – 37 Fe; 0,4 – 11,5 Fe₂O₃; 35 – 45 FeO; 5 – 13 MgO; 0,6 – 2,6 CaO; 0,6 – 2,2 MnO; 0,5 – 10,3 SiO₂; 0,2 – 2,2 Al₂O₃, остальное прочие и ПМПП. Принимали, что железо, магний и кальций входят в состав руды в виде карбонатов FeCO₃, MgCO₃, CaCO₃, а алюминий, кремний, марганец – в виде оксидов Al₂O₃, SiO₂ и MnO. После разложения карбонатов железо, магний и кальций переходят в оксиды Fe₂O₃, MgO, CaO (применительно к условиям нагрева в окислительной среде). Температурные интервалы разложения карбонатов приняты следующие: 520 – 580 °С для FeCO₃; 610 – 640 °С для MgCO₃; 890 – 940 °С для CaCO₃ [4]. Теплоемкость рассчитывали по формуле [5]

$$C = \frac{1}{100} \sum_{i=1}^n C_i x_i,$$

где C_i – удельная теплоемкость компонента, кДж/(кг·К); x_i – содержание компонента в руде, %; n – число компонентов в составе руды.

Зависимость физической теплоемкости от температуры (рис. 1, кривая 1) рассчитана для руды следующего химического состава, % (по массе): 33,98 Fe; 40,6 FeO; 3,47 Fe₂O₃; 9,32 MgO; 1,27 CaO; 1,39 MnO; 8,94 SiO₂; 1,30 Al₂O₃.

Энтальпию сидеритовой руды измеряли на установке с адиабатическим калориметром. Результаты измерения приведены на рис. 1, из которого видно, что максимальное расхождение расчетных (кривая 3) и

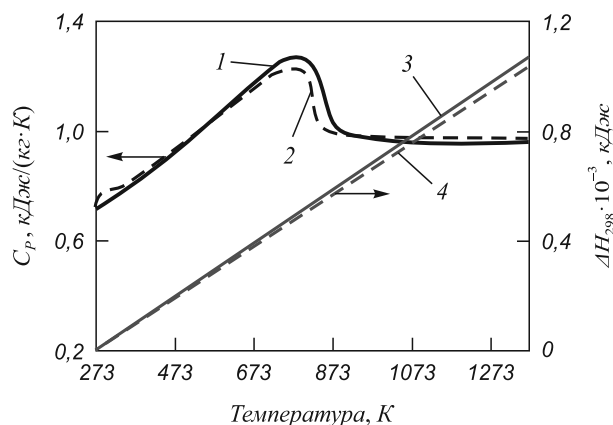


Рис. 1. Зависимость теплоемкости (1, 2) и энтальпии (3, 4) сидеритовой руды от температуры:
— по расчету; ---- по опытным данным

опытных (кривая 4) данных не превышает $\pm 10\%$. При дифференцировании экспериментальной зависимости энтальпии руды от температуры $\Delta H_{298}^T = f(T)$ получена кривая 2 физической теплоемкости руды. Существенное расхождение кривых 1 и 2 в диапазоне температур 773 – 873 К можно объяснить некоторым несоответствием температурных интервалов разложения сидеритовой руды, принятых при расчете и имевших место в эксперименте. При температурах 273 – 773 и 873 – 1373 К расхождение расчетных и опытных результатов определения теплоемкости незначительно (менее $\pm 5\%$). Следовательно, теплоемкость и энтальпия сидеритовых руд могут определяться расчетом (по методу аддитивности) с достаточной для инженерных расчетов точностью.

Измерение коэффициента температуропроводности проводилось на трех образцах цилиндрической формы радиуса R в процессе их монотонного нагрева на установке, описанной в работе [6]. Химический состав образцов был такой же, как и для определения физической теплоемкости (см. выше). Длина образца принималась не менее $6R$, что позволяло, без большой погрешности, считать их бесконечными цилиндрами [7]. Температуру отдельного образца контролировали в трех точках поперечного сечения на расстояниях 0 ; $0,707R$; $\sim 0,9R$ от оси образца. Кривую зависимости температуры от времени на воображаемой цилиндрической поверхности (радиусом $R_1 = 0,707$ или $R_1 = 0,9R$) аппроксимировали ломанной линией. Затем с помощью ЭВМ решали уравнение теплопроводности, описывающее распределение температур в бесконечном цилиндре относительно коэффициентов температуропроводности a_1 или a_2 (в соответствии с R_1 или R_2). Специально тестами установлено, что методическая ошибка такого расчета коэффициентов температуропроводности практически равна нулю.

Чтобы выявить зависимость коэффициента температуропроводности от температуры как для сырой руды, так и для обожженной, каждый образец руды нагревали три раза. Охлаждались образцы вместе с печью со

скоростью 0,1 – 0,2 °С/с. Отклонение опытных данных от средних значений составляло ±10 %. Усредненные результаты определения коэффициента температуропроводности приведены на рис. 2. Из анализа кривой 1 видно, что при нагреве руды до 773 К в ней не происходит значительных термохимических превращений. Причем величина эффективного (кажущегося) коэффициента температуропроводности здесь слабо зависит от скорости нагрева. В интервале 753 – 793 К начинается интенсивное разложение карбонатов железа и магния, сопровождающееся поглощением большого количества теплоты. Это вызывает резкое уменьшение коэффициента температуропроводности. После окончания процесса разложения карбонатов коэффициент температуропроводности снова возрастает, оставаясь примерно постоянным. Процессы окисления низких оксидов железа при первом нагреве практически не отразились на его величине из-за наличия в объеме печи избыточного давления диоксида углерода. Разложение карбонатов кальция при температурах выше 1173 К также мало сказалось на изменении коэффициента температуропроводности из-за небольшого содержания их в исходной руде.

Вторичный нагрев сидеритовой руды проведен для всех образцов со скоростью 0,10 – 0,15 °С/с. Характерный для всех трех образцов «горб» (рис. 2, кривая 2) указывает на протекание в образцах термохимических превращений в зоне температур 723 – 1073 К с выделением теплоты, что связано с доокислением низких оксидов железа.

При третьем нагреве коэффициент температуропроводности монотонно уменьшается с ростом температуры (рис. 2, кривая 3), занимая промежуточные значения между величинами коэффициентов температуропроводности руды при первом и втором нагревах (при температурах до 773 К). При высоких температурах кривая 3 проходит несколько выше кривых 1 и 2, что объясняется более высокой плотностью образцов.

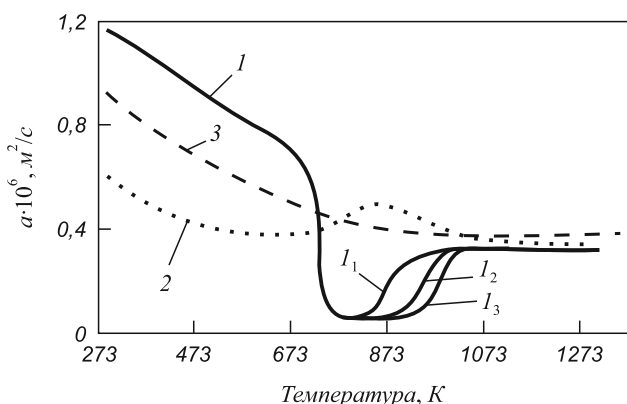


Рис. 2. Усредненные результаты определения коэффициентов температуропроводности сидеритовой руды (по образцам 1, 2, 3 и коэффициентам температуропроводности α_1, α_2): 1, 2, 3 – соответственно при первом, втором, третьем нагревах; 1₁, 1₂, 1₃ – для образцов 1, 2, 3 при первом нагреве

Плотность сидеритовой руды определялась путем совместной обработки результатов гравиметрического и dilatометрического исследований образцов сырой сидеритовой руды. Гравиметрия образцов производилась на дериватографе типа «Паулин, Паулин-Эрдём». Dilатометрические измерения образцов с начальной длиной 25 мм проводились на том же дериватографе, оборудованном специальной приставкой. Все опыты проходили в условиях инертной (гелий) и окислительной (воздух) атмосферы при скоростях нагрева 4 и 10 °С/мин.

Зависимость плотности руды от температуры рассчитывалась по формуле

$$\rho = \frac{\rho_o \left(1 + \frac{\Delta G}{G_o} \right)}{1 + \frac{\Delta V}{V_o}},$$

где ρ_o – плотность сидеритовой руды при температуре 293 К ($\rho_o = 3,56 \cdot 10^3$ кг/м³); $\Delta G/G_o$ – относительное изменение массы; $\Delta V/V_o$ – относительное изменение объема.

Результаты расчета плотности приведены на рис. 3, из которого видно, что при разложении карбонатов железа и магния плотность сидеритовой руды уменьшается почти в 1,5 раза. При дальнейшем нагреве примерно до 1373 К плотность руды изменяется слабо.

Коэффициент теплопроводности сидеритовой руды определяли, используя известное соотношение

$$\lambda = \alpha c \rho$$

и определенные величины коэффициентов температуропроводности, теплоемкости и плотности. Зависимость коэффициента теплопроводности от температуры приведена на рис. 4.

Для определения количественных затрат теплоты на разложение карбонатов железа и магния (сумма этих карбонатов в сидеритовой руде составляет 85 – 95 %) требуются данные по величине теплового эффекта этой

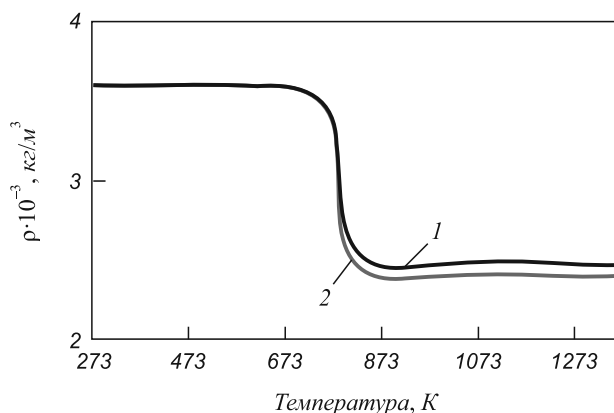


Рис. 3. Зависимость плотности сидеритовой руды от температуры: 1 – в инертной среде; 2 – в окислительной среде

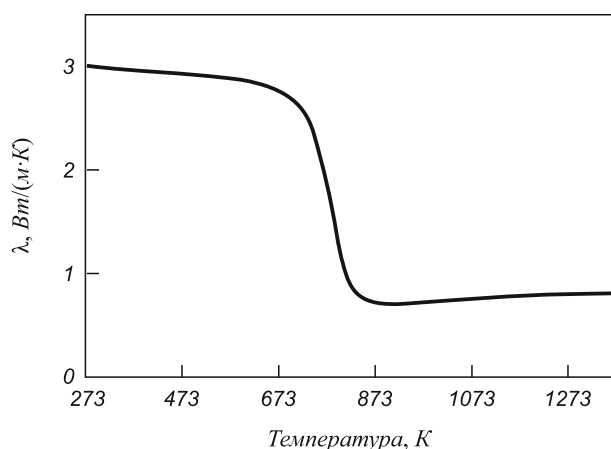


Рис. 4. Зависимость коэффициента теплопроводности сидеритовой руды от температуры

реакции. Это необходимо для рационального распределения тепловых потоков по различным зонам шахтной печи при обработке оптимального режима обжига сидеритовых руд. Гравиметрическими исследованиями установлено, что разложение карбонатов железа и магния протекает как единый процесс и раздельно с процессом окисления низких оксидов железа. Поэтому представляется возможным определение эквивалентной теплоты разложения q карбонатов железа и магния на основе приближенного решения задачи о фазовом превращении [8] (более точное решение задачи приведено в работе [9]), откуда

$$q = \frac{4\lambda_2 \Delta T}{\rho_1 R^2} \frac{\tau_\phi}{1 + \Delta},$$

где $\Delta = \frac{C_2 \rho}{q \rho_1} \Delta T$ – поправка А.А. Померанцева (C_2 , ρ_2 , λ_2 – теплоемкость, плотность, коэффициент теплопроводности сидеритовой руды после разложения карбонатов железа и магния); ΔT – разность температур на поверхности и оси образца; τ_ϕ – время разложения карбонатов; R – радиус образца; ρ_1 – плотность сырой руды.

Из термограммы нагрева образца радиусом 22 мм найдено, что $\Delta T \approx 58$ К. Время фазового превращения $\tau_\phi \approx 10\,500$ с. По соответствующим графикам найдено, что $\rho_1 = 3,56 \cdot 10^3$ кг/м³; $\rho_2 = 2,35 \cdot 10^3$ кг/м³; $C_2 = 0,98$ кДж/(кг·К); $a_2 = 0,29 \cdot 10^{-6}$ м²/с ($a_2 = \lambda_2 / c_2 \rho_2$). Без учета поправки Δ имеем:

$$q_1 = \frac{4 \cdot 0,29 \cdot 10^{-6} \cdot 0,97 \cdot 10^3 \cdot 2,35 \cdot 10^3}{3,56 \cdot 10^3 \cdot (22)^2 \cdot 10^{-6}} \cdot 58 \cdot 10\,500 = 934,6 \text{ кДж/кг сырой руды.}$$

Поправка равна $\Delta = \frac{0,97 \cdot 2,36 \cdot 10^3}{934,6 \cdot 3,56 \cdot 10^3} \cdot 58 = 0,0397$. С учетом поправки получим:

$$q = \frac{q_1}{1 + \Delta} = \frac{934,6}{1,0397} = 898,9 \text{ кДж/кг сырой руды.}$$

Выводы. Найдены зависимости энтальпии, испытанной и средней теплоемкости образцов сидеритовой руды и агломератов от температуры. Показана возможность применения метода аддитивного расчета для определения энтальпии и теплоемкости железорудных материалов. По результатам измерения теплоемкости, плотности и коэффициентов температуропроводности рассчитаны коэффициенты теплопроводности сидеритовой руды. Полученные данные по теплофизическим свойствам сидеритовых руд и агломератов могут быть использованы при оптимизации конструктивных и режимных параметров работы тепловых установок, предназначенных для термической обработки материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. Ч. 2. – М.: МГУ, 1966. – 434 с.
2. Юрьев Б.П. // Изв. вуз. Черная металлургия. 1998. № 12. С. 63 – 67.
3. Юрьев Б.П. // Изв. вуз. Черная металлургия. 1996. № 10. С. 49 – 53.
4. Есин О.Д., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. 1. – Свердловск: Metallurgizdat, 1962. – 670 с.
5. Краткий справочник физико-химических величин / Н.М. Барон, Э.И. Квят, Е.А. Подгорная и др. – Л.: Химия, 1974. – 200 с.
6. Абзалов В.М., Юрьев Б.П., Братчиков С.Г. // Металлы. 1976. № 6. С. 10 – 17.
7. Юрьев Б.П. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2011. № 12. С. 26 – 28.
8. Лыков А.В. Теория теплопроводности. – М.: Высшая школа, 1967. – 5, 99 с.
9. Юрьев Б.П. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2011. № 3. С. 61 – 64.

© 2013 г. Б.П. Юрьев, В.А. Гольцев
Поступила 26 июня 2013 г.

УДК 669.184.244

*А.Н. Смирнов¹, В.Г. Ефимова², А.В. Кравченко¹*¹ Донецкий национальный технический университет² Киевский политехнический институт

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ВСПЛЫТИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ ПРИ ПРОДУВКЕ АРГОНОМ ЖИДКОЙ ВАННЫ ПРОМЕЖУТОЧНОГО КОВША МНЛЗ. СООБЩЕНИЕ 1

Аннотация. Выполнены анализ и физическое моделирование основных технологических факторов, влияющих на количество удаляемых включений при продувке жидкой стали инертным газом в промежуточном ковше. В результате проведенных исследований установлены оптимальные параметры продувки стали при использовании кольцевой продувочной фурмы: расход газа и диаметр пузырьков аргона в момент их отрыва от поры, при которых достигается наилучший рафинирующий эффект.

Ключевые слова: неметаллические включения, промежуточный ковш, продувка аргоном, пузырек, фурма, моделирование.

STUDY CONDITIONS OF NON-METALLIC INCLUSIONS FLOTATION DURING ARGON INJECTION OF LIQUID BATH TUNDISH CCM. REPORT 1

Abstract. Analysis and physical modeling of the main technological factors which affecting on the amount non-metallic inclusions under inert gas injection into liquid steel in the tundish. As a result of the research, the optimal parameters were blowing when using a ring purge lance: consumption gas and argon bubble diameter at the moment of their separation from the pores, that achieves the best refining effect.

Keywords: non-metallic inclusions, tundish, argon blowing, bubble, purging plug, modeling.

Мировые тенденции увеличения спроса на марки стали ответственного назначения обуславливают для производителей металлопродукции необходимость увеличения требований к чистоте стали по содержанию неметаллических включений. Загрязнение стали неметаллическими включениями происходит на всех этапах производства, доводки и разливки и обуславливается, прежде всего, процессами раскисления и вторичного окисления стали, перемешиванием металла и шлака в ходе технологических переливов, а также разрушением огнеупоров сталеразливочного и промежуточного ковша.

Одним из наиболее эффективных и широко используемых в металлургической практике методов удаления неметаллических включений из жидкой стали является ее продувка аргоном в ковше. Фактически продувка стали в ковше аргоном является обязательной операцией при производстве качественных сталей. Между тем последующий перелив металла из сталеразливочного в промежуточный ковш обычно сопровождается дополнительным захватом неметаллических включений из шлака, а также его вторичным окислением. В связи с этим в металлургической практике все большее внимание уделяется процессам продувки стали аргоном непосредственно в промежуточном ковше [1, 2]. По данным различных исследователей [3, 4], продувка инертным газом в промежуточном ковше позволяет сократить количество неметаллических включений размером более 50 мкм на 70 %, а включений размером 25 – 50 мкм на

40 %. Между тем эффект рафинирования достигается преимущественно при продувке жидкой ванны в пузырьковом режиме. При этом увеличение расхода более определенных (критических) значений приводит к снижению эффекта рафинирования вследствие турбулизации перемешивания металла и шлака в области выхода пузырьков аргона.

Развитие этой технологии в последнее время фокусировалось на достижении двух целей: обеспечение хорошего перемешивания, способствующего увеличению площади поверхности раздела фаз «газ–жидкость–включения» и транспортировки включений к шлаковому покрову. Принимая во внимание результаты ряда работ последних лет, посвященных вопросу удаления включений за счет флотации газовыми пузырями на холодных и горячих моделях [3 – 6] можно заключить, что на настоящий момент отсутствует фундаментальная трактовка механизмов удаления включений из жидкой стали за счет флотации пузырями аргона в промежуточном ковше.

Целью данной работы является анализ и оценка на физической модели основных технологических факторов, влияющих на количество удаляемых включений за счет механизма их прикрепления к газовым пузырям и вероятности адгезии, зависящих от размера пузыря и расхода газа.

Механизм флотации неметаллических включений пузырями аргона из жидкой стали можно обобщенно свести к следующим процессам: подход пузыря

к включению; формирование тонкой металлической пленки между включением и пузырем; скольжение включения по поверхности пузыря; прорыв пленки и образование линии контакта трех фаз (пузырь–включение–пленка); флотация агрегата включение–пузырь.

Главенствующую роль в процессе флотации включений определяют такие временные параметры, как время столкновения ($\tau_{ст}$), время скольжения ($\tau_{ск}$) и время индукции ($\tau_{и}$). В случае, если: $\tau_{ст} \geq \tau_{и}$ – включение прикрепляется к поверхности пузыря за счет столкновения; $\tau_{ст} < \tau_{и}$ – включение отскакивает от поверхности пузыря; $\tau_{ск} \geq \tau_{и}$ – включение прикрепляется к пузырю за счет скольжения; $\tau_{ск} < \tau_{и}$ – включения скользят по поверхности пузыря и не закрепляются.

По данным работы [7] время столкновения можно определить как

$$\tau_{ст} = \left(\frac{\pi^2 \rho_B}{12 \sigma_{ст}} \right)^{1/2} d_B^{3/2}, \quad (1)$$

где ρ_B – плотность включения ($\rho_{Al_2O_3} = 3900$, $\rho_{SiO_2} = 2800$ кг·м⁻³); $\sigma_{ст}$ – поверхностное натяжение расплава железа, 1,6 Н·м⁻¹; d_B – диаметр включения, м.

Время скольжения представляет собой [8, 9]:

$$\tau_{ск} = \frac{(d_B + d_n)}{2U_n(1 - B^2)A} \ln \left\{ \frac{\tan \frac{\theta_c}{2} \left(\frac{\cos \theta_c}{\cos \theta_0} + B \cot \theta_c \right)^B}{\tan \frac{\theta_0}{2} \left(\frac{\cos \theta_0}{\cos \theta_c} + B \cot \theta_0 \right)^B} \right\}, \quad (2)$$

где d_n – размер пузыря, м; U_n – равновесная скорость всплытия пузыря (0,33 – 0,43 м·с⁻¹); B – константа, численно равная 15 [9]; A – константа Гамакера, учитывающая дисперсионное взаимодействие между молекулами макроскопических фаз, равная $1,7 \cdot 10^{-20}$ Дж для силикатных включений и $2,3 \cdot 10^{-20}$ Дж для включений глинозема [9]; θ_0 – угол, при котором частица начинает скользить вдоль поверхности пузыря, для металлургических систем составляет 200; θ_c – угол, за пределами которого не происходит столкновения, равен 60°.

Время индукции определяется выражением [8]

$$\tau_{и} = \frac{(d_B + d_n)}{2U_n(1 - B^2)A} \ln \left\{ \frac{\frac{1}{\sqrt{P_{пр}}} + \sqrt{\frac{1}{P_{пр} + D^2 - 1}}}{\left(\frac{1}{\sqrt{P_{пр}}} + B \sqrt{\frac{1}{P_{пр} + D^2 - 1}} \right)^B} \times \frac{(1 + BD)^B}{1 + D}} \right\}, \quad (3)$$

где $P_{пр}$ – вероятность прикрепления, определяемая из выражения

$$P_{пр} = \frac{2U_n D}{9(U_B + U_n)Y} \left(\frac{d_B}{d_n} \right) \times \left[\sqrt{(X + C)^2 + 3Y^2} + 2(X + C) \right]^2,$$

где U_B – скорость всплытия включения, м·с⁻¹; X , Y , C , D – безразмерные параметры, находящиеся из следующих соотношений:

$$X = \frac{3}{2} + \frac{9 Re_n}{32 + 9,888 Re_n^{0,694}}; Y = \frac{3 Re_n}{8 + 1,736 Re_n^{0,694}};$$

$$C = \frac{U_B}{U_n} \left(\frac{d_n}{d_B} \right)^2; D = \frac{\sqrt{(X + C)^2 + 3Y^2} - (X + C)}{3Y},$$

где Re_n – число Рейнольдса для пузыря.

Для определения оптимальных условий продувки авторами были проведены расчеты основных временных параметров уравнений (1) – (3) с целью определения эффективных условий удаления включений.

Расчеты показали, что для пузырей $d_n = 1,0 - 3,25$ мм встреча пузыря с включением любого размера заканчивается прикреплением, которое происходит за счет скольжения, так как $\tau_{ск} > \tau_{и}$. Так, для включений размером от 1 до 100 мкм, значения $\tau_{ск}$ лежат в пределах от $2 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ с, а $\tau_{и}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ с. При этом, если $d_n = 5$ мм, то к нему прикрепляются включения размером до 65 мкм, а если $d_n = 10$ мм – до 38 мкм.

По данным работы [10] количество столкновений неметаллических включений с пузырем определяет как

$$N_1 = V_{ст} \rho_B P_{пр} = \frac{\pi}{4} d_B^2 H \rho_{\tau} P_{пр},$$

где $V_{ст}$ – объем жидкой стали, перемещаемый пузырем в процессе флотации на свободной поверхности, м³; H – высота металлической ванны, м; ρ_{τ} – изменение плотности включения во времени, кг·м⁻³.

Количество пузырей, поставляемых в жидкую сталь в единицу времени и объема [10]:

$$N_2 = \frac{6Q_{\Gamma}}{\pi d_n^3} \frac{T_0}{T_{\infty}} \frac{1}{V_{ст}},$$

где Q_{Γ} – расход газа, м³·с⁻¹; T_0 и T_{∞} – температура газа на входе и в промежуточном ковше соответственно, °С.

Общее количество эффективных прикреплений в секунду составит

$$N_{об} = N_1 N_2 = \frac{3}{2} \frac{H}{V_{ст}} \frac{T_0}{T_{\infty}} Q_{\Gamma} \frac{3}{d_n} \rho_B = K_3 \rho_B. \quad (4)$$

Тогда процент удаления неметаллических включений можно представить как

$$\delta = 100[1 - \exp(-K_3\tau)]. \quad (5)$$

Данные расчетов, проведенные с использованием уравнений (4) и (5) (рис. 1), свидетельствуют, что наилучшая эффективность удаления неметаллических включений наблюдается при диаметре пузырей 1,0 – 3,25 мм и расходе газа 10 – 12 л·мин⁻¹. При этом следует учесть тот факт, что применение пузырей меньших размеров сопровождается определенными технологическими недостатками, которые следует учитывать при реализации метода продувки в промышленных условиях. К ним относится большое время всплытия пузыря, а также возможность захвата пузырями конвективными потоками затягивания их вглубь жидкой ванны и в зону выпускного отверстия стакана-дозатора. Следовательно, при выборе оптимального размера пузырей необходимо учитывать не только высокую эффективность удаления включений, а также минимальные значения времени рафинирования (времени, необходимого пузырям для всплытия через 1 м столба стали) при высокой скорости всплытия. Так, по данным работы [11] горизонтальная составляющая скорости жидкой стали в зоне выпускного отверстия стакана-дозатора составляет 0,1 – 0,25 м·с⁻¹, а скорость всплытия пузыря диаметром 1,0 мм и 3,25 мм – 0,09 м·с⁻¹ и 0,3 м·с⁻¹, соответственно.

Исходя из выполненных расчетов можно сделать заключение, что для процесса флотации неметаллических включений в ванне промежуточного ковша можно рекомендовать размер всплывающих пузырей аргона ($d_{\text{п}} \approx 3,0 - 3,25$ мм) и расход газа ($Q_{\text{г}} = 10 - 12$ л·мин⁻¹).

Для обеспечения такого режима продувки целесообразно выполнить оценку рационального диаметра отверстий, через которые вдувается аргон. Так, начальный диаметр зарождающегося пузыря $d_{(\text{н})\text{п}}$, образующегося в продувочном отверстии при расходе газа $Q_{\text{г}} \geq 2 \cdot 10^{-5}$ м³·с⁻¹, можно найти из соотношения [10]

$$d_{(\text{н})\text{п}} = \sqrt[3]{\frac{6\sigma_{\text{ст}}D_{\text{п}}Q_{\text{г}}}{g\rho_{\text{ст}}}}, \quad (6)$$

где $D_{\text{п}}$ – диаметр продувочного отверстия, м; g – ускорение силы тяжести, м·с⁻²; $\rho_{\text{ст}}$ – плотность расплава стали, кг·м⁻³.

Далее образовавшийся зародыш пузыря начинает расти. Его размер можно рассчитать исходя из того, что к моменту его отрыва от поры, подъемная сила пузыря равна удерживающей силе поверхностного натяжения расплава по периметру зародыша [12]. При этом величиной плотности газа можно пренебречь. Соответственно размер пузыря в момент отрыва от продувочного блока $d_{(\text{от})\text{п}}$ будет определяться из выражения

$$d_{(\text{от})\text{п}} = \sqrt[3]{\frac{3\sigma_{\text{ст}}d_{(\text{н})\text{п}}}{2g\rho_{\text{ст}}}}. \quad (7)$$

Далее, при всплытии в расплаве стали, размер пузыря постепенно увеличивается. Теплопередача внутри пузыря осуществляется за счет конвекции окружающей жидкости. Тогда с учетом уравнения состояния идеального газа можно записать [13]

$$\rho_{\text{г}}C_{\text{р,г}} \frac{dT}{d\tau} = \frac{3}{d_{(\text{от})\text{п}}} h_{\text{п}}(T_0 - T_{\infty}),$$

где $C_{\text{р,г}}$ – изобарная теплоемкость газа, Дж·моль⁻¹·К⁻¹; τ – время расширения пузыря, с; $h_{\text{п}}$ – коэффициент теплопроводности газа, Вт·м⁻²·К⁻¹. Решение этого уравнения приводит к следующему выражению [13]:

$$\frac{d_{(\text{от})\text{п}}}{d_{\text{п}}} = \left(\frac{T_0 + 273}{T_{\infty} + 273} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (8)$$

Расчеты, проведенные с использованием уравнений (6) – (8) при расходах газа 10, 11, 12 л·мин⁻¹ показали, что начальный диаметр зарождающегося пузыря на поре (диаметр продувочного отверстия 0,15 мм) состав-

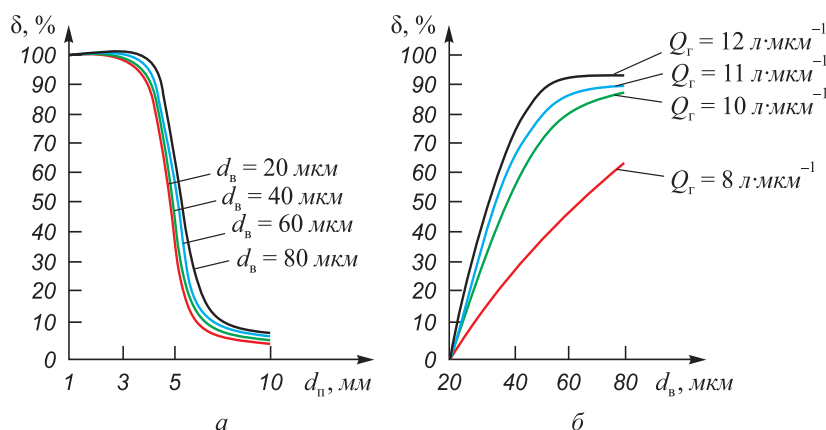


Рис. 1. Эффективность удаления неметаллических включений от размера пузыря (а) и расхода газа (б)

ляет примерно 0,16 мм, в момент отрыва – 1,75 мм, а при всплытии в расплаве стали в промежуточном ковше достигает размеров 3,25 мм.

Дальнейшие исследования эффективности удаления неметаллических включений из промежуточного ковша выполнялись на физической модели. Масштаб модели составлял 1:4, а в качестве базовых критериев подобия были приняты критерий Фруда и гомохронности. Схема модельного стенда приведена на рис. 2. В качестве рабочей жидкости использовалась вода, которая имеет кинематическую вязкость, близкую по величине к жидкой стали. Имитация покровного шлака на поверхности металла в промежуточном ковше осуществлялась с помощью силиконового или трансформаторного масла, которые имеют высокое значение величины поверхностного натяжения. При этом вязкость масла может изменяться в значительных пределах в зависимости от его температуры. Это позволяет изучать процесс перемешивания жидкости в промежуточном ковше в совокупности с явлением вовлечения покровного шлака в перемешивание.

Характер поведения и всплытия неметаллических включений изучался с помощью введения в защитную трубу, устанавливаемую между сталеразливочным и промежуточными ковшами, специальной механической смеси (взвеси) гидрофобных частиц, имеющих плотность несколько меньше, чем вода. Для этих целей разработана специальная многокомпонентная смесь, включающая в себя несколько типов масла и эмульсий и очень мелких твердых частиц.

При этом в ходе экспериментов выполнялась оценка траектории движения частиц «шлака» в жид-

кой ванне промежуточного ковша, а также примерная доля частиц, всплывших на поверхность и вытекших с водой. Движение конвективных потоков жидкости в промежуточном ковше, вызванных ее перемещением от места внедрения струи, падающей из сталеразливочного ковша, до истечения жидкости из стаканов-дозаторов фиксировалось с помощью цифровой видеокамеры.

Общий вид промежуточного ковша лабораторной установки, имитирующей промежуточный ковш слитковой МНЛЗ с основными функциональными элементами, которые оказывают управляющее воздействие на развитие конвективных потоков в жидкой ванне, приведен на рис. 3. Для вдувания воздуха в жидкую ванну использовались специальные продувочные элементы (диаметр отверстий 0,15 мм), обеспечивающие мелкодисперсную структуру газовых пузырьков, которые устанавливались в днище промежуточного ковша.

На первом этапе исследований на физической модели было выполнено сравнение эффективности различных конструктивных приемов на рафинирование металла в промежуточном ковше. Для этого в защитную трубу вводилось 200 г субстанции для загрязнения стали неметаллическими включениями. Затем жидкость, которая вытекала из промежуточного ковша, собиралась в специальной емкости, отстаивалась в течение нескольких часов и вещество, имитирующее неметаллические включения, взвешивалось. Каждый эксперимент повторялся по три раза, а результаты находились как среднее арифметическое. Эффективность отделения включений определялась по следующей формуле

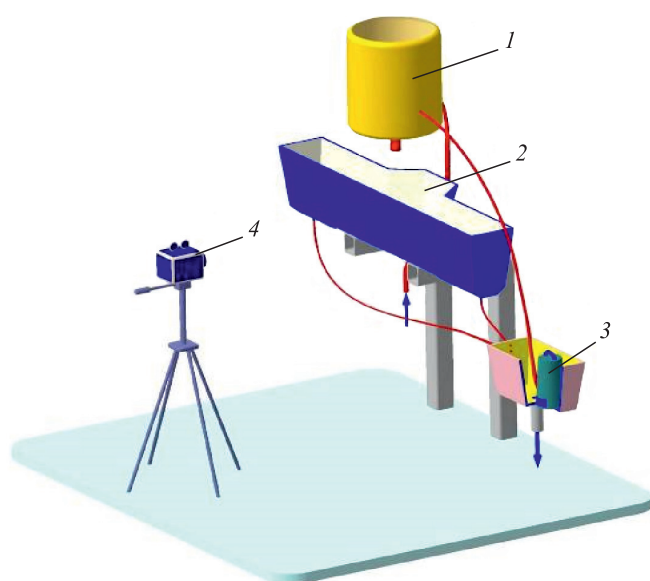


Рис. 2. Схема лабораторного стенда для исследования процессов перемешивания, которые происходят в промежуточном ковше:

- 1 – сталеразливочный ковш; 2 – промежуточный ковш;
3 – емкость для сбора воды, вытекающей из промежуточного ковша с насосом для возвращения ее в сталеразливочный ковш;
4 – цифровая видеокамера

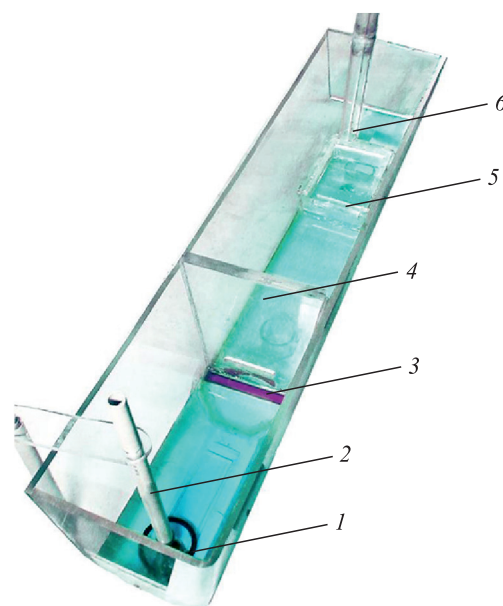


Рис. 3. Общий вид лабораторного стенда промежуточного ковша (вид сверху):

- 1 – кольцевая фурма для вдувания аргона; 2 – стопор;
3 – продувочная балка; 4 – фильтрационная перегородка;
5 – металлоприемник; 6 – защитная труба

$$\Xi = \frac{M - m}{M} \cdot 100 \%, \quad (9)$$

где M – масса вводимого в защитную трубу вещества, имитирующего неметаллические включения, г; m – масса вводимого вещества, всплывшего на поверхность жидкости промежуточного ковша, г.

Обобщение полученных экспериментальных результатов (см. таблицу) позволяет акцентировать внимание на том факте, что применение кольцевого продувочного блока по совокупности достигаемых эффектов может рассматриваться как достаточно эффективный технологический прием для обеспечения флотации неметаллических включений.

При этом важнейшее значение в достижении максимального рафинирующего эффекта имеет величина расхода вдуваемого газа и диаметр пузырьков. Установлено, что при увеличении расхода газа выше определенного предела (примерно $5 - 6 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}$) происходит интенсивное перемешивание частиц масла с водой (рис. 4). При этом более мелкие частицы масла вовлекаются конвективными потоками в жидкую ванну промежуточного ковша. Это следует рассматривать как лимитирующий фактор, ограничивающий интенсивность продувки. Для повышения эффективности работы кольцевой фурмы необходимо контролировать характер выхода пузырьков газа на поверхность жидкости в промежуточном ковше, так как этот выход может приводить к перемешиванию металла и шлака.

Выводы. Выполнен анализ условий захвата неметаллических включений восходящими пузырьками инертного газа в жидкой ванне стали в промежуточном ковше. Показано, что рафинирующий эффект получает развитие при пузырьковом режиме продувки с расходом $10 - 12 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}$ и диаметре пузырьков в момент их отрыва от поры на уровне $1,75 \text{ мм}$.

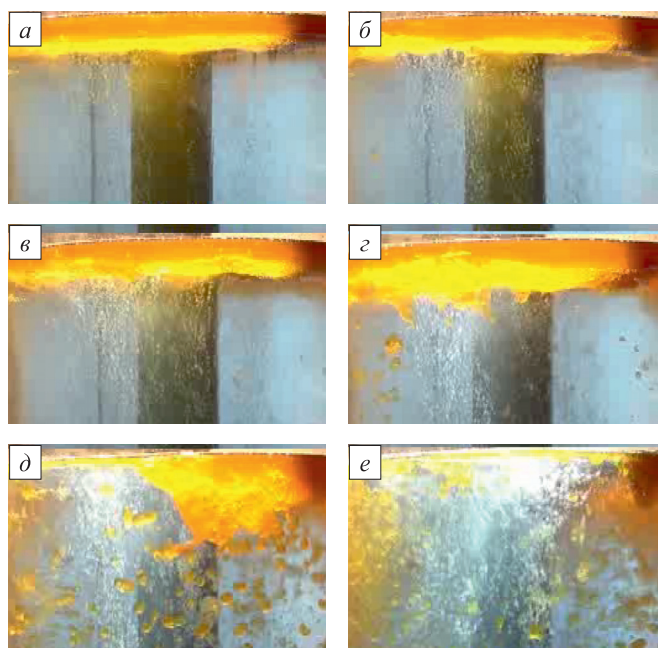


Рис. 4. Влияние интенсивности продувки через кольцевую фурму на характер перемешивания воды и масла при физическом моделировании (вид сбоку), л/мин:

$a - 2; б - 4; в - 6; г - 8; д - 10; е - 12$

В результате экспериментов на физической модели показано, что максимальный рафинирующий эффект при продувке в промежуточном ковше достигается при использовании кольцевой продувочной фурмы, расположенной в месте истечения стали из промежуточного ковша. Между тем, эффективность удаления неметаллических включений при продувке в значительной степени зависит от перемешивания металла и шлака в месте выхода пузырьков газа в атмосферу, поскольку часть включений может захватываться в перемешивание конвективными потоками. Соответ-

Оценка эффективности удаления неметаллических включений из промежуточного ковша при различных вариантах организации движения циркуляционных потоков

Элементы управления потоками, установленные в промежуточном ковше				Доля вещества, удаленного в шлак, %
металлоприемник типа «turbostop»	перегородка	продувочный блок-балка	кольцевая фурма	
•	—	—	—	75 – 80
•	•	—	—	84 – 89
•	•	• (6)*	—	86 – 90
•	•	• (10)	—	82 – 86
•	—	—	• (6)	88 – 93
•	•	—	• (2)	86 – 90
•	•	—	• (4)	93 – 96
•	•	—	• (6)	91 – 95
•	•	—	• (8)	88 – 92
•	•	—	• (10)	84 – 88

* В скобках указан расход вдуваемого газа ($\text{л} \cdot \text{мин}^{-1}$).

венно явление выхода пузырьков газа из стали в шлак, а затем в атмосферу требуют самостоятельного исследования.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Zhong L., Li Y., Wang B. et al. // Ironmaking and Steelmaking. 2008. Vol. 35. No. 6. P. 436 – 440.
2. Chattopadhyay K., Hasan Isac M., M., Guthrie R.I.L. // Metallurgical and Materials Transactions B. 2010. Vol. 41. No. 1. P. 225 – 233.
3. Satish Kumar D., Rajendra T., Ranjan M. // Ironmaking and Steelmaking. 2009. Vol. 36. No. 6. P. 470 – 475.
4. Tassot P., Reichert N. // Revue de Metallurgie. 2010. Vol. 107. No. 5. P. 179 – 185.
5. Garcia-Hernandez S., J. de Barreto J., Ramos-Banderas J., Solorio-Diaz G. // Steel Research International. 2010. Vol. 81. No. 36. P. 453 – 460.
6. Cwudzinski A. // Ironmaking and Steelmaking. 2010. Vol. 37. No. 3. P. 169 – 180.
7. Hou Q., Yue Q., Wang H., Zou Z., Yu A. // ISIJ International. 2008. Vol. 48. No. 6. P. 787 – 792.
8. Zhang L., Taniguchi S., Matsumoto K. // Ironmaking and Steelmaking. 2002. Vol. 29. No. 5. P. 326 – 336.
9. Zhang L., Taniguchi S. // International Materials Reviews. 2000. Vol. 45. No. 2. P. 59 – 82.
10. Nguyen A.V., Ralston J., Schulze J. // International Journal of Mineral Processing. 1998. Vol. 53. No. 4. P. 225 – 249.
11. Arcos-Gutierrez H., Barreto J., Garcia-Hernandez S., Ramos-Banderas A. // Journal of Applied Mathematics. 2012. P. 1 – 16.
12. Минаев Ю.А., Яковлев В.В. Физико-химия в металлургии – М.: МИСИС, 2001. – 320 с.
13. Thomas B., Huang X., Sussman R. // Metallurgical and materials Transaction B. 1994. Vol. 25. P. 527 – 547.

© 2013 г. А.Н. Смирнов, В.Г. Ефимова, А.В. Кравченко

Поступила 7 августа 2013 г.

УДК 669.14.018.8:669.112.227.1

О.К. Токовой¹, Д.В. Шабуров²

¹Южно-Уральский государственный университет

²ОАО «Челябинский металлургический комбинат»

РАЗРАБОТКА ШЛАКОВОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ АССИМИЛЯЦИИ НИТРИДОВ ТИТАНА ПРИ РАЗЛИВКЕ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ. СООБЩЕНИЕ 3

Аннотация. Исследована динамика изменения азота в нержавеющей аустенитной стали в процессе сталеплавильного предела. Предложена шлаковая композиция для ассимиляции включений титана из нержавеющей стали. Опытная проверка показала, что шлак системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ способен поглощать в промежуточном ковше до 14,1 % оксидов титана, уменьшая загрязненность аустенитной нержавеющей стали неметаллическими включениями.

Ключевые слова: нержавеющая сталь, азот, шлаковая система, оксиды титана, неметаллические включения.

DEVELOPMENT OF SLAG SYSTEM FOR THE ASSIMILATION OF TITANIUM NITRIDES IN AUSTENITIC STAINLESS STEEL CASTING. REPORT 3

Abstract. Investigated the dynamics of nitrogen concentration in austenitic stainless steel in steel-making process. Proposed the slag composition for assimilation of titanium containing inclusions from stainless steel. Pilot testing has shown that the slag system $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ can absorb in the tundish ladle up to 14.1 % of oxides of titanium, reducing the pollution of the austenitic stainless steel by nonmetallic inclusions.

Keywords: stainless steel, nitrogen, slag system, oxides of titanium, nonmetallic inclusions.

Запороченность листовой нержавеющей аустенитной стали 08-12Х18Н10Т поверхностными дефектами связана с выделением нитридов титана при охлаждении стали в кристаллизаторе и образованием крупных скоплений, которые вместе со шлакообразующими смесями (ШОС) формируют в кристаллизаторе конгломераты из металла и шлака – так называемые «коржи». Оставшиеся в непрерывнолите слэбе, они впоследствии при прокатке раскатываются, образуя поверхностные дефекты холоднокатаного листа.

В работе [1] представлен механизм образования этого дефекта. Как следует из изложенных представлений, предотвратить выделение нитридов титана при кристалли-

зации нержавеющей титансодержащей стали невозможно. Поэтому основным направлением уменьшения этого дефекта является создание условий, предупреждающих образование таких скоплений путем ассимиляции выделяющихся из стали нитридов титана шлаковой фазой.

Известно [2], что когда расплав покрыт слоем шлака, изменение свободной энергии твердой частицы на межфазной поверхности жидкий металл – шлаковая фаза

$$\Delta G = \sigma_{\text{т-ш}} - \sigma_{\text{ж-ш}} - \sigma_{\text{т-ж}} < 0. \quad (1)$$

Из уравнения (1) видно, что выделению твердой частицы из расплава в шлак благоприятствуют высокие

(отрицательные по знаку) значения межфазного натяжения между жидким металлическим расплавом и шлаком $\sigma_{ж-ш}$, между твердой частицей и жидким металлическим расплавом $\sigma_{т-ж}$ и минимальная величина межфазного натяжения твердая частица – жидкий шлак $\sigma_{т-ш}$.

Если твердая частица растворяется в шлаке, то тогда исчезает поверхность раздела твердая частица – шлак и, соответственно, значение $\sigma_{т-ш} \rightarrow 0$. Тогда уравнение (1) принимает форму

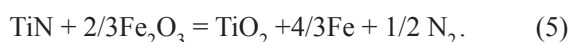
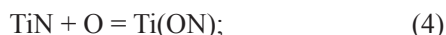
$$\Delta G = -\sigma_{ж-ш} - \sigma_{т-ж} < 0 \quad (2)$$

и ΔG достигает максимальных значений, что благоприятствует выделению твердой частицы из металла.

Таким образом, шлаковая система, в которой могут растворяться твердые неметаллические включения, способствует выделению их из расплава и очистке стали от неметаллических включений.

Как было показано [1, 3], преобладающим типом неметаллических включений в стали 08-12Х18Н10Т являются нитриды и оксинитриды титана.

В работе [4] отмечается, что включения нитридов титана, образующиеся в сталеразливочном, промежуточном ковшах и в кристаллизаторе нестабильны и при переливе из одной емкости в другую, из-за попадания воздуха, могут переходить в оксиды титана по одной из представленных ниже схем:



Оксид титана является нестехиометрическим соединением и по данным работы [5] TiO и TiN имеют высокую обоюдную растворимость в твердом состоянии. Исследование модифицированного флюса после разливки нержавеющей стали показало наличие в нем как TiO_x , так и TiN [4]. Поэтому исходя из диаграммы состояния системы CaO–SiO₂–MgO–Al₂O₃–TiO₂ (см. рисунок) [6], для ассимиляции неметаллических включений из такого металла можно использовать шлак следующего состава*: 40–45 % (CaO + MgO); 30–35 % SiO₂; 10–12 % Al₂O₃ с небольшим количеством флюсов (CaF₂, K₂O + Na₂O). Такие шлаки имеют температуру плавления 1350–1400 °С и в них может растворяться до 15 % TiO₂, причем при температурах разливки аустенитной стали (1460–1500 °С) шлак будет находиться в жидком состоянии, а, следовательно, будет способен ассимилировать всплывающие из металла неметаллические включения отмеченного выше состава.

Экспериментальная проверка рекомендаций была проведена на ОАО «Челябинский металлургический

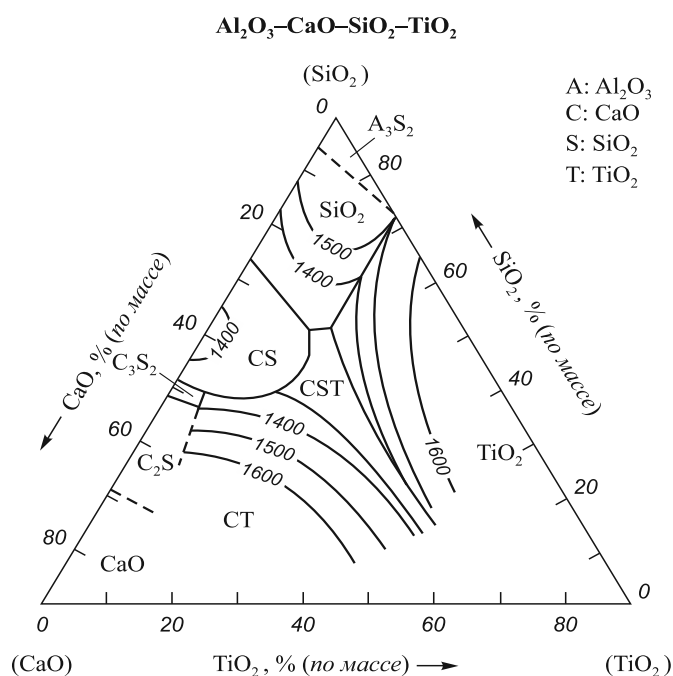


Диаграмма состояния CaO–SiO₂–TiO₂ с 10 % Al₂O₃

комбинат» при выплавке кампании из 53 плавов аустенитной нержавеющей стали 08-12Х18Н10Т.

Опытные плавки проводили в высокоомощной дуговой электросталеплавильной печи ДСП-100М. Затем железо-хромистый расплав заливали в агрегат аргоно-кислородного рафинирования (АКР) и после продувки аргоно-кислородной смесью газов передавали на агрегат комплексной обработки стали (АКОС). Разливку стали производили на машине непрерывной разливки стали (МНЛЗ) в кристаллизатор 1350×170 мм.

Пробы металла на содержание азота отбирали из агрегата АКР (до и после окончания продувки), из сталеразливочного ковша (до и после обработки металла на АКОСе) и из промежуточного ковша при разливке на МНЛЗ. В промежуточном ковше наводили шлак рекомендуемого состава.

Как видно из табл. 1, в агрегат АКР металл поступает со средним содержанием азота 0,033 %. В процессе продувки это содержание уменьшается практически вдвое и перед выпуском из агрегата АКР составляет в среднем 0,015 %. Слив стали в ковш увеличивает содержание азота в среднем на 0,009 % и на АКОС металл доставляется со средним содержанием азота 0,024 %.

При обработке на АКОСе после ввода титана часть азота связывается в нитриды и удаляется из металла в шлак уже в сталеразливочном ковше. Содержание азота в металле уменьшается с 0,024 до 0,018 %. В конце обработки на АКОСе температура стали составляет 1525 °С. Равновесное содержание азота по данным работы [7] при этой температуре с 0,35 % Ti составляет 0,0109 %. При этом общее содержание азота в металле составляло в среднем 0,018 % (см. табл. 1).

После перелива в промежуточный ковш температура металла понижается до 1490 °С, при этом равнове-

* Здесь и далее % (по массе).

Таблица 1

Содержание азота и титана в аустенитной нержавеющей стали

Содержание азота, %					Содержание титана, %
Агрегат АКР		АКОС		МНЛЗ, промежуточный ковш	
до обработки	после обработки	до обработки	после обработки	0,013	0,348
0,033	0,015	0,024	0,018	0,005 – 0,018	0,230 – 0,470
0,023 – 0,044	0,009 – 0,018	0,017 – 0,029	0,011 – 0,027		

ное содержание азота [7] с 0,35 % Ti уменьшается до 0,0072 %. Поэтому в промежуточном ковше часть азота (0,0109 – 0,0072 = 0,0037 %) выделяется из металла и в виде нитридов титана поступает в шлак промежуточного ковша. Из табл. 1 видно, что в промежуточном ковше при переливе и охлаждении металла из него удаляется 0,018 – 0,013 = 0,005 % азота.

Аналогичная картина имеет место и в кристаллизаторе, куда металл поступает со средним содержанием азота 0,013 % (см. табл. 1). По данным работы [7], при температуре начала кристаллизации аустенитной стали X18H10T ($\approx 1456^\circ\text{C}$) в равновесии с 0,35 % титана находится приблизительно 0,0049 % азота. При кристаллизации растворимость азота резко уменьшается и в металл дополнительно поступает $0,0072 - 0,0049 = 0,0023$ % азота в виде нитридов титана, образуя «коржи».

Экспериментальную проверку предложенной шлаковой системы для ассимиляции включений титана провели на трех опытных плавках. Шлакообразующую смесь присаживали в промежуточный ковш в количестве 180 – 200 кг на плавку. Химический состав шлака в промежуточном ковше после окончания разливки трех плавков этой серии представлен в табл. 2. Видно, что в шлаке промежуточного ковша содержится до 14,1 % оксидов титана. Это свидетельствует о том, рекомендуемая шлаковая композиция обладает хорошей ассимилирующей способностью по отношению к титаносодержащим неметаллическим включениям. Значительная часть этих включений поглощается шлаком уже в промежуточном ковше, что уменьшает загрязненность металла неметаллической фазой.

Результаты экспериментов по ассимилирующей способности испытанной шлаковой композиции достаточно хорошо согласуются с приведенным выше расчетом. Так, согласно табл. 1, в серии опытных плавков из металла в промежуточном ковше удалялось в среднем 0,005 % азота или $110\,000\text{ кг} \cdot 0,005\% / 100\% = 5,5\text{ кг}$ от 110 т плавки, что соответствует $5,5\text{ кг} \cdot 4,4 = 24,4\text{ кг}$ нитрида титана. Согласно экспериментальным данным (см. табл. 2), в шлаке промежуточного ковша массой 180 – 200 кг среднее содержание оксидов титана составляло 13 % или 23 – 26 кг.

Для получения высокого качества поверхности нержавеющей листа в работе [4] рекомендовано использование соответствующих шлаковых систем для

Таблица 2

Химический состав шлака в промежуточном ковше МНЛЗ

Условный номер плавки	Химический состав, %				
	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂
1	26,2	21,5	23,8	8,9	14,1
2	44,5	11,2	21,0	7,6	12,5
3	27,1	19,5	27,7	9,3	12,5
Среднее	32,6	17,4	24,4	8,6	13,0

ассимиляции неметаллической фазы на всех этапах передела титаносодержащей нержавеющей стали: в сталеразливочном и промежуточном ковшах и в кристаллизаторе. Использование оптимальных шлаковых композиций для ассимиляции неметаллических включений в кристаллизаторе МНЛЗ для различных марок нержавеющей стали крайне необходимо для получения высокого качества поверхности нержавеющей листа, однако подбор ШОС с необходимыми свойствами и достаточно низкой температурой плавления требует дополнительных исследований и опытно-промышленных экспериментов.

Выводы. Сформулирован подход к созданию шлаковых композиций для ассимиляции неметаллических включений из аустенитной нержавеющей стали.

Исследовано изменение содержания азота в металле на всех этапах передела аустенитной стали: в ДСП, АКР, АКОСе и МНЛЗ. Показана динамика изменения азота в нержавеющей аустенитной стали в процессе сталеплавильного передела.

Рекомендована шлаковая композиция для ассимиляции включений титана из нержавеющей стали. Опытная проверка показала, что шлак системы CaO–SiO₂–MgO–Al₂O₃–TiO₂ способен поглощать в промежуточном ковше до 14,1% Ti, уменьшая загрязненность аустенитной нержавеющей стали неметаллическими включениями.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Токовой О.К., Шабуров Д.В. // Изв.вуз. Черная металлургия. 2013. № 7. С. 19 – 22.
- Кнюппель Г. Раскисление и вакуумная обработка стали. Ч. II. – М.: Металлургия, 1984. – 414 с.

3. Токовой О.К., Шабуров Д.В. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2013. № 9. С. 22 – 25.
4. Nunnington R.C., Sutcliffe N. The steelmaking and casting of Ti stabilized stainless steels. Present at the 59-th Electric Furnace Conference. Phoenix, Arisona, Nov. 2001. P. 1 – 39.
5. Granier B., Renard R., Coutures J.P. // High Temperature Ceramics (France). 1980. No. 17. P. 235 – 247.
6. Атлас шлаков. Справ. изд. Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1984. – 208 с.
7. Evans D., Pelke R.D. // Trans. AIME. 1964. Vol. 230. P. 1657 – 1662.

© 2013 г. О.К. Токовой, Д.В. Шабуров
Поступила 27 мая 2013 г.

УДК 621.74.045

И.О. Леушин, В.А. Ульянов, Л.И. Леушина

Нижегородский государственный технический университет

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ ГАЗОВОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ТЕХНОЛОГИИ ЛИТЬЯ ПО ВЫПЛАВЛЯЕМЫМ МОДЕЛЯМ

Аннотация. Рассматриваются теоретические предпосылки прогнозирования образования дефектов газового происхождения при использовании низкотемпературного прокаливания оболочковых форм перед их заливкой стальным расплавом. Обосновывается факт снижения вероятности образования газовых дефектов при реализации технологии низкотемпературного прокаливания.

Ключевые слова: литье по выплавляемым моделям, дефект газового происхождения, низкотемпературное прокаливание, газопроницаемость, газотворность.

FORECASTING THE FORMATION OF GAS-RELATED DEFECTS WHEN MODIFYING THE INVESTMENT CASTING TECHNOLOGY

Abstract. This paper addresses the theoretical premises for forecasting the formation of gas-related defects – when applying shell mold low-temperature firing prior to molds' pouring with a steel melt. The fact of a reduction in the probability of gas defects formation when applying low-temperature firing technique is substantiated.

Keywords: investment casting, gas-related defect, low-temperature firing, gas permeability, gas generation value.

В течение последних десятилетий в свете обострившейся необходимости повышения качества литья при жесткой экономии материальных, энергетических, трудовых и временных ресурсов проблеме прогнозирования образования литейных дефектов уделялось особое внимание. Существенные позитивные результаты в этой области были достигнуты как в России, так и за ее пределами. При этом доминирующие позиции в данном направлении уже традиционно занимают разработчики, использующие в качестве инструментария современные ИТ-технологии и мощный математический аппарат для оперативного выполнения массовых вычислений, связанных с применением сеточных методов типа метода конечных разностей и конечных элементов [1 – 4].

Однако в этой области до сих пор остаются белые пятна, касающиеся трудно прогнозируемых литейных дефектов, например, газового происхождения. Прежде всего, это объясняется недостаточной изученностью газового режима работы литейных форм в отличие от теплового и гидравлического, а также особенностями физико-химии газовых явлений, имеющих место при контактировании формы

с металлическим расплавом, в частности, в некоторых специальных способах литья, таких как литье по выплавляемым моделям (ЛВМ), что, как следствие, лишает разработчиков надежной теоретической базы для решения проблемы.

На этом фоне технологи-литейщики постоянно сталкиваются с необходимостью прогноза (пусть даже самого приблизительного) при освоении новых вариантов технологии по количеству и местам расположения в отливках таких дефектов газовой природы, как недолив, газовая раковина, всплыв и т.д.

Применительно к ЛВМ стали это, в первую очередь, касается газообразных продуктов термодеструкции материала формы при прокаливании и взаимодействии ее с металлическим расплавом при заливке.

В этой связи авторами предлагается обратить внимание на разработки основоположников литейной науки.

Еще в 50 – 60-х годах прошлого века представителями Нижегородской (Рыжиков А.А., Спасский А.Ф.) и Московской (Куманин И.Б.) научных школ были изучены закономерности газовыделения литейных форм при контакте с жидким металлом, которые можно обобщить соотношением [5 – 7]:

$$G = \Gamma \frac{2}{\sqrt{\pi}} b_{\phi} \Delta T S \sqrt{\tau}, \quad (1)$$

где G – количество газа, выделяющегося из материала формы за время τ ; Γ – газотворность материала формы; b_{ϕ} – теплоаккумулирующая способность материала формы; ΔT – температурный напор, определяемый разностью температур металла и формы; S – площадь поверхности контакта металла и формы; τ – текущее время.

При условии удовлетворительной дегазации расплава до заливки в форму соотношение (1) вполне может быть использовано в качестве опорного для количественного прогноза газовых дефектов в отливках.

Газотворность Γ для каждого материала определяется экспериментально по методике, регламентированной ГОСТ 23409.12 «Смеси формовочные и стержневые. Методы определения газотворности». Из формулы (1) становится очевидным, что практикуемая в последнее время на предприятиях оценка материалов только по величине Γ не может считаться оправданной.

Теплоаккумулирующая способность формы вычисляется по известной формуле

$$b_{\phi} = \sqrt{\lambda c \rho}, \quad (2)$$

где λ – теплопроводность материала формы; c – удельная теплоемкость материала формы; ρ – массовая плотность материала формы.

Теплофизические характеристики материала формы λ , c и ρ , входящие в формулу (2), могут определяться как экспериментальным, так и расчетным путем по известным методикам, либо извлекаются из баз данных программ компьютерного моделирования формирования отливки.

Остальные величины в соотношении (1) легко измеряются или задаются для проведения оценочного прогнозного расчета.

Вывод из всего сказанного очевиден: для проведения полноценного прогноза газовых дефектов необходима кропотливая работа специалистов производственных и исследовательских лабораторий для скорейшего создания мощного статистического массива информации по газотворности различных материалов форм.

Кроме того, можно утверждать, что соотношения (1) и (2) вполне применимы для сравнения вариантов литейной технологии, что очень важно для цеховых технологов уже сейчас, до решения вышеназванной задачи.

Приведем пример. Авторами данной статьи в составе творческого коллектива был разработан и предложен к внедрению в действующее производство новый вариант технологии ЛВМ, предусматривающий низкотемпературное прокаливание оболочковых форм перед их заливкой стальным расплавом, обеспечивающий существенное сокращение затрат на электроэнергию. Суть состоит в том, что в состав материала оболочковой

формы вводится определенное количество кислородсодержащих веществ (окислителей). Экзотермические реакции, протекающие в ходе прокаливания с участием вводимых кислородсодержащих окислителей, способствуют получению дополнительного количества кислорода, необходимого для интенсификации процесса прокаливания оболочковых форм [8].

Однако производственниками высказывались опасения, что некоторые специфические черты новой технологии (присутствие в материале оболочки кислородсодержащей добавки, способной к термодеструкции при заливке; повышенная пористость материала формы и пониженная температура формы) могут привести к дополнительному газовыделению формы при заливке и, как следствие, к образованию дефектов типа «неметаллическое включение», «окисление и обезуглероживание поверхностного слоя отливок», «недолив» и т.д.

В этой связи выполнялся оценочный прогнозный расчет по формулам (1) и (2), предусматривающий сравнение базового и нового вариантов технологии.

Прежде всего, были выявлены величины, фигурирующие в указанных формулах, значения которых различаются для обоих вариантов: Γ , b_{ϕ} и, соответственно, λ , c , ρ и ΔT . Далее анализировалась каждая из этих величин.

В работе [9] отмечается, что наилучшая заполняемость обеспечивается при заливке сталью кварцевых оболочек на этилсиликатном связующем, нагретых до температуры 650 – 700 °С. Еще ранее авторы работы [10] на основе многочисленных экспериментальных данных убедительно доказывают, что при температурах порядка 700 – 750 °С из материала формы отводится до 70 % содержащейся в нем влаги и других летучих. Очевидно, речь идет о полном удалении физико-химически и физико-механически связанной воды, а также газообразных продуктов разложения тяжелых предельных углеводородов парафиновой группы из остатков модельной композиции. В оболочке частично остается химически связанная вода (кристаллизационная и цеолитная влага возгоняются, а конституционная остается), в основном участвующая в процессе структурирования связующего. Здесь же отмечается более активное протекание структурных превращений в связующем в присутствии кислорода: они фактически завершаются в температурном интервале 750 – 770 °С (это соответствует условиям реализации новой технологии). И, наконец, построенные авторами работы [10] кривые газотворности позволяют однозначно сказать, что к 700 – 750 °С материал оболочки расходует около 70 % своего газотворного потенциала.

На этом основании записываем соотношение:

$$\Gamma_{\text{нов}} \approx (1,2 \div 1,3) \Gamma_{\text{баз}}, \quad (3)$$

где соответствующие индексы относятся к новому и базовому вариантам технологии ЛВМ.

Для теплопроводности пористого материала (к таковому относим материал оболочки) в соответствии с уравнением Лихтенекера [11] имеем

$$\lambda = \lambda_d^{1-m} \lambda_n^m, \quad (4)$$

где λ_d – теплопроводность диспергированной фазы; λ_n – теплопроводность непрерывной (матричной) фазы; m – пористость материала формы.

Учитывая, что в качестве диспергированной фазы выступает воздух, для которого принимаем $\lambda_d \approx 0,05$ Вт/м·К, а в качестве матричной – кварцевый песок, для которого $\lambda_n \approx 0,25$ Вт/м·К [12], получаем для новой технологии $\lambda_{\text{нов}} = 0,05^{1-m_{\text{нов}}} \cdot 0,25^{m_{\text{нов}}} = (0,081 \div 0,112)$ Вт/м·К.

При этом, по данным [13], $\lambda_{\text{баз}} = 0,18$ Вт/м·К, т.е.

$$\lambda_{\text{нов}} \approx (0,45 \div 0,62) \lambda_{\text{баз}}. \quad (5)$$

Для теплоемкости пористого материала [11] расчет ведется по формуле

$$c = c_{\text{ист}}(1 - m), \quad (6)$$

где $c_{\text{ист}}$ – теплоемкость матричной фазы материала.

Учитывая, что $m_{\text{баз}} = 0,1 \div 0,15$ [14], а $m_{\text{нов}} = 0,3 \div 0,5$ (по экспериментальным данным авторов), получаем

$$\frac{c_{\text{нов}}}{c_{\text{баз}}} = \frac{c_{\text{ист}}(1 - m_{\text{нов}})}{c_{\text{ист}}(1 - m_{\text{баз}})} = \frac{1 - m_{\text{нов}}}{1 - m_{\text{баз}}} = 0,55 \div 0,82,$$

откуда

$$c_{\text{нов}} = (0,55 \div 0,82) c_{\text{баз}}. \quad (7)$$

Для оценки массовой прочности пористого материала используется формула, математически изоморфная соотношению (6) [11]:

$$\rho = \rho_{\text{ист}}(1 - m). \quad (8)$$

Поэтому по аналогии с (7), получаем

$$\rho_{\text{нов}} = (0,55 \div 0,82) \rho_{\text{баз}}. \quad (9)$$

И, наконец, для температурного напора: при изготовлении стальных отливок для базовой технологии $(\Delta T)_{\text{баз}} = 1550 - 1000 = 550$ К, для новой технологии $(\Delta T)_{\text{нов}} = 1550 - 750 = 800$ К.

Тогда

$$(\Delta T)_{\text{нов}} \approx \frac{800}{550} (\Delta T)_{\text{баз}} = 1,45 (\Delta T)_{\text{баз}}. \quad (10)$$

В итоге, с учетом (1), получаем $\frac{G_{\text{нов}}}{G_{\text{баз}}} \approx \frac{\Gamma_{\text{нов}}}{\Gamma_{\text{баз}}} \frac{(b_{\text{ф}})_{\text{нов}}}{(b_{\text{ф}})_{\text{баз}}} \times \frac{(\Delta T)_{\text{нов}}}{(\Delta T)_{\text{баз}}}$, но, учитывая (2), имеем $(b_{\text{ф}})_{\text{нов}} = (\lambda_{\text{нов}} c_{\text{нов}} \rho_{\text{нов}})^{1/2}$

и $(b_{\text{ф}})_{\text{баз}} = (\lambda_{\text{баз}} c_{\text{баз}} \rho_{\text{баз}})^{1/2}$, что приводит к

$$\frac{G_{\text{нов}}}{G_{\text{баз}}} = \frac{\Gamma_{\text{нов}}}{\Gamma_{\text{баз}}} \left(\frac{\lambda_{\text{нов}}}{\lambda_{\text{баз}}} \right)^{1/2} \left(\frac{c_{\text{нов}}}{c_{\text{баз}}} \right)^{1/2} \left(\frac{\rho_{\text{нов}}}{\rho_{\text{баз}}} \right)^{1/2} \frac{(\Delta T)_{\text{нов}}}{(\Delta T)_{\text{баз}}},$$

откуда, усредняя, имеем

$$\begin{aligned} \frac{G_{\text{нов}}}{G_{\text{баз}}} &= 1,25 \cdot (0,54)^{1/2} \cdot (0,69)^{1/2} \cdot (0,69)^{1/2} \cdot 1,45 = \\ &= 1,25 \cdot 0,73 \cdot 0,83 \cdot 0,83 \cdot 1,45 = 0,91 \end{aligned}$$

или

$$G_{\text{нов}} \approx 0,91 G_{\text{баз}}. \quad (11)$$

Полученный результат наглядно демонстрирует, что при реализации нового варианта технологии вероятность образования газовых дефектов не превышает таковую для базового варианта.

Авторами предлагается собственная версия объяснения полученного результата: в условиях новой технологии горение с соответствующим связыванием кислорода в порах формы создает эффект дополнительного вакуумирования, способствующего более полной реализации газотворного потенциала оболочки на стадии ее прокаливания даже при температуре, более низкой по сравнению с базовой технологией.

Тем не менее, учитывая нестрогий характер соотношения (3), следует обратить внимание на практические меры по снижению $\Gamma_{\text{нов}}$. К ним можно отнести, например, обеспечение направленного газоотвода от рабочей полости формы на стадии заливки повышением газопроницаемости упрочняющих слоев или спекаемости рабочего слоя.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Абрамов А.А., Сабиров Д.Х., Тихомиров М.Д., Денисов Л.Ю. Компьютерные технологии в литейном производстве: Тр. VII Съезда литейщиков России. – Новосибирск: Изд. дом «Историческое наследие Сибири», 2005. С. 208 – 216.
2. Воронин Ю.Ф., Лосев А.Г., Махотина А.В. // Литейщик России. 2004. № 4. С. 35 – 41.
3. Петровский П.В., Лосенкова М.В., Аликин П.В., Никифоров П.Н. Литейные компьютерные технологии в действии. Тр. X Съезда литейщиков России. – Казань: Изд-во «Вертолет», 2011. С. 456 – 462.
4. Вольнов И.Н. // Литейщик России. № 6. 2007. С. 14 – 17.
5. Медведев Я.И. Газовые процессы в литейной форме. – М.: Машиностроение, 1980. – 200 с.
6. Рыжиков А.А. Теоретические основы литейного производства. – Москва, Свердловск: Машгиз, 1961. – 447 с.
7. Куманин И.Б. Вопросы теории литейных процессов. Формирование отливок в процессе затвердевания и охлаждения сплава – М.: Машиностроение, 1976. – 216 с.
8. Леушина Л.И., Нищенков А.В., Палавин Р.Н. Технология низкотемпературного прокаливания оболочковых форм точного литья: Тр. VI Междунар. НПК «Прогрессивные литейные технологии» – М.: НИТУ МИСиС, 2011. С. 167 – 169.
9. Пепелин Б.А., Беляев В.М. // Литейное производство. 1988. № 8. С. 15 – 16.
10. Танкелевич Б.Ш., Демидова А.А., Абадаев А.В. // Литейное производство. 1979. № 12. С. 21 – 22.

11. Васильев Л.Л., Танаева С.А. Теплофизические свойства пористых материалов – Минск: Наука и техника, 1971. – 265 с.
12. Зальцман Э.С. Теплообмен отливки и формы – Электросталь: ЭПИ МГИСиС, 2006. – 260 с.
13. Васин Ю.П., Лонзингер В.А. // Литейное производство. 1987. № 2. С. 20 – 21.
14. Александров В.М., Кулаков Б.А., Лонзингер В.А. // Литейное производство. 1984. № 4. С. 19 – 21.

© 2013 г. И.О. Леушин, В.А. Ульянов,
Л.И. Леушина

Поступила 12 сентября 2013 г.

УДК 669-154

Е.В. Шильников¹, А.В. Алпатов², С.Н. Падерин¹

¹ОАО «Металлургический завод «Электросталь»

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОВЕДЕНИЯ КИСЛОРОДА ПРИ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКЕ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ 08X18H10T

Аннотация. Определены фактические активности кислорода в жидком металле во время внепечной обработки высоколегированной стали 08X18H10T при помощи кислородных датчиков. Рассчитаны активности компонентов металлического и оксидного растворов с использованием моделей псевдосубрегулярного раствора для жидкого металла и псевдорегулярного ионного раствора для жидкого шлака, величины энергетических параметров которых определены и опубликованы в предыдущих работах авторов. Получено и использовано уравнение для расчета активности кислорода, равновесного с компонентами жидкой стали Fe–Cr–Ni–Mn–Si–C–Al–Ti, восьмикомпонентного шлака FeO–MnO–CaO–MgO–SiO₂–CrO_{1,5}–AlO_{1,5}–TiO₂ и газовой фазы. На исследованных плавках показано, что система «металл–шлак–газовая фаза» в конце процесса раскисления металла значительно ближе к состоянию равновесия, чем в конце окислительного процесса. Рассчитаны движущие силы процесса раскисления по разности химических потенциалов фактического и равновесного кислорода.

Ключевые слова: активность кислорода, термодинамические модели, коррозионностойкая сталь, шлак, внепечная обработка.

THERMODYNAMICAL ANALYSIS OF OXYGEN BEHAVIOR DURING LADLE TREATMENT OF HIGH ALLOYED CORROSION RESISTANT STEEL 08X18H10T

Abstract. The actual activities of oxygen in liquid metal during ladle treatment high alloyed steel have been determined with using oxygen sensors. Activities of components of liquid steel and slag with using pseudosubregular solution for liquid metal and pseudoregular ion solution for liquid slag have been calculated. An equation has been obtained and used to calculate the oxygen activity in equilibrium with components of liquid steel Fe–Cr–Ni–Mn–Si–C–Al–Ti, slag FeO–MnO–CaO–MgO–SiO₂–CrO_{1,5}–AlO_{1,5}–TiO₂ and gas phases. The study showed that the system “metal–slag–gas phase” at the end of the process of deoxidation of the metal is much closer to equilibrium than at the end of the oxidation process.

Keywords: activity of oxygen, thermodynamical models, corrosion resistant steel, slag, ladle treatment.

По современной технологии производства высоколегированной стали раскисление металла производят в период внепечной обработки. Поэтому актуальным является теоретическое и экспериментальное исследование поведения кислорода в жидких многокомпонентных растворах, к которым относятся высоколегированные стали, в восстановительных условиях.

Исследованию поведения кислорода в бинарных и многокомпонентных жидких металлических растворах посвящено большое количество работ как в отечественной, так и в зарубежной литературе. Однако термодинамический анализ активности кислорода в жидкой восьмикомпонентной металлической системе Fe–Cr–Ni–Mn–Si–C–Al–Ti применительно к восстановительному периоду выплавки коррозионностойкой стали 08X18H10T в литературе отсутствуют.

В сталеплавильном цехе завода «Электросталь» на трех опытных плавках стали 08X18H10T (условные номера 1, 2 и 3) исследовано поведение кислорода в металле в 20-т ковше в период внепечного рафиниро-

вания металла на агрегате вакуумной обработки стали (АВОС). Одновременно с отбором проб металла и шлака выполнены замеры ЭДС и температуры металла. На рисунке показана схема внепечной обработки и отбора проб жидкой стали и жидкого шлака.

Замеры ЭДС выполнены кислородными датчиками из твердого электролита ZrO₂, стабилизированного MgO, с электродом сравнения из смеси порошков Cr + Cr₂O₃. Фактические активности кислорода по результатам измерений рассчитаны с учетом электронной проводимости твердого электролита по уравнению

$$a_{\text{O}} = P_{\text{O}_2(x)}^{1/2} = \left[\left(P_e^{1/4} + P_{\text{O}_2(c)}^{1/4} \right) \exp \left(-\frac{FE}{RT} \right) - P_e^{1/4} \right]^2, \quad (1)$$

где $a_{\text{O}} = P_{\text{O}_2(x)}^{1/2}$ – активность кислорода в исследуемом расплаве; $P_{\text{O}_2(c)}$ – парциальное давление кислорода в электроде сравнения ($\ln P_{\text{O}_2(c)} = -89\,545/T + 20,21$); P_e – параметр электронной проводимости твердого элект-



Схема внепечной обработки стали 08X18H10T на заводе «Электросталь»

ролита ($\ln P_e = -171\,250/T + 56,23$); $F = 96\,485$ Кл/моль – постоянная Фарадея; E – электродвижущая сила, В; $R = 8,314$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная; T – температура, К.

В табл. 1, 2 представлен химический состав металла и шлака для двух проб (проба 1 – начало, проба 2 – конец внепечной обработки) трех опытных плавов № 1, 2 и 3 стали 08X18H10T.

В восстановительный период происходит взаимодействие кислорода с компонентами жидкой стали с образованием оксидов. В табл. 3 приведены реакции взаимодействия кислорода с компонентами жидкой стали 08X18H10T, термодинамические данные для

которых приведены в работах [1, 2]. За стандартные состояния железа и растворенных в нем компонентов (Cr, Ni, Mn, Si, Al, Ti) приняты чистые жидкие вещества, для углерода – чистый твердый углерод. Для растворенного в жидкой легированной стали кислорода за стандартное состояние принят чистый газообразный кислород под давлением $P_{O_2}^{1/2} = 1$. В этом случае $a_O = P_{O_2}^{1/2}$ и для определения активности кислорода не требуются термодинамические данные реакции $1/2 O_{(r)} = [O]_1^{(Me)}$, в отличие от стандартного состояния «гипотетический однопроцентный раствор», что позволяет избежать сложностей в выборе компонента-растворителя.

Таблица 1

Состав металла, % (по массе) в начале и в конце внепечной обработки стали 08X18H10T

Номер плавки	Проба	Cr	Ni	Mn	Si	C	Al	Ti
1	1	17,6	10,41	1,67	0,38	0,07	0,23	0,6
	2	17,58	10,46	1,77	0,4	0,075	0,2	0,6
2	1	17,64	10,66	0,56	0,32	0,06	0,14	0,63
	2	17,58	10,55	1,14	0,33	0,06	0,12	0,65
3	1	17,24	10,21	1,1	0,36	0,07	0,18	0,59
	2	17,23	10,18	1,1	0,38	0,07	0,16	0,6

Таблица 2

Состав шлака, % (по массе) в начале и в конце внепечной обработки стали 08X18H10T

Номер плавки	Проба	FeO	MnO	CaO	MgO	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂
1	1	0,65	0,39	45,10	16,00	2,17	0,39	24,65	10,23
	2	0,70	0,12	44,40	11,37	1,63	0,32	31,64	9,30
2	1	1,20	–	52,50	10,50	2,00	–	18,36	14,48
	2	0,79	–	52,50	11,75	2,00	–	17,85	14,48
3	1	0,64	0,22	40,50	15,80	2,40	0,28	22,60	12,30
	2	0,50	0,14	40,20	15,60	2,55	0,25	25,00	12,10

Таблица 3

Термодинамические данные для реакций взаимодействия кислорода с компонентами жидкой стали

Реакция	ΔG° , Дж/моль	$\ln K_p = A/T + B$	Источник
$\underline{\text{Fe}}_{(\text{ж})} + \underline{\text{O}} = \text{FeO}_{(\text{ж})}$	$-239\,286 + 49,54T$	$28\,781/T - 5,960$	[1]
$2/3 \underline{\text{Cr}}_{(\text{ж})} + \underline{\text{O}} = 2/3 \text{CrO}_{1,5(\text{ж})}$	$-338\,110 + 71,16T$	$40\,668/T - 8,631$	[1]
$\underline{\text{Ni}}_{(\text{ж})} + \underline{\text{O}} = \text{NiO}_{(\text{ж})}$	$-202\,500 + 73,5T$	$24\,348/T - 8,838$	[1]
$\underline{\text{Mn}}_{(\text{ж})} + \underline{\text{O}} = \text{MnO}_{(\text{ж})}$	$-352\,418 + 61,67T$	$42\,389/T - 7,418$	[1]
$1/2 \underline{\text{Si}}_{(\text{ж})} + \underline{\text{O}} = 1/2 \text{SiO}_{2(\text{ж})}$	$-466\,928 + 95,5T$	$56\,152/T - 11,490$	[1]
$\underline{\text{C}}_{(\text{г})} + \underline{\text{O}} = \text{CO}_{(\text{г})}$	$-114\,390 - 85,8T$	$13\,759/T + 10,320$	[1]
$2/3 \underline{\text{Al}}_{(\text{ж})} + \underline{\text{O}} = 2/3 \text{AlO}_{1,5(\text{ж})}$	$-522\,947 + 91,97T$	$62\,900/T - 11,060$	[1]
$1/2 \underline{\text{Ti}}_{(\text{ж})} + \underline{\text{O}} = 1/2 \text{TiO}_{2(\text{ж})}$	$-445\,000 + 76,74T$	$53\,524/T - 9,230$	[2]

Активность кислорода в жидкой
восьмикомпонентной системе
Fe–Cr–Ni–Mn–Si–C–Al–Ti

В работе [2] при расчетах раскисления жидкого металла ограничиваются расчетом активности кислорода в равновесии с каким-либо одним компонентом (раскислителем), при этом влиянием шлака пренебрегают. Для того, чтобы получить уравнение активности кислорода, равновесного со всеми компонентами жидкой стали, жидкого шлака и P_{CO} в газовой фазе использованы выражения констант равновесия реакций из табл. 3:

$$K_{\text{FeO}} = \frac{a_{\text{FeO}}}{a_{\text{O}} a_{\text{Fe}}} \Rightarrow a_{\text{FeO}} = K_{\text{FeO}} a_{\text{O}} a_{\text{Fe}}; \quad (2)$$

$$K_{\text{CrO}_{1,5}} = \frac{a_{\text{CrO}_{1,5}}^{2/3}}{a_{\text{O}}^{2/3} a_{\text{Cr}}} \Rightarrow a_{\text{CrO}_{1,5}}^{2/3} = K_{\text{CrO}_{1,5}} a_{\text{O}}^{2/3} a_{\text{Cr}}; \quad (3)$$

$$K_{\text{NiO}} = \frac{a_{\text{NiO}}}{a_{\text{O}} a_{\text{Ni}}} \Rightarrow a_{\text{NiO}} = K_{\text{NiO}} a_{\text{O}} a_{\text{Ni}}; \quad (4)$$

$$K_{\text{MnO}} = \frac{a_{\text{MnO}}}{a_{\text{O}} a_{\text{Mn}}} \Rightarrow a_{\text{MnO}} = K_{\text{MnO}} a_{\text{O}} a_{\text{Mn}}; \quad (5)$$

$$K_{\text{SiO}_2} = \frac{a_{\text{SiO}_2}^{1/2}}{a_{\text{O}}^{1/2} a_{\text{Si}}} \Rightarrow a_{\text{SiO}_2}^{1/2} = K_{\text{SiO}_2} a_{\text{O}}^{1/2} a_{\text{Si}}; \quad (6)$$

$$K_{\text{CO}} = \frac{P_{\text{CO}}}{a_{\text{O}} a_{\text{C}}} \Rightarrow P_{\text{CO}} = K_{\text{CO}} a_{\text{O}} a_{\text{C}}; \quad (7)$$

$$K_{\text{AlO}_{1,5}} = \frac{a_{\text{AlO}_{1,5}}^{2/3}}{a_{\text{O}}^{2/3} a_{\text{Al}}} \Rightarrow a_{\text{AlO}_{1,5}}^{2/3} = K_{\text{AlO}_{1,5}} a_{\text{O}}^{2/3} a_{\text{Al}}; \quad (8)$$

$$K_{\text{TiO}_2} = \frac{a_{\text{TiO}_2}^{1/2}}{a_{\text{O}}^{1/2} a_{\text{Ti}}} \Rightarrow a_{\text{TiO}_2}^{1/2} = K_{\text{TiO}_2} a_{\text{O}}^{1/2} a_{\text{Ti}}, \quad (9)$$

где K_{MeO} – константа равновесия соответствующей реакции; a_{M} и a_{MO} – активности компонентов метал-

лического и оксидного растворов, соответственно; P_{CO} – парциальное давление оксида углерода в газовой фазе.

Суммированием левых и правых частей выражений (2) – (9) получено уравнение равновесной активности кислорода со всеми компонентами металла, шлака и P_{CO} в газовой фазе:

$$a_{\text{O}} = \left(a_{\text{FeO}} + a_{\text{CrO}_{1,5}}^{2/3} + a_{\text{NiO}} + a_{\text{MnO}} + a_{\text{SiO}_2}^{1/2} + P_{\text{CO}} + a_{\text{AlO}_{1,5}}^{2/3} + a_{\text{TiO}_2}^{1/2} \right) / \left(K_{\text{FeO}} a_{\text{Fe}} + K_{\text{CrO}_{1,5}} a_{\text{Cr}}^{2/3} + K_{\text{NiO}} a_{\text{Ni}} + K_{\text{MnO}} a_{\text{Mn}} + K_{\text{SiO}_2} a_{\text{Si}}^{1/2} + K_{\text{CO}} a_{\text{C}} + K_{\text{AlO}_{1,5}} a_{\text{Al}}^{2/3} + K_{\text{TiO}_2} a_{\text{Ti}}^{1/2} \right). \quad (10)$$

По уравнению (10) в работе рассчитана активность кислорода, равновесного со всеми компонентами легированного расплава, шлака и P_{CO} в газовой фазе.

Активности компонентов
жидкой стали 08X18H10T

Для расчета активности железа, хрома, никеля, марганца, кремния и углерода использована термодинамическая модель псевдосубрегулярного раствора для жидкой шестикомпонентной системы Ni–Cr–Fe–Mn–Si–C [3, 4]. В табл. 4 представлены энергетические параметры модели, использованные в расчетах. Результаты расчета активности этих компонентов для проб опытных плавок, отобранных во время внепечной обработки стали 08X18H10T, приведены в табл. 5. Активности алюминия и титана рассчитаны по мольным параметрам взаимодействия ε_i^j , полученным путем пересчета массовых параметров взаимодействия с использованием величин e_i^j [5]:

$$\ln \gamma_{\text{Al}} = \ln \gamma_{\text{Al}}^\infty + \varepsilon_{\text{Al}}^{\text{Al}} x_{\text{Al}} + \varepsilon_{\text{Al}}^{\text{Cr}} x_{\text{Cr}} + \varepsilon_{\text{Al}}^{\text{Ni}} x_{\text{Ni}} + \varepsilon_{\text{Al}}^{\text{Mn}} x_{\text{Mn}} + \varepsilon_{\text{Al}}^{\text{Si}} x_{\text{Si}} + \varepsilon_{\text{Al}}^{\text{C}} x_{\text{C}} + \varepsilon_{\text{Al}}^{\text{Ti}} x_{\text{Ti}}, \quad (11)$$

где $\gamma_{\text{Al}}^\infty = 0,049$; $\varepsilon_{\text{Al}}^{\text{Al}} = 5,3$; $\varepsilon_{\text{Al}}^{\text{Si}} = 7$; $\varepsilon_{\text{Al}}^{\text{C}} = 5,3$; $\varepsilon_{\text{Al}}^{\text{Cr}} = \varepsilon_{\text{Al}}^{\text{Ni}} = \varepsilon_{\text{Al}}^{\text{Mn}} = \varepsilon_{\text{Al}}^{\text{Ti}} = 0$.

Таблица 4

Энергетические параметры модели псевдосубрегулярного раствора для жидкой шестикомпонентной системы Fe–Cr–Ni–Si–Mn–C [3, 4]

Энергия смешения Q_{ij} , кДж/моль					
	Cr	Ni	Si	Mn	C
Fe	+2,2	$-7,5x_{\text{Fe}} - 16x_{\text{Ni}}$	$-112x_{\text{Fe}} - 61x_{\text{Si}}$	+5	$-5x_{\text{Fe}} + 103x_{\text{C}}$
Cr		-12	-88	$-12,5 + 0,0105 \cdot T$	-32
		Ni	$-162x_{\text{Ni}} - 107x_{\text{Si}}$	$(-77 + 0,0109T)x_{\text{Ni}} + (-64,5 + 0,0109T)x_{\text{Mn}}$	+35
			Si	$-63x_{\text{Si}} - 134x_{\text{Mn}}$	+81
				Mn	$-35x_{\text{Mn}} + 71x_{\text{C}}$
					C

Таблица 5

Коэффициенты активности и активности компонентов в жидкой стали 08X18H10T во время внепечной обработки

Номер плавки	Проба	γ_{Fe}	a_{Fe}	γ_{Cr}	a_{Cr}	γ_{Ni}	a_{Ni}	γ_{Mn}	a_{Mn}
1	1	1,02	0,688	1,07	0,198	0,54	0,0529	0,99	0,0165
	2	1,02	0,688	1,07	0,198	0,54	0,0526	0,98	0,0173
2	1	1,01	0,697	1,06	0,198	0,58	0,0574	0,99	0,00554
	2	1,01	0,695	1,07	0,198	0,55	0,0546	0,98	0,0112
3	1	1,01	0,700	1,07	0,194	0,56	0,0530	0,99	0,0109
	2	1,01	0,700	1,07	0,194	0,55	0,0526	0,99	0,0109
Номер плавки	Проба	γ_{Si}	a_{Si}	γ_{C}	a_{C}	γ_{Al}	a_{Al}	γ_{Ti}	a_{Ti}
1	1	0,00099	0,0000073	0,80	0,00257	0,052	0,00024	0,021	0,000145
	2	0,00092	0,0000072	0,81	0,00275	0,051	0,00021	0,022	0,000152
2	1	0,00116	0,0000073	0,80	0,00217	0,056	0,00016	0,020	0,000146
	2	0,00093	0,0000060	0,79	0,00214	0,051	0,00012	0,018	0,000130
3	1	0,00097	0,0000068	0,81	0,00258	0,052	0,00019	0,020	0,000135
	2	0,00094	0,0000070	0,81	0,00259	0,051	0,00017	0,022	0,000150

$$\ln \gamma_{\text{Ti}} = \ln \gamma_{\text{Ti}}^{\infty} + \varepsilon_{\text{Ti}}^{\text{Ti}} x_{\text{Ti}} + \varepsilon_{\text{Ti}}^{\text{Cr}} x_{\text{Cr}} + \varepsilon_{\text{Ti}}^{\text{Ni}} x_{\text{Ni}} + \varepsilon_{\text{Ti}}^{\text{Mn}} x_{\text{Mn}} + \varepsilon_{\text{Ti}}^{\text{Si}} x_{\text{Si}} + \varepsilon_{\text{Ti}}^{\text{C}} x_{\text{C}} + \varepsilon_{\text{Ti}}^{\text{Al}} x_{\text{Al}}, \quad (12)$$

где $\gamma_{\text{Ti}}^{\infty} = 0,004$; $\varepsilon_{\text{Ti}}^{\text{Ti}} = 8,45$; $\varepsilon_{\text{Ti}}^{\text{Si}} = 243,7$; $\varepsilon_{\text{Ti}}^{\text{Mn}} = 9,7$; $\varepsilon_{\text{Ti}}^{\text{Mn}} = \frac{\text{Ni}}{\text{Ti}} = \varepsilon_{\text{Ti}}^{\text{C}} = \varepsilon_{\text{Ti}}^{\text{Al}} = 0$.

Активности компонентов шлака

Для расчета активности оксидов в шлаке использована модель псевдорегулярного ионного раствора [6]. В табл. 6 представлены величины энергетических параметров модели псевдорегулярного ионного раствора, которые использованы для расчета активности компонентов шлака, а в табл. 7 приведены результаты расчета по каждому оксиду для проб опытных плавки стали 08X18H10T. Энергии смешения компонентов жидкого шлака с оксидами титана приняты равными нулю.

Термодинамический анализ восстановительного периода выплавки легированной стали 08X18H10T

Рассчитанные активности компонентов жидкой стали и шлака позволили по константам равновесия реакций взаимодействия с кислородом (см. табл. 3) и по измеренной температуре металла определить равновесную активность кислорода в жидкой стали 08X18H10T во время внепечной обработки по предложенному в работе уравнению (10). В табл. 8 представлено сравнение экспериментально измеренной [уравнение (1) по ЭДС и температуре] и равновесной активности кислорода [уравнение (10)] во время внепечной обработки стали 08X18H10T.

Во время внепечной обработки (продувка аргоном, вакуумирование, доводка до заданного состава и до заданной температуры) значения активности кислорода, как экспериментально измеренной, так и равновесной, понижаются. Ранее был исследован окислительный период на тех же опытных плавки стали 08X18H10T [7].

Таблица 6

**Параметры модели псевдорегулярного ионного раствора для жидкой восьмикомпонентной системы
FeO–MnO–CaO–MgO–SiO₂–CrO_{1,5}–AlO_{1,5}–TiO₂ [6]**

Энергия смешения Q _{ij} , кДж/моль							
	MnO	CaO	MgO	SiO ₂	CrO _{1,5}	AlO _{1,5}	TiO ₂
FeO	+15	–5	0	0	–116+0,056T	–63+0,038T	0
	MnO	–18	–26	–675 + 0,335T	0	–23	0
		CaO	+42 –0,012T	–141	–46	–108	0
			MgO	–99	0	–25	0
				SiO ₂	+175 – 0,103T	+194 – 0,087T	0
					CrO _{1,5}	+15	0
						AlO _{1,5}	0

Таблица 7

**Коэффициенты активности и активности компонентов оксидного раствора
во время восстановительного периода опытных плавов стали 08X18H10T**

Номер плавки	Проба	$\gamma_{\text{Fe}^{2+}}$	a_{FeO}	$\gamma_{\text{Mn}^{2+}}$	a_{MnO}	$\gamma_{\text{Si}^{4+}}$	a_{SiO_2}
1	1	2,32	0,011	0,64	0,0019	0,02	0,00039
	2	2,96	0,016	0,79	0,0007	0,045	0,00065
2	1	2,07	0,019	0,68	0	0,012	0,00022
	2	1,97	0,012	0,62	0	0,0098	0,00018
3	1	2,21	0,011	0,61	0,0011	0,022	0,00049
	2	2,35	0,009	0,63	0,0007	0,027	0,00064
Номер плавки	Проба	$\gamma_{\text{Cr}^{3+}}$	$a_{\text{CrO}_{1,5}}$	$\gamma_{\text{Al}^{3+}}$	$a_{\text{AlO}_{1,5}}$	$\gamma_{\text{Ti}^{4+}}$	a_{TiO_2}
1	1	0,83	0,0022	0,084	0,0218	2,34	0,16076
	2	1,12	0,0026	0,115	0,0383	2,93	0,18464
2	1	0,56	0	0,051	0,0102	2,15	0,21874
	2	0,54	0	0,044	0,0086	2,11	0,21324
3	1	0,83	0,0017	0,093	0,0233	2,23	0,19449
	2	0,92	0,0017	0,105	0,0286	2,36	0,19856

Выполненные электрохимические измерения в жидкой стали показали, что активность кислорода в течение восстановительного периода уменьшается на четыре порядка со значений $a_{\text{O}} \approx 300 \div 500 \cdot 10^6$ (конец окислительного периода [7]) до значений $a_{\text{O}} \approx 0,05 \div 0,2 \cdot 10^6$ (после обработки металла на АВОС). Система «металл–шлак–газовая фаза» в конце процесса раскисления приближается к состоянию равновесия.

Рассчитаны движущие силы [8] процесса раскисления в начале и в конце обработки жидкой стали на АВОС (см. табл. 8) по разности химических потенциалов фактического и равновесного кислорода:

$$\begin{aligned}
 A = \mu_{\text{O}}^{\text{факт}} - \mu_{\text{O}}^{\text{равн}} &= RT \ln a_{\text{O}}^{(E,T)} - RT \ln a_{\text{O}}^{\text{равн}} = \\
 &= RT \ln \frac{a_{\text{O}}^{(E,T)}}{a_{\text{O}}^{\text{равн}}}. \quad (13)
 \end{aligned}$$

Как видно из табл. 8, движущая сила процесса раскисления в конце внепечной обработки не превышает 10 кДж, что в 3 раза меньше движущей силы окислительного процесса ($A = 30$ кДж/моль [7]). Во время восстановительного периода активность кислорода значительно понижается, но не достигает равновесных значений. Процесс раскисления не достигает состояния термодинамического равновесия.

Выводы. Выполнен термодинамический анализ поведения кислорода при внепечной обработке легированной стали 08X18H10T с использованием экспериментально измеренной (фактической) и расчетной (равновесной) активности кислорода. Установлено, что и фактическая и равновесная активности кислорода снижаются во время восстановительного периода плавки.

Рассчитанная по разности фактического и равновесного химического потенциалов кислорода движущая

Таблица 8

**Сравнение экспериментально измеренной и равновесной активности кислорода
в жидкой стали 08X18N10T во время внепечной обработки**

Номер плавки	Проба	Температура		ЭДС, мВ	Активность кислорода $a_O \cdot 10^6$		A , кДж/моль
		°С	К		фактическая	равновесная	
1	1	1580	1853	–150	0,051	0,040	3,7
	2	1560	1833	–147	0,045	0,031	5,7
2	1	1640	1913	–120	0,184	0,142	4,1
	2	1575	1848	–135	0,068	0,054	3,5
3	1	1581	1854	–80	0,214	0,048	23
	2	1570	1843	–129	0,073	0,042	8,5

сила процесса раскисления в конце восстановительного периода не превышает 10 кДж/моль, что в 3 раза меньше движущей силы процесса окисления в конце продувки жидкой стали 08X18N10T кислородом.

Показано, что активность кислорода при внепечной обработки стали 08X18N10T уменьшается на четыре порядка, но процесс раскисления не достигает состояния равновесия.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов. Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1985. – 344 с.
2. Куликов И.С. Раскисление металлов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.

3. Алпатов А.В., Падерин С.Н. // Металлы. 2009. № 5. С. 21 – 29.
4. Алпатов А.В., Падерин С.Н. // Электromеталлургия. 2009. № 9. С. 28 – 36.
5. Steelmaking data source book, revised edition by the Japan Society for the Promotion of Science the 19th Committee on Steelmaking: Gordon and Breach Science Publishers. 1988. – 292 p.
6. Падерин С.Н., Алпатов А.В. // Электromеталлургия. 2008. № 9. С. 34 – 41.
7. Шильников Е.В., Алпатов А.В., Падерин С.Н. // Электromеталлургия. 2013. № 7. С. 25 – 31.
8. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. – М.: Мир, 2002. – 461 с.

© 2013 г. *Е.В. Шильников, А.В. Алпатов,
С.Н. Падерин*
Поступила 9 сентября 2013 г.

*Г.С. Сборщиков¹, Н.Ф. Вельтищев², А.М. Володин¹,
С.А. Крупенников³*

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

² Московский государственный университет

³ ОАО «Газпром Промгаз»

МОДЕЛЬ СВОБОДНОЙ КОНВЕКЦИИ В ВАННЕ АППАРАТА С БАРБОТАЖНЫМ СЛОЕМ ПРИ ЕЕ ПРОДУВКЕ ГАЗОМ ЧЕРЕЗ ФУРМЫ, РАСПОЛОЖЕННЫЕ СБОКУ

Аннотация. Представлена математическая модель свободной конвекции в ванне аппарата с барботажным слоем. Слой рассматривается как псевдогомогенная сплошная среда с переменными физическими свойствами. Система главных уравнений реализована в «неупругой» постановке в пределах допущения Буссинеска.

Ключевые слова: математическая модель, барботажный слой, свободная конвекция, неупругая постановка задачи.

MODEL OF FREE CONVECTION IN THE BATH UNIT WITH A BUBBLING LAYER WITH HER BLOWING GAS VIA THE SIDE TUYERES

Abstract. There has been presented a mathematical model of free convection in the bath unit with a bubbling layer. Layer is considered as a pseudo-homogeneous continuous medium with variable physical properties. The main equations of system were implemented in the “inelastic” statement within the Boussinesq assumption.

Keywords: mathematical model, a bubbling layer, free convection, inelastic formulation of the problem.

Высокая эффективность технологических процессов, протекающих в аппаратах с барботажным слоем, связана, прежде всего, с интенсивным перемешиванием их ванны.

Пневматическое перемешивание барботажного слоя происходит в результате совместного действия трех механизмов: движения сквозь слой газовых пузырей, газожидкостных струй с переменной плотностью и свободной конвекции. Перемешивание за счет первых двух механизмов не может обеспечить интенсивность обменных процессов, наблюдаемую на практике [1]. Авторами предпринята попытка изучить механизм перемешивания ванны за счет свободной конвекции. В работе обсуждается математическая модель изучаемого явления. При этом рассматривается печь с барботажным слоем с фурмами, расположенными сбоку (печь Ванюкова, печь Ромелт, горизонтальный конвертор). Ванна печи принимается в виде псевдогомогенной жидкости с переменными физическими свойствами, плотностью и вязкостью. Движение ванны происходит за счет свободной конвекции, обусловленной наличием переменного поля силы тяжести.

Уравнения движения для рассматриваемого случая:

$$\frac{\partial \vec{w}}{\partial t} + (\vec{w} \nabla) \vec{w} = \vec{g} - \frac{1}{\rho_{\text{эф}}} \text{grad } p + \nu_{\text{эф}} \nabla^2 \vec{w}; \quad (1)$$

$$\text{div}(\rho_{\text{эф}} \vec{w}) = 0. \quad (2)$$

К уравнениям движения (1) и (2) необходимо добавить уравнение закона сохранения массы для газа

$$\rho_{\text{г}} \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \rho_{\text{г}} \vec{w} \text{grad } \varphi = -\text{div } \vec{j}, \quad (3)$$

где $\vec{j}$ – плотность диффузионного потока газа, кг/(м²·с), выражается уравнением

$$\vec{j} = -\rho_{\text{г}} D_{\text{г}} \text{grad } \varphi, \quad (4)$$

где $D_{\text{г}}$ – коэффициент молекулярной диффузии газа в жидкости, м²/с.

Уравнения (1) – (4) дают полное описание гидродинамики бинарной смеси «газ–жидкость» в «неупругой» постановке [2], согласно которой изменение плотности смеси учитывается только при расчете силы тяжести.

В указанных уравнениях используются следующие обозначения:

$\rho_{\text{эф}}$ – эффективная плотность бинарной смеси в данной точке ванны, кг/м³:

$$\rho_{\text{эф}} = \rho_{\text{г}} \varphi + \rho_{\text{ж}} (1 - \varphi), \quad (5)$$

где φ – истинное газосодержание бинарной смеси в данной точке ванны, доли единицы;

$$\nu_{\text{эф}} = \frac{\mu_{\text{эф}}}{\rho_{\text{эф}}} - \text{эффективный кинематический коэффициент}$$

вязкости бинарной смеси, м²/с; $\mu_{\text{эф}}$ – эффективный динамический коэффициент вязкости бинарной смеси, Па·с.

В предположении аддитивности течения компонентов бинарной смеси величину $\mu_{\text{эф}}$ можно рассчитать по формуле

$$\frac{1}{\mu_{\text{эф}}} = \frac{\varphi}{\mu_{\text{г}}} + \frac{1-\varphi}{\mu_{\text{ж}}}. \quad (6)$$

Исходя из математической модели гидродинамики бинарной смеси, получим уравнения свободной конвекции этой смеси.

В рассматриваемой бинарной смеси свободная конвекция вызывается пространственной неоднородностью распределения газа в барботажном слое. Ранее было показано [3], что весь барботажный слой можно разделить на две зоны:

– фурменную, непосредственно прилегающую к области истечения газа из фурм. В этой зоне резко неравномерное распределение газа по объему слоя;

– зону квазистационарного барботажного слоя, в пределах которого газ распределен по объему более равномерно. Эта зона занимает большую часть слоя.

Исходя из этого, вводим в рассмотрение среднее значение эффективной плотности ρ_0 , равное значению плотности бинарной смеси при содержании в ней 40 % газа. Эта величина соответствует удерживающей способности слоя [3]. Исходя из формулы (5) и учитывая, что даже в системе «вода–воздух» плотность жидкости в 1000 раз больше плотности воздуха, а в металлургических ваннах это соотношение еще больше, получим в первом приближении

$$\rho_0 = 0,6\rho_{\text{ж}}. \quad (7)$$

Тогда в пределах допущения Буссинеска [4] изменение эффективной плотности можно выразить уравнением

$$\rho_{\text{эф}} = \rho_0(1 - \beta\varphi'). \quad (8)$$

Здесь ρ_0 – плотность смеси, соответствующая значению $\varphi = 0,4$, а через φ' обозначено отклонение локального газосодержания от этого значения. Коэффициент $\beta = -\frac{1}{\rho_0} \left(\frac{\partial \rho_{\text{эф}}}{\partial \varphi'} \right)$ определяет зависимость эффективной плотности смеси от концентрации в ней газа.

Подставляя (8) в уравнение Новье-Стокса и считая, что неоднородность плотности существенна лишь в силе тяжести (приближение Буссинеска), получим уравнение движения

$$\frac{\partial \vec{w}}{\partial t} + (\vec{w}\nabla)\vec{w} = \vec{g}\beta\varphi - \frac{1}{\rho_0} \text{grad } p + \nu_{\text{эф}} \nabla^2 \vec{w}, \quad (9)$$

где p – давление, отсчитываемое от статического, соответствующего значению эффективной ρ_0 , Па.

Преобразуем далее уравнение конвективной диффузии (3). Подставим в него выражение диффузионного потока газа через формулу (4), заменив в ней φ на φ' . После преобразований получим

$$\frac{\partial \varphi'}{\partial t} + \vec{w} \text{grad } \varphi' = D_{\text{г}} \nabla^2 \varphi'. \quad (10)$$

Уравнения (9), (10) и (2) описывают свободную конвекцию двухкомпонентного барботажного слоя.

Благодаря использованию гипотезы о линейной зависимости эффективной плотности бинарной смеси от локального газосодержания (5), удалось свести уравнение закона сохранения массы к уравнению неразрывности, в котором учтена переменность плотности. Использование исходной системы уравнений движения в «неупругой» постановке позволило исключить из рассмотрения акустические волны, что резко упростило численное решение исходных уравнений.

Для того, чтобы замкнуть математическую модель изучаемого явления, сформулируем условия однозначности. Решение системы (2), (9), (10) производится в слое, имеющем форму параллелепипеда с размерами $0 \leq x \leq L_x$; $\pm 0 \leq y \leq \pm L_y$; $0 \leq z \leq L_z$. На боковых стенках задаются следующие условия:

$$\left. \begin{aligned} \text{при } x = 0: & \quad u = f(y, z); \quad \varphi = \varphi(y, z); \quad v = w = 0; \\ \text{при } x = L_x: & \quad \varphi = \varphi(y, z); \quad u = v = w = 0; \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

$$\left. \begin{aligned} \text{при } y = 0: & \quad u = f(x, z); \quad \varphi = \varphi(x, z); \quad v = w = 0; \\ \text{при } y = \pm L_y: & \quad u = v = w = 0. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Нижней границей расчетной области является фурменная зона, так как предполагается, что свободная конвекция возникнет в верхнем полупространстве ванны, в пределах барботажного слоя. На этой «жидкой» границе ставятся следующие граничные условия:

$$\text{при } z = 0: \quad w = \frac{\partial u}{\partial z} = \frac{\partial v}{\partial z} = \frac{\partial \varphi'}{\partial z} = 0. \quad (13)$$

На верхней границе барботажного слоя ставятся аналогичные граничные условия:

$$\text{при } z = L_z: \quad w = \frac{\partial u}{\partial z} = \frac{\partial v}{\partial z} = \frac{\partial \varphi'}{\partial z} = 0. \quad (14)$$

В качестве начальных условий можно было бы положить заполнение всего объема барботажного слоя жидкостью, находящейся в состоянии покоя, а ненулевые значения концентрации газа и скорости задать только в пределах сечений фурм. С вычислительной точки зрения это неудобно, поскольку в подобной ситуации получится ступенчатое изменение значений u и φ' вдоль

оси OX , которое вызовет сложности при численном решении. Во избежание этого в окрестностях каждой фурмы задаются начальные распределения концентрации газа и проекции вектора его скорости на ось OX , которые гарантируют определенную начальную гладкость полей u и φ :

$$\varphi = \varphi_0 \exp \left[-16,4 r_0^2 \left(\frac{\alpha_2 x}{l_1} \right) \right] \exp \left[- \left(\frac{\alpha_1 x}{l_2} \right)^n \right]; \quad (15)$$

$$u = u_0 \exp \left(-16,4 r_0^2 \right) \exp \left[- \left(\frac{\alpha_1 x}{l_2} \right)^n \right], \quad (16)$$

где φ_0 – задаваемое значение концентрации газа на границах выходного сечения фурмы; u_0 – значение скорости газа на оси выходного сечения фурмы, м/с; r_0 – радиус выходного сечения фурмы, м; $\alpha_1, \alpha_2, l_2, l_1$ и n – эмпирические коэффициенты, регулирующие начальную форму газовой полости в ванне перед фурмой.

Количество фурм на боковых гранях $x = 0$ и $x = L_x$ вдоль оси OY задается в численном эксперименте. Точности задания начальных значений u и φ несущественны, так как «память» решений по отношению к начальным значениям этих функций ограничена. После выполнения достаточного количества шагов по времени и выхода решений на стационарный режим они определяются только граничными условиями.

Систему уравнений (9), (10) и (2) с условиями однозначности (11) – (16) предполагается решать методом введения искусственной сжимаемости. При таком подходе происходит расщепление решения. Сначала решается оператор переноса в трех проекциях уравнения движения (9). В результате получают вспомогатель-

ные поля проекций вектора скорости u', v', w' , которые могут не удовлетворять уравнению неразрывности (2). Затем вычисляется поле давления таким образом, чтобы дивергенция на окончательном шаге по времени равнялась нулю с точностью до наперед заданного значения ϵ . После этого вычисляются окончательные поля скоростей u, v, w , подправляемые с учетом соответствующих градиентов рассчитанного давления.

Полученные поля скоростей и давлений гарантируют, что уравнение неразрывности соблюдается в каждой внутренней точке слоя и на его границах с указанной точностью.

Выводы. Выходной продукцией модели являются трехмерные поля компонентов вектора скорости u, v, w , модуля скорости $(u^2 + v^2 + w^2)^{1/2}$, поля давления, концентрации газа φ , эффективной плотности смеси $\rho_{\text{эф}}$ и эффективного кинематического коэффициента вязкости $\nu_{\text{эф}}$. С использованием этой первичной информации можно определить ряд интегральных характеристик, дающих представление о влиянии свободной конвекции на физико-химические и тепломассообменные процессы, протекающие в слое, а также о влиянии конструктивных элементов печи на эти процессы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сборщиков Г.С., Володин А.М. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2009. № 7. С. 55 – 58.
2. Chorin A.J. // Mathematics of Computation. 1968. Vol. 22. No 104. P. 745 – 762.
3. Мاستрюков Б.С., Сборщиков Г.С. Теплофизика металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1993. – 330 с.
4. Гершуни Г.З., Жуховицкий Е.М. Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. – М.: Наука, 1972. – 381 с.

© 2013 г. Г.С. Сборщиков, Н.Ф. Вельтищев,
А.М. Володин, С.А. Крупенников
Поступила 20 июня 2013 г.

УДК 669.14.018.298

А.А. Петелина, В.А. Юханов

ОАО НПО «ЦНИИТМАШ»

ДИФфуЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ СТАРЕНИИ КОНСТРУКЦИОННОЙ СТАЛИ 15Х2НМФА

Аннотация. В процессе эксплуатации на атомных электростанциях металлическое оборудование подвергается воздействию температур в интервале от 290 до 320 °С. Это может привести к развитию процессов термического старения и снижению сопротивления хрупкому разрушению. Дegrадация свойств стали учитывается с помощью значения сдвига критической температуры хрупкости. Показано, что процесс термического старения стали контролируется диффузией углерода и связан с выделением карбидной фазы. Полученные данные позволили сделать прогноз свойств стали и величины сдвига критической температуры хрупкости на ресурс 60 лет.

Ключевые слова: термическое старение, ударная вязкость, диффузия, карбидообразование.

THE DIFFUSION-CONTROLLED THERMAL AGEING PROCESSES IN CONSTRUCTIONAL STEEL 15X2NMFA

Abstract. During the exploitation at nuclear power plants the metal details are exposed at the temperatures in the range of 290 – 320 °С. It can leads to development of thermal ageing processes and to decreasing the embrittlement resistance. The steel properties degradation is taking into account by introduction the value of critical embrittlement temperature shift. The thermal aging processes are controlled by diffusion of carbon and associated with separation of the carbide phase. The presented data secure the prognosis of steels properties and critical embrittlement temperature shift for 60 years resource.

Keywords: thermal aging, impact strength, diffusion, carbide particles.

Важнейшим элементом, определяющим надежность и долговечность атомных электростанций (АЭС), является корпусное оборудование АЭС, для изготовления которого используется сталь 15Х2НМФА.

В процессе эксплуатации оборудование из стали 15Х2НМФА подвергается воздействию повышенных температур (290 – 320 °С), что может привести к развитию процессов термического старения (ТС) и изменению уровня механических свойств, а также к снижению сопротивления хрупкому разрушению материала. Важнейшей характеристикой, используемой в расчетах на сопротивление хрупкому разрушению стали 15Х2НМФА, является критическая температура хрупкости (T_K) [1]. Дegrадация свойств металла учитывается путем введения в расчет соответствующих сдвигов T_K (ΔT_T). К настоящему времени накоплен большой объем экспериментальных данных [2], указывающий на определенное влияние процессов ТС при температуре до 350 °С на сопротивление хрупкому разрушению корпусной стали 15Х2НМФА. Однако все предреакторные исследования процесса ТС проводились на базе длительности не более 10 тыс. ч.

Таким образом, цель настоящей работы состояла в уточнении имеющихся и получении новых кинетических кривых ΔT_T оборудования из стали 15Х2НМФА при ТС длительностью до 100 тыс. ч., дополнительных исследований по определению механизма термического старения и в разработке прогнозных оценок величин сдвигов ΔT_T и механических свойств корпусной стали при продлении срока эксплуатации до 60 лет.

Исследование кинетики ТС проводилось на металле промышленных плавов из стали 15Х2НМФА. Термическому старению при 250 – 375 °С подвергались тангенциальные заготовки из средней трети по толщине поковки. Ударную вязкость определяли на образцах по ГОСТ 9454. Сериальные кривые ударной вязкости аппроксимировали зависимостью гиперболического тангенса, а ΔT_T определяли по сдвигам указанных зависимостей после ТС по отношению к исходной.

На рис. 1 представлена зависимость величины ΔT_T от времени тепловых испытаний при температурах 250, 300, 350 °С. Все полученные зависимости имеют почти одинаковый вид – восходящая ветвь при малых (относительно максимальной длительности при заданной

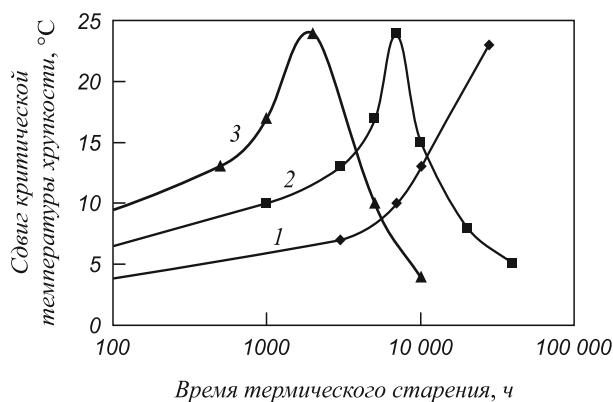


Рис. 1. Кинетика термического старения стали 15Х2НМФА при различных температурах, °С:
1 – 250; 2 – 300; 3 – 350

температуре) временах выдержек, максимум, соответствующий во всех случаях $\sim \Delta T_T = 24^\circ\text{C}$ и нисходящая ветвь при больших временах выдержек. Данные зависимости представляют собой самоподобные кривые, которые выражают собой один и тот же кинетический закон изменения механических свойств материала с учетом того факта, что темпы изменения свойств с увеличением температуры экспоненциально возрастают. Это позволяет сделать предположение, что механизмы, приводящие к изменению механических свойств, в процессе термического старения не меняются в рассматриваемом температурном интервале. Таким образом, полученный экспериментальный материал предоставляет для получения дополнительной информации следующие возможности:

- поскольку температурная зависимость процессов перестройки атомной структуры, связанная с миграцией атомов, процессами химических и фазовых превращений, приводящих к изменению свойств материала определяется уравнением Аррениуса, то можно, используя зависимости $\Delta T_T(\tau)$ при различных температурах, определить эффективную энергию активации θ ;

- величина эффективной энергии активации позволит сделать предположения о лимитирующем звене процесса изменения механических свойств, т.е. за счет какой стадии превращений в стали происходит сначала увеличение, а затем уменьшение ΔT_T ;

- используя энергию активации, можно будет сделать прогноз значения ΔT_T на ресурс 60 лет при максимальной рабочей температуре корпусной стали 15X2НМФА.

Использование предложенной программы исследования позволило провести расчет эффективной энергии активации в соответствии с уравнением Аррениуса, который дал значение $\theta \approx 75\,000$ Дж/моль.

Учитывая, что полученное значение весьма близко к энергии активации диффузии углерода в феррите, можно считать, что процесс термического старения контролируется диффузией углерода и связан с выделением карбидной фазы. Наиболее вероятно, что карбидной фазой, выделяющейся в процессе термического старения, является цементит Fe_3C , так как образование карбидов типа Me_7C_3 и Me_{23}C_6 , а также карбидов молибдена и ванадия происходит при температурах выше $400 - 500^\circ\text{C}$. Кроме того, процесс образования этих карбидов (кроме Fe_3C) должен контролироваться диффузией легирующих элементов с эффективной энергией активации порядка $210 - 290$ кДж/моль, значительно превышающей полученные значения.

Можно предположить, что зарождение новых выделений происходит на дислокациях в местах их повышенной плотности (внутри зерен) или по границам зерен. Прямым подтверждением данной гипотезы служат результаты электронномикроскопического анализа, проведенного в работе [2], где исследовалось

распределение карбидной фазы по границам и в теле зерна. Анализ показал, что в корпусной стали средний размер карбидов по границам зерен практически не меняется при длительностях старения до 10 тыс. ч. В то же время, средний размер карбидных частиц в теле зерна сначала уменьшается от $(151 \pm 7) \cdot 10^3$ мкм в исходном состоянии до $(81 \pm 3) \cdot 10^3$ мкм после выдержки 3 тыс. ч. при 350°C (выделяются мелкие карбиды, вызывая незначительное упрочнение и охрупчивание), а затем при увеличении длительности старения до 10 тыс. ч. несколько возрастает до $(109 \pm 6) \cdot 10^3$ мкм (происходит коагуляция и возврат свойств). Данный результат подтверждается экспериментами по изучению изменения коэрцитивной силы как характеристики, ответственной за дисперсность карбидной фазы [1].

Полученный результат позволяет предложить единый (карбидный) механизм термического старения стали 15X2НМФА(А) при $250 - 400^\circ\text{C}$, согласно которому первая стадия изменения свойств – незначительное упрочнение и охрупчивание связана с образованием новых карбидных выделений, а вторая – возврат свойств – с последующей их коагуляцией.

На рис. 2 представлены экспериментальная кинетическая кривая ΔT_T в результате ТС при 375°C длительностью до 25 тыс. ч., а также расчетная кривая ΔT_T в результате ТС при 320°C , которая является максимальной рабочей температурой данной корпусной стали на АЭС. Кривая для ТС при 320°C получена путем пересчета режимов ТС с 375°C на 320°C с использованием полученной энергии активации. Расчетные длительности ТС при 320°C позволяют, согласно [3], обоснованно экстраполировать полученные ΔT_T на ресурс 60 лет.

Для получения прогнозных значений ΔT_T на ресурс 60 лет расчетная зависимость для ТС при температуре 320°C была аппроксимирована в соответствии с [3] и расчетными результатами, полученными в настоящей работе (рис. 3) уравнением вида

$$\Delta T_T = 49,982 - 46,366[1 - e^{-0,000185\tau}]. \quad (1)$$

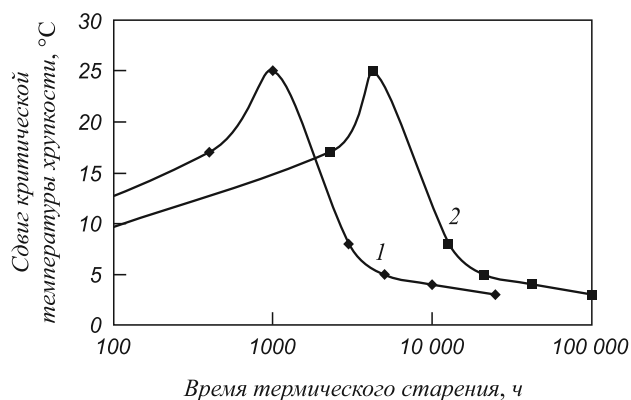


Рис. 2. Экспериментальная (1) и расчетная (2) кинетическая зависимость сдвига критической температуры хрупкости стали 15X2НМФА

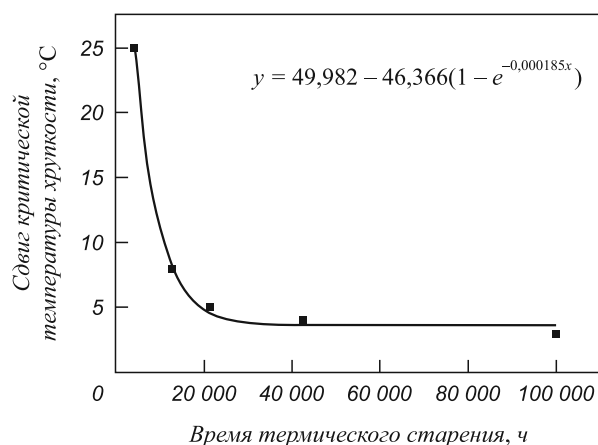


Рис.3. Аппроксимация кинетики термического старения стали 15X2NMFA при 320 °C

Согласно уравнению (1), при ресурсе τ около 60 лет (420 тыс. ч.) среднее значение ΔT_{τ} составляет примерно 3,6 °C.

Таким образом, на базе аппроксимации расчетной зависимости $\Delta T_{\tau}(\tau)$ получена прогнозная оценка для ΔT_{τ} материала оборудования на ресурс 60 лет.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Юханов В.А. // Труды ЦНИИТМАШ. 1980. № 155. С. 57 – 60.
2. Юханов В.А., Шур А.Д. // Митом. 2006. № 7.
3. Нормы расчета на прочность оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок (ПН АЭ Г-7-002-86). Госатомэнергонадзор СССР. – М.: Энергоатомиздат, 1989.

© 2013 г. А.А. Петелина, В.А. Юханов
Поступила 6 сентября 2013 г.

УДК 620.178

В.В. Мыльников, Д.И. Шетулов, Е.А. Чернышов

Нижегородский государственный технический университет

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛИ 03Н18К9М5Т-ЭЛ НА ПАРАМЕТРЫ МИКРОПЛАСТИЧЕСКОЙ И ЦИКЛИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Аннотация. Рассмотрена корреляция параметров микропластической деформации с показателями сопротивления усталости. Исследованию подвергнута сталь 03Н18К9М5Т-ЭЛ (ВСК-210). Названная сталь подвергалась закалке с последующим отпуском при различных температурах.

Ключевые слова: температура отпуска, микропластическая деформация, закалка, циклическая деформация, усталость металла.

STEAL 03Н18К9М5Т-ЭЛ THERMIC TREATMENT IMPACT ON MICROFLOW AND REPEATED DEFORMATION PARAMETERS

Abstract. The paper addresses parameter correlation of microflow process with fatigue resistance results. The research has been performed on steel 03Н18К9М5Т-ЭЛ (ВСК-210). The mentioned steel has been subjected to hardening with further drawing at various temperatures.

Keywords: drawing temperature, microflow, hardening, repeated deformation, metal fatigue.

Вопросы поведения материалов при различных видах нагружения привлекают внимание многих исследовательских коллективов ввиду своей фундаментальной и прикладной значимости. Многочисленные исследования по микропластической и циклической деформации металлов и сплавов не дают достаточной информации о природе и кинетике их взаимодействия. В настоящее время не удастся предвидеть всех сложных физических явлений, происходящих в инструментальных сталях при различных видах нагружения.

Целью работы являлось определение закономерностей изменения показателя сопротивления и предела усталости в зависимости параметров микропластической деформации при различных температурах отпуска стали 03Н18К9М5Т-ЭЛ (ВСК-210).

О корреляции параметров микропластической и циклической деформации сообщалось в работе [1]. Экспериментальные измерения параметров микропластической деформации стали ВСК-210 показаны на рис. 1.

Как видно из рис. 1, микроскопическая деформация наиболее заторможена при напряжениях ниже σ_2^0 (напряжение релаксации), выше этого напряжения величина $\Delta\sigma$ (приращение напряжения) начинает интенсивно и непрерывно возрастать с увеличением внешней нагрузки.

Для сталей с ОЦК – основной характерна так же независимость параметра $\Delta\sigma_2^0$ от приложенной нагрузки в определенном интервале напряжений. Это означает, что при одинаковом приращении внешней нагрузки ($\Delta\sigma_H$) наблюдается одинаковая величина

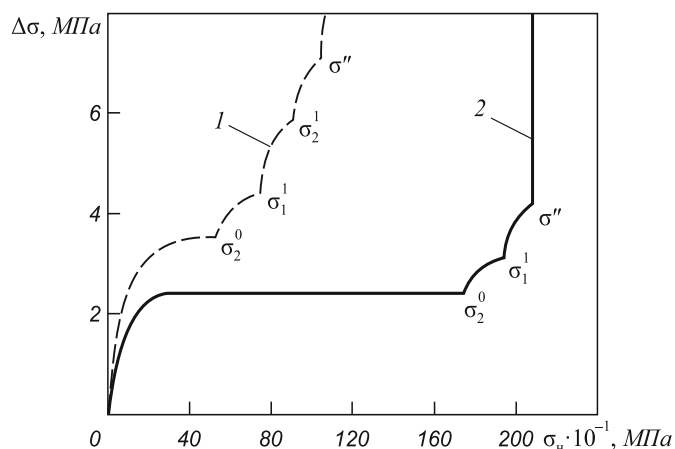


Рис. 1. Влияние старения на развитие микропластической деформации в стали ВСК-210:
1 – закаленное состояние; 2 – после старения при 500 °С

релаксации напряжений ($\Delta\sigma_2^0$). Поэтому для оценки пригодности стали для изготовления специальных упругих устройств со стабильными свойствами при циклическом нагружении из всех измеряемых параметров микропластической деформации важный интерес представляет σ_2^0 и его приращение $\Delta\sigma_2^0$. Очевидно, что чем меньше величина $\Delta\sigma_2^0$, тем больше сопротивление стали к микропластическим деформациям, тем меньше изменение микроструктуры под действием циклических нагрузок и, следовательно, можно ожидать большей стабильности свойств материала в процессе циклической нагрузки и высокого уровня предела усталости. С другой стороны критическое напряжение σ_2^0 должно как можно далее отстоять от максимальных рабочих напряжений ($\sigma_{\text{раб}}$), поскольку даже случайные перегрузки (выше σ_2^0) могут привести к повышенным пластическим деформациям.

Необходимо иметь в виду, что характерный параметр σ'' фактически соответствует пределу текучести материала. Испытания проводились на образцах, изготовленных из этой стали после каждого вида отпуска.

Испытания на циклическую нагрузку образцов прямоугольного сечения 5×22 мм с рабочей длиной 43 мм проводили на резонансном электромагнитном стенде с частотой 240 Гц. Кроме предела усталости (σ_{-1}), показателем сопротивления циклическому нагружению считался наклон левой ветви кривой усталости к оси циклов $\text{tg} \alpha_w = \frac{d \lg \sigma}{d \lg N}$ [2 – 7].

Результаты испытаний сплава 03Н18К9М5Т-ЭЛ (ВСК-210) приведены на рис. 2, из которого хорошо видно, что прочность стали уменьшается с понижением температуры отпуска после закалки с 550 до 300 °С. Предел усталости изменяется при этом от 730 МПа при температуре отпуска 550 °С до 480 МПа при температуре 300 °С, но при 200 °С предел усталости составил 525 МПа. Монотонность снижения параметра σ_{-1} была нарушена.

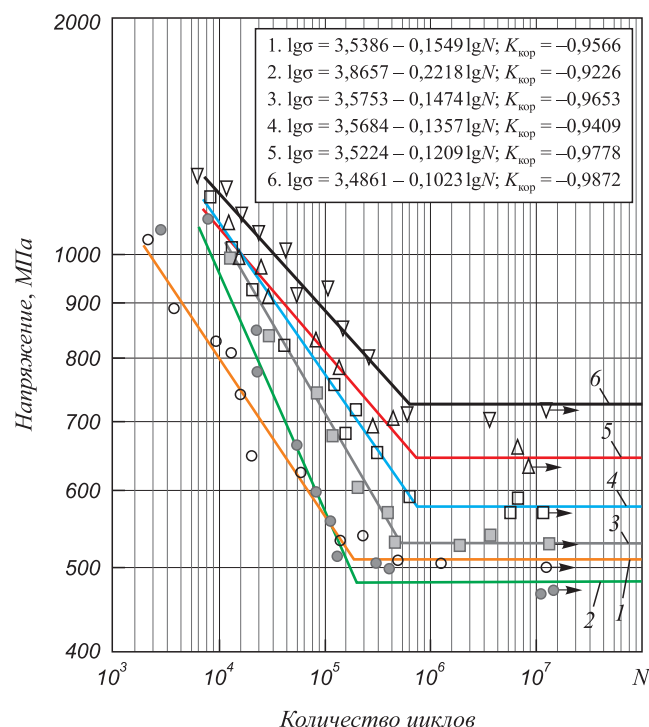


Рис. 2. Кривые усталости стали 03Н18К9М5Т-ЭЛ (ВСК-210) после закалки при температурах отпуска, °С:
1 – 200, 2 – 300, 3 – 400, 4 – 450, 5 – 500, 6 – 550

Значения параметров сопротивления усталости, обработанных с помощью математической статистики, и параметра микропластической деформации σ'' представлены в таблице, из которой видно, что наибольшие значения $\text{tg} \alpha_w$ отмечаются у кривой усталости, построенной по результатам испытаний образцов, отпущенных при температуре 300 °С. Нужно отметить небольшой разброс экспериментальных точек на кривых усталости стали, обработанных при всех температурах отпуска после закалки, что свидетельствует о стабильном поведении материала при многоцикловом нагружении. Все значения $\text{tg} \alpha_w$ укладываются на плавную кривую (рис. 3).

Выводы. У стали 03Н18К9М5Т-ЭЛ (ВСК-210) видно снижение значения предела усталости с понижением

Результаты испытаний стали 03Н18К9М5Т-ЭЛ (ВСК-210)

Номер кривой усталости	Температура отпуска, °С	Параметр $\text{tg} \alpha_w$	Предел усталости σ_{-1} , МПа	Критическое напряжение σ'' , МПа
1	200	0,1549	525	1050
2	300	0,2218	480	1200
3	400	0,1474	535	1550
4	450	0,1357	560	1800
5	500	0,1209	640	2050
6	550	0,1023	730	2000

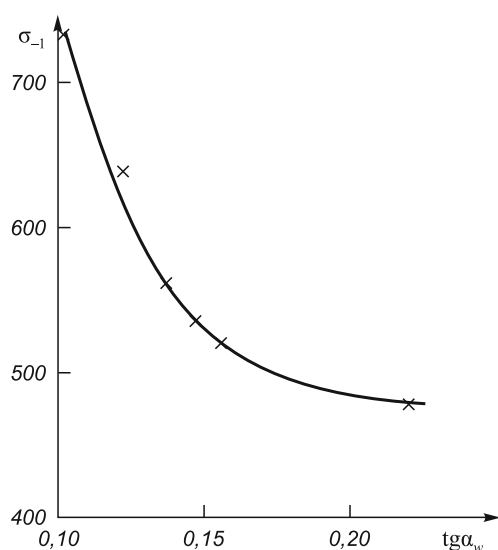


Рис. 3. Зависимость предела усталости от показателя $tg \alpha_w$ стали ВСК-210, закаленной и отпущенной при разных температурах

ем температуры отпуска (см. таблицу). Исключение составляет величина, полученная после отпуска при температуре 200 °С ($\sigma_{-1} = 525$ МПа).

Наибольшее значение показателя сопротивления усталости $tg \alpha_w$ наблюдается при температуре отпуска, равной 300 °С.

Приведенные на рис. 1 – 3 и в таблице экспериментальные данные показывают, что в случае изменения параметра микропластической деформации σ'' и с

уменьшением показателя $tg \alpha_w$, т.е. с улучшением сопротивления усталости, предел усталости увеличивается за исключением некоторых «выпадов» (рис. 2, кривая 1), т.е. налицо корреляция показателя параметров микропластической деформации с характеристиками усталости стали 03Н18К9М5Т-ЭЛ (ВСК-210).

Увеличение параметра σ'' соответствует росту σ_{-1} и уменьшению $tg \alpha_w$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Крюков Л.Т., Мадянов С.А. // Прикладные проблемы прочности и пластичности. ННГУ им. Лобачевского. 1997. С. 54.
2. Мыльников В.В., Шетулов Д.И., Чернышов Е.А. // Технология металлов. 2010. № 2. С. 19 – 22.
3. Шетулов Д.И. // Изв. АН. Металлы. 1991. № 5. С. 160.
4. Мыльников В.В., Чернышов Е.А., Шетулов Д.И. // Заготовительные производства в машиностроении. 2012. № 7. С. 41 – 45.
5. Шетулов Д.И., Андреев В.В. // Известия АИН РФ. 2001. № 1. С. 426 – 435.
6. Мыльников В.В., Чернышов Е.А., Шетулов Д.И. // Заготовительные производства в машиностроении. 2009. № 2. С. 33 – 36.
7. Мыльников В.В., Шетулов Д.И., Пронин А.И., Чернышов Е.А. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2012. № 9. С. 32 – 37.

© 2013 г. В.В. Мыльников, Д.И. Шетулов,
Е.А. Чернышов

Поступила 31 июля 2013 г.

Л.Н. Белянчиков

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

РАСЧЕТНАЯ ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИКИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В РАСПЛАВАХ НА ОСНОВЕ МАРГАНЦА

Аннотация. Показана возможность использования теории квазирегулярных растворов для пересчета молярных параметров взаимодействия элементов с одной основы сплавов на другую и на базе этого оценки термодинамических характеристик сплавов марганца, опираясь на данные, имеющиеся для сплавов железа. На основе этого для марганца рассчитаны молярные и массовые параметры взаимодействия элементов, теплоты растворения и коэффициенты активности элементов, изменение энергии Гиббса при реакциях раскисления, десульфурации, диазотации, восстановительной дефосфорации, а также при галогенном (хлоридном и фторидном) рафинировании марганца. Дана оценка возможности рафинирования марганца от примесей.

Ключевые слова: марганец, сплавы марганца, параметры взаимодействия, термодинамические расчеты, глубокое рафинирование.

CALCULATE ESTIMATION OF METALLURGICAL PROCESSES THERMODYNAMICS IN LIQUID MANGANESE-BASE MELTS

Abstract. The possibility of the use of the theory of quasiregular solutions to transfer the molar interaction parameters of elements from one base of alloys to another one and on that foundation to estimate the thermodynamic specifications of Manganese-base melts using the initial data for Iron-base alloys is shown. The molar and mass interaction parameters of elements, the heats of dissolution and the activity coefficients of elements, the change in the free (Gibbs) energy in reactions of dioxidation, desulphuration, denitrogenation, reducing conditions dephosphorisation and also halogeneous (chlorineous and fluorineous) refining of Manganese are calculated on the basis of that method. The possibility of refining of Manganese from admixtures is estimated.

Keywords: manganese, manganese-base alloys, interaction parameters, thermodynamic calculations, extreme refining.

Марганец является не только раскислителем и легирующим элементом, но и основой целого ряда функциональных и конструкционных сплавов, таких, как сплавы с высоким коэффициентом термического расширения, высококоэрцитивные, высокого демпфирования, включая так называемые «беззвучные» (не издающие звука при ударе) и т.п. При этом в качестве легирующих используются как элементы, типичные для сплавов на основе железа (Al, Ni, Cr), так и совершенно для них нетипичные (Ga, Zn, Cu).

Поскольку сплавы на основе марганца производятся на базе металлического марганца (электросиликотермического или электролитического), который достаточно чист по вредным и нежелательным примесям, вопросы рафинирования этих сплавов от примесей, как правило, не встают или не стоят так остро, как в сталеплавильном производстве. В качестве исключения можно назвать, например, необходимость очистки металла от кремния при производстве «беззвучных» сплавов на базе системы «Mn–Zn», когда в качестве сырья используется электросиликотермический марганец с достаточно высоким (0,3 – 3,0 %) содержанием кремния, ухудшающего «беззвучность» сплава.

В качестве основных примесей, присутствующих в таком марганце, следует указать, % (по массе): C (0,06 – 0,20);

Si (0,3 – 3,0); Fe (1,6 – 2,6); P (0,05 – 0,07); S (0,05); Al (0,007 – 0,09); Cu (0,002 – 0,005); Ni (0,004 – 0,006); Cr (0,05); Ti (0,005); Pb (0,002); Sn (0,001); Co (0,001); Mg (0,001 – 0,013); Ca (0,05 – 0,10); O (0,010 – 0,025); N (0,02 – 0,05) и H (10 – 22 см³/100 г) [1]. Электролитический марганец чище по этим примесям, кроме серы, попадающей в него из водного сернокислого электролита.

Высокая чистота марганца (особенно электролитического), позволявшая без особых проблем производить марганцевые сплавы с достаточным уровнем служебных свойств, не ставила перед фундаментальной наукой (в такой острой форме, как при производстве стали) вопрос о термодинамической оценке поведения элементов в жидком марганце. В результате на сегодняшний день круг представлений в данной области крайне ограничен. Имеются только данные о зависимости от температуры пределов растворимости кислорода [2], азота и водорода [3]. Для кислорода $\lg[\% \text{ O}]_{\text{пр}} = -\frac{4823}{T} + 1,15923$ [2]. $[\text{O}]_{\text{пр}}^{1573} = 0,0124 \%$.

В работе [4] для раствора азота в жидком марганце при реакции $1/2\text{N}_2 = [\text{N}]$ дана формула для 1523 – 2023 К:

$$\lg[\text{N}] = 2930/T - 0,88 + 1/2 \lg P_{\text{N}_2}.$$

На основании этого принято, что при растворении азота в жидком марганце $\Delta G^\circ = -56\,066 + 55,23T$ (при $P_{N_2} = 1$ атм). При этом упущено из виду, что в марганце, где концентрация азота составляет несколько процентов, нельзя (как это часто делается для железа) заменять в законе Сиверта активность азота на концентрацию и пренебрегать коэффициентами активности азота.

В результате ΔH° процесса растворения азота в жидком марганце в работе [4] занижена, по оценкам автора, более чем в 2 раза ($-56,066$ против $-126,9$ кДж/моль).

Перспективы создания новых материалов, в том числе и на основе марганца, а также требования к повышению качества марганцевых сплавов требуют расширения представлений о термодинамике металлургических процессов в жидких расплавах на основе марганца. Однако реальное состояние фундаментальной российской науки на сегодняшний день и обозримую перспективу не позволяет рассчитывать на получение в обозримом будущем всего требуемого объема экспериментальных данных. Для сравнения: для получения нужного объема данных для железных сплавов потребовалось несколько десятилетий упорного труда всего международного металлургического сообщества. Поэтому одним из возможных путей оценки термодинамики процессов в жидком марганце является пересчет необходимых термодинамических величин с известных значений в железе на марганец.

Автором открыта и установлена (как на базе теории квазирегулярных растворов [5], так и на базе квазихимической теории растворов [6]) фундаментальная связь между молярными параметрами взаимодействия элементов в растворах на различных основах, что позволяет пересчитывать эти параметры с железа (где они многократно определялись) на другие основы.

В свою очередь, знание этих параметров позволяет оценивать в сплавах на новой основе теплоты растворения элементов, коэффициенты их активности, массовые параметры взаимодействия и т.д., т.е. проводить оценку большинства требуемых величин и вероятности протекания металлургических процессов.

Кроме того, автором установлена [7, 8] зависимость молярных параметров взаимодействия (ε_i^j) от порядкового номера элемента в его подгруппе в Периодической системе элементов (ПСЭ). Эта зависимость имеет вид:

$$\varepsilon_i^j = \varepsilon_j^i = A + B \lg Z_i + C \lg Z_j; \quad \varepsilon_i^i = A + B \lg Z,$$

где Z_i и Z_j – порядковые номера элементов i и j в ПСЭ, а величины A , B и C – функции подгрупп этих элементов в ПСЭ.

Данные зависимости позволяют методами интерполяции и экстраполяции оценивать параметры ε_i^i и ε_i^j по данным об элементах-аналогах, если данные для i и j в железе отсутствуют. На основе аналитических методов, разработанных автором в работах [5, 7, 8], была

дана оценка термодинамики процессов в расплавах на основе никеля, кобальта, титана и ниобия (Электрометаллургия. 2009. № 4, 10, 11, 12. 2011. № 11, 12).

В соответствии с этими методами, если для трех элементов i, j и Me , растворенных в железе при 1873 К, известны молярные параметры взаимодействия $\varepsilon_{i(в Fe)}^{i,1873}$, $\varepsilon_{j(в Fe)}^{j,1873}$, $\varepsilon_{i(в Fe)}^{Me,1873}$, $\varepsilon_{j(в Fe)}^{Me,1873}$ и $\varepsilon_{Me(в Fe)}^{Me,1873}$, то в расплавах на основе элемента Me при $T = 1873$ К

$$\varepsilon_{i(в Me)}^{j,1873} = \varepsilon_{i(в Fe)}^{j,1873} + \varepsilon_{Me(в Fe)}^{Me,1873} - \varepsilon_{i(в Fe)}^{Me,1873} - \varepsilon_{j(в Fe)}^{Me,1873},$$

$$\varepsilon_{i(в Me)}^{i,1873} = \varepsilon_{i(в Fe)}^{i,1873} + \varepsilon_{Me(в Fe)}^{Me,1873} - 2\varepsilon_{i(в Fe)}^{Me,1873}.$$

Температура 1873 К удобна, так как она обычно является реперной для сталеплавильных процессов.

Значения $\varepsilon_{i(в Me)}^{j,1873}$ и $\varepsilon_{i(в Me)}^{i,1873}$ в связи с этим также удобно сделать реперными при последующем пересчете на другие температуры и ввести понятие реперных молярных параметров взаимодействия $E_{i(в Me)}^j$ и $E_{i(в Me)}^i$, не зависящих от температуры:

$$E_{i(в Me)}^j = \varepsilon_{i(в Me)}^{j,1873}, \quad E_{i(в Me)}^i = \varepsilon_{i(в Me)}^{i,1873}.$$

С ростом температуры жидкие металлические растворы (расплавы) стремятся к идеальности. Это связано с тем, что с ростом температуры в металле уменьшается количество «электронного клея» – коллективных электронов, переходящих на атомные орбиты [9]. При некоторой температуре, называемой «критической» ($T_{кр}$), все ионы в металле переходят в форму несвязанных между собой нейтральных атомов, а металл из жидкости переходит в пар, который не может быть сжижен ни при каком давлении. В работе [9] показано, что во всех металлах между основными температурами – плавления ($T_{пл}$), кипения ($T_{кип}$) и $T_{кр}$ есть жесткая связь и по виду этой связи все металлы (а также С, Si и Ge), как и в ПСЭ, делятся на определенные группы и подгруппы. Для большинства металлов (включая Fe, Co, Ni, Al, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Rh, Ir, Pt, лантаноиды и актиноиды) $T_{кр} = 4T_{пл}$. Для V, Cr, Mn, Cu, Ag и Au $T_{кр} = 24/7T_{пл}$. Для Re, Ru и Os $T_{кр} = 24/5T_{пл}$. Для Zn и Cd $T_{кр} = 27/8T_{пл}$. Для Sn и Pb $T_{кр} = 72/7T_{пл}$, а для Sb и Bi $T_{кр} = 8T_{пл}$. Обозначим для удобства величину $T_{кр}$ через τ .

Считая зависимость ε_i^j и ε_i^i от температуры линейной и принимая, что при $T_{кр}$ их значения равны нулю, введем для пересчета их значений с 1873 К на другие температуры коэффициент K_T^{Me} :

$$\varepsilon_{i(в Me)}^{i,T} = E_{i(в Me)}^i K_T^{Me} \quad \text{и} \quad \varepsilon_{i(в Me)}^{j,T} = E_{i(в Me)}^j K_T^{Me},$$

$$\text{где } K_T^{Me} = \frac{1873}{T} \frac{\left(1 - \frac{T}{\tau_{Me}}\right)}{\left(1 - \frac{1873}{\tau_{Fe}}\right)}.$$

Считая для Fe $T_{\text{пл}} = 1809$ К и $T_{\text{кр}} = \tau_{\text{Fe}} = 4T_{\text{пл}} = 7236$ К, а для Mn $T_{\text{пл}} = 1517$ К и $T_{\text{кр}} = \tau_{\text{Mn}} = 5201$ К, получаем для Mn:

$$K_T^{\text{Mn}} = \frac{2527,14}{T} - 0,485895.$$

По теории квазирегулярных растворов теплота растворения элемента i в элементе Me ($\Delta H_{i(\text{в } Me)}^\infty$) связана с молярным параметром $\varepsilon_{i(\text{в } Me)}^{i,T}$ соотношением

$$\Delta H_{i(\text{в } Me)}^\infty = -\frac{\varepsilon_{i(\text{в } Me)}^{i,T} RT}{2\left(1 - \frac{T}{\tau_{Me}}\right)},$$

то с учетом выражения для коэффициента K_T^{Mn} имеем

$$\Delta H_{i(\text{в } Me)}^\infty = -1263,57 RE_{i(\text{в } Me)}^i = -10\,505,32 E_{i(\text{в } Me)}^i, \text{ Дж/моль.}$$

И тогда для 1 %-го раствора элемента i в Mn имеем для избыточной энергии Гиббса:

$$\Delta G_{i(\text{в } \text{Mn})}^\infty = \Delta H_{i(\text{в } \text{Mn})}^\infty \left(1 - \frac{T}{\tau_{\text{Mn}}}\right) + RT \ln \left(\frac{M_{\text{Mn}}}{100 M_i}\right),$$

где M_{Mn} и M_i – атомные массы элементов.

Коэффициент активности элемента i в бесконечно разбавленном растворе по отношению к чистому элементу рассчитывается по теории регулярных растворов:

$$\ln \gamma_{i(\text{в } \text{Mn})}^{\infty,T} = -\frac{\varepsilon_{i(\text{в } \text{Mn})}^{i,T}}{2} = -K_T^{\text{Mn}} \frac{E_{i(\text{в } \text{Mn})}^i}{2}.$$

В многокомпонентных реальных расплавах

$$\ln \gamma_{i(\text{в } \text{Mn})}^T = \ln \gamma_{i(\text{в } \text{Mn})}^{\infty,T} + \sum_{j=2}^n E_{i(\text{в } \text{Mn})}^{j,T} x_j + \sum_{j=2}^n \rho_{i(\text{в } \text{Mn})}^{j,T} x_j^2 + \sum_{j=2}^n \sum_{k=2}^n \rho_{i(\text{в } \text{Mn})}^{j,k,T} x_j x_k,$$

где ρ – параметры второго порядка и перекрестные, а x_j, x_k – мольные доли элементов в расплаве.

По теории регулярных растворов

$$\rho_{i(\text{в } \text{Mn})}^{i,T} = \ln \gamma_{i(\text{в } \text{Mn})}^{\infty,T} = -\frac{\varepsilon_{i(\text{в } \text{Mn})}^{i,T}}{2} = -K_T^{\text{Mn}} \frac{E_{i(\text{в } \text{Mn})}^i}{2}.$$

По квазихимической теории

$$\rho_i^i = -\frac{\varepsilon_i^i}{2} + 3 \frac{(\varepsilon_i^i)^2}{\tilde{z}},$$

где $\tilde{z}$ – координационное число в расплаве. Считая, что в расплаве Mn сохраняется ближний порядок решетки ОЦК (как у δ -Mn), можно принять для жидкого Mn $\tilde{z} = 8$.

По этой же теории

$$\rho_i^j = \frac{(\varepsilon_j^i)^2}{2\tilde{z}} + \varepsilon_j^i \frac{\varepsilon_j^j}{\tilde{z}} - \frac{\varepsilon_j^j}{2};$$

$$\rho_i^{j,k} = \frac{1}{2} (\varepsilon_j^i \varepsilon_k^j + \varepsilon_k^i \varepsilon_j^k + \varepsilon_i^k \varepsilon_j^i) - \varepsilon_k^i.$$

Для пересчета на массовые параметры взаимодействия первого (e_i^i, e_j^j, e_k^k) и второго (r_i^i, r_j^j, r_k^k) порядков и перекрестных существуют формулы Сигворта и Эллиотта [2]. Применительно к Mn:

$$e_i^j = \frac{M_{\text{Mn}}}{230,3 M_j} \left(\varepsilon_i^j - 1 + \frac{M_j}{M_{\text{Mn}}} \right);$$

$$e_j^i = \frac{M_{\text{Mn}}}{230,3 M_i} \left(\varepsilon_j^i - 1 + \frac{M_i}{M_{\text{Mn}}} \right);$$

$$r_i^j = \frac{\left\{ \frac{M_{\text{Mn}}^2}{230,3} \left[\rho_i^j - \frac{\left(1 - \frac{M_j}{M_{\text{Mn}}}\right)^2}{2} \right] - e_i^j M_j (M_{\text{Mn}} - M_j) \right\}}{100} M_j^2;$$

$$r_i^{j,k} = \left\{ \frac{\frac{M_{\text{Mn}}^2}{230,3} \left[\rho_i^{j,k} - \frac{\left(1 - \frac{M_j}{M_{\text{Mn}}}\right) \left(1 - \frac{M_k}{M_{\text{Mn}}}\right)}{2} \right] - \frac{e_i^j M_j (M_{\text{Mn}} - M_k)}{2} - \frac{e_j^k M_k (M_{\text{Mn}} - M_j)}{2}}{100} \right\} M_j M_k.$$

Достоверность получаемых расчетных результатов определяется двумя обстоятельствами:

– подчиняется ли данная система «Mn–i–j–k...» правилам квазирегулярных растворов;

– насколько достоверны принимаемые за основу значения ε_i^i и ε_i^j в железе.

Правилам квазирегулярных растворов подчиняются десятки бинарных систем на самых разных основах. Поэтому можно с достаточной долей вероятности считать, что эти правила справедливы и для сплавов марганца. Труднее оценить наиболее вероятные значения величин ε_i^i и ε_i^j в железе, так как данные различных исследователей могут отличаться не только по величине, но и даже по знаку. Имеются попытки давать такие оценки на основе методов математической статистики, но чаще всего приходится основываться на многолетнем опыте металлургического сообщества. Одно можно бесспорно утверждать, что среднеарифметические данные не обязательно самые достоверные. В данной работе исходные значения ε_i^i и ε_i^j в железе при 1873 К брались из обзорной работы [10], где собраны данные различных авторов.

Значения параметров для элементов-аналогов в подгруппах ПСЭ нормировались по правилу наимень-

ших квадратов в соответствии с законом $\varepsilon_i^j = A + B \lg z_i$ и $\varepsilon_i^j = A + B \lg z_j$. Также по этому логарифмическому закону определялись параметры для Ga, Ge, Hf и Ra, отсутствующие в работе [10].

Расчетные значения реперных параметров E_i^j и E_j^i в марганце для элементов, характерных для сплавов марганца, приведены в табл. 1. В табл. 2 для легирующих и примесных элементов в марганце приведены значения $\Delta G_{i(\text{в Mn})}^\infty$, $\gamma_{i(\text{в Mn})}^\infty$, $e_{i(\text{в Mn})}^j$, а также данные о давлении насыщенного пара этих элементов (p_i^0), что позволяет оценивать вероятность испарительного рафинирования марганца от этих элементов по так называемому «коэффициенту Оллетте» α_i^∞ :

$$\alpha_i^\infty = \frac{\gamma_i^\infty p_i^0}{p_{\text{Mn}}^0} \left(\frac{M_{\text{Mn}}}{M_i} \right)^{1/2}.$$

При испарении сплав очищается от элемента i , если $\alpha_i^\infty > 1$. При $\alpha_i^\infty < 1$ сплав этим элементом обогащается, а при $\alpha_i^\infty = 1$ состав не меняется.

Из данных о α_i^∞ при $T = 1573$ К следует, что за счет испарения Mn может очищаться только от щелочноземельных металлов (ЩЗМ) (кроме Be), Pb и Zn. Предпочтительное по отношению к Mn испарение Zn следует иметь ввиду при производстве сплавов системы Mn–Fe.

В связи с ограниченными возможностями испарительного рафинирования представляет интерес рассмотрение возможностей окислительного рафинирования марганца как кислородом (табл. 3), так и галогенами (хлором и фтором) и галогенидными флюсами (табл. 4).

При кислородном рафинировании удаляются из Mn, а также могут быть раскислителями Mn все ЩЗМ, Zr и Hf, в меньшей степени Ti и в очень малой степени Al, Ga и редкоземельные металлы (РЗМ) (Ce). Углерод может быть раскислителем, только если $C > 1$ %, а давление $P_{\text{CO}} < 1 \cdot 10^{-3}$ атм, когда уже идет интенсивное испарение Mn (рис. 1).

Удаление углерода из жидкого марганца возможно при продувке его газообразным кислородом (процесс MOR при получении рафинированного ферромарганца) и фтором (см. табл. 4).

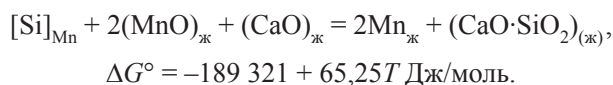
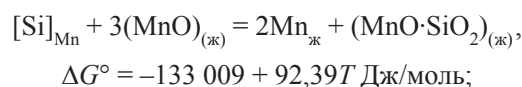
Для реакции $[C] + 1/2 O_2 = CO_{(г)}$ в марганце $\Delta G^\circ = -66\,850 - 67,95T$ Дж/моль, а в железе $\Delta G^\circ = -140\,600 - 42,10T$, т.е. в марганце процесс идет менее интенсивно.

Фторидные процессы для черной металлургии не характерны, но они лежат в основе атомной металлургии, которую в отличие от «оксидной» черной, часто называют «фторидной». Технологические процессы и оборудование в данном случае полностью отвечают требованиям безопасности труда и экологии.

Для реакции $[C] + 2F_2 = CF_{4(г)}$ в марганце $\Delta G^\circ = -870\,076 + 165,13T$ Дж/моль, т.е. фторидное обезуглероживание марганца эффективнее кислородного. Хлоридное обезуглероживание марганца невоз-

можно. Кремний в марганце хорошо окисляется всеми газообразными окислителями: кислородом, хлором, фтором. При этом хлор и фтор переводят его в газовую фазу в виде $SiCl_4$ и SiF_4 . Для реакции $[Si] + O_2 = SiO_{2(г)}$ в марганце $\Delta G^\circ = -797\,208 + 201,94T$ Дж/моль, а в железе $\Delta G^\circ = -815\,200 + 215,32T$ Дж/моль, т.е. процессы практически равноинтенсивны.

При электросиликотермическом производстве металлического марганца с точки зрения удаления кремния на последней стадии интересны две реакции:



В первом случае с учетом массового параметра взаимодействия $e_{Si}^{\text{Si}} = \frac{305}{T} - 0,06287$ для интервала температур 1573 – 1673 К равновесный кремний $[Si]_{\text{Mn}} = 1,575 - 1,585$ %. Во втором случае $[Si]_{\text{Mn}} = (1,3 - 3,2) \cdot 10^{-3}$ %. Реальные значения для марганца марки Mn965 лежат в пределах 0,3 – 3,0 % [1], что говорит о том, что вторая реакция даже при одновременном выпуске металла и шлака в ковши, стоящие каскадом, не получает полного развития.

Удаление кремния в виде газообразного хлорида $SiCl_4$ при обработке марганца хлоридом $MnCl_2$ термодинамически невозможно (см. табл. 4), а при обработке жидким фторидом MgF_2 (в шлаке, при продувке порошками) возможна. При такой обработке при $T = 1573 - 1673$ К (1300 – 1400 °С) равновесный кремний $[Si]_{\text{Mn}} = 0,24 - 0,26$ %, т.е. ультранизкие значения не достигаются.

Глубокое рафинирование марганца с получением газообразных и жидких галогенидов при продувке металла хлором возможно от As, Bi, Fe, Pb, Si, а при продувке фтором – от As, Bi, Fe, P, Pb, S, Sb, т.е. от широкого спектра примесей, удаление которых другими методами невозможно или затруднительно. Таким образом, одним из возможных путей получения ультрачистого металлического марганца является использование методов атомной фторидной металлургии.

Проблема десульфурации возникает обычно при производстве тех сплавов на основе марганца, в которых требуется иметь $S \leq 0,02$ % (например, 75ГНД), так как даже в электролитическом марганце сера может достигать 0,05 – 0,10 %, а в электросиликотермическом 0,05 %. В этих случаях обычно рекомендуется вести плавку под шлаками системы $CaO-Al_2O_3-CaF_2$ –криолит. Оценка термодинамической возможности перевода серы марганца в сульфиды дана в табл. 5.

Предел растворимости серы в марганце определяется из G° реакции

Таблица 1

Реперные молярные параметры взаимодействия элементов E_i^i и E_j^j в жидком марганце при $T = 1873$ К

j	i															
	Al	C	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	Ge	Hf	Mo	Nb	Ni	Si	Ta	Ti	Zr
Al	10,33	11,30	0,09	2,35	-1,22	1,83	13,29	9,22	-2,25	2,82	2,58	-0,09	10,48	3,60	0,57	2,53
As	8,00	15,00	0,77	-0,08	-1,75	1,41	8,32	7,72	-30,90	0,87	-4,54	0,90	10,64	-4,56	-13,40	3,86
B	7,08	10,60	0,11	-0,32	0,93	-1,15	8,92	8,50	-5,79	-0,90	-0,95	1,27	9,32	-1,59	-5,43	-1,84
Ba	-8,00	-18,50	-25,60	5,69	-72,10	-1,95	-6,03	-52,8	24,80	11,77	11,25	-24,71	-17,30	18,00	9,05	8,35
Be	5,60	9,59	8,93	-4,37	9,93	0,55	5,92	7,05	3,31	1,83	9,33	8,83	1,19	11,30	6,76	3,35
Bi	-5,09	19,45	-1,79	2,57	-12,70	2,32	-16,80	-11,10	-46,60	5,76	-1,32	-1,29	9,51	-2,25	-18,20	-3,68
C	11,30	12,10	3,45	-1,89	5,93	-1,05	11,90	16,20	-41,50	-3,83	-16,27	5,66	14,41	-21,10	-31,50	-11,40
Ca	-6,11	-7,56	-12,10	1,76	-40,10	-0,97	4,40	-29,40	15,35	7,89	10,47	-11,28	-6,08	14,40	9,20	14,00
Ce	-4,94	-60,80	-10,60	0,33	-27,00	0,30	5,13	-52,20	15,96	3,98	10,76	-14,92	-10,31	13,70	4,66	11,98
Co	0,09	3,45	0,75	-1,65	0,41	-1,05	0,06	0,05	-9,99	-2,13	-3,48	1,64	1,45	-4,00	-5,54	-2,98
Cr	2,35	-3,00	-1,65	-1,38	0,41	-1,05	4,73	1,00	2,16	-3,02	0,02	-0,80	1,00	0,48	0,95	-0,44
Cu	-1,22	5,93	-0,36	0,41	-4,18	0,80	-3,17	-8,18	-11,90	0,04	-0,99	0	-0,13	0,35	-5,12	-2,32
Fe	1,83	1,02	-0,01	-1,05	0,80	-0,52	4,54	2,24	-2,41	-1,64	-1,62	0,70	1,71	-1,65	-1,82	-1,60
Ga	13,29	11,90	0,06	4,78	-3,17	4,54	15,12	9,37	23,20	6,20	5,79	-1,33	11,50	8,31	6,03	6,50
Ge	9,22	16,20	0,05	16,20	-8,18	2,24	9,37	11,84	-21,10	2,18	-1,32	-0,42	13,90	0,86	6,02	-0,79
H	4,31	6,18	0,40	-1,04	-0,64	-0,11	5,43	5,04	-7,93	-1,39	-2,77	1,11	5,75	-2,95	-5,06	-2,65
Hf	-2,25	-41,50	-9,99	2,16	-11,90	-2,41	0,97	-9,25	6,63	3,91	15,09	-14,23	3,11	11,00	12,90	15,40
La	-6,59	-48,70	-10,70	3,35	-44,40	-0,82	5,41	-83,60	10,66	7,78	9,15	-15,80	-38,70	12,30	8,28	6,21
Mg	0,47	-2,11	-5,43	-0,18	-24,20	-0,49	0,94	-17,90	11,54	5,46	10,10	-4,89	-0,38	13,50	8,43	2,31
Mo	2,82	-4,79	-2,13	-3,02	0,04	-1,64	6,20	2,18	3,91	-2,76	0,55	-1,21	0,42	1,15	1,44	-0,90
N	5,85	7,16	6,40	-1,96	9,44	3,89	3,40	9,84	-329,00	-1,65	-25,10	8,48	12,30	-29,30	-101,00	-18,90
Nb	2,58	-16,80	-3,48	0,02	-0,99	-1,62	5,79	-1,32	15,10	0,55	1,04	-4,11	-1,35	4,56	4,76	2,01
Ni	-0,09	5,61	1,64	-0,80	0	0,70	-1,33	-0,42	-14,23	-1,21	-4,11	2,37	1,84	-4,93	-7,31	-3,29
O	-253,00	-10,40	7,39	-0,86	1,47	5,10	-467,00	-5,75	-828,00	-2,01	-39,90	8,32	-6,89	-52,10	-72,00	-39,90
P	9,30	11,00	3,76	-0,89	2,32	3,03	11,75	13,00	-20,90	-4,70	-3,15	5,23	14,40	-2,57	-8,02	-3,72
Pb	6,28	18,40	-1,54	2,81	-17,30	3,16	5,64	4,68	-35,10	5,32	-1,34	-0,69	10,20	2,45	-11,50	-0,51
Ra	-11,80	-23,40	-29,60	7,41	-85,10	-2,38	-8,08	-63,00	28,50	13,50	11,60	-30,50	-20,50	19,15	9,35	9,21
S	11,40	11,20	5,04	1,34	7,46	4,10	4,73	12,10	-20,75	3,36	-2,51	5,88	14,00	-3,96	-15,20	-1,11
Sb	7,28	17,10	-0,44	0,88	2,74	1,84	6,90	-1,06	-40,00	2,44	-3,00	-0,13	10,36	-1,34	-15,20	-3,77
																4,28
																-27,70

Таблица 1 (продолжение)

j	i														
	Al	C	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	Ge	Hf	Mo	Nb	Ni	Si	Ta	Ti
	Zr	W	V	Ti	Ta	Si	Ni	Nb	Mo	Hf	Ge	Ga	Fe	Cu	Cr
Si	11,00	14,40	1,45	1,00	-0,13	1,71	11,50	13,90	3,11	0,42	-1,35	1,84	16,50	-0,31	-4,59
Sn	7,45	17,30	-0,70	3,54	-12,50	2,76	7,24	7,77	-21,60	3,94	-1,29	-2,67	11,30	2,04	-7,44
Sr	-7,05	-14,40	-18,90	3,73	-59,80	-1,46	-4,28	-44,00	21,20	9,83	10,86	-18,00	-11,70	16,20	9,10
Ta	3,60	-21,10	-4,00	0,48	0,35	-1,65	8,31	0,86	11,00	1,15	4,56	-4,93	0,31	3,52	6,25
Ti	0,57	-31,50	-5,54	0,95	-5,12	-1,82	6,03	6,02	12,90	1,44	4,76	-7,31	-4,59	6,25	4,02
V	2,53	-11,40	-2,98	-0,44	-2,32	-1,60	6,50	-0,80	6,07	-0,90	2,01	-3,29	-0,87	2,82	3,10
W	3,29	-6,42	-1,94	-4,67	0,34	-2,23	6,95	3,01	3,94	-4,56	-0,89	-2,16	1,68	-0,61	1,07
Zr	-0,85	-36,60	-7,78	1,78	-8,52	-2,12	14,70	-7,68	-0,56	2,70	6,75	-10,8	-0,70	8,65	8,48

Таблица 2

Термодинамические данные о жидких разбавленных (1 %-ных) растворах на основе марганца

i	ΔG_i^∞ , Дж/Моль	e_i^j	$\lg \gamma_i^\infty$	$\lg P_i^\circ$, Па	$T = 1573 \text{ К}$			
					e_i^j	γ_i^∞	P_i° , Па	α_i
Al	-108 520 – 11,52 T	261/T – 0,0553	-5668/T + 1,0898	-13 310/T + 10,715	0,1106	3,065 · 10 ⁻³	179	4,14 · 10 ⁻³
1/4As ₄	76 690 – 55,62 T	966/T – 0,0174	—	—	0,5970	—	—	—
B	-53 160 – 14,55 T	282/T – 0,0720	-2776/T + 0,5338	-28 160/T + 11,710	0,1073	5,88 · 10 ⁻²	6,43 · 10 ⁻⁷	4,5 · 10 ⁻¹⁰
Ba	268 370 – 97,50 T	-92/T + 0,0231	14 015/T – 2,6948	-7800/T + 9,107	-0,0354	1,64 · 10 ⁶	1,41 · 10 ⁴	7,73 · 10 ⁷
Be	13 816 – 25,91 T	-75/T – 0,02889	722/T – 0,1388	-16 180/T + 10,738	-0,3366	2,09	2,83	7,73 · 10 ⁻²
Bi	-188 580 – 13,14 T	52/T – 0,0068	-9850/T + 1,8937	-10 450/T + 11,001	0,0263	4,23 · 10 ⁻⁵	2,28 · 10 ⁴	2,37 · 10 ⁻³
C _{np}	-51 020 – 15,83 T	-608/T – 0,1324	-2665/T + 0,05124	-37 280/T + 13,07	0,2541	6,61 · 10 ⁻²	2,34 · 10 ⁻¹¹	1,75 · 10 ⁻¹⁴
Ca	169 060 – 68,17 T	-230/T + 0,0426	8830/T – 1,6977	-8000/T + 9,571	-0,1036	8,24 · 10 ³	3,06 · 10 ⁴	1,56 · 10 ⁶
Ce	-52 310 – 36,01 T	21/T – 0,0015	-2730/T + 0,5251	-19 630/T + 10,308	0,01185	6,16 · 10 ⁻²	6,74 · 10 ⁻³	1,39 · 10 ⁻⁷
Co	-7880 – 37,35 T	8/T – 0,0012	-412/T + 0,0791	-16 100/T + 9,696	0,0039	0,656	0,289	9,7 · 10 ⁻⁴
Cr	14 500 – 40,62 T	-16/T + 0,0028	757/T – 0,1456	-16 700/T + 11,075	-0,0074	2,166	2,87	3,38 · 10 ⁻²
Fe	5500 – 39,48 T	-6/T + 0,0010	287/T – 0,0553	-18 480/T + 10,652	-0,0028	1,323	8,01 · 10 ⁻²	5,56 · 10 ⁻⁴
Ga	-158 870 – 9,77 T	131/T – 0,0242	-8297/T + 1,5954	-13 426/T + 10,327	0,0591	2,09 · 10 ⁻⁴	61,9	6,1 · 10 ⁻⁵
Ge	-124 370 – 16,69 T	98/T – 0,0179	-6496/T + 1,2490	-17 817/T + 10,748	0,0444	1,32 · 10 ⁻³	0,264	1,6 · 10 ⁻⁶
1/2 H ₂	88 600 – 13,45 T	133/T – 0,260	—	—	-0,1754	—	—	—

Таблица 2 (продолжение)

i	ΔG_i° , Дж/Моль	e_i^j	$\lg \gamma_i^\infty$	$\lg P_i^\circ$, Па	$T = 1573 \text{ K}$			
					e_i^j	γ_i^∞	P_i° , Па	α_i
Hf	-69 720 – 34,68 T	22/T – 0,0013	-3641/T + 0,7001	-29 820/T + 11,126	0,0127	2,43 · 10 ⁻²	1,47 · 10 ⁻⁸	1,05 · 10 ⁻¹²
Mg	119 788 – 54,54 T	-268/T + 0,0460	6256/T – 1,2028	-7120/T + 10,154	-0,1244	5,95 · 10 ²	4,24 · 10 ⁵	2,0 · 10 ⁶
Mn	0	0	0	-12 079/T + 9,955	0	1	189	1
Mo	28 995 – 48,50 T	-17/T + 0,0052	1514/T – 0,2911	-28 100/T + 10,545	-0,0056	4,69	4,8 · 10 ⁻³	9,0 · 10 ⁻¹⁰
1/2 N ₂	-126 900 + 62,54 T	520/T – 0,11272	–	–	0,218	–	–	–
Nb	-10 925 – 40,55 T	7/T – 0,0005	-571/T + 0,1097	-35 700/T + 12,127	0,004	0,558	2,7 · 10 ⁻¹¹	6,1 · 10 ⁻¹⁴
Ni	-24 900 – 34,05 T	24/T – 0,0044	-1300/T + 0,2500	-19 100/T + 11,367	0,0109	0,256	0,168	2,3 · 10 ⁻⁴
1/2 O ₂	-315 930 – 67,79 T	-332/T + 0,0531	–	–	-0,158	–	–	–
1/2 P ₂	-135 940 – 7,39 T	188/T – 0,0396	–	–	0,0799	–	–	–
Pb	75 380 – 63,82 T	-21/T + 0,0072	3937/T – 0,7570	-9190/T + 9,57	-0,0062	55,7	5,34 · 10 ³	8,1 · 10 ²
Ra	311 970 – 110,03 T	-79/T + 0,0185	16 293/T + 3,1327	-7149/T + 9,033	-0,0317	1,68 · 10 ⁷	3,11 · 10 ⁴	1,36 · 10 ⁹
1/2 S ₂	-183 680 – 26,88 T	113/T + 0,0196	–	–	0,0554	–	–	–
Sb	-170 700 – 12,08 T	81/T – 0,0131	-8915/T + 1,7140	-10 180/T + 10,949	0,0384	1,11 · 10 ⁻⁴	3,00 · 10 ⁴	1,18 · 10 ⁻²
Si	-149 530 – 3,96 T	305/T – 0,0629	-7809/T + 1,5015	-8660/T + 8,385	0,131	3,44 · 10 ⁻⁴	7,58 · 10 ²	2,71 · 10 ⁻³
Sn	-44 590 – 36,12 T	22/T – 0,0018	-2329/T + 0,4477	-14 800/T + 10,926	0,0122	9,27 · 10 ⁻²	26,1	8,71 · 10 ⁻³
Sr	230 960 – 77,12 T	-144/T + 0,0293	12 063/T – 2,3193	-7350/T + 9,453	-0,0622	2,24 · 10 ⁵	6,03 · 10 ⁴	5,66 · 10 ⁷
Ta	-36 980 – 41,09 T	12/T – 0,0008	-1931/T + 0,3714	-39 350/T + 11,98	0,0068	0,14	9,21 · 10 ⁻¹⁴	3,76 · 10 ⁻¹⁷
Ti	-42 230 – 29,03 T	51/T – 0,0104	-2205/T + 0,4240	-19 000/T + 10,605	0,022	0,105	3,36 · 10 ⁻²	2,0 · 10 ⁻⁵
V	-14 180 – 34,93 T	16/T – 0,0034	-741/T + 0,1424	-23 875/T + 6,482	0,0068	0,469	2,01 · 10 ⁻⁹	5,18 · 10 ⁻¹²
W	41 500 – 56,31 T	-13/T + 0,0055	2168/T – 0,4168	-38 600/T + 11,255	-0,0028	9,15	5,2 · 10 ⁻¹⁴	1,38 · 10 ⁻¹⁵
Zn	43 510 – 34,59 T	-38/T + 0,0080	2273/T – 0,4370	-6163/T + 10,233	-0,0162	10,2	2,07 · 10 ⁶	1,02 · 10 ⁵
Zr	-10 925 – 40,55 T	26/T – 0,0033	-2151/T + 0,4135	-26 100/T + 11,625	0,0132	0,111	1,08 · 10 ⁻⁵	4,9 · 10 ⁻⁹

Таблица 3

Термодинамика процессов раскисления в жидких (1 %-ных) растворах на основе марганца*

Реакция	ΔG° , Дж/моль	e_{Me}^{Me}	e_0^{Me}	e_{Me}^0
$2/3[Al] + [O] = 1/3 Al_2O_{3(r)}$	$-171\,927 + 47,87T$	$260/T - 0,05533$	$-5639/T + 1,07971$	$-9517/T + 1,81903$
$2/3[B] + [O] = 1/3 B_2O_{3(r)}$	$-55\,170 + 9,80T$	$280/T - 0,071984$	$-433/T + 0,06552$	$-293/T + 0,045673$
$[Ba] + [O] = BaO_{(r)}$	$-507\,306 + 130,70T$	$-92/T + 0,023140$	$-168\,350/T + 32,372$	$-1\,445\,100/T + 277,84$
$[Be] + [O] = BeO_{(r)}$	$-316\,760 + 62,11T$	$-75/T + 0,288860$	$-519\,930/T + 99,94$	$-292\,790/T + 56,28$
$[C] + [O] = CO_{(r)}$	$249\,080 - 135,74T$	$608/T - 0,132425$	$-116/T + 0,00677$	$-87/T + 0,006171$
$[Ca] + [O] = CaO_{(r)}$	$-475\,904 + 99,26T$	$-230/T + 0,042573$	$-397\,230/T + 76,374$	$-995\,550/T + 191,41$
$1/2[Ce] + [O] = 1/2 CeO_{2(r)}$	$-172\,285 + 57,20T$	$21/T - 0,001481$	$-3555/T + 0,68609$	$-31\,125/T + 5,9739$
$[Fe] + [O] = FeO_{(ж)}$	$70\,510 + 24,68T$	$-6/T + 0,00115$	$55/T - 0,01051$	$192/T - 0,04752$
$2/3[Ga] + [O] = 1/3 Ga_2O_{3(r)}$	$-152\,950 + 39,82T$	$131/T - 0,0242$	$-4038/T + 0,7736$	$-17\,600/T + 3,3790$
$1/2[Ge] + [O] = 1/2 GeO_{2(ж)}$	$35\,730 + 19,49T$	$98/T - 0,01785$	$-104/T + 0,02101$	$-470/T + 0,080$
$2[H] + [O] = H_2O_{(r)}$	$-112\,212 + 16,75T$	$120/T + 0,26667$	$3322/T - 0,8730$	$208/T - 0,0505$
$1/2[Hf] + [O] = 1/2 HfO_{2(r)}$	$-211\,802 + 39,03T$	$22/T - 0,0013$	$-2797/T + 0,54066$	$-31\,200/T + 5,9877$
$[Mg] + [O] = MgO_{(r)}$	$-398\,723 + 92,43T$	$-268/T + 0,045972$	$-508\,630/T + 97,79$	$-772\,480/T + 148,51$
$[Mn] + [O] = MnO_{(r)}$	$-92\,474 + 22,10T$	0	0	0
$[Mn] + [O] = MnO_{(ж)}^{**}$	$-38\,046 - 4,35T$	0	0	0
$2/5[Nb] + [O] = 1/5 Nb_2O_{5(r)}$	$-64\,210 + 34,58T$	$7/T + 0,00048$	$-259/T + 0,05207$	$-1504/T + 0,27851$
$1/2[Si] + [O] = 1/2 SiO_{2(r)}$	$-82\,674 + 33,18T$	$305/T - 0,06287$	$-158/T + 0,02637$	$-280/T + 0,0436$
$1/2[Sn] + [O] = 1/2 SnO_{2(r)}$	$10\,625 + 73,91T$	$22/T - 0,001814$	$-76/T + 0,017$	$-566/T + 0,09822$
$[Sr] + [O] = SrO_{(r)}$	$-505\,244 + 109,93T$	$-144/T + 0,029296$	$-232\,990/T + 44,8$	$-1\,275\,900/T + 245,31$
$2/5[Ta] + [O] = 1/5 Ta_2O_{5(r)}$	$-75\,828 + 31,03T$	$12/T + 0,00077$	$-174/T + 0,03645$	$-1964/T + 0,36708$
$2/3[Ti] + [O] = 1/3 Ti_2O_{3(r)}$	$-161\,987 + 40,01T$	$51/T - 0,010367$	$-906/T + 0,173608$	$-2713/T + 0,51108$
$1/2[Ti] + [O] = TiO_{2(r)}$	$-140\,225 + 39,57T$	$51/T - 0,010367$	$-906/T + 0,173608$	$-2713/T + 0,51108$
$2/3[V] + [O] = 1/3 V_2O_{3(r)}$	$-83\,913 + 39,64T$	$16/T - 0,003404$	$-472/T + 0,09036$	$-1503/T + 0,27851$
$1/2[Zr] + [O] = 1/2 ZrO_{2(r)}$	$-213\,900 + 42,23T$	$26/T - 0,003255$	$-2994/T + 0,57740$	$-17\,070/T + 3,2715$

* $e_0^0 = -332/T + 0,05311$.

** При $T > 2058\text{ K}$ (1785 °C).

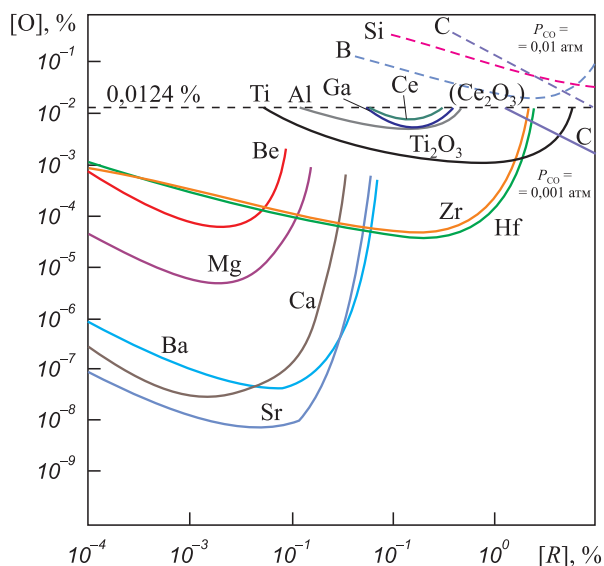


Рис. 1. Раскислительная способность элементов в жидком марганце при 1573 К

$MnS_{ж} = Mn_{ж} + [S]_{Mn}$, $\Delta G^\circ = 65\,941 - 21,49T$ Дж/моль;

$$\lg K = \lg a_S = -\frac{3444}{T} + 1,12236; e_S^S = -\frac{118}{T} + 0,0196.$$

Отсюда при 1573 К $a_S = 0,0857\%$, а $[S]_{np} = 0,08664\%$.
При 1623 К $a_S = 0,1\%$, а $[S]_{np} = 0,10125\%$, при 1673 К $a_S = 0,11582\%$, а $[S]_{np} = 0,11743\%$.

Анализ данных о ΔG° реакций сульфидообразования с учетом коэффициентов активностей реагентов показывает, что снизить серу в марганце ниже $[S]_{np}$ возможно только при введении в металл Mg, Ca, Ba и Sr.

На рис. 2 показана зависимость равновесной концентрации растворенной серы от остаточного содержания ШЗМ при 1573 К. Из рис. 2 следует, что все упомянутые ШЗМ при остаточной концентрации ниже 0,1 % являются десульфураторами марганца. Однако с учетом плотности жидкого Mn (5,73 г/см³) и сульфидов, г/см³:

Таблица 4

Оценка термодинамической возможности галогенного рафинирования расплавов на основе марганца

Реакция	ΔG° , Дж/моль	ΔG_{1573}° , Дж/моль	Реакция	ΔG° , Дж/моль	ΔG_{1573}° , Дж/моль
$Mn_{(ж)} + Cl_2 = MnCl_{2(l)}$	$-395\,589 + 3,88T$	$-289\,486$	$Mn_{(ж)} + F_2 = MnF_{2(l)}$	$-759\,821 + 109,75T$	$-587\,184$
$[C] + 2Cl_2 = CCl_{4(l)}$	$-57\,920 + 165,96T$	$203\,135$	$[C] + 2F_2 = CF_{4(l)}$	$-870\,076 + 165,13T$	$-610\,327$
$[Si] + 2Cl_2 = SiCl_{4(l)}$	$-533\,337 + 166,32T$	$-271\,716$	$[Si] + 2F_2 = SiF_{4(l)}$	$-1\,466\,993 + 176,79T$	$-1\,188\,902$
$[Fe] + Cl_2 = FeCl_{2(l)}$	$-193\,487 - 62,96T$	$-292\,523$	$[Fe] + F_2 = FeF_{2(ж)}$	$-665\,758 - 165,94T$	$-926\,782$
$[Bi] + 3/2 Cl_2 = BiCl_{3(l)}$	$-111\,823 + 136,45T$	$102\,812$	$[Bi] + 3/2 F_2 = BiF_{3(ж)}$	$-675\,157 + 189,32T$	$-377\,357$
$[Sb] + 3/2 Cl_2 = SbCl_{3(l)}$	$-175\,301 + 101,53T$	$-15\,594$	$[Sb] + 3/2 F_2 = SbF_{3(ж)}$	$-702\,000 + 174,26T$	$-427\,889$
$[Pb] + Cl_2 = PbCl_{2(l)}$	$-292\,880 + 134,39T$	$-81\,485$	$[Pb] + F_2 = PbF_{2(l)}$	$-573\,326 + 117,10T$	$-389\,198$
$[S] + Cl_2 = SCl_{2(l)}$	$93\,302 - 54,73T$	7212	$[S] + 2F_2 = SF_{4(l)}$	$-594\,589 + 160,23T$	$-342\,547$
$[P] + 3/2 Cl_2 = PCl_{3(l)}$	$-213\,658 + 233,06T$	$152\,945$	$[P] + 3/2 F_2 = PF_{3(l)}$	$-863\,659 + 152,67T$	$-623\,509$
$[As] + 3/2 Cl_2 = AsCl_{3(l)}$	$-413\,413 + 135,17T$	$-200\,790$	$[As] + 3/2 F_2 = AsF_{3(l)}$	$-1\,028\,036 + 143,12T$	$-802\,903$
$[C] + 2 MnCl_{2(l)} = 2 Mn_{(ж)} + CCl_{4(l)}$	$533\,258 + 158,20T$	$782\,107$	$[C] + 2 MnF_{2(ж)} = 2 Mn_{(ж)} + CF_{4(l)}$	$649\,566 - 54,37T$	$564\,042$
$[Si] + 2 MnCl_{2(l)} = 2 Mn_{(ж)} + SiCl_{4(l)}$	$57\,841 + 56,68T$	$147\,000$	$[Si] + 2 MnF_{2(ж)} = 2 Mn_{(ж)} + SiF_{4(l)}$	$52\,649 - 42,71T$	$-14\,534$
$[Fe] + MnCl_{2(l)} = Mn_{(ж)} + FeCl_{2(l)}$	$102\,102 - 66,84T$	-3037	$[Fe] + MnF_{2(ж)} = Mn_{(ж)} + FeF_{2(ж)}$	$94\,063 + 56,19T$	$182\,450$
$[Bi] + 3/2 MnCl_{2(l)} = 3/2 Mn_{(ж)} + BiCl_{3(l)}$	$331\,560 + 130,63T$	$537\,041$	$[Bi] + 3/2 MnF_{2(ж)} = 3/2 Mn_{(ж)} + BiF_{3(ж)}$	$464\,575 + 24,69T$	$503\,412$
$[Sb] + 3/2 MnCl_{2(l)} = 3/2 Mn_{(ж)} + SbCl_{3(l)}$	$268\,080 + 116,94T$	$452\,027$	$[Sb] + 3/2 MnF_{2(ж)} = 3/2 Mn_{(ж)} + SbF_{3(l)}$	$437\,732 + 9,43T$	$452\,565$
$[Pb] + MnCl_{2(l)} = Mn_{(ж)} + PbCl_{2(l)}$	$2709 + 130,51T$	$208\,001$	$[Pb] + MnF_{2(ж)} = Mn_{(ж)} + PbF_{2(l)}$	$186\,425 + 7,35T$	$197\,987$
$[S] + MnCl_{2(l)} = Mn_{(ж)} + SCl_{2(l)}$	$388\,890 - 58,61T$	$296\,696$	$[S] + 2 MnF_{2(ж)} = 2 Mn_{(ж)} + SF_{4(l)}$	$925\,053 - 59,27T$	$831\,821$
$[P] + 3/2 MnCl_{2(l)} = 3/2 Mn_{(ж)} + PCl_{3(l)}$	$229\,726 + 227,24T$	$587\,175$	$[P] + 3/2 MnF_{2(ж)} = 3/2 Mn_{(ж)} + PF_{3(l)}$	$276\,073 - 11,96T$	$257\,268$
$[As] + 3/2 MnCl_{2(l)} = 3/2 Mn_{(ж)} + AsCl_{3(l)}$	$29\,971 + 129,35T$	$233\,439$	$[As] + 3/2 MnF_{2(ж)} = 3/2 Mn_{(ж)} + AsF_{3(l)}$	$111\,696 - 21,51T$	$77\,861$

Термодинамика сульфидообразования в жидком марганце (1 %-ные растворы)*

Реакция	ΔG° , Дж/моль	e_{Me}^{Me}	e_S^{Me}	e_{Me}^S
$[Ba] + [S] = BaS_{(r)}$	$-619\,816 + 188,41T$	$-92/T + 0,023140$	$-72\,120/T + 13,87$	$-309\,540/T + 59,51$
$[Be] + [S] = BeS_{(r)}$	$-142\,302 + 96,18T$	$-75/T + 0,288860$	$558\,990/T - 107,5$	$157\,390/T - 30,26$
$[Ca] + [S] = CaS_{(r)}$	$-510\,182 + 136,58T$	$-230/T + 0,042573$	$-101\,640/T + 19,541$	$-127\,370/T + 24,486$
$2/3[Ce] + [S] = 1/3Ce_2S_{3(r)}$	$-271\,635 + 118,87T$	$21/T - 0,001481$	$-528/T + 0,1042$	$-2312/T + 0,4414$
$1/2[Ce] + [S] = 1/2CeS_{2(r)}$	$-181\,670 + 104,93T$	$21/T - 0,001481$	$-528/T + 0,1042$	$-2312/T + 0,4414$
$[Mg] + [S] = MgS_{(r)}$	$-337\,100 + 116,25T$	$-268/T + 0,045972$	$-48\,708/T + 9,3602$	$-36\,990/T + 7,109$
$Mn_{(ж)} + [S] = MnS_{(r)}$	$-92\,318 + 36,12T$	0	0	0
$Mn_{(ж)} + [S] = MnS_{(ж)}$	$-65\,940 + 21,49T$	0	0	0
$[Sr] + [S] = SrS_{(r)}$	$-573\,560 + 156,207T$	$-144/T + 0,029296$	$-88\,012/T + 16,924$	$-240\,930/T + 46,22$

* $e_S^S = -118/T + 0,0196$

MnS – 2,31; CaS – 2,8; SrS – 5,36; BaS – 7,06 наиболее сильным десульфуратором следует считать стронций, а наиболее рациональным – кальций при остаточной концентрации 0,001 – 0,050 %, что ниже его обычного содержания в электросиликотермическом металле (0,05 – 0,10 %).

Азот в функциональных сплавах марганца может считаться вредной примесью. По данным работы [1] в электросиликотермическом марганце Mn95 $[N] = 0,02 - 0,05$ %, в электролитическом Mn997 $[N] = 0,008 - 0,010$ %. В тоже время растворимость азота в жидком марганце много выше [3, 4] и достигает нескольких процентов. По расчетным данным для реакции растворения азота в жидком марганце

$1/2 N = [N]_{Mn}$ имеем $\Delta G^\circ = -126\,900 + 62,54T$ Дж/моль.

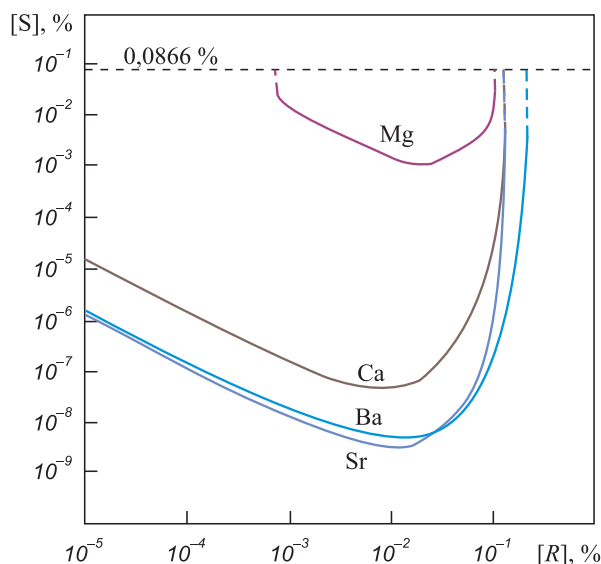


Рис. 2. Десульфурующая способность ЩЗМ в жидком марганце при 1573 К

При этом ΔH° этой реакции в точности совпадает с ΔH° образования нитрида Mn_4N . Константа этой реакции $K = \frac{a_N}{P_{N_2}^{1/2}}$ и $\lg K = \frac{6628}{T} - 3,26617$. Отсюда $[N]$, % (по мас-

се) = $\lg K - e_N^N[N] + 1/2 \lg P_{N_2}$. По расчетным данным $\varepsilon_{N(Mn)}^N = \frac{30193}{T} - 5,80527$ и $e_N^N = \frac{514}{T} - 0,11162$.

Ниже приведены расчетные данные в сравнении с экспериментальными, приведенными в работе [3] при $P_{N_2} = 1$ атм:

T , К	$[N]$, % [3]	a_N , % (расчет)	ε_N^N	$[N]$, % (расчет)
1513	3,4	13,02	0,2281	3,18
1573	2,8	8,86	0,2151	2,51
1673	1,9	4,961	0,1956	2,00
1773	1,6	2,966	0,1783	1,55
1873	1,1	1,873	0,1628	1,19
1973	1,1	1,239	0,1489	0,905

Расчетные данные о реакции нитридообразования приведены в табл. 6. Анализ этих данных с учетом коэффициентов активности реагентов позволяет оценить круг элементов, способных снижать растворимость азота в жидком марганце (рис. 3, $T = 1573$ К). В расчетах автора (как и в других) РЗМ представлены только церием, так как для других РЗМ данные об их параметрах ε_i^i в железе или отсутствуют, или недостаточно надежны. Из ЩЗМ к этому кругу относятся только Be, Ca и Sr, причем видно, что именно Ca при его концентрации в Mn95 порядка 0,05 % определяет концентрацию азота (0,02 – 0,05 %) в этом сплаве. Стронций эффективнее кальция и «работает» в более широком интервале остаточных концентраций (0,01 – 1,00 %).

Таблица 6

Термодинамика нитридообразования в жидком марганце (1 %-ные растворы)*

Реакция**	ΔG° , Дж/моль	e_{Me}^{Me}	e_N^{Me}	e_{Me}^N
$[B] + [N] = BN_{(r)}$	$-90\,130 + 47,56T$	$282/T - 0,071984$	$476/T - 0,10929$	$368/T - 0,0834$
$3/2[Be] + [N] = 1/2Be_3N_{2(r)}$	$-195\,824 + 74,33T$	$-75/T + 0,288860$	$4269/T - 0,8430$	$2748/T - 0,5410$
$3/2[Ca] + [N] = 1/2Ca_3N_{2(ж)}$	$-335\,246 + 140,05T$	$-230/T + 0,042573$	$-2432/T + 0,46591$	$-6958/T + 1,325078$
$[Ce] + [N] = CeN_{(r)}$	$-156\,110 + 71,50T$	$21/T - 0,001481$	$-218/T + 0,04458$	$-2183/T + 0,407047$
$[Hf] + [N] = HfN_{(r)}$	$-195\,180 + 73,44T$	$22/T - 0,0013$	$-1112/T + 0,216729$	$-14\,173/T + 2,71227$
$[Nb] + [N] = NbN_{(r)}$	$-119\,095 + 65,61T$	$7/T - 0,00048$	$-163/T + 0,033094$	$-1081/T + 0,195133$
$3/4[Si] + [N] = 1/4Si_3N_{4(r)}$	$181\,216 - 30,90T$	$305/T - 0,06287$	$265/T - 0,055105$	$530/T - 0,114543$
$3/2[Sr] + [N] = 1/2Sr_3N_{2(r)}$	$-428\,258 + 178,33T$	$-144/T + 0,029296$	$-1431/T + 0,276831$	$-8958/T + 1,709733$
$[Ta] + [N] = TaN_{(r)}$	$-95\,520 + 65,14T$	$12/T - 0,00077$	$-98/T + 0,02179$	$-1262/T + 0,22991$
$[Ti] + [N] = TiN_{(r)}$	$-184\,170 + 55,18T$	$51/T - 0,010367$	$-1271/T + 0,24379$	$-4350/T + 0,82360$
$[V] + [N] = VN_{(r)}$	$-87\,560 + 60,11T$	$16/T - 0,003404$	$-224/T + 0,042669$	$-814/T + 0,14380$
$[Zr] + [N] = ZrN_{(r)}$	$-242\,475 + 77,47T$	$26/T - 0,0033$	$-1428/T + 0,276218$	$-9302/T + 1,77581$

* $e_N^N = 514/T - 0,11162$.** Нитрид Ba_3N_2 при нагревании разлагается, образование нитридов Si_3N_4 и VN в расплаве Mn термодинамически невозможно.

Термодинамическая оценка возможности восстановительной дефосфорации расплавов марганца (а также Cr , Fe , Co и Ni) при введении в них различных ЦЗМ была дана в работе [11] (рис. 4, табл. 7).

Теоретически наибольшей дефосфорирующей способностью обладает барий, но с учетом плотности фосфидов и их способности к всплыванию в жидком марганце наиболее рациональным дефосфоратором следует считать стронций.

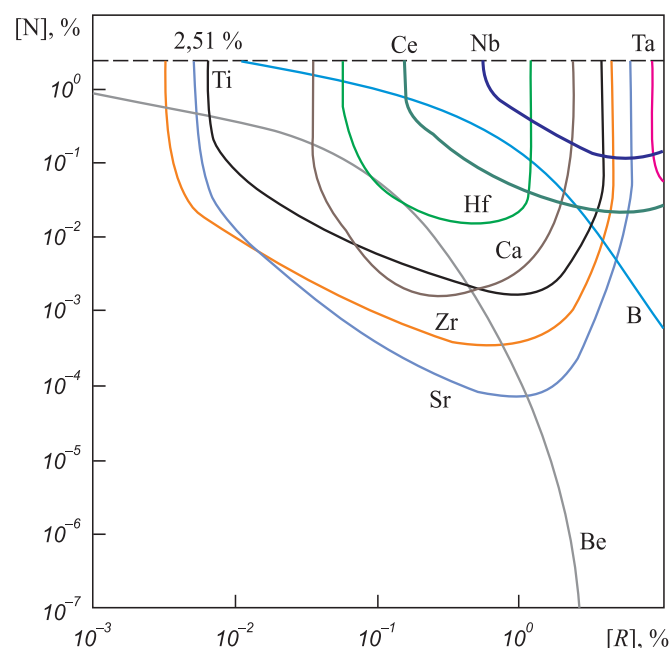


Рис. 3. Деазотирующая способность элементов в жидком марганце при 1573 К

В целом, как следует из анализа рассмотренных процессов, глубокое рафинирование марганца от нежелательных и вредных примесей возможно с использованием как традиционных, так и нетрадиционных методов.

В качестве еще одного возможного пути получения марганца высокой чистоты следует рассматри-

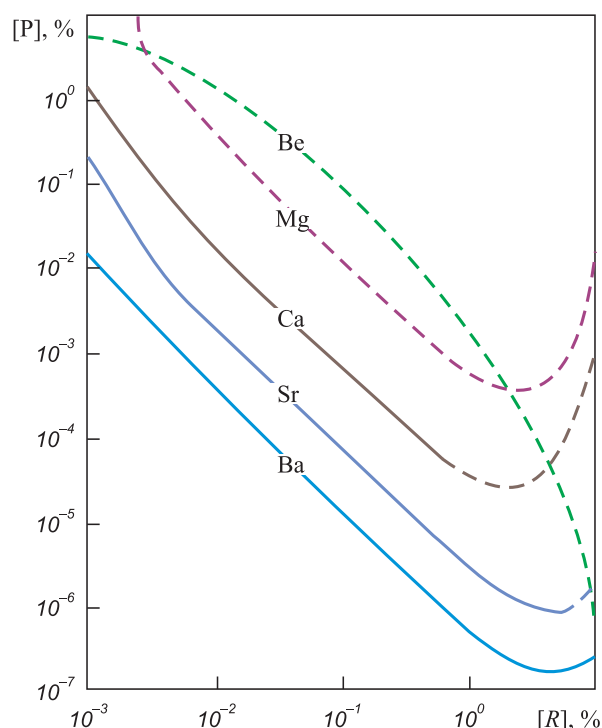


Рис. 4. Дефосфорирующая способность ЦЗМ в жидком марганце при 1600 К

Таблица 7

Термодинамика фосфидообразования ЦЗМ в жидком марганце (1 %-ные растворы)*

Реакция	ΔG° , Дж/моль	$e_{Me}^{Me^{**}}$	e_P^{Me}	e_{Me}^P
$3/2[Be] + [P] = 1/2Be_3P_{2(т)}$	$-152\,271 + 44,60T$	$-35/T - 0,015425$	$610/T - 0,139617$	$178/T - 0,037549$
$3/2[Mg] + [P] = 1/2Mg_3P_{2(т)}$	$-263\,189 + 98,62T$	$-230/T - 0,038791$	$-244/T + 0,041510$	$-192/T + 0,033505$
$3/2[Ca] + [P] = 1/2Ca_3P_{2(т)}$	$-343\,723 + 124,35T$	$-242/T + 0,042527$	$-393/T + 0,074011$	$-509/T + 0,089490$
$3/2[Sr] + [P] = 1/2Sr_3P_{2(т)}$	$-477\,202 + 174,97T$	$-70/T + 0,014953$	$-240/T + 0,047837$	$-680/T + 0,127397$
$3/2[Ba] + [P] = 1/2Ba_3P_{2(т)}$	$-470\,251 + 171,66T$	$-102/T + 0,022287$	$-181/T - 0,037436$	$-803/T + 0,151102$

* $e_P^P = 188,4/T - 0,039590$.

** Расчет по ненормированным значениям в железе; данные расчетов по нормированным значениям приведены в табл. 2, 3, 5, 6.

вать электролиз хлоридных расплавов с растворимым анодом из электросиликотермического марганца, т.е. процесс, аналогичный промышленному методу получения электролитического железа. Электролитом могут служить расплавы систем $KCl + NaCl$ или $KCl + NaCl + MgCl_2$ с добавлением (вместо $FeCl_2$) 12 – 14 % $MnCl_2$ ($t_{пл} = 650\,^\circ C$, $t_{кип} = 2067\,^\circ C$). При получении особо чистого железа процесс ведут в азоте при 750 – 900 $^\circ C$. Для марганца условия должны быть близкими. Такой процесс в отличие от классического электролиза водных растворов серноокислого марганца позволяет получать металл, чистый по Si, P, C и кислороду. Для сравнения: в порошке электролитического железа содержится 99,90 – 99,94 % Fe, < 0,05 % O, < 0,005 % C, < 0,002 % P, < 0,01 % Si. Процесс идет при плотности тока, в 40 – 100 раз большей, чем при электролизе водных растворов, что уменьшает габариты электролизеров и обеспечивает их высокую производительность.

Выводы. Использование аналитических методов оценки термодинамики расплавов на основе марганца с использованием пересчета термодинамических характеристик с расплавов на основе железа позволяет оценивать возможность протекания важнейших окислительно-восстановительных процессов при производстве

сплавов марганца, в том числе и сплавов повышенной чистоты по примесям.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ферросплавы: Справоч. изд. / В.Г. Мизин, Н.А. Чирков, В.С. Игнатьев и др. – М.: Металлургия, 1992. – 415 с.
2. Линчевский Б.В. Термодинамика и кинетика взаимодействия газов с жидкими металлами. – М.: Металлургия, 1986. – 222 с.
3. Смитлз К.Дж. Металлы: Справоч. изд. Пер. с англ. 1980. – 447 с.
4. Куликов И.С. Термодинамика карбидов и нитридов. – Челябинск: Металлургия, Челябинское отд., 1988. – 320 с.
5. Белянчиков Л.Н. // Электрометаллургия. 2009. № 1. С. 23 – 29.
6. Белянчиков Л.Н. // Электрометаллургия. 2010. № 3. С. 42 – 47.
7. Белянчиков Л.Н. // Электрометаллургия. 2009. № 2. С. 29 – 38.
8. Белянчиков Л.Н. // Электрометаллургия. 2011. № 2. С. 25 – 29.
9. Белянчиков Л.Н. // Электрометаллургия. 2001. № 8. С. 22 – 34.
10. Балковой Ю.В., Алеев Р.А., Баканов В.К. Параметры взаимодействия первого порядка в расплавах на основе железа: Обзор. информ. – М.: Ин-т «Черметинформация», 1987. – 42 с.
11. Белянчиков Л.Н. // Электрометаллургия. 2011. № 4. С. 38 – 45.

© 2013 г. Л.Н. Белянчиков
Поступила 5 сентября 2013 г.

УДК 620.18: 669-419:621.771, 621.785.532

*А.Л. Петелин¹, А.И. Плохих²*¹ Научно-исследовательский технологический университет «МИСиС»² Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана**МОДЕЛЬ ДИФфуЗИИ ПО ГРАНИЦАМ СЛОЕВ
В МНОГОСЛОЙНЫХ МАТЕРИАЛАХ**

Аннотация. В работе приведены результаты металлографического исследования, показывающие влияние толщины слоев многослойных металлических материалов на глубину диффузии при проведении химико-термической обработки азотированием. Предложена модель ускоренного проникновения диффундирующего элемента по границам слоев.

Ключевые слова: многослойные материалы, химико-термическая обработка, азотирование, границы слоев, диффузия.

**THE MODEL OF THE LAYER BOUNDARY DIFFUSION
IN MULTILAYER MATERIALS**

Abstract. The results of metallographic studies show the effect of the layers thickness of multilayer metal material on the diffusion depth after chemical heat treatment. The accelerate diffusion model of diffusible element along layers boundaries is proposed.

Keywords: multilayer metal materials, chemical heat treatment, nitriding, layers boundaries, diffusion.

При создании современных технических устройств эффективным может оказаться применение нового класса конструкционных металлических материалов, получаемых на основе синтеза многослойных композитных заготовок. Наряду с известными способами получения и использования [1 – 3], перспективными становятся также гомогенные материалы, имеющие структуру, состоящую из сотен и тысяч слоев, разделенных между собой большеугловыми границами.

Проведенные исследования показали, что получение такой структуры возможно в частности в том случае, если в исходной композиции участвуют сплавы на основе одного металла, имеющие различное кристаллическое строение (например, решетки ОЦК и ГЦК, которые характерны для сталей различных марок). В результате проведенных исследований [4] разработан способ получения (методом горячей прокатки) многослойных заготовок листового сортамента со слоистой структурой с чередованием слоев двух различных марок стали. Применение разработанного экспериментального технологического маршрута позволяет получать заготовки полосового сортамента шириной 100 мм и толщиной от 2 до 10 мм. Микроструктура материала имеет ламинарное строение, которое можно характеризовать как попеременно чередующиеся между собой слои с толщинами от 100 до 0,3 мкм (по расчету). При этом слои имеют кристаллографическую разориентировку от 15 до 20°, что соответствует большеугловым границам зерен в исходных сталях [4]. Ламинарное строение многослойной композиции из сталей 08X18H10 и 40X13 представлено на рис. 1.

Установлено, что при соответствующем выборе исходной композиции заготовки (т.е. выборе соответст-

вующих марок стали) ламинарное строение межслойных границ сохраняется вплоть до температур начала фазовых переходов в используемых сталях.

Показано, что многослойные материалы, для изготовления которых использованы известные марки сталей, обладают повышенными механическими свойствами вдоль направления слоев ламинарной структуры [5] и могут быть использованы как силовые элементы в технических устройствах. При этом в плоскостях поперечного сечения листовых заготовок, т.е. в направлениях перпендикулярных направлению слоев, требуется проводить упрочняющие поверхностные обработки, например, химико-термическую обработку (ХТО).

Первые опыты по ХТО азотированием в многослойной композиции 08X18H10+08X18 показали, что глуби-

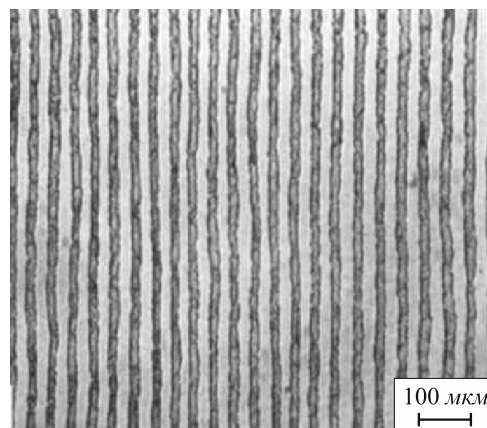


Рис. 1. Микроструктура многослойной листовой заготовки композиции 40X13+08X18H10 после первого технологического передела, толщина заготовки 2 мм, толщина слоя ~ 20 мкм, направление прокатки перпендикулярно плоскости шлифа

на азотировании в многослойном материале больше, чем его глубина в трудно азотируемой стали 08X18N10 [6]. При этом было показано, что глубина азотирования возрастает с уменьшением толщины слоев в образцах многослойного материала, обработанных в одной садке. На рис. 2 показаны глубины азотирования в данной многослойной композиции при толщине слоев 2 мкм (рис. 2, а) в сравнении с глубиной азотирования стали 08X18N10 при одинаковых условиях (рис. 2, б).

Причиной увеличения толщины азотированного слоя в многослойных материалах может являться ускоренная диффузия азота по границам слоев (ГС) с последующим насыщением объемов слоев от ГС, как от источников диффундирующего элемента. Для анализа этого предположения в настоящей работе предлагается модель диффузии по ГС многослойного материала, базирующаяся на известной модели Фишера для зернограницной диффузии [7].

Рассмотрим систему параллельных слоев толщиной l , разделенных границами слоев, имеющих толщину $\delta \ll l$ (рис. 3). Будем считать, что диффузия по ГС происходит также, как и диффузия по границам зерен (ГЗ), т.е. при температурах $T < 0,7T_{пл}$ материала матрицы коэффициент диффузии по ГС – $D_b \gg D$ – коэф-

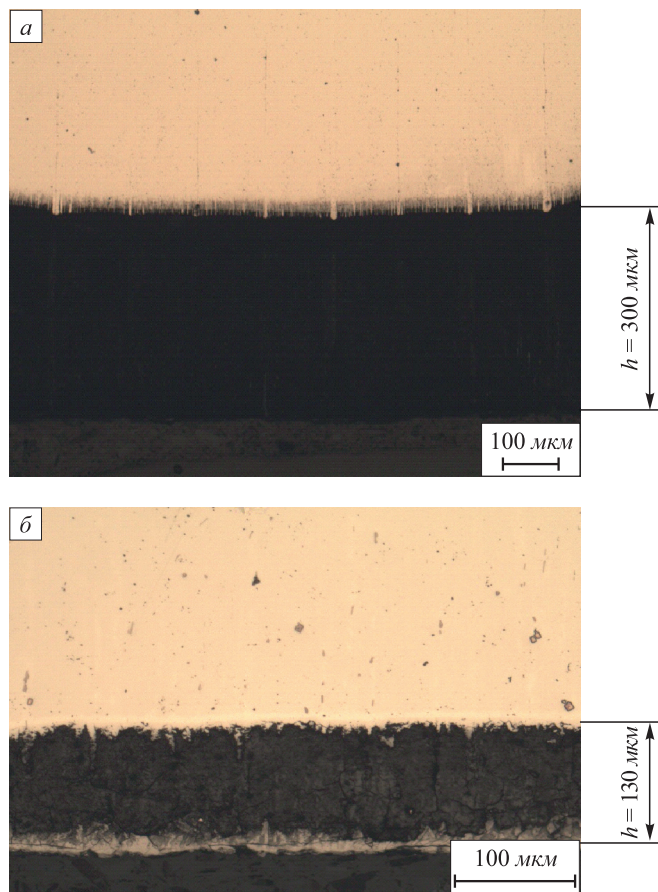


Рис. 2. Азотированные слои, h – глубина азотирования: а – в многослойной композиции 08X18N10+08X18, толщина ламинарного слоя 2 мкм; б – в стали 08X18N10, контрольный образец. Режим азотирования: $T = 540^\circ\text{C}$; длительность 45 ч

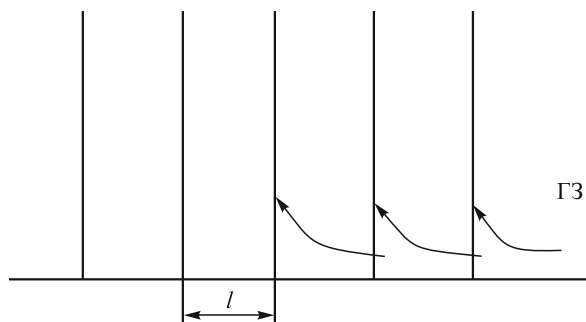


Рис. 3. Система параллельных слоев

фициента диффузии в объеме слоя. Также отметим, что ГС, как это следует из микроскопических исследований, являются сплошными по всей своей длине и не претерпевают структурных изменений в условиях, соответствующих рассматриваемым диффузионным процессам (химико-термическая обработка внешней поверхности с проникновением упрочняющего элемента – азота внутрь многослойного материала).

Запишем уравнения диффузионной модели проникновения вещества с внешней поверхности вдоль ГС с одновременным распространением внутрь слоя от ГС, как от источников диффузии. На рис. 4 показано направление диффузионных потоков при миграции атомов диффундирующего вещества по ГС и внутрь слоя.

Так же как в модели зернограницной диффузии будем считать, что диффузией от внешней поверхности через объем материала (вдоль направления y) в слое можно пренебречь. Тогда модель диффузии для отдельно взятой ГС и для одного слоя будет иметь вид

$$\frac{\partial c_b}{\partial t} = D_b \frac{\partial^2 c_b}{\partial y^2} + \frac{2}{\delta} D \frac{\partial c_b}{\partial x} \Big|_{x=\pm \frac{\delta}{2}}; \quad (1)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (2)$$

где c_b – концентрация диффундирующего элемента в ГС, c – концентрация в объеме слоя.

Отличие данного варианта модели от модели Фишера [7] в том, что диффузия внутри слоя определяется

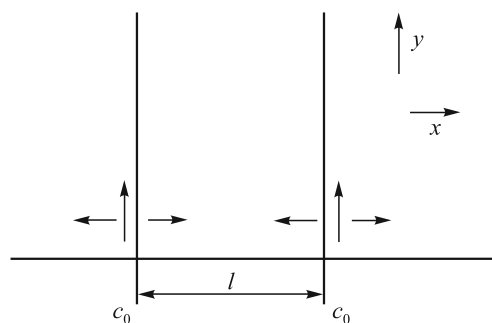


Рис. 4. Направление диффузионных потоков при диффузии по границам слоев

двумя источниками, двумя слоевыми границами, т.е. она будет зависеть от толщины слоя l . Это также повлияет на распределение концентрации в каждой ГС, так как второй член в уравнении (1) учитывает сток в объем слоя и зависит от концентрации в слое и от ее толщины l .

Для получения решения уравнения (2) запишем начальные и граничные условия для $c(x, y, t)$:
начальные условия: $c(0, y, 0) = c(l, y, 0) = 0$,
граничные условия: $c(x, 0, t) = c_0$; $c(0, y, t) = c_b$.

Решение (2) при $t > \frac{0,5l^2}{D} \left(\frac{Dt}{l^2} > 0,05 \right)$ с точностью до 1 % можно представить в виде следующей формулы [8]:

$$\frac{c(x, y, t)}{c_b} = 1 - \frac{4}{\pi} \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{l^2}\right) \sin \frac{\pi x}{l}. \quad (3)$$

Для подстановки решения (3) в уравнение (1) найдем величину $\frac{\partial c(x, y, t)}{\partial x}|_{x=0}$, считая, вслед за Фишером, что δ – толщину границы можно не учитывать, как реальный размер:

$$\frac{\partial c(x, y, t)}{\partial x}|_{x=0} = -\frac{4c_b}{l} \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{l^2}\right). \quad (4)$$

Подставим решение (4) в уравнение (1), записанное для квазистационарного случая:

$$D_b \frac{\partial^2 c_b}{\partial y^2} - \frac{8D}{\delta l} \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{l^2}\right) c_b = 0. \quad (5)$$

Введем обозначение: $b = \frac{\pi^2 Dt}{l^2}$. Тогда решение уравнения (5) можно представить в виде

$$c_b = c_0 \exp\left[\left(-\frac{8D}{D_b \delta l} \exp(-b)\right)^{0,5} y\right]. \quad (6)$$

Из решения (6) можно выразить диффузионную длину L_b , которая показывает, на какой глубине от внешней поверхности концентрация в ГС падает в e раз:

$$L_b = \left(\frac{D_b \delta l}{8D} e^b\right)^{0,5}. \quad (7)$$

Сравним диффузионную длину по границе слоя для рассматриваемого случая L_b и диффузионную длину решения задачи Фишера для отдельно взятой индивидуальной границы зерна L_b^F .

Как известно [8]

$$L_b^F = \left(\frac{D_b \delta \sqrt{\pi t}}{2\sqrt{D}}\right)^{0,5} = \left(\frac{D_b \delta}{8D} 4\sqrt{\pi} \sqrt{Dt}\right)^{0,5}. \quad (8)$$

Найдем отношение $\alpha = \frac{L_b}{L_b^F}$:

$$\alpha = \left(\frac{l}{(Dt)^{0,5}} \frac{e^b}{4\pi^{0,5}}\right)^{0,5} = \left(\beta \frac{\exp\left(\frac{\pi}{\beta}\right)^2}{4\pi^{0,5}}\right)^{0,5}, \quad (9)$$

где β – это отношение толщины слоя к диффузионной длине объемной диффузии, $\beta = \frac{l}{(Dt)^{0,5}}$.

Численные оценки α из уравнения (9) показывают, что, если толщина слоев много больше пути объемной диффузии, т.е. $l \gg (Dt)^{0,5}$, то диффузия по ГС происходит согласно решению Фишера, $L_b \rightarrow L_b^F$ и $\alpha \approx 1$. Но с уменьшением толщин слоев, когда путь объемной диффузии $(Dt)^{0,5} \gg l$, решение Фишера становится непригодным, глубина проникновения по слоевой границе возрастает, $L_b > L_b^F$ и $\alpha > 1$. Вследствие этого при малых величинах l (малых β) из-за оттока из ГС внутрь слоев при тех же условиях должно происходить возрастание глубины проникновения диффундирующего вещества по объемам слоев – возрастание общей глубины диффузионного фронта в многослойном материале. Для определения положения диффузионного фронта в любой точке слоя необходимо получить общее решение уравнений (1) и (2). Оно имеет следующий вид:

$$c(x, y, t) = c_0 \exp\left(-\frac{y}{L_b}\right) \left(1 - \frac{4}{\pi} \exp(-b) \sin \frac{\pi x}{l}\right). \quad (10)$$

При известных величинах D , D_b и l уравнение (10) позволяет построить профиль диффузионного фронта, т.е. провести изоконцентрационную линию для заданного отношения c/c_0 через весь слой от $x = 0$ до $x = l$.

С помощью уравнения (10) проведем оценку глубины азотирования композиции 08X18H10+08X18 с толщиной слоев $l = 5$ мкм. Режим азотирования выберем тот же, что использовался в опытах для данной композиции: $T = 540$ °C, длительность 45 ч. Для оценки глубины диффузии в условиях азотирования многослойного материала примем, что отношение диффузионной длины объемной диффузии к средней толщине слоя $(Dt)^{0,5}/l$ составляет величину, ненамного большую единицы, например 1,1. Коэффициент диффузии по границам слоев D_b будем считать близким к коэффициентам диффузии по границам зерен, что означает, что $D_b/D \approx 10^3$. В соответствии с уравнением (10) путь проникновения по объему L_V на середине каждого слоя определяется выражением

$$L_V = L_b \left[1 + \ln\left(1 - \frac{4}{\pi} e^{-b}\right)\right]. \quad (11)$$

Подстановка всех приведенных данных в выражение (11) приводит к оценочному значению $L_V \approx 320$ мкм.

Данное значение близко к экспериментальным данным, полученным для глубины азотированного слоя композиции 08X18H10+08X18 [6]. Можно считать, что путь диффузии азота, т.е. глубина, на которой концентрация азота падает в e раз, с достаточной достоверностью характеризует глубину азотирования.

Более точное прогнозирование толщины азотированного слоя в многослойных материалах требует дальнейшего уточнения предложенной модели. В частности, требуется учет различия в скоростях оттока азота от ГС в соседние (граничащие друг с другом) отличающиеся по составу слои. Стали соседних слоев в многослойных материалах имеют существенно разные свойства и структуру. Соответственно диффузионные подвижности азота в этих слоях также будут отличаться, что приведет к неравенству диффузионных потоков в объемы слоев по разные стороны от ГС.

Кроме того, необходимо включить в рассмотрение диффузию по границам зерен внутри самих слоев, обуславливающую наличие дополнительных путей отвода азота от слоевых границ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Производство слоистых композиционных материалов. / А.Г. Кобелев, В.И. Лисак, В.Н. Чернышов и др. – М.: Интермет-Инжиниринг, 2002. – 496 с.
2. Трыков Ю.П., Гуревич Л.М., Шморгунов В.Г. Слоистые композиты на основе алюминия и его сплавов. – М.: Металлургиздат, 2004. – 230 с.
3. Карпов М.И., Внуков В.И., Волков К.Г. и др. // Материаловедение. 2004. № 1. С. 48 – 53.
4. Колесников А.Г., Плохих А.И., Комисарчук Ю.С., Михальцев И.Ю. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2010. № 6. С. 44 – 49.
5. Колесников А.Г., Плохих А.И. // Вестник МГТУ им. Н.Э.Баумана. Сер. «Приборостроение». 2010. С. 44 – 50.
6. Плохих А.И., Власова Д.В., Ховова О.М., Полянский В.М. // «Наука и образование» – электронное научнотехническое издание. 2011. № 11. Страница размещения: <http://technomag.edu.ru/262116.html>
7. Бокштейн Б.С., Копецкий Ч.В., Швиндлерман Л.С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. – М.: Металлургия, 1986. – 224 с.
8. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. – М.: Металлургия, 1978. – 248 с.

© 2013 г. А.Л. Петелин, А.И. Плохих
Поступила 28 августа 2012 г.

УДК 669.01

В.В. Конашков¹, В.С. Цепелев¹, О.А. Чикова¹, А.В. Белоносов²

¹ Уральский федеральный университет

² Уральский государственный педагогический университет

О ВЛИЯНИИ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ НА ВЯЗКОСТЬ ЖИДКОЙ СТАЛИ 100Г13Х2Л

Аннотация. Проведено вискозиметрическое исследование жидкой стали 100Г13Х2Л в режиме нагрева и последующего охлаждения образцов. Образцы для исследования отобраны от слитков, полученных различными способами: методом окисления и путем переплава. По результатам измерений температурных и временных зависимостей кинематической вязкости жидкого металла определен оптимальный режим температурно-временной обработки расплава перед кристаллизацией.

Ключевые слова: вязкость, жидкая сталь, температурно-временная обработка.

THE INFLUENCE OF THE VISCOSITY OF THE PROCESS FOR PRODUCING LIQUID STEEL 100G13H2L

Abstract. Viscometric study conducted liquid steel 100G13H2L in heating and subsequent cooling of the samples. The samples were selected for the study from ingots produced by different methods: the method of oxidation and by remelting. The results of measurements of the temperature and time dependence of the kinematic viscosity of the liquid metal determined optimal time-temperature treatment before the melt crystallization.

Keywords: viscosity, liquid steel, temperature-time processing.

Вопрос о влиянии способа получения на литейные свойства расплавов сталей, которые определяются их структурным состоянием, является актуальным. Известно, что жидкотекучесть расплава предопределяет процесс кристаллизации и механические характеристики готовых стальных изделий [1 – 4].

Авторы настоящей работы предлагают перспективный способ улучшения качества изделий из ста-

ли 100Г13Х2Л – гомогенизирующую термическую обработку металлической жидкости [3]. Этот способ позволяет получить металл с повышенным уровнем механических свойств и не требует высоких скоростей охлаждения [3 – 4]. Идея метода основана на предположении о том, что при температурах выше температуры ликвидус в металлической жидкости в течение длительного времени могут существовать

микронеоднородности, отличные по химическому составу от окружающего расплава. Для их разрушения нужны перегревы жидкого металла до определенной для каждого состава температуры $T_{\text{гом}}$. После такого перегрева расплав необратимо переходит в состояние истинного раствора, что существенно изменяет условия его кристаллизации. Экспериментально установлено, что разрушение микронеоднородной структуры расплавов обычно сопровождается аномалиями температурных зависимостей свойств металлической жидкости, в частности вязкости. Обнаружено расхождение температурных зависимостей вязкости расплава соответствующим режимам нагрева и последующего охлаждения образца. Температуру $T_{\text{гом}}$, отвечающую необратимому переходу расплава в гомогенное состояние, в этом случае определяли по началу высокотемпературного совпадающего участка политерм нагрева и охлаждения. В вискозиметрических опытах с микронеоднородными расплавами зафиксирован аномально высокий разброс значений кинематической вязкости. При нагреве до $T_{\text{гом}}$ указанный разброс необратимо уменьшался до значений, соответствующих случайной погрешности измерений.

Работа посвящена исследованию влияния способа получения стального слитка 100Г13Х2Л на структурное состояние жидкой стали. Авторы предлагают научно-обоснованный режим температурно-временной обработки расплава, направленный на улучшение качества готовой металлопродукции. Исследованы температурные и временные зависимости вязкости $\nu(t)$ жидкой стали 100Г13Х2Л. Образцы отобраны от слитков, полученных методами окисления и переплава.

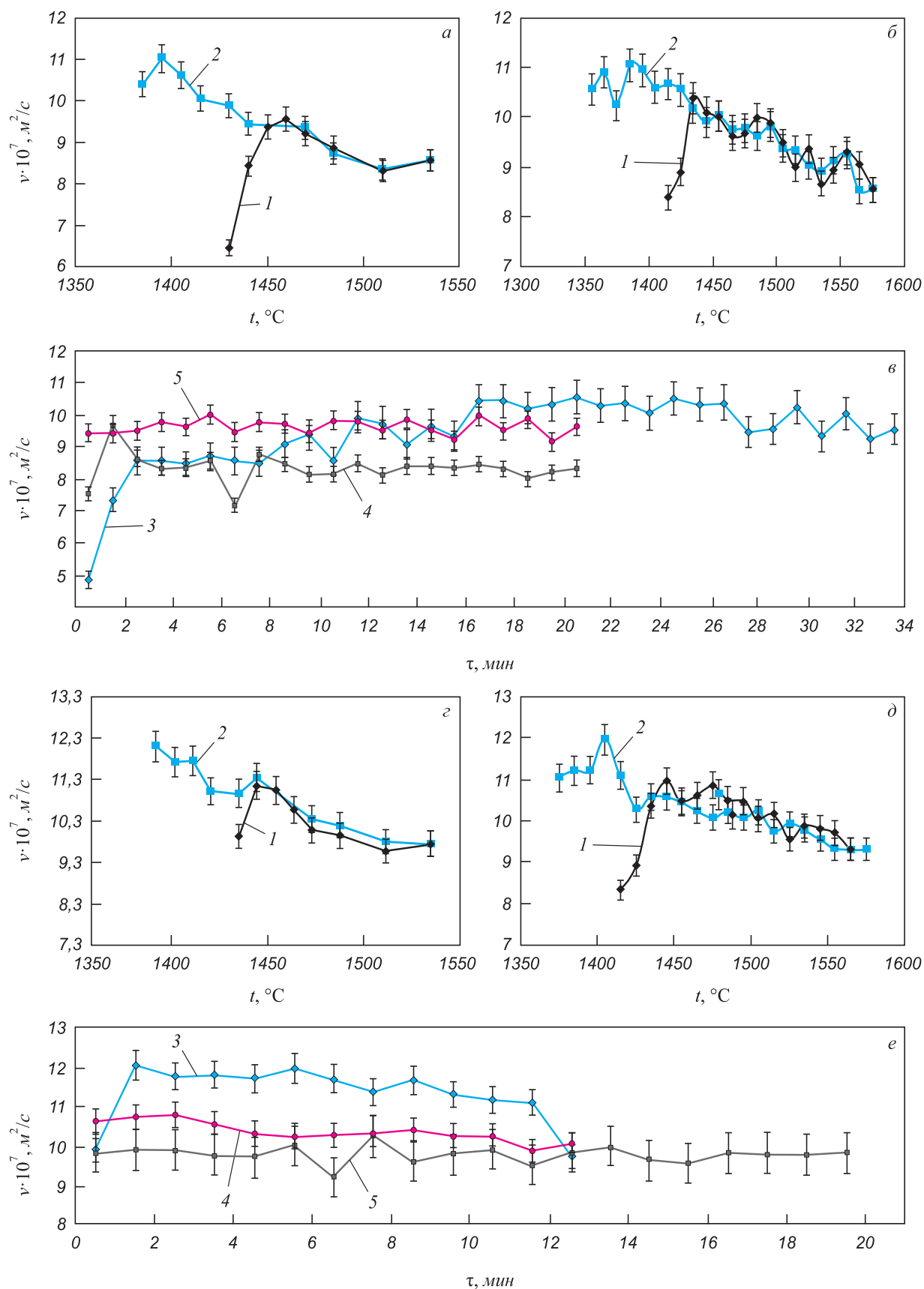
Химический состав стали 100Г13Х2Л включает кремний (не более 1 %), медь (не более 0,3 %), марганец (11,5 – 14,5 %), хром (1,2 – 1,7 %), никель (не более 1 %), фосфор (не более 0,1 %) и серу (не более 0,05 %).

Вязкость ν измеряли методом затухающих крутильных колебаний тигля с расплавом в режиме нагрева и последующего охлаждения образцов в диапазоне температур 1410 – 1575 °С. Измерения температурных зависимостей проводили в режиме изотермических выдержек (не менее 30 мин) со сравнительно малыми (10 – 15 °С) ступенчатыми изменениями температуры. Систематическая погрешность измерения $\nu(T)$ составляла 3 %, а случайная, определяющая разброс точек в ходе одного опыта, при доверительной вероятности $p = 0,95$ не превышала 1,5 %. Измерение временных зависимостей вязкости осуществляли в отдельных экспериментах. При каждой температуре проводили 15 – 40 последовательных отсчетов. Температуру поддерживали на заданном уровне с точностью 1 °С с помощью высокоточного регулятора. При проведении измерений регистрацию параметров колебаний осуществляли оптическим способом с помощью системы фоторегистрации колебаний. Экспериментальная установка,

методика измерений временных и температурных зависимостей кинематической вязкости расплавов и обработки экспериментальных данных подробно описаны в работах [5 – 7]. Во всех опытах использовали тигли из ВеО. Опыты проводили в атмосфере высокочистого гелия под давлением 10^5 Па.

Результаты вискозиметрического исследования жидкой стали 100Г13Х2Л представлены на рисунке. Опыты проведены на двух вискозиметрах аналогичной конструкции для получения более объективной информации о вязкости расплавов. Для всех исследованных расплавов обнаружено переохлаждение металлической жидкости на 40 °С. В надликвидусной области зафиксировано расхождение политерм нагрева и охлаждения (гистерезис) – $T_{\text{гом}} = 1435$ °С. Вязкость расплава при нагреве в интервале температур 1410 – 1435 °С повышается с ростом температуры. Данное явление авторы связывают с процессами послеплавления. Для всех образцов при температурах 1445 и 1460 °С в режиме нагрева зафиксирован повышенный (в пределах 10 %) разброс значений кинематической вязкости (см. рисунок). При охлаждении металлической жидкости при температуре 1440 °С разброс значений кинематической вязкости находится в пределах заявленной погрешности эксперимента. Обращает внимание качественное и количественное совпадение результатов измерения вязкости жидкой стали 100Г13Х2Л, полученных с помощью разных вискозиметров. Все вышеперечисленные факты свидетельствуют о влиянии температуры расплава на его структурное состояние.

Полученные результаты можно качественно интерпретировать с позиций представлений о микронеоднородном строении металлических расплавов [2 – 3]. Согласно этим представлениям, при плавлении многофазного стального слитка не образуется сразу же однородный на атомном уровне раствор легирующих элементов в железе и в определенном интервале температур продолжает сохраняться микронеоднородное состояние. В той области состояний, где указанная микронеоднородность имеет достаточно крупный масштаб, отмечаются нестабильность фиксируемых значений вязкости. Судя по ветвлению кривых $\nu(T)$, переход расплава в состояние истинного раствора происходит лишь вблизи точек этого ветвления. Температуру $T_{\text{гом}}$, отвечающую необратимому переходу расплава в гомогенное состояние, авторы определили по началу высокотемпературного совпадающего участка политерм нагрева и охлаждения. Для жидкой стали 100Г13Х2Л $T_{\text{гом}} = 1435$ °С (см. рисунок). Согласно работам [2, 3], после перегрева выше $T_{\text{гом}}$ расплав стали 100Г13Х2Л необратимо переходит в состояние истинного раствора, что существенно изменяет условия кристаллизации металла даже при промышленных скоростях охлаждения и можно ожидать существенного повышения уровня свойств литого металла. Авторы считают, что для стали 100Г13Х2Л це-



Температурные и временные зависимости вязкости расплавов стали 100Г13Х2Л:

нагрев (1) и охлаждение (2), вискозиметр № 1 (а) и № 2 (б), образцы отобраны от слитков, полученных методом окисления;
 в – нагрев 1460 $^\circ\text{C}$ (3), 1485 $^\circ\text{C}$ (4) и охлаждение 1440 $^\circ\text{C}$ (5), образцы отобраны от слитков, полученных методом окисления;
 г – нагрев (1) и охлаждение (2), вискозиметр № 1 (г) и № 2 (д), образцы отобраны от слитков, полученных методом переплава;
 е – нагрев 1445 $^\circ\text{C}$ (3), 1475 $^\circ\text{C}$ (4) и охлаждение 1440 $^\circ\text{C}$ (5), образцы отобраны от слитков, полученных методом переплава

лесообразно повышать температуру нагрева расплава перед заливкой до 1450 – 1560 °С, т.е. применять гомогенизирующую термическую обработку металлической жидкости.

Выводы. Проведено вискозиметрическое исследование жидкой стали 100Г13Х2Л. Образцы отобраны от слитков, полученных методами окисления и переплава. По результатам измерений сделано заключение о влиянии метода получения на характер температурных и временных зависимостей кинематической вязкости жидкой стали.

Для всех исследованных образцов стали 100Г13Х2 зафиксировано расхождение политем нагрева и охлаждения (гистерезис) – $T_{\text{гом}} = 1435$ °С и повышенный (в пределах 10 %) разброс значений кинематической вязкости в режиме нагрева металла.

Авторы рекомендуют для стали 100Г13Х2Л повышать температуру нагрева расплава перед заливкой до 1450 – 1560 °С, т.е. применять гомогенизирующую термическую обработку металлической жидкости.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гольдштейн М.И., Грачев С.В., Векслер Ю.Р. Специальные стали. – М.: МИСИС, 1999. – 408 с.
2. Баум Б.А. Металлические жидкости. – М.: Наука, 1979. – 135 с.
3. Жидкая сталь / Б.А. Баум, Г.А. Хасин, Г.В. Тягунов и др. – М.: Металлургия, 1984. – 208 с.
4. Гельд П.В., Баум Б.А., Петрушевский М.С. Расплавы ферросплавного производства. – М.: Металлургия, 1973. – 288 с.
5. Тягунов Г.В., Цепелев В.С., Кушнир М.Н., Яковлев Г.Н. // Заводская лаборатория. 1980. № 10. С. 919 – 920.
6. Пат. 2386948 РФ. Способ бесконтактного измерения вязкости высокотемпературных металлических расплавов / А.М. Поводатор, В.В. Конашков, В.В. Выюхин, В.С. Цепелев; опуб. 20.04.2010, бюл. № 11.
7. Пат. 104721 РФ. Устройство для исследования высокотемпературных металлических расплавов / А.М. Поводатор, В.В. Конашков, В.В. Выюхин, В.С. Цепелев; опуб. 25.05.2011, бюл. № 14А.

© 2013 г. В.В. Конашков, В.С. Цепелев, О.А. Чикова, А.В. Белоносов

Поступила 22 июля 2013 г.

УДК 621.74:669.15-196

Э.Б. Тен, Е.В. Рожкова, А.И. Конюхова

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ЛЕГИРУЮЩЕГО ЭФФЕКТА ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ НИЗКОХРОМИСТОГО ЧУГУНА

Аннотация. Изучены термодинамические аспекты легирующего эффекта при модифицировании низкохромистого (3 – 5 % Cr) чугуна Fe–Si–Mg модификатором. Этот эффект проявляется в фазовой трансформации структуры чугуна. Вместо ледебуритной эвтектики с цементитными карбидами Fe_3C и $(\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3$, формируется эвтектика с карбидом $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$. Такой карбид обычно образуется при содержаниях хрома в чугуне не менее 8 – 9 %. Показано, что это обусловлено квазиравновесным состоянием чугуна при обработке его модификатором. С одной стороны, расплав является неравновесным, потому что в нем присутствует много микрозон с высоким содержанием кремния и магния. Но с другой стороны, состояние расплава внутри микрозон можно рассматривать как квазиравновесное. В этих микрозонах ввиду высокой активности углерода создаются условия для формирования карбида $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$. Такая возможность подтверждена термодинамическими расчетами. Применение выявленного эффекта позволяет без существенных затрат обеспечить заметное повышение свойств чугуна.

Ключевые слова: хромистый чугун, структура, карбидная фаза, модифицирование, трансформация карбидной фазы, термодинамика, легирующий эффект.

THERMODYNAMIC PRECONDITIONS OF ALLOYING EFFECT WHEN MODIFYING LOW-CHROMIC CAST IRON

Abstract. It is studied the thermodynamic aspects of alloying effects during the treatment the low chromium (3 – 5 % Cr) cast iron with Fe–Si–Mg inoculants. This effect is displayed at transformation of phase at cast iron structure. Instead ledeburite eutectic with cementite carbides Fe_3C and $(\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3$ the eutectic with carbide $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ is formed. Such carbide usually is formed at Chromium content no less 8 – 9 %. It is showed, what it caused the quasi-equilibrium state of cast iron during of it treatment with inoculants. On one side, the melt is the non equilibrium, because of into it presence the many microzones with higher content of Si and Mg. But on the other side the melt state at the microzones can to consider as quasi-equilibrium. In that microzones because of high carbon activity are created the conditions for carbide $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ forming. Such possibility it is confirmed by thermodynamic calculations. The application of the exposed effect is cause without the significantly expense to provide the substantial increasing of cast iron properties.

Keywords: chromium cast iron, structure, carbide phase, modifying, transformation carbide phase, thermodynamics, alloying effect.

Хромистые чугуны наиболее широко используются для изготовления литых изделий, работающих в условиях абразивного износа, воздействия повышенных

температур и коррозионно-активных сред. Варьированием содержания хрома можно в широких пределах изменять служебные характеристики чугунов примени-

тельно к тем или иным условиям эксплуатации литых изделий. Существенного повышения эксплуатационных характеристик хромистых чугунов можно достичь путем дополнительного легирования такими легирующими элементами как ванадий, молибден, вольфрам, марганец, никель и др. При легировании за счет изменения фазового строения чугуна удастся достичь большего прироста показателей служебных свойств, но этот путь является и наиболее затратным.

При модифицировании чугуна прирост его свойств достигается за счет изменения формы, размеров и распределения структурных составляющих. Этот путь улучшения качества чугуна является менее затратным, но и возможности варьирования свойствами при этом ограничены.

Вместе с тем известно [1], что при определенных условиях удастся методами модифицирования частично решать задачи легирования. Так, при модифицировании низкохромистого чугуна, % (по массе): 3,41 C; 1,80 Si; 4,38 Cr; 0,64 Mn; 0,035 P; 0,038 S лигатурой Fe-Si-Mg-PЗМ, % (по массе): 44 – 48 Si; 5,5 – 6,5 Mg; 0,4 – 0,6 PЗМ; 0,5 – 1,0 Al; ~ 1,0 Ca в количестве более 1,5 % наблюдается существенная трансформация структуры чугуна (рис. 1). Вместо ожидаемой ледебуритной эвтектики с нелегированным Fe_3C и легированным $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ цементитом в чугуне формируется хромисто-карбидная эвтектика с высокохромистым карбидом $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$, который обычно образуется при содержаниях хрома 8 – 9 %. Таким образом, фактически при модифицировании достигается эффект, эквивалентный эффекту легирования.

В то же время, при модифицировании чугуна химический состав в основном остается без изменения, за исключением кремния (возрастает с 1,8 до 3,6 %) и серы (уменьшается с 0,038 до 0,006 %). Такое изменение состава чугуна не может привести к изменению

его фазового строения. Наблюдаемая трансформация структуры низкохромистого чугуна при модифицировании не имеет адекватной трактовки в рамках равновесных диаграмм состояния систем Fe-C-Cr, Fe-C-Cr-Si и Fe-C-Cr-Si-Mn.

В связи с изложенным, в работе оценивали возможность образования карбидов хрома Cr_7C_3 в исходном низкохромистом чугуне, а также при обработке его Fe-Si-Mg-PЗМ модификатором. При этом исходили из того, что процесс модифицирования чугуна осуществляется путем обработки расплава дробленным (кусковым или порошкообразным) модификатором. В этом случае в объеме расплава чугуна формируется множество очагов усвоения модификатора. Вокруг частиц модификатора образуются микрозоны растворения с высокой концентрацией компонентов модификатора. Под действием сил конвективного перемешивания очаги растворения диспергируются на более мелкие зоны. Содержание компонентов модификатора в них постепенно убывает по затухающему режиму. Процессы растворения и диспергирования зон растворения завершаются, когда расплав чугуна станет гомогенным по химическому составу.

В период модифицирования от момента ввода модификатора и до его полного растворения в расплаве чугун находится в неоднородном и неравновесном состоянии. Неоднородность жидкого чугуна при модифицировании проявляется в том, что в его объеме присутствует множество локальных микрозон с повышенным содержанием компонентов модификатора. А неравновесность заключается в том, что непрерывно идет процесс растворения модификатора в расплаве, сопровождающийся изменением химического состава в микрозонах. Степень неоднородности и неравновесности максимальна в начале процесса модифицирования и минимальна на конечной его стадии. Зоны раст-

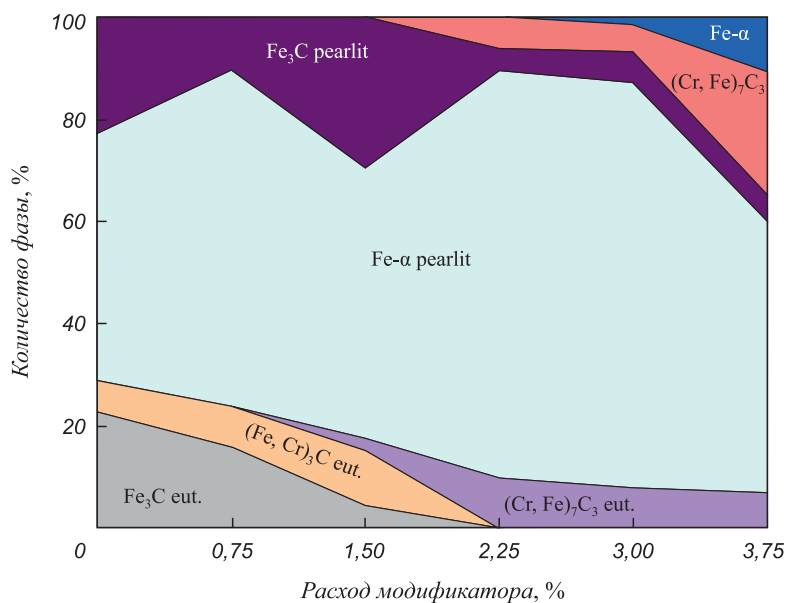


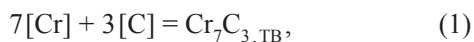
Рис. 1. Структурная диаграмма фазового состава низкохромистого чугуна, модифицированного Fe-Si-Mg-PЗМ лигатурой

ворения, которые образуются в жидком чугуна, можно рассматривать как зоны относительно стабильного существования мощной искусственной флуктуации элементов-модификаторов. Известно, что длительность модифицирующего эффекта составляет 10 – 15 мин, а затем он затухает и полностью исчезает по истечении 25 – 30 мин [2]. В период модифицирования, особенно на начальной стадии, когда в зонах растворения сохраняется достаточно высокое содержание модифицирующих элементов, возможно образование квазиравновесных фаз, которые будут неравновесными в целом для чугуна, но равновесными для локальной зоны растворения. Однажды выделившись из расплава, они могут потом стабильно существовать в нем по кинетическим факторам, например, из-за трудности обратного растворения в чугуне.

Трансформацию карбидной фазы при модифицировании низкохромистого чугуна изучали термодинамическим методом, рассматривая расплав во время его обработки модификатором, находящимся в квазиравновесном состоянии. Хотя содержание модифицирующих элементов в очагах растворения модификатора с течением времени снижается, но в пределах узкого интервала времени Δt_i можно считать содержание кремния и магния в них неизменными и равными Si_i и Mg_i . Ввиду этого, состояние расплава в микрizonaх в пределах интервала времени Δt_i считали равновесным. В микрizonaх из-за высокого содержания Si и Mg углерод проявляет повышенную активность. Поэтому в них в присутствии хрома могут создаться благоприятные условия для формирования высокохромистого карбида Cr_7C_3 .

При этом в расчетах не учитывали влияние РЗМ, алюминия и кальция ввиду того, что в модифицированном чугуне их остаточные содержания не значимы из-за их высокой химической активности к кислороду и сере. Поэтому в качестве модельного модификатора рассматривали лигатуру Fe–50Si–6Mg. Кроме этого, исходили из того, что наличие возможности образования карбида Cr_7C_3 свидетельствует о том, что такая же возможность имеется и для карбида $(Cr, Fe)_7C_3$, поскольку смешанные соединения для своего образования требуют меньших энергетических затрат [3].

Возможность образования карбида Cr_7C_3 оценивали по изменению энергии Гиббса ΔG_T для реакции



$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln \left(\frac{a_{Cr_7C_3}}{(a_{Cr})^7 (a_C)^3} \right), \quad (2)$$

где ΔG_T° – изменение энергии Гиббса для стандартных условий, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,31441$ Дж/(моль·К); T – температура, К.

Значение ΔG_T° находили по соотношению

$$\Delta G_T^\circ = \Delta \dot{G}_{I,T}^\circ - 3\Delta \dot{G}_{II,T}^\circ - 7\Delta \dot{G}_{III,T}^\circ, \quad (3)$$

где $\Delta \dot{G}_{I,T}^\circ$, $\Delta \dot{G}_{II,T}^\circ$ и $\Delta \dot{G}_{III,T}^\circ$ – изменения энергии Гиббса, Дж/моль для стандартных условий реакций соответственно [1, 2]:

$$7Cr_{TB} + 3C_{TB} = Cr_7C_3,_{TB}, \quad \Delta \dot{G}_{I,T}^\circ = -188\,700 - 18,5T; \quad (4, a)$$

$$C_{TB} = [C], \quad \Delta \dot{G}_{II,T}^\circ = 22\,590 - 40,6T; \quad (4, б)$$

$$Cr_{TB} = [Cr], \quad \Delta \dot{G}_{III,T}^\circ = 19\,250 - 46,9T. \quad (4, в)$$

Из (3) и (4, а – в) получили:

$$\Delta G_T^\circ = -391\,220 + 431,6T. \quad (5)$$

В выражении (2) приняли активность $a_{Cr_7C_3} = 1$, а активности хрома и углерода находили по соотношениям:

$$a_{Cr} = f_{Cr} [\% Cr]; \quad (6)$$

$$a_C = f_C [\% C]. \quad (7)$$

При этом коэффициенты активности хрома f_{Cr} и углерода f_C определяли по значениям параметров взаимодействия первого и второго порядков [4 – 7]:

$$\lg f_{Cr,T} = \left(\frac{1873}{T} \right) \lg f_{Cr,1873K} = \left(\frac{1873}{T} \right) (\sum e_{Cr}^j [\% j]); \quad (8)$$

$$\lg f_{C,T} = \left(\frac{1873}{T} \right) \lg f_{C,1873K} = \left(\frac{1873}{T} \right) \times (\sum e_C^j [\% j] + \sum r_C^j [\% j]^2). \quad (9)$$

При расчете ΔG_T реакции (1) приняли следующее содержание основных компонентов в чугуне (j): C = 3 %; Si = 2 %; Mn = 1 %; Cr = 5 %.

Результаты расчета для немодифицированного чугуна приведены на рис. 2 (кривая 1). Для модифицированного чугуна расчеты выполняли для разных стадий

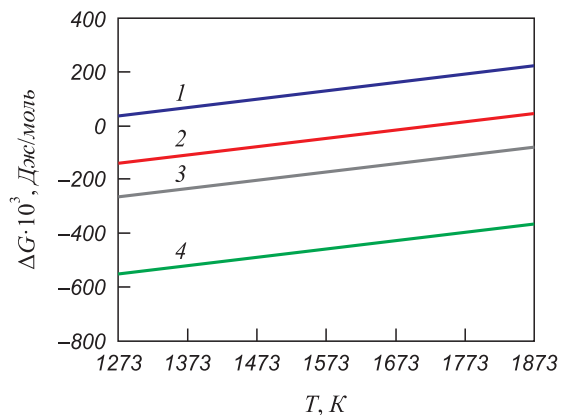


Рис. 2. Зависимости ΔG_T от температуры для реакции образования карбида Cr_7C_3 в немодифицированном (1) и модифицированном (2 – 4) чугуне при следующих содержаниях Si и Mg в микрizonaх, % (по массе): 2 – 20 Si и 2,4 Mg; 3 – 30 Si и 3,6 Mg; 4 – 50 Si и 6 Mg

растворения модификатора: от начального состояния (50 % Si + 6 % Mg) до полного усвоения модификатора (3,6 % Si + менее 0,1 % Mg).

На рис. 2 для примера приведены результаты оценки вероятности протекания реакции (1) в зонах с различным содержанием кремния и магния. Анализ полученных результатов показывает, что в исходном немодифицированном чугуна, содержащем 5 % хрома, образование карбида Cr_7C_3 невозможно, поскольку во всем температурном интервале (1273 – 1873 К) величина ΔG_T для реакции (1) имеет положительное значение.

В чугуна, обработанном модификатором ФС50Мг6, это возможно, но только при высоких содержаниях кремния и магния в микрizonaх (см. рис. 2, кривые 2 – 4). В модифицированном чугуна в интервале температур от начала модифицирования (1723 К) до температуры кристаллизации чугуна (1523 К) карбид Cr_7C_3 может образоваться, если в микрizonaх содержание кремния и магния превышает 20 и 2,4 % соответственно (кривая 2). При больших концентрациях кремния и магния вероятность образования карбида Cr_7C_3 возрастает (кривые 3 и 4).

Результаты исследования показывают, что при обработке низкохромистого (~ 5 % Cr) чугуна модификатором типа ФС50Мг6 происходит трансформация структуры, которая проявляется не только в изменении формы, размеров и распределения структурных составляющих, но также в изменении фазового состава. Если в немодифицированном чугуна возможна и фактически образуется только ледебуритная эвтектика, содержащая нелегированный Fe_3C и легированный $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ цементит, то при модифицировании такого чугуна ферросиликомагнием ФС50Мг6 в микрizonaх с повышенным содержанием кремния (≥ 20 %) и магния ($\geq 2,4$ %) при температурах 1250 – 1450 °С создаются достаточные термодинамические условия для образования хромистых карбидов Cr_7C_3 . Фактически образуется карбид $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$, поскольку это энергетически более выгодно.

Выводы. Дано термодинамическое обоснование легирующего эффекта при модифицировании низко-

хромистого чугуна (4 – 6 % Cr) Fe–Si–Mg–PЗМ лигатурой в количестве свыше 1,5 %, который проявляется в получении в структуре чугуна высокохромистых карбидов $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$, которые обычно образуются в высокохромистых (8 – 9 % Cr) чугунах. Это является результатом перехода расплава чугуна в неравновесное состояние при обработке его модификатором вследствие образования в нем микрizona с высоким содержанием элементов (прежде всего Si и Mg), повышающих активность углерода, и формирования в этих зонах неравновесной фазы в виде высокохромистого карбида. Плохая растворимость последнего в жидком чугуна делает его устойчивым и он сохраняется затем в структуре чугуна как в литом состоянии, так и в условиях высокотемпературного нагрева под термическую обработку.

Очевидно, что возможность получения в низкохромистом чугуна структуры высокохромистого создает предпосылки для экономного легирования чугуна и существенного снижения затрат на легирующий компонент (хром).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рожкова Е.В., Орехова А.И., Белов В.Д., Базлова Т.А. // Черные металлы. 2010. № 1. С. 10 – 12.
2. Чугун. Справочное изд. / Под ред. А.Д. Шермана и А.А. Жукова. – М.: Металлургия. 1991. – 576 с.
3. Михайлов Г.Г., Поволоцкий Д.Я. Термодинамика раскисления стали. – М.: Металлургия, 1993. – 144 с.
4. Люпис К. Химическая термодинамика материалов. – М.: Металлургия, 1989. – 503 с.
5. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. – М.: Металлургия, 1979. – 256 с.
6. Куликов И.С. Раскисление металлов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.
7. Свидинович Н.А., Глыбин В.П., Свирко Л.К. Взаимодействие компонентов в сплавах. – М.: Металлургия, 1989. – 158 с.

© 2013 г. Э.Б. Тен, Е.В. Рожкова, А.И. Конюхова
Поступила 29 июля 2013 г.

УДК 669.15:620.1:621.78

М.А. Филиппов, М.А. Гервасьев, Ю.В. Худорожкова, В.В. Легчило

Уральский федеральный университет

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАКАЛКИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРУ И ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ СТАЛИ 150ХНМ

Аннотация. Изучено влияние закалки в широком диапазоне температур на количество остаточного аустенита, его стабильность и способность к деформационному мартенситному превращению, упрочнение и износостойкость в процессе абразивного изнашивания стали 150ХНМ. Зависимость твердости и износостойкости стали от температуры закалки описывается кривыми с противоположной тенденцией. Падение твердости с повышением температуры нагрева под закалку обусловлено увеличением количества остаточного аустенита в структуре. В то же время способность метастабильного остаточного аустенита к деформационному мартенситному превращению вызывает прирост износостойкости и микротвердости изношенной поверхности.

Ключевые слова: абразивное изнашивание, температура закалки, остаточный метастабильный аустенит, мартенсит деформации, деформационное упрочнение.

THE INFLUENCE OF QUENCH HARDENING TEMPERATURE ON PHASE COMPOSITION, STRUCTURE AND WEAR RESISTANCE OF 150CHNM STEEL

Abstract. The quench of 150CrNiMo steel after austenitization in wide temperature range is done. Amount and tendency to deformational-induced transformation of retained austenite are investigated. Abrasive wear resistance and hardness tests were carried out. It is shown that wear resistance is in negative correlation with hardness. The decrease of hardness with elevation of austenitization temperature is caused by rise of retained austenite amount. At the same time the ability of metastable retained austenite to deformational-induced martensitic transformation leads to increase as of wear resistance so and microhardness of worn surface.

Keywords: abrasive wear, quench temperature, metastable retained austenite, deformational-induced martensite, deformation hardening.

Борьба с абразивным изнашиванием остается одной из основных проблем материаловедения, поскольку этот вид изнашивания является наиболее распространенной причиной преждевременного выхода из строя многих деталей и агрегатов горно-металлургического, строительного-дорожного оборудования, буровой техники. К таким деталям относятся цилиндрические втулки буровых насосов, которые являются ответственным, тяжело нагруженным узлом бурового насоса, испытывающим в эксплуатации циклические нагрузки при повышенном переменном давлении в сочетании с интенсивным абразивным воздействием промывочной жидкости с твердыми частицами. Сложный характер нагружения обуславливает быстрый выход втулок из строя вследствие гидроабразивного изнашивания и появления недопустимо больших зазоров в узле трения «втулка–поршень».

В связи с необходимостью разработки технического процесса производства цилиндрических втулок буровых насосов из стали 150ХНМ цель работы состояла в изучении влияния температуры нагрева под закалку (в диапазоне 850 – 1175 °С) на достижение максимальной износостойкости в сочетании с конструктивной прочностью втулок. Выдержка при температуре нагрева составляла 30 мин, охлаждение в масле.

Из литых трубных заготовок стали 150ХНМ после нормализации и отпуска изготовлены образцы разме-

ром 10×10×25 мм для изучения микроструктуры и испытаний на абразивное изнашивание¹.

Оценка износостойкости образцов из стали 150ХНМ производилась по методике изнашивания по закрепленному образцу, реализованной на специальной установке на базе строгального станка. Образцы с площадью рабочей части 10×10 мм совершали возвратно–поступательное движение по шлифовальной бумаге 14А32МН481 (ГОСТ 6456-82) на корундовой основе. Длина одного рабочего хода образцов составляла 0,135 м, путь трения образца за одно испытание при скорости движения 0,158 м/с составлял 120 м. Нормальная нагрузка, действующая на образец – 10 кг (удельная нагрузка 1 МПа). Величина поперечного смещения шлифовальной бумаги за один двойной ход образца равнялась 1,2 мм. Абразивная износостойкость определялась по результатам двух параллельных испытаний (эталон – валковая сталь 9Х5МФС), сравнение результатов производили через относительные единицы:

$$J = \Delta M_j / \Delta M_0,$$

где, J – относительная износостойкость; ΔM_j – потеря массы валковой стали 9Х5МФС после закалки от 900 °С и низкого отпуска (0,4100 г); ΔM_0 – потеря массы испытуемого образца.

С целью получения более полной информации о стойкости стали 150ХНМ в условиях абразивного из-

¹ В работе принимает участие В.В. Юровских «Уралмашзавод».

нашивания разной интенсивности испытания каждого образца проводились в двух условиях трения по закрепленному абразиву:

– жестких – по свежей шлифовальной бумаге 14A32МН481 со средним размером абразивных частиц 140 мкм;

– умеренных – при повторном использовании той же шлифовальной бумаги со средним размером абразивных частиц 40 мкм.

Образцы испытывались при постоянной удельной нагрузке 1 МПа на двух отрезках пути трения по 30 м каждый.

Исходная структура образцов состоит из сорбита отпуска, неравномерно распределенных участков карбидной эвтектики (ледебурита) (в среднем около 5 %) и вторичного цементита по границам зерен (рис. 1, а) со средней твердостью 300 НВ.

При температуре нагрева под закалку 850 °С рядом с мартенситом в структуре сохраняется избыточный цементит (рис. 1, б). После закалки от температуры 1000 °С структура исследуемых сталей представлена мелкоигльчатым мартенситом с внутризеренными карбидами и раздробленной цементитной сеткой (рис. 1, в), при температуре закалки 1100 °С остатки цементитной сетки сохраняются, мартенсит становится крупноигльчатым (рис. 1, з). Нагрев до температуры закалки 1175 °С вызывает появление участков остаточного фазово-наклепанного аустенита размером до 10 мкм и микротвердостью около 4 ГПа (H_{20}), расположенных между кристаллами мартенсита с микротвердостью 9 ГПа (рис. 1, д).

Рассмотрено также влияние температуры нагрева на размер аустенитного зерна после закалки (рис. 2, а). По мере увеличения температуры аустенитизации наблюдается закономерное увеличение размера зерна, особенно заметное после нагрева при температурах выше 1000 °С в связи с тем, что при этих температурах происходит интенсивное растворение сетки вторичного цементита (см. рис. 1, в).

Было показано, что при увеличении температуры нагрева под закалку стали 9Х5МФС изменяется и морфология мартенсита. При температуре аустенитизации выше 1000 °С реечный мартенсит постепенно переходит в двойникованный [2].

Повышение температуры нагрева под закалку вызывает прогрессирующее растворение вторичных карбидов типа $(Fe, Cr)_3C$ и насыщение твердого раствора углеродом и хромом. Это приводит к увеличению количества остаточного аустенита от 0 до 25 % при $t_{зак} = 850$ и 1175 °С соответственно (см. рис. 2, а). Это обуславливает снижение твердости, сначала незначительное, а вследствие увеличения количества остаточного аустенита после нагрева при 1100 °С и выше – уменьшение твердости от 53 HRC (при $t_{зак} = 1100$ °С) до 42 HRC (при $t_{зак} = 1175$ °С) (рис. 2, б). Величина твердости зависит от соотношения двух основных, противоположно действующих факторов: увеличения доли остаточного аустенита, снижающего твердость, с одной стороны, и повышения концентрации углерода в мартенсите, с другой. Начиная с температур закалки 850 °С, первый фактор превалирует, что вызывает снижение твердости стали после закалки.

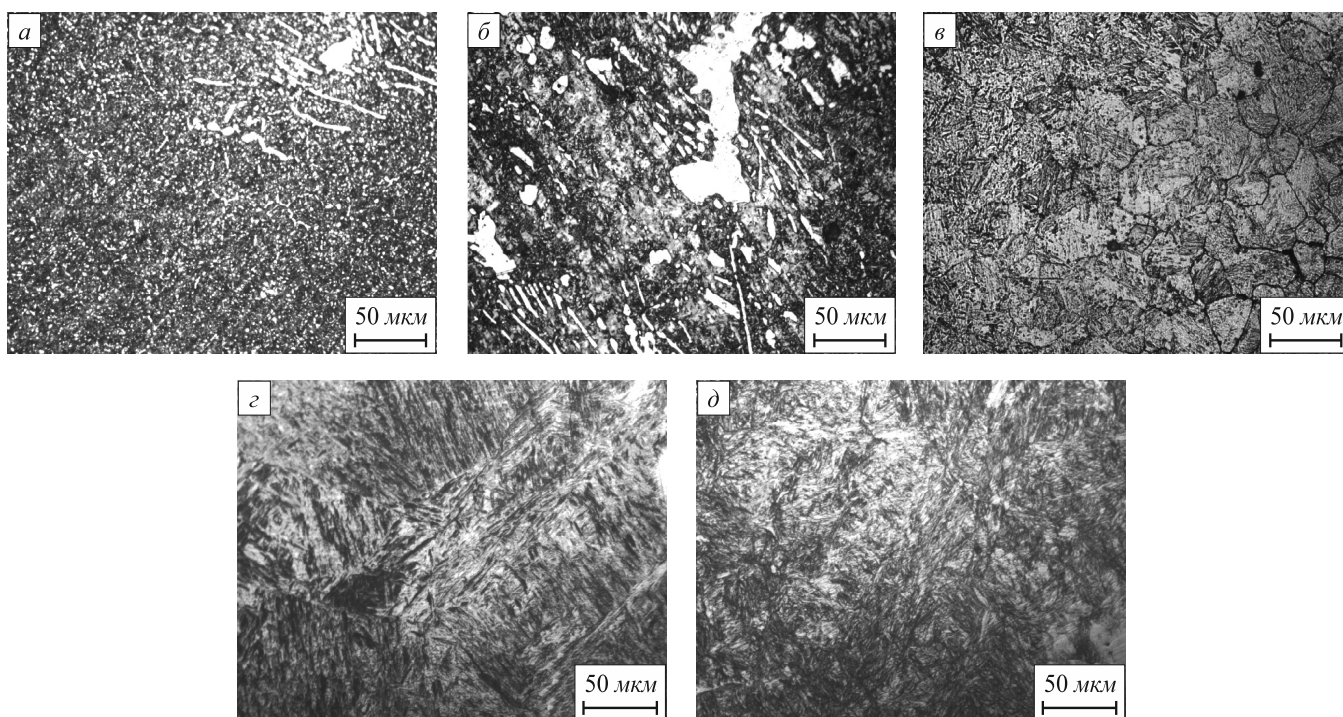


Рис. 1. Микроструктура стали 150XHM после закалки от различных температур:
а – исходная структура, б – 850 °С, в – 1000 °С, з – 1100 °С, д – 1175 °С

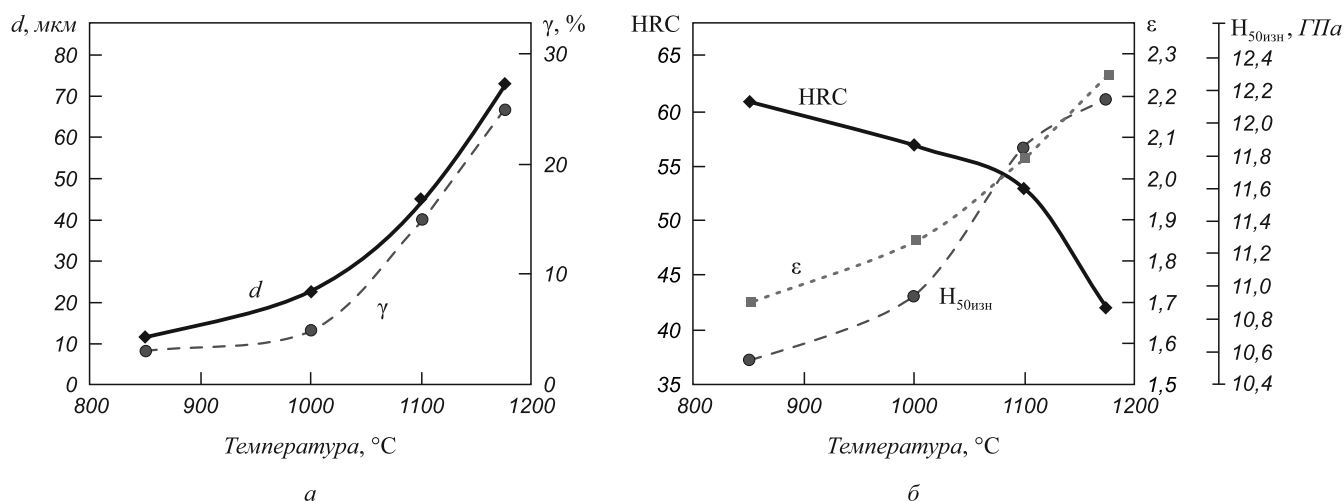


Рис. 2. Влияние температуры нагрева под закалку стали 150XНМ на:

a – размер зерна (d) и количество остаточного аустенита (γ); b – твердость (HRC), относительную износостойкость при абразивном изнашивании (ϵ) и микротвердость на поверхности изнашивания ($H_{50\text{изн}}$)

Насыщение аустенита углеродом и легирующими элементами при высокотемпературной закалке приводит к повышению устойчивости переохлажденного аустенита, снижению критической скорости закалки и, как следствие, увеличению прокаливаемости.

В противоположность твердости, износостойкость стали 150XНМ возрастает при повышении температуры нагрева под закалку как при жестком (0 – 60 м), так и при умеренном (60 – 120 м) режимах испытаний (рис. 3).

Отмеченные особенности влияния $t_{\text{зак}}$ на износостойкость стали 150XНМ подтверждают литературные данные о положительной роли остаточного аустенита определенного состава и его метастабильности по отношению к деформационному мартенситному превращению в обеспечении высокой износостойкости при абразивном изнашивании [1]. Рост износостойкости обусловлен увеличением количества деформационного α -мартенсита с высоким содержанием углерода на поверхности износа по мере повышения $t_{\text{зак}}$ и повышении

ем способности остаточного аустенита к фрикционно-му упрочнению (рис. 2, б).

Наибольшая износостойкость стали 150XНМ обеспечивается после закалки от 1175 °C. Данные рис. 2, б указывают на корреляцию между максимальными значениями относительной износостойкости и микротвердости рабочей поверхности стали 150XНМ после изнашивания. В связи с этим для оценки сопротивления изнашиванию целесообразно использовать величину эффективной микротвердости ($HV_{\text{эфф}}$), которая складывается из исходной микротвердости (HV_0) и прироста микротвердости (ΔHV) на поверхности изнашивания: $HV_{\text{эфф}} = HV_0 + \Delta HV$ [3]. Эффективная микротвердость служит комплексной характеристикой прочности поверхностного слоя материала, учитывающей, наряду с исходной твердостью, упрочнение, вносимое фазовыми превращениями в процессе изнашивания, и деформационное упрочнение присутствующих и вновь образующихся фаз, в частности упрочнение от образования мартенсита деформации.

Роль $HV_{\text{эфф}}$ в обеспечении износостойкости отчетливо видна на примере стали 150XНМ: после закалки от 1175 °C она имеет минимальную исходную твердость, однако обладает наибольшим сопротивлением абразивному изнашиванию. Это связано с высокой способностью метастабильного остаточного аустенита и углеродистого мартенсита к деформационному упрочнению, которое определяется по приросту микротвердости рабочей поверхности образцов, соответствующему $HV_{50} \sim 7,5$ ГПа (см. рис. 2, б). Сформированная после высокотемпературной закалки диссипативная микрогетерогенная структура с метастабильным аустенитом, превращающимся в дисперсный мартенсит в процессе воздействия абразива, эффективно рассеивает подводимую к рабочей поверхности энергию вследствие релаксационных процессов при образовании мартенсита с высоким уровнем деформационного упрочне-

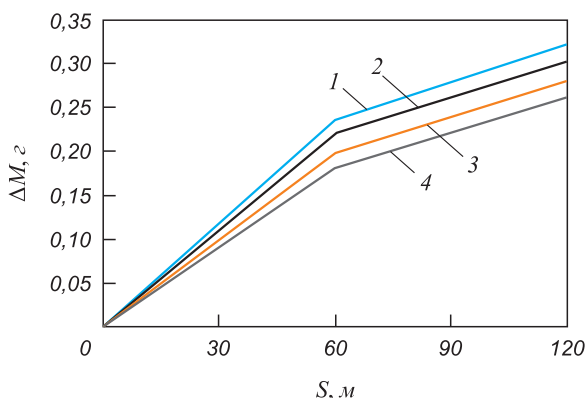


Рис. 3. Влияние температуры закалки на потери массы образцов при абразивном изнашивании стали 150XНМ: 1 – закалка при 850 °C; 2 – закалка при 950 °C; 3 – закалка при 1100 °C; 4 – закалка при 1175 °C

ния поверхностного слоя и формирования сжимающих напряжений, что обеспечивают высокую износостойкость при абразивном изнашивании.

Выводы. Микроструктура мелкоигольчатого мартенсита с избыточными карбидами стали 150ХНМ, полученная при закалке от нормальной температуры (850 °С), обеспечивает высокую твердость (61 HRC), однако при этом не достигается максимальная износостойкость в условиях абразивного изнашивания.

Повышение температуры закалки до 1100 – 1175 °С оказывает существенное влияние на структуру исследуемых сталей: увеличивается размер аустенитного зерна и кристаллов мартенсита, происходит прогрессирующее снижение исходной твердости (до 42 HRC) в связи с растворением части карбидов и соответствующим увеличением количества остаточного аустенита до 25 %, однако это сопровождается ростом износостойкости при абразивном изнашивании.

Остаточный аустенит, получаемый в результате высокотемпературной закалки стали 150ХНМ (1100 – 1175 °С), метастабилен и превращается в мартенсит деформации в процессе изнашивания, что придает стали максимальную износостойкость вследствие

формирования высокой способности к фрикционному упрочнению рабочей поверхности.

Оптимальным интервалом температур нагрева под закалку стали 150ХНМ с точки зрения достижения высокой износостойкости при абразивном изнашивании можно считать 1100 – 1150 °С, при котором формируется мартенситно-карбидная структура с метастабильным остаточным аустенитом. Дальнейшее повышение температуры закалки нецелесообразно ввиду чрезмерного роста величины зерна.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Филиппов М.А., Литвинов В.С., Немировский Ю.Р. Стали с метастабильным аустенитом. – М.: Металлургия, 1988. – 256 с.
2. Гervasъев М.А., Худорожкова Ю.В., Филиппов М.А. // Металлургия. 2010, № 10. С. 16 – 20.
3. Коршунов Л.Г. Изнашивание металлов при трении // Металловедение и термическая обработка стали / Под ред. М.Л. Бернштейна и А.Г. Рахштадта. – М.: Металлургия, 1991. Т. 1. Кн. 2. С. 387 – 413.

© 2013 г. М.А. Филиппов, М.А. Гervasъев,
Ю.В. Худорожкова, В.В. Легчило
Поступила 23 сентября 2013 г.

УДК 669.15:539.12.04:620.186

**В.А. Гришунин¹, В.Е. Громов¹, Ю.Ф. Иванов^{2,3},
К.В. Волков⁴, С.В. Коновалов¹**

¹ Сибирский государственный индустриальный университет

² Институт сильноточной электроники СО РАН (г. Томск)

³ Национальный исследовательский Томский политехнический университет

⁴ ОАО «ЕВРАЗ – Объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат»

ЭВОЛЮЦИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ДЕФЕКТНОЙ СУБСТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ РЕЛЬСОВОЙ СТАЛИ ПРИ УСТАЛОСТИ*

Аннотация. Методами просвечивающей электронной микроскопии выполнен количественный анализ эволюции фазового состава и дефектной субструктуры поверхностных слоев рельсовой стали со структурой пластинчатого перлита и наноразмерного мартенсита при усталостном нагружении. Обсуждены возможные причины усталостного разрушения рельсовой стали с различной структурой.

Ключевые слова: рельсовая сталь, усталость, дефектная структура, фазовый состав.

THE EVOLUTION OF THE PHASE CONSTITUTION AND DEFECT SUBSTRUCTURE OF RAIL STEEL SURFACE LAYERS UNDER FATIGUE

Abstract. Quantitative analysis of the evolution of phase composition and defect substructure of rail steel surface layers with the structure of plate perlite and nanosize martensite under fatigue of loading is carried out by the methods of transmission electron microscopy. Possible reasons of fatigue fracture of rail steel with different structure are discussed.

Keywords: rail steel, fatigue, defect substructure, phase composition.

Контактно-усталостные повреждения, развивающиеся в поверхностных слоях, являются одной из

основных причин выхода из строя рельсов при эксплуатации [1]. В последние годы в связи с ростом интенсивности железнодорожного движения, увеличением нагрузок на ось проблема становится более сложной. Одним из перспективных методов модифи-

* Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 – 2013 гг.» (Соглашение № 14.В37.21.0071).

цирования поверхностных слоев, приводящих к росту усталостного ресурса нержавеющей стали различных структурных классов, является электронно-пучковая обработка [2 – 5]. Для установления оптимальных режимов такой обработки, обеспечивающих повышение эксплуатационных свойств рельсов, необходимо знание механизмов и закономерностей формирования и эволюции структурно-фазовых состояний и дефектной субструктуры поверхностных слоев рельсовой стали в разном исходном состоянии при многоцикло-вой усталости.

Целью настоящей работы являлся анализ закономерностей изменений фазового состава и дефектной субструктуры, происходящих в условиях усталостного нагружения в рельсовой стали с перлитной и мартенситной структурой.

Исследовали образцы рельсовой стали Э76Ф следующего состава: 0,76 % С; 0,1 % V; 0,4 % Si; 0,95 % Mn; до 0,025 % S; до 0,025 % P; до 0,02 % Al; остальное железо (по массе). Образцы были разделены на две партии. Одна часть образцов после термической обработки (нагрев до 900 °С, выдержка в течение 2 ч и охлаждение с печью) имела поликристаллическую структуру, представленную преимущественно зернами перлита пластинчатой морфологии; в небольшом количестве присутствовали зерна структурно-свободного феррита и псевдоперлита. Вторая часть образцов была получена путем облучения лицевой поверхности части образцов первой партии пучками электронов по режиму: плотность энергии пучка 30 Дж/см², длительность импульсов 50 мкс, число импульсов 3, частота следования 0,3 Гц. Форма, размеры образцов и режимы усталостных испытаний не отличались от описанных в работах [2 – 5]. Установлено, что разрушение образцов обеих партий наступало приблизительно при 200 тыс. циклов нагружения. При электронно-пучковой обработке в указанном режиме формируется мартенситная структура преимущественно пакетной морфологии в слое глубиной 12 – 15 мкм. Анализ структурно-фазовых состояний и дислокационной субструктуры проводили методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) тонких фольг на расстоянии 10 мкм от поверхности и в слое, прилегающем к поверхности обработки [6 – 9].

Исходное состояние

После термической обработки скалярная плотность дислокаций в ферритных пластинах зерен перлита составляет приблизительно $2,8 \cdot 10^{10}$ см⁻². Анализ структуры перлита стали методом ПЭМ выявил наличие изгибных экстинкционных контуров (рис. 1), свидетельствующих об изгибе-кручении кристаллической решетки и дальнедействующих полях напряжений. Начала контуров находятся на границе раздела цементит-феррит, причиной появления контуров является, очевидно, несовместность

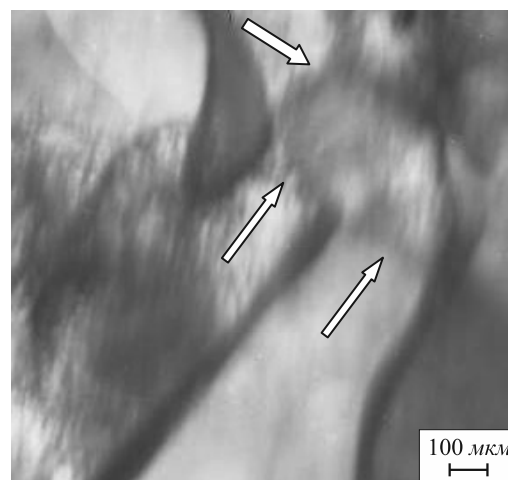


Рис. 1. Изображение структуры (ПЭМ) перлита с изгибными экстинкционными контурами (указаны стрелками)

пластической деформации рассматриваемых фаз. В работах [9, 10] показано, что уровень полей напряжений и изгиб-кручение кристаллической решетки обратно пропорциональны ширине изгибного экстинкционного контура. Значения толщины изгибных экстинкционных контуров (h) и их плотности (η), скалярной плотности дислокаций ($\langle \rho \rangle$) в рельсовой стали в исходном состоянии приведены в таблице.

Электронно-пучковая обработка приводит к формированию в поверхностном слое структуры ячеистой и дендритной кристаллизации, образованной пакетным мартенситом с размерами кристаллов менее 100 нм и скалярной плотностью дислокаций порядка 10^{11} см⁻².

Эволюция структуры, фазового состава и дефектной субструктуры перлита при усталости

В слое, прилегающем к лицевой поверхности усталостно разрушенного образца, скалярная плотность дислокаций увеличивается до $4 \cdot 10^{10}$ см⁻² (см. таблицу). При этом повышается степень неоднородности распре-

Структурные характеристики стали Э76Ф в исходном состоянии и после усталостного разрушения

Состояние	$\langle \rho \rangle \cdot 10^{-10}$, см ⁻²	h , нм	$\eta \cdot 10^{-3}$, см ⁻²
Образцы перед усталостными испытаниями			
Перлит	2,8	235	0,7
Мартенсит	10,0/10,0	90/64	0,11/0,15
Усталостно-разрушенные образцы			
Перлит	4,0/1,4	65/50	1,2/1,5
Мартенсит	10,0/10,0	73/67 (55)	1,1/1,4 (4,0)

Пр и м е ч а н и е. В числителе и знаменателе приведены значения на поверхности и на глубине 10 мкм от поверхности; в скобках приведены значения вблизи трещины.

деления дислокаций, а именно, скалярная плотность дислокаций вблизи пластин цементита в 1,5 раза выше, чем в объеме пластин феррита. Усталостные испытания до разрушения приводят к многократному (с 235 до 65 нм) снижению ширины изгибных экстинкционных контуров и, следовательно, к соответствующему увеличению внутренних полей напряжений.

В слое, расположенном на глубине приблизительно 10 мкм от лицевой поверхности образца, наблюдается разрушение пластин цементита перлитных колоний, осуществляемое разрезанием движущимися дислокациями, их растворение в местах контакта с дислокациями. Разрушение пластин цементита сопровождается формированием в объеме зерен перлита фрагментированной структуры (размеры фрагментов составляют 0,5 – 1,0 мкм). Это приводит к уменьшению скалярной плотности дислокаций, поскольку границы фрагментов являются для них стоками (рис. 2, а). Разрушение пластинчатого перлита сопровождается увеличением амплитуды внутренних напряжений и плотности концентраторов напряжений (рис. 2, б). Измеряя поперечные размеры изгибного контура по мере удаления от источника напряжений, были выявлены профили поля напряжений в плоскости фольги. Видно, что с увеличением расстояния x от источника напряжений ширина контура увеличивается, то есть снижается амплитуда напряжений (рис. 3).

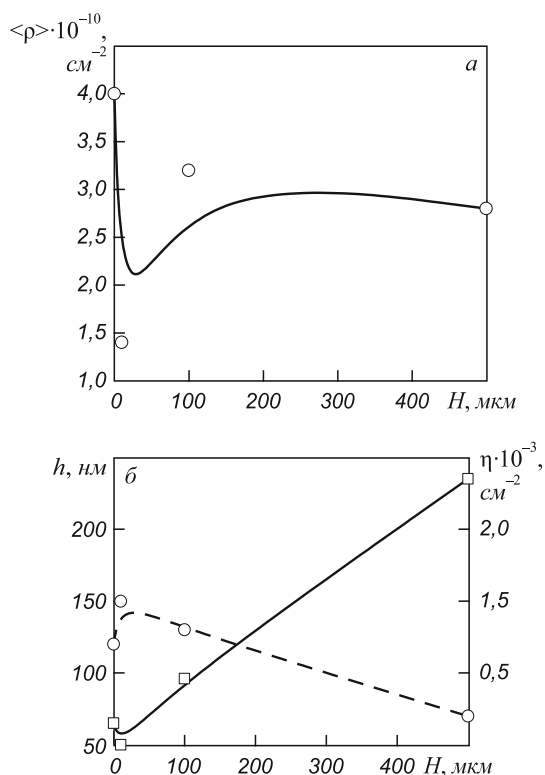


Рис. 2. Зависимости скалярной плотности дислокаций $\langle \rho \rangle$ в перлите (а), а также поперечных размеров изгибных экстинкционных контуров h (—) и количества контуров на единице площади η (---) (б) от расстояния H от поверхности упрочнения (точка на глубине 500 мкм характеризует состояние исходного материала)

Установлено, что наиболее узкие изгибные экстинкционные контуры формируются вблизи частиц цементита, расположенных на субграницах ($h \approx 5 \div 10$ нм); далее находятся оборванные субграницы ($h \approx 30$ нм), глобулярные частицы цементита в ферритных зернах ($h \approx 40$ нм), пластины цементита в перлитной колонии ($h \approx 130$ нм). Таким образом, наиболее опасными источниками полей напряжений в структуре феррито-перлитной стали, приводящими к зарождению очагов усталостного разрушения, являются межфазовые границы раздела ферритной матрицы и частиц цементита.

Эволюция структурно-фазовых состояний и дефектной субструктуры мартенсита

Усталостные испытания приводят к существенно увеличению в поверхностном слое размерной неоднородности кристаллов пакетного мартенсита. При средних поперечных размерах кристаллов приблизительно 80 нм реальные размеры изменяются в пределах

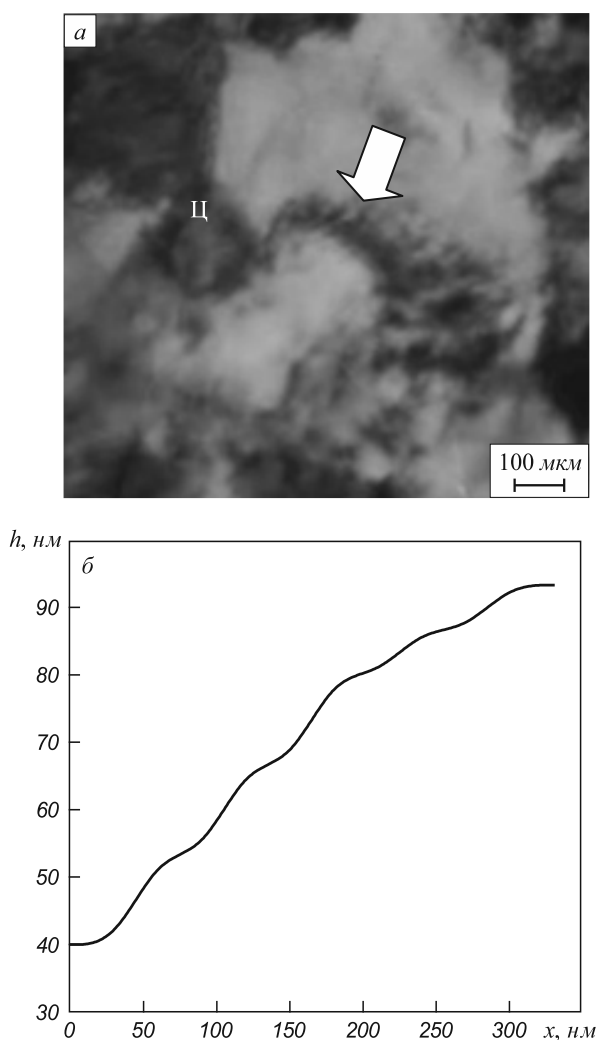


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение (а) перлитной структуры стали Э76Ф в исходном состоянии и профиль изгибного экстинкционного контура (б), указанного на поз. а стрелкой (Ц – цементит)

25 – 200 нм. Если учесть, что в исходном (до усталостного нагружения) состоянии их размеры не превышают 100 нм, то можно считать, что усталостное разрушение приводит к модификации структуры пакетного мартенсита путем разрушения малоугловых границ, разделяющих кристаллы. Ранее подобные результаты были выявлены при усталостных испытаниях закаленной стали 60ГС2 [11, 12]. Сопоставление количественных значений толщины изгибных экстинкционных контуров, их плотности в исходном и усталостно разрушенном состоянии свидетельствует о росте количества концентраторов напряжений, которыми являются внутрифазные границы раздела кристаллов мартенсита и пакетов, и увеличении амплитуды внутренних полей напряжений (см. таблицу). Значимых изменений дислокационной субструктуры и скалярной плотности дислокаций не происходит.

Для слоя, расположенного на глубине 10 – 15 мкм, усталостные испытания также приводят к увеличению размерной неоднородности кристаллов пакетного мартенсита (поперечные размеры меняются в пределах 50 – 150 нм).

Отмечена миграция границ зерен, что проявляется в присутствии высоконеравновесных извилистых границ (рис. 4). Особенностью этого слоя стали является высокий уровень напряжений (см. таблицу) и наличие микротрещин (рис. 5), в устье которых отмечается большое количество изгибных экстинкционных контуров. Так, если в среднем по этому слою плотность изгибных экстинкционных контуров не намного превышает плотность контуров поверхностного слоя и составляет $1,4 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$ (при средней толщине контура примерно 67 нм), то вблизи трещины данные структурные характеристики внутренних полей напряжений $4 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$ и 55 нм соответственно. Минимальная толщина контура фиксируется у границы трещины, максимальная – на противоположном от устья трещины участке (рис. 5).

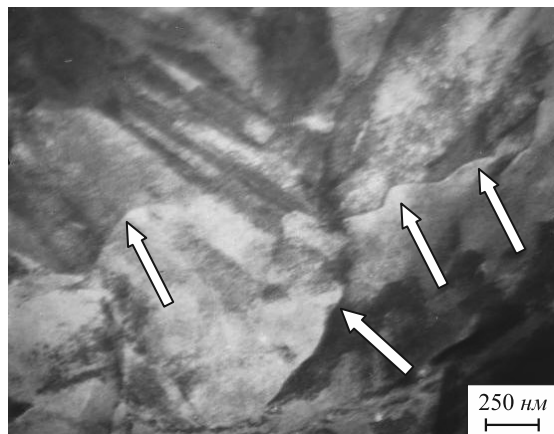


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение структуры стали, формирующейся в слое, расположенном на глубине 10 – 15 мкм, облученной электронным пучком при плотности энергии пучка 30 Дж/см^2 и разрушенной в результате усталостных испытаний (стрелками указаны неравновесные границы зерен)

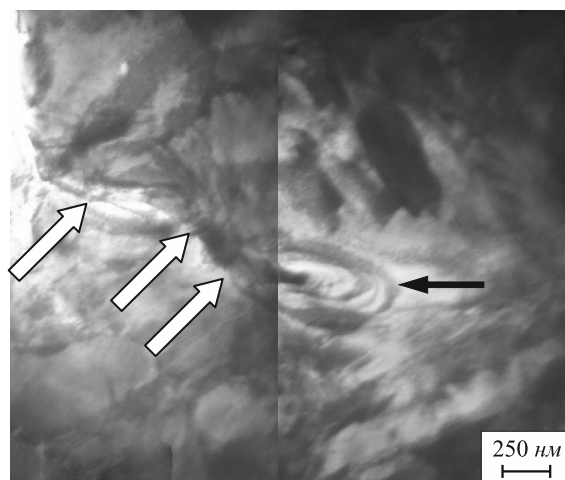


Рис. 5. Изображение (ПЭМ) участка стали на глубине 10 – 15 мкм с микротрещиной (указана светлыми стрелками, темной стрелкой обозначены кольцевые изгибные контуры в устье микротрещины)

Такое высоконапряженное состояние в анализируемом подповерхностном слое и является, по-видимому, основной причиной разрушения стали с мартенситной структурой при усталости.

Рассматривая эволюцию перлитной и мартенситной структур приповерхностного слоя толщиной приблизительно 10 мкм в условиях усталостного нагружения, можно констатировать, что амплитуда внутренних полей напряжений и плотность концентраторов напряжений в зернах перлита выше, однако процесс трещинообразования в мартенсите развивается интенсивнее, что подтверждает известное положение: чем прочнее материал, тем он более склонен к хрупкому разрушению [13, 14].

Выводы. Методами просвечивающей электронной микроскопии выполнен сравнительный количественный анализ закономерностей эволюции фазового состава и дефектной субструктуры (скалярная плотность дислокаций, кривизна-кручение кристаллической решетки, количество концентраторов напряжений) поверхностного слоя и слоя на глубине примерно 10 мкм рельсовой стали со структурой пластинчатого перлита (сформированного при термической обработке) и наноразмерного мартенсита (сформированного при электронно-пучковой обработке) при усталостном нагружении. Выявлены возможные причины усталостного разрушения рельсовой стали с различной структурой.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ворожигин В.И. Состав и технология производства рельсов повышенной работоспособности. – Новокузнецк: Новокузнецкий полиграфический комбинат, 2008. – 351 с.
2. Усталость сталей, модифицированных высокоинтенсивными электронными пучками / Под ред. В.Е. Громова, Ю.Ф. Иванова. – Новокузнецк: Интер-Кузбасс, 2012. – 403 с.
3. Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Воробьев С.В. и др. // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2010. № 4. С. 31 – 37.

4. Сизов В.В., Громов В.Е., Иванов Ю.Ф. и др. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2012. № 2. С. 136 – 140.
5. Иванов Ю.Ф., Громов В.Е., Бессонов Д.А. и др. // Деформация и разрушение материалов. 2011. № 12. С. 19 – 23.
6. Электронная микроскопия тонких кристаллов / П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон и др. – М.: Мир, 1968. – 574 с.
7. Эндрюс К., Дайсон Д., Киоун С. Электронограммы и их интерпретация. – М.: Мир, 1971. – 256 с.
8. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. – М.: Металлургия, 1973. – 584 с.
9. Конева Н.А., Лычагин Д.В., Теплякова Л.А. и др. – В кн.: Дислокации и ротационная деформация твердых тел. – Л.: изд. ФТИ, 1988. С. 103 – 113.
10. Конева Н.А., Козлов Э.В. // Вестник ТГАСУ. 1999. № 1. С. 21 – 35.
11. Иванов Ю.Ф., Соснин О.В., Сучкова Е.Ю. и др. // Изв. вуз. Физика. 2003. № 12. С. 3 – 6.
12. Соснин О.В., Грачев В.В., Громова А.В. и др. // Изв. вуз. Физика. 2004. Т. 47. № 11. С. 32 – 37.
13. Макклиток Ф., Аргон А. Деформация и разрушение материалов. – М.: Мир, 1970. – 253 с.
14. Либовиц Е. Разрушение. Т. 6. – М.: Металлургия, 1976. – 496 с.

© 2013 г. В.А. Гришунин, В.Е. Громов,
Ю.Ф. Иванов, К.В. Волков, С.В. Коновалов
Поступила 4 сентября 2012 г.

РЕЦЕНЗИЯ НА УЧЕБНИК

РОЩИН В.Е., РОЩИН А.В. «ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ И МЕТАЛЛУРГИЯ СТАЛИ»

В последнее время ощущается острый дефицит научно-технической литературы. Пожалуй, в еще большей степени это касается учебных изданий. В то же время потребность в учебной литературе, в которой доступно для студентов разных уровней подготовки – бакалавров, магистров и аспирантов научно-значимо и содержательно, на современном уровне развития металлургической науки и технологии были освещены основные проблемы развития сталеплавильных процессов, велика.

Учебник по металлургии и электрометаллургии представлен читателю как расширенное и дополненное четвертое издание известного учебника «Электрометаллургия стали и ферросплавов» (1971, 1984, 1995 гг.). Однако по сравнению с третьим изданием это совсем другой учебник. На современном этапе развития металлургии повсеместно используются ковшовая обработка стального полупродукта, доводка по химическому составу, рафинирование и вакуумирование стали. Производительность современных дуговых печей практически сравнялась с производительностью кислородных конвертеров. Оба типа сталеплавильных агрегатов производят практически одинаковый окисленный полупродукт, который в дальнейшем подвергается внепечной обработке по одинаковой технологии, несмотря на то, что основную часть металлошихты конвертера составляет чугун, а электропечи – металлолом. Постепенно количество лома, добавляемого в конвертер, увеличивается, а в электроплавке достаточно широко используется жидкий чугун. Вследствие этого физико-химические закономерности процессов выплавки и рафинирования стали становятся весьма близкими, отсюда и закономерное название учебника «Электрометаллургия и металлургия стали».

Представленный читателю учебник сложился не сразу. В 2005 г. Роштин В.Е. и Роштин А.В. издали курс лекций «Физические основы плавления и отвердевания металлов». В 2008 г. выходит учебное пособие тех же авторов «Структура и дефекты стальных слитков и заготовок». В этом же году издается учебное пособие для вузов «Разливка и кристаллизация стали», а в 2009 г. – учебное пособие «Основы производства наикристаллических и аморфных металлов». В 2012 г. на основе курса лекций, который читался в Карагандинском университете профессором Роштин В.Е. по приглашению университета, в Казахстане издается учебник «Выплавка и разливка стали». Лишь после такой длительной подготовительной методической работы сложился учебник «Электрометаллургия и металлургия стали».

Материал учебника изложен на 572 страницах и состоит из трех частей:

Часть I. Печи и агрегаты сталеплавильного производства.

Часть II. Основы теории производства стали.

Часть III. Технология производства стали.

Каждая часть разбита на разделы и главы со сквозной нумерацией. Поэтому можно сказать, что учебник состоит из 7 разделов и 47 глав. В целом это очень удобная форма систематизации весьма обширного и разнообразного учебного и научного материала. При этом каждый из разделов учебника по объему и содержательности может претендовать на самостоятельное учебное издание.

Раздел I посвящен описанию конструкций электродуговых печей и конвертеров, особенностей футеровок, систем подвода энергии, технологических газов, систем улавливания пыли и утилизации тепла отходящих газов, а также различных вариантов исполнения конкретных типов печей.

Во втором разделе описаны печи, плавильные установки и оборудование специального назначения: индукционные, открытые и вакуумные печи, технические устройства вакуумных систем, конструкции вакуумных дуговых и электронно-лучевых печей, установки электрошлакового переплава для получения слитков и изделий специального назначения.

В третьем разделе учебника изложена фактически своеобразная физика металлов. Обсуждены проблемы металлической связи, кристаллического состояния металлов, процессов, происходящих при нагреве металла, его плавлении и кристаллизации. Приведены количественные теории этих процессов.

В четвертом разделе изложены физико-химические основы взаимодействия в металлических и шлаковых расплавах. Очень подробно и доступно рассмотрены свойства жидких сплавов на основе железа, их физические свойства, активности растворенных в железе примесей. Рассмотрены химические и технологические свойства жидких шлаков, окислительно-восстановительные процессы на границе металла и шлака, раскисление стали, растворы газов в стали, особенности воздействия вакуума на жидкую сталь и рафинирование жидкой стали в вакууме.

В пятом разделе изложены общие основы технологии выплавки стали в электропечах и в конвертерах, а также технологические особенности проведения процессов в этих агрегатах.

В шестом разделе излагаются особенности внепечной обработки стали, описываются устройства ков-

шей, агрегатов доводки стали, агрегатов ковш-печь, различных вакууматоров, технологии обработки стали и наведения шлака в промежуточном ковше, кристаллизаторе. Рассмотрены также особенности разлива стали в слитки и способы воздействия на формирование структуры слитка. Приведены конструкции машин непрерывного литья заготовок, литейно-прокатных агрегатов, установок для получения аморфной и нанокристаллической ленты.

В седьмом разделе рассмотрены технологии производства металла специального назначения, такого как коррозионностойкие, инструментальные, электротехнические стали, стали с ультранизким содержанием углерода. Здесь же описаны технологии производства металла методами специальной металлургии – в плазменных, индукционных и дуговых вакуумных печах, на установках электрошлакового переплава, в электронных плавильных установках.

Учебник снабжен большим количеством таблиц, рисунков, графиков, чертежей, выполненных на высоком полиграфическом уровне. Следует особо подчеркнуть,

что учебник написан хорошим, легко воспринимаемым языком, что особенно важно для студентов.

Несомненно, учебник «Электрометаллургия и металлургия стали» будет полезен не только студентам, но и специалистам металлургических предприятий как средство повышения личной квалификации и расширение кругозора.

Авторам учебника профессорам В.Е. Рошину и А.В. Рошину удалось создать исключительно полезную и содержательную публикацию о состоянии современного сталеплавильного производства. Хотя жаль, что классические рудно- и электротермические процессы, такие как производство ферросплавов, карбида кальция, электрокорунда, карбида кремния, титанистых шлаков, которые излагались в предыдущих изданиях учебника, оказались несколько в стороне и не вошли в это издание. Они, по-видимому, ждут своего автора.

*Зав. кафедрой физхимии
ЮУрГУ, проф., д.т.н.*

Г.Г. Михайлов

Поступила 11 сентября 2013 г.

Г.А. Орлов, Е.В. Орлова

Уральский федеральный университет

СОГЛАСОВАНИЕ ПРОФИЛЕЙ ОПРАВКИ И КАЛИБРА ПРИ ХОЛОДНОЙ ПРОКАТКЕ ТРУБ

Аннотация. Рассматриваются вопросы расчета калибровки инструмента станов холодной прокатки труб. Предлагается способ расчета профиля оправки, согласованного с уже имеющимся калибром для обеспечения более рационального режима обжатий по сравнению с прокаткой на оправке с прямолинейной образующей. Предусматривается возможность использовать имеющиеся калибры для прокатки труб, например, более высокой точности, с использованием оправки, изготовленной по предлагаемой методике. Предлагаемая методика рассмотрена на примере расчета профиля оправки для калибра, ручей которого рассчитан по методике МИСиС. Предложенная методика расчета калибровки обеспечивает более равномерное распределение усилий по длине рабочего конуса, а также их снижение на 25 – 30 % и повышение точности труб по сравнению с традиционной методикой.

Ключевые слова: станы холодной прокатки труб, калибровка инструмента, способы расчета профиля оправки, точность труб.

THE COUPLING OF PROFILES OF A MANDREL AND CALIBER BY COLD ROLLING OF TUBES

Abstract. The questions of calculating the calibration of the instrument cold rolling tube mills are discussed. A method of calculating the profile of a mandrel, consistent with existing caliber to ensure a more rational regime of reduction compared with the rolling process on the mandrel with a straight generatrix is proposed. The possibility of the use of existing calipers for the rolling of pipes, for example, more precise, using a mandrel, produced by the proposed method is envisaged. The proposed method is considered on the example of calculation of the profile of the mandrel caliber, a caliper which is calculated by the method of MISIS. The proposed method of calculating the calibration ensures a more even distribution of effort on the length of the work of the cone, and their reduction by 25 – 30 % and increasing the accuracy of tubes in comparison with the traditional method.

Keywords: cold rolling of tubes, calculating of rolling tool, methods of calculating the profile of a mandrel, accuracy of tubes.

В настоящее время нашли применение оправки станов холодной прокатки труб, имеющие криволинейную вогнутую поверхность (образующую) [1, 2]. Преимущества таких оправок перед оправками с прямолинейной образующей обусловлены их переменной конусностью, обеспечивающей уменьшение длины зоны редуцирования, а уменьшение конусности оправки в конце обжимного участка повышает точность толщины стенок труб.

Обычно расчет калибровки оправки проводится совместно с калибром, а затем инструмент изготавливается в комплекте. В настоящей работе предлагается способ расчета профиля оправки, согласованного с уже имеющимся калибром для обеспечения более рационального режима обжатий по сравнению с прокаткой на оправке с прямолинейной образующей. Конструкция такой оправки защищена патентом РФ [3]. Таким образом предусматривается возможность использовать имеющиеся калибры для прокатки труб, например более высокой точности, с использованием оправки, изготовленной по предлагаемой методике.

Определим профиль оправки $d(x)$ для имеющегося калибра с образующей $D(x)$. Уравнение конусности оправки зададим в виде полинома (ось x направлена по ходу прокатки):

$$d'(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + \dots, \quad (1)$$

где штрихом обозначена производная функции; коэффициенты $a_0, a_1, a_2, \dots$ определим из граничных условий и условий согласования профиля оправки и ручья калибра. Последние условия могут быть сформулированы в виде:

$$d''_n(x) = D''_n(x) \text{ при } x = l_0; \quad (2)$$

$$|d'_n(x)| < |d'_p(x)| < |D'_p(x)(1 + 2k)| \text{ при } x = l_p, \quad (3)$$

где выражение (2) означает равенство конусности оправки и ручья калибра в конце обжимного участка длиной l_0 в сечении «перезима», а (3) – условия вогнутости оправки и пересечения образующих оправки и внутренней поверхности трубы в конце зоны редуцирования длиной l_p ; k – коэффициент, связывающий утолщение стенки трубы в зоне редуцирования с обжатием по диаметру.

Функцию диаметра оправки найдем интегрированием (1):

$$d(x) = \int d'(x)dx = a_0x + \frac{a_1x^2}{2} + \frac{a_2x^3}{3} + \frac{a_3x^4}{4} + \dots + C, \quad (4)$$

где C – постоянная интегрирования; неизвестные коэффициенты определяются из граничных условий, а также условий (2), (3) и некоторых других, определяющих, например, качество труб.

Рассмотрим использование предлагаемой методики на примере расчета профиля оправки для калибра, ручей которого рассчитан по методике МИСиС [4]. Ограничимся в (1) полиномом второй степени, тогда в (4) имеем четыре неизвестных коэффициента: a_0, a_1, a_2, C .

Для их определения уточним условие (2) применительно к методике МИСиС. В этой методике функция диаметра ручья калибра $D(x) = d(x) + 2S(x)$, где изменение стенки задается экспоненциальной зависимостью

$$S(x) = S_0 \left[\frac{\mu_s - 1}{1 - e^{-n}} \left(1 - e^{-\frac{x}{l_0}} \right) + 1 \right]^{-1}$$
. Подставляя последнее равенство в предыдущее и дифференцируя, получим при $x = l_0$:

$$d'_n = -2\operatorname{tg}\alpha - 2n \frac{S_T}{l_0} \left(\frac{\mu_s - 1}{e^n - 1} \right),$$

где $2\operatorname{tg}\alpha$ – конусность оправки в методике МИСиС; $n = 0,64$; S_0 и S_T – исходная и конечная толщина стенки; μ_s – коэффициент вытяжки по стенке.

Далее по условию (3) назначаем величину $d'_p(x)$ при $x = 0$ (считая, что в зоне редуцирования конусность одинакова), здесь в методике МИСиС принимается $k = 0,75S_0/D_0$. Из этих условий определяем коэффициенты a_0, a_1 . Оставшиеся два коэффициента определяем из граничных условий соответствия диаметра оправки размерам заготовки с учетом зазора и готовой трубы в сечении «пережима».

Предложенная методика расчета калибровки обеспечивает более равномерное распределение усилий по длине рабочего конуса, а также их снижение на 25 – 30 % и повышение точности труб по сравнению с традиционной методикой МИСиС.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Миронов В.Г., Рябушкин В.И., Митберг Б.Я. и др. // Сталь. 1988. № 6. С. 60 – 62.
2. Фролов В.Ф., Данченко В.Н., Фролов Я.В. Холодная пильгерная прокатка труб. – Днепропетровск: Пороги, 2005. – 255 с.
3. Пат. 2417849 РФ. Оправка для холодной прокатки труб / Г.А.Орлов, Е.В.Орлова, Д.Ю.Чернышев. Оpubл. 10.05.2011.
4. Шевакин Ю.Ф. Калибровка и усилия при холодной прокатке труб. – М.: Металлургиздат, 1963. – 269 с.

© 2013 г. Г.А. Орлов, Е.В. Орлова
Поступила 19 июля 2013 г.

УДК 622.7

Е.С. Томская

НП «Научно-образовательный центр «Инновационные горные технологии»

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОБРАБОТКИ ПРИ ОБОГАЩЕНИИ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД*

Аннотация. Предложен способ повышения качества железорудного концентрата при обратной флотации катионным реагентом с комбинированным использованием электроимпульсной и электрохимической обработки.

Ключевые слова: железные руды, флотация, электрохимическая обработка, электроимпульсная обработка.

PROSPECTS FOR THE USE OF ELECTRO-PHYSICAL METHODS OF TREATMENT IN THE ENRICHMENT OF IRON ORES

Abstract. Proposed way to improve the quality of iron ore concentrate in reverse flotation with cationic reagent with the combined use of electric pulse and electrochemical treatments.

Keywords: iron ore, flotation, electrochemical treatment, electric pulse treatment.

Основной проблемой обогащения железных руд в настоящее время является получение высококачественных концентратов при снижении потерь железа с хвостами. Железистые кварциты Курской магнитной аномалии отличаются сложной текстурой, структу-

рой, тонкой вкрапленностью и, соответственно, трудной обогатимостью. Для наиболее полного раскрытия и обогащения таких руд требуется весьма тонкое измельчение (~90 % класса – 0,044 мм). Обогащение тонкоизмельченных железистых кварцитов возможно мокрой магнитной сепарацией и обратной флотацией катионными реагентами, но и в этом случае, из-за не-

* Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-05-00373-а.

достаточности раскрытия минералов, неселективной флокуляции тонких частиц достичь требуемых технологических показателей удастся не всегда.

В то же время, увеличение глубины обогащения, направленное на повышение качества магнетитовых концентратов, обеспечивает экономию затрат в металлургическом переделе, значительно перекрывающую дополнительные затраты при обогащении, а снижение массовой доли диоксида кремния в железорудном сырье на 1 % приводит к уменьшению расхода кокса примерно на 3 % [1, 2].

Для интенсификации обогащения, повышения качества получаемых концентратов и снижения потерь железа с хвостами в процессе переработки железистых кварцитов могут быть использованы электрофизические методы воздействия [3], такие как электрохимическая обработка (ЭХО) реагентов и электроимпульсная обработка пульпы.

Электрохимическую обработку раствора амина проводили постоянным электрическим током в бездиафрагменной ячейке. Результаты экспериментальных исследований показали, что ЭХО амина при напряжениях ниже потенциала разложения воды ($< 1,2$ В) повышает его активность по отношению к кварцу, способствуя повышению его извлечения в пенный продукт на 6 – 7 %.

Для разрушения неселективных флокулов, образованных в результате магнитных и электростатических взаимодействий между частицами в процессе магнит-

ной сепарации и обеспечения достаточной степени разделения свободных рудных и нерудных частиц в процессе последующей обратной флотации электрохимически обработанным амином предложено использование электроимпульсной обработки. Электроимпульсная обработка заключается в подаче импульсов электрического тока на рудную пульпу перед флотацией. Обработка проводится в условиях, исключающих электрические пробои, что обеспечивает низкие энергозатраты.

Оценочные расчеты показали, что полное удаление свободных нерудных зерен из концентрата и свободных рудных из хвостов позволит повысить извлечение железа в концентрат с 93,6 до 97,1 % и повысить содержание железа в конечном концентрате с 68,6 до 70,6 %.

В связи с вышеизложенным, очевидна целесообразность комбинированного использования электроимпульсной обработки на этапе рудоподготовки материала, поступающего на флотацию, и флотации электрохимически обработанным амином.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сентемова В.А. // Обогащение руд. 2007. № 2.
2. Чантурия Е.Л., Гзоган С.Р. // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2012. № 12.
3. Чантурия В.А., Назарова Г.Н. Электрохимическая технология в обогатительно-гидрометаллургических процессах. – М.: Наука, 1977. – 160 с.

© 2013 г. *Е.С. Тамская*
Поступила 9 сентября 2013 г.

УДК 621.745.34:662.62

А.В. Феоктистов

Сибирский государственный индустриальный университет

ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ВАГРАНКИ И ВЫСОТЫ СТОЛБА ШИХТЫ ПРИ ЗАМЕНЕ КОКСА НА АНТРАЦИТ И ТОЩИЕ УГЛИ

Аннотация. При замене кокса на антрацит и тощие угли в процессе ваграночной плавки необходимо учитывать возрастающую вероятность растрескивания углей из-за их низкой термической стойкости. Технологически устойчивый режим плавки с использованием антрацита и тощих углей обеспечивается при рекомендованных в работе соотношениях между высотой вагранки и ее диаметром и подогреве дутья в рекуператоре «труба в трубе».

Ключевые слова: вагранка, высота столба шихты, кокс, антрацит, тощие угли.

THE GEOMETRICAL PARAMETERS OF THE CUPOLA AND THE HEIGHT OF THE CHARGE COLUMN WHEN REPLACING COKE AND ANTHRACITE OR LEAN COALS

Abstract. When replacing coke and anthracite coals lean in cupola melting to consider increasing the likelihood of cracking of coal due to its low thermal resistance. Technologically steady state smelting with anthracite and lean coal is provided by the work of the recommended ratio between the height of the cupola and its diameter and heating the blast in the recuperator “pipe in pipe”.

Keywords: cupola, column height of the charge, coke, anthracite, lean coal.

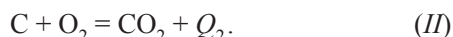
При существующем дефиците кокса, его высокой стоимости переход к другим видам топлива является актуальной задачей. Использование в шихте антрацита (тощих углей) как заменителя кокса – одна из перспективных коксозаменяющих и ресурсосберегающих технологий процесса ваграночной плавки.

Антрацит (А) и тощие угли (ТК) обладают меньшей прочностью на раздавливание, но большей теплотворной способностью, чем кокс. Поэтому при выплавке чугуна на обычной крупногабаритной шихте в вагранке необходимо уменьшить высоту столба шихты, который оказывает давление на топливную насадку в период плавки.

При замене кокса на антрацит (тощие угли) подогрев дутья обязателен. Горячее дутье интенсифицирует реакцию



вместо реакции



Так как $Q_2 < Q_1$, то поверхность угля разогревается до меньшей температуры, чем у кокса, градиенты температуры по объему куска антрацита (тощего угля) уменьшаются, снижаются в нем термические напряжения, что уменьшает вероятность растрескивания угля в окислительной зоне. Кроме того, с подогревом дутья скорость газификации мелких частиц резко возрастает за счет реакции (I) [2].

Практически полное использование химического и частично физического тепла при сжигании угля в ва-

гранке без дополнительного расхода природного газа возможно только с рекуператором «труба в трубе». Давление шлаковой ($P_{\text{шл}}$) и металлической ($P_{\text{м}}$) засыпки на топливную насадку соответственно составит

$$\bar{P}_{\text{м}} = \rho_{\text{м}} g H_{\text{м}}; \bar{P}_{\text{шл}} = \rho_{\text{шл}} g H_{\text{шл}}, \quad (1)$$

где $\bar{\rho}_{\text{м}}$, $H_{\text{м}}$ и $\bar{\rho}_{\text{шл}}$, $H_{\text{шл}}$ – насыпная плотность, высота металлического и шлакового столба шихты.

Для того, чтобы топливная насадка из угля не разрушалась под давлением металлической шихты, обычно применяемой при плавке, должны выполняться следующие соотношения:

$$P_{\text{м}} = P_{\text{шл}} \text{ или } H_{\text{м}} = \frac{\bar{\rho}_{\text{шл}}}{\bar{\rho}_{\text{м}}} H_{\text{шл}}. \quad (2)$$

Используя выражение (2), выполним расчет параметров $\bar{\rho}_{\text{шл}}$ и $\bar{\rho}_{\text{м}}$ при расходе кокса $K = 14 \%$ и расходе угля $Y = 18 \%$:

$$\bar{\rho}_{\text{м}} = \frac{100 + 14}{V_{\text{м}} + V_{\text{к}}}, \quad (3)$$

где $V_{\text{м}} = \frac{100}{\rho_{\text{м}}(1 - \varepsilon_{\text{м}})}$ и $V_{\text{к}} = \frac{14}{\rho_{\text{к}}(1 - \varepsilon_{\text{к}})}$ – объем металла и кокса в слое шихты и топлива; $\rho_{\text{м}}$ и $\rho_{\text{к}}$ – плотность куска металла и кокса; $\varepsilon_{\text{м}}$ и $\varepsilon_{\text{к}}$ – порозность слоя металла и кокса;

$$\bar{\rho}_{\text{шл}} = \frac{100 + 18}{V_{\text{шл}} + V_{\text{у}}}, \quad (4)$$

где $V_{\text{шл}} = \frac{100}{\rho_{\text{шл}}(1-\varepsilon_{\text{шл}})}$ и $V_y = \frac{18}{\rho_y(1-\varepsilon_y)}$ – объем шлака и угля в слое шихты и топлива; $\rho_{\text{шл}}$ и ρ_y – плотность куска шлака и угля; $\varepsilon_{\text{шл}}$ и ε_y – порозность слоя шлака и угля.

Расчет по формулам (3) и (4) при $\rho_{\text{шл}} = 2,74 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $\rho_{\text{м}} = 6,9 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $\varepsilon_{\text{к}} = 0,5$; $\varepsilon_{\text{м}} = 0,6$; $\varepsilon_y = 0,4$ дает значения $\bar{\rho}_{\text{м}} = 1,755 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $\bar{\rho}_{\text{шл}} = 1,3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Полезная высота классической вагранки равна $H_{\text{п}} = 4,345\sqrt{D}$, высота холостой колоши $H_{\text{хк}} = 1,165\sqrt{D}$ [1], высота слоя шихты и кокса $H = H_{\text{п}} - H_{\text{хк}} = 3,18\sqrt{D}$.

Каменные угли марок А и ТК для ваграночной плавки с 2005 г. используются на Новокузнецком предприятии ЗАО «Изолит». До 2005 г. на этом предприятии плавку вели исключительно с применением кокса в качестве топлива. Вагранка используется для переплава доменного шлака и получения минеральной ваты для теплоизоляционных изделий. Вагранка имеет два загрузочных отверстия на высоте $H_{\text{п}} = 3,5$ м и $H_{\text{п}} = 5,5$ м; внутренний ее диаметр $D = 1250$ мм. По отношению к диаметру полезная высота вагранки составляет $H_{\text{п}} = 3,2\sqrt{D}$ и $H_{\text{п}} = 4,9\sqrt{D}$. Вагранка оборудована рекуператором «труба в трубе», позволяющим подогревать дутье до 420°C . Для увеличения высоты рекуператора до 10 м, а следовательно, и увеличения интенсивности подогрева воздуха загрузку шихты перенесли на нижний ярус с высотой $H = 3,5$ м ($H_{\text{п}} = 3,2\sqrt{D}$). Уменьшение высоты столба шихты позволило получить более высокую температуру колошниковых газов ($900 - 1000^\circ\text{C}$) и, следовательно, устойчивое держание факела горения при входе в нижнюю часть рекуператора.

Расход угля составляет 18 % от шлаковой завалки, что соответствует высоте холостой колоши по отношению к диаметру $H_{\text{хк}} = 1,2\sqrt{D}$. Для классической вагран-

ки, работающей на коксе, высота холостой колоши равна [1] $H_{\text{хк}} = 1,165\sqrt{D}$ при расходе кокса $K = 14\%$.

При плавке на коксе высота слоя шлака не разрушает топливную насадку для $H_{\text{шл}} = H = 3,18\sqrt{D}$, так как $\bar{\rho}_{\text{шл}} < \bar{\rho}_{\text{м}}$. Подставляя полученные значения в соотношение (2), имеем для слоя металлической шихты при плавке на угле

$$H_{\text{м}} = \frac{1,3 \cdot 10^3}{1,755 \cdot 10^3} \cdot 3,18\sqrt{D} = 2,35\sqrt{D}.$$

Полная полезная высота вагранки составит

$$H_{\text{п}} = H_{\text{м}} + H_{\text{хк}} = 2,35\sqrt{D} + 1,2\sqrt{D} = 3,55\sqrt{D}.$$

Выводы. Использование вместо кокса в качестве топлива антрацита или тощих углей при обычной крупногабаритной шихте высота вагранки уменьшается и составляет $H_{\text{п}} = 3,55\sqrt{D}$ вместо $H_{\text{п}} = 4,345\sqrt{D}$. Высота слоя шихты при плавке с использованием в качестве топлива кокса не должна превышать величины $H = 2,35\sqrt{D}$. Обязателен подогрев дутья в рекуператоре «труба в трубе» до $400 - 450^\circ\text{C}$. Расход топлива увеличивается на 25 – 30 % и составляет 17 – 19 % от металлозавалки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Селянин И.Ф., Феоктистов А.В., Бедарев С.А. Теория и практика интенсификации технологического процесса в шахтных печах малого диаметра. В 3-х т. Т. 1. – М.: Теплотехник, 2010. – 379 с.
2. Чуханов З.Ф. Некоторые проблемы топлива и энергетики. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 478 с.

© 2013 г. А.В. Феоктистов
Поступила 27 сентября 2013 г.

ПОЛУХИНУ ВЛАДИМИРУ ПЕТРОВИЧУ – 75 ЛЕТ



14 октября исполнилось 75 лет крупнейшему ученому в области обработки металлов давлением, доктору технических наук, профессору, лауреату Государственных премий СССР и УССР, премии Совета Министров СССР, заслуженному деятелю науки Российской Федерации Полухину Владимиру Петровичу.

После окончания в 1960 г. Московского института стали и сплавов по кафедре «Обработка металлов давлением» В.П. Полухин был принят в аспирантуру, в 1963 г. защитил кандидатскую диссертацию, в 1970 г. успешно защитил докторскую диссертацию и с 1972 г. работал профессором кафедры пластической деформации специальных сплавов (1971 – 1975 гг.) и руководителем проблемной лаборатории процессов пластической деформации и упрочнения (1972 – 1984 гг.), в 1984 – 1989 гг. – заведующим кафедрой машин и агрегатов металлургических предприятий МИСиС.

За период 25-летней педагогической деятельности В.П. Полухин подготовил много талантливых инженеров, которые работают на металлургических и машиностроительных предприятиях, в НИИ и вузах России, а также в Украине, Казахстане, Киргизии, Грузии. Под его научным руководством подготовлено 70 кандидатов и ряд докторов технических наук.

Владимир Петрович Полухин крупный ученый в области листопрокатного производства и оборудования, физического и математического моделирования процесса прокатки. Разработанные В.П. Полухиным

математические модели процесса прокатки и полученные на их основе результаты явились важным этапом в развитии теории прокатки, позволили создать научные основы высокоточной прокатки листов и полос, решить многие задачи эксплуатации и конструирования прокатных станов, и конечном счете – повысить качество и освоить ряд новых видов проката.

За разработку новых технологических и технических решений в этой области В.П. Полухин дважды удостоен Государственных премий СССР (1973 и 1982 г.), Государственной премии Украинской ССР (1978 г.), премии Совета Министров СССР (1981 г.)

В.П. Полухиным лично и в соавторстве опубликовано 38 монографий и учебников для вузов, свыше 450 научных статей, получено 220 авторских свидетельств и патентов.

Результаты прикладных работ, выполненных В.П. Полухиным совместно с сотрудниками, получили широкое внедрение на Магнитогорском, Череповецком, Новолипецком, Карагандинском, Мариупольском металлургических комбинатах, на заводах «Электросталь», Ижорском, Донецком металлургическом, «Запорожсталь», Московском заводе по обработке специальных сплавов, в ПО «Электростальтяжмаш». Теоретические и технологические разработки широко используются в НИИ, академических институтах, в вузах металлургического профиля в России и за рубежом.

Работая с 2000 г. советником генерального директора и заведующим планово-экономическим отделом в ОАО «Институт Цветметобработка», членом специализированных советов по присуждению ученых степеней в ИМЕТе им. А.А. Байкова РАН, ВНИИМЕТМАШе и НИТУ МИСиС, В.П. Полухин принимает активное участие в решении вопросов прокатного производства, в частности, проблеме бесслитковой прокатки стальных полос, создании мини-заводов на основе валковых литейно-прокатных агрегатов.

За заслуги в подготовке высококвалифицированных специалистов для народного хозяйства и развитии науки Владимир Петрович награжден орденом «Знак Почета» (1980 г.), в 1998 г. ему присвоено почетное звание «Заслуженный деятель науки Российской Федерации».

Научно-техническая общественность, коллеги, редакционная и редакция журнала сердечно поздравляют Владимира Петровича с 75-летием, желают ему крепкого здоровья, бодрости и дальнейших творческих успехов.

СОДЕРЖАНИЕ

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Юрьев Б.П., Гольцев В.А. Изучение теплофизических свойств карбонатной сидеритовой руды и агломератов на ее основе	3
Смирнов А.Н., Ефимова В.Г., Кравченко А.В. Исследование условий всплытия неметаллических включений при продувке аргоном жидкой ванны промежуточного ковша МНЛЗ. Сообщение 1	8
Токовой О.К., Шабуров Д.В. Разработка шлаковой системы для ассимиляции нитридов титана при разливке нержавеющей аустенитной стали. Сообщение 3	13
Леушин И.О., Ульянов В.А., Леушина Л.И. Прогнозирование образования дефектов газового происхождения при изменении технологии литья по выплавляемым моделям	16
Шильников Е.В., Алпатов А.В., Падерин С.Н. Термодинамический анализ поведения кислорода при внепечной обработке высоколегированной стали 08X18H10T	19

ИНЖИНИРИНГ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Сборщиков Г.С., Вельтишев Н.Ф., Володин А.М., Крупеников С.А. Модель свободной конвекции в ванне аппарата с барботажным слоем при ее продувке газом через фурмы, расположенные сбоку	25
Петелина А.А., Юханов В.А. Диффузионно-контролируемые процессы при термическом старении конструкционной стали 15X2HMFА	28
Мыльников В.В., Шетулов Д.И., Чернышов Е.А. Влияние термической обработки стали 03H18K9M5T-ЭЛ на параметры микропластической и циклической деформации	30

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

Белянчиков Л.Н. Расчетная оценка термодинамики металлургических процессов в расплавах на основе марганца	33
Петелин А.Л., Плохих А.И. Модель диффузии по границам слоев в многослойных материалах	45
Конашков В.В., Цепелев В.С., Чикова О.А., Белоносов А.В. О влиянии способа получения на вязкость жидкой стали 100Г13Х2Л	48
Тен Э.Б., Рожкова Е.В., Конюхова А.И. Термодинамические предпосылки легирующего эффекта при модифицировании низкохромистого чугуна	51
Филиппов М.А., Гervасев М.А., Худорожкова Ю.В., Легчило В.В. Влияние температуры закалки на фазовый состав, структуру и износостойкость стали 150ХНМ	55
Гришунин В.А., Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Волков К.В., Коновалов С.В. Эволюция фазового состава и дефектной субструктуры поверхностных слоев рельсовой стали при усталости	58

ОТКЛИКИ И РЕЦЕНЗИИ

Михайлов Г.Г. Рецензия на учебник Рощина В.Е., Рощина А.В. «Электрометаллургия и металлургия стали»	63
--	----

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Орлов Г.А., Орлова Е.В. Согласование профилей оправки и калибра при холодной прокатке труб	65
Томская Е.С. Перспективы использования электрофизических методов обработки при обогащении железных руд	66
Феоктистов А.В. Геометрические параметры вагранки и высоты столба шихты при замене кокса на антрацит и тощие угли	68
К 75-летию Владимира Петровича Полухина	70

CONTENTS

METALLURGICAL TECHNOLOGIES

Yur'ev B.P., Gol'tsev V.A. Studying of thermophysical properties of carbonate siderite ore and agglomerates on its basis	3
Smirnov A.N., Iefimova V.G., Kravchenko A.V. Study conditions of non-metallic inclusions flotation during argon injection of liquid-bath tundish CCM. Report 1	8
Tokovoi O.K., Shaburov D.V. Development of slag system for the assimilation of titanium nitrides in austenitic stainless steel casting. Report 3	13
Leushin I.O., Ulyanov V.A., Leushina L.I. Forecasting the formation of gas-related defects when modifying the investment casting technology	16
Shilnikov E.V., Alpatov A.V., Paderin S.N. Thermodynamical analysis of oxygen behavior during ladle treatment of high alloyed corrosion resistant steel	19

ENGINEERING IN THE IRON AND STEEL INDUSTRY

Sborshikov G.S., Veltishev N.F., Volodin A.M., Krupennikov S.A. Model of free convection in the bath unit with a bubbling layer with her blowing gas via the side tuyeres	25
Petelina A.A., Yukhanov V.A. The diffusion-controlled thermal ageing processes in constructional steel 15X2HMΦA	28
Mylnikov V.V., Shetulov D.I., Chernyshov E.A. Steel 03H18K9M5T-ЭП thermic treatment impact on microflow and repeated deformation parameters	30

MATERIALS SCIENCE AND NANOTECHNOLOGY

Belyanchikov L.N. Calculate estimation of metallurgical processes thermodynamics in liquid manganese-base melts	33
--	----

Petelin A.L., Plohih A.I. The model of the layer boundary diffusion in multilayer materials	45
Konashkov V.V., Tsepelev V.S., Chikova O.A., Belonosov A.V. The influence of the viscosity of the process for producing liquid steel 100G13H2L	48
Ten Ed.B., Rozhkova E.V., Konyukhova A.I. Thermodynamic preconditions of alloying effect when modifying low-chromic cast iron	51
Filippov M.A., Gervas'ev M.A., Khudorjokova Yu.V., Legchilo V.V. The influence of quench hardening temperature on phase composition, structure and wear resistance of 150ChNM steel	55
Grishunin V.A., Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Kononov S.V. The evolution of the phase constitution and defect substructure of rail steel surface layers under fatigue	58

RESPONSES AND REVIEWS

Mikhailov G.G. Review of the textbook Roschin V.E., Roschin A.V. "Electrometallurgy and metallurgy became"	63
---	----

SHORT COMMUNICATIONS

Orlov G.A., Orlova E.V. The coupling of profiles of a mandrel and caliber by cold rolling of tubes	65
Tomskaya E.S. Prospects for the use of electro-physical methods of treatment in the enrichment of iron ores	66
Feoktistov A.V. The geometrical parameters of the cupola and the height of the charge column when replacing coke and anthracite or lean coals	68
To the 75th anniversary of Vladimir Petrovich Polukhin	70

Подписано в печать 27.11.2013. Формат 60×90 1/8. Бум. Офсетная № 1.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 9,0. Заказ 4065.

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