МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ <u>ИЗЗВЕССТИЛЯ</u> ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ № 11, 2014 Издается с января 1958 г. ежемесячно ТОМ 57



Главный редактор: ЮСФИН Ю.С. Заместитель главного редактора: ПРОТОПОПОВ Е.В. Ответственный секретарь: ПОЛУЛЯХ Л.А. Заместитель ответственного секретаря: ОЛЕНДАРЕНКО Н.П.

Члены редакционной коллегии:

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

МЫШЛЯЕВ Л.П., редактор раздела «Информационные технологии и автоматизация в черной металлургии» НИКУЛИН С.А. ПОДГОРОДЕЦКИЙ Г.С. ПЫШМИНЦЕВ И.Ю., редактор раздела «Высокопрочные стали для энергетики» СИМОНЯН Л.М., редактор раздела «Рациональное природопользование в черной металлургии» СОЛОДОВ С.В. СПИРИН Н.А. ТЕМЛЯНЦЕВ М.В. ФИЛОНОВ М.Р., редактор раздела «Материаловедение и нанотехнологии» ШПАЙДЕЛЬ М.О. (Швейцария) ЮРЬЕВ А.Б.

Учредители:



Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»



= 1930 =

Сибирский государственный индустриальный университет

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*: (495) 638-44-11, (499) 236-14-27 *E-mail*: fermet.misis@mail.ru, ferrous@misis.ru www.fermet.misis.ru 654007, Новокузнецк, 7, Кемеровской обл., ул. Кирова, д. 42 Сибирский государственный индустриальный университет, *Тел.*: (3843) 74-86-28 *E-mail:* redjizvz@sibsiu.ru

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

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

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA

IZVESTIYA - FERROUS METALLURGY

Chief editor: YUSFIN YU.S. Deputy chief editor: PROTOPOPOV E.V. Responsible secretary: POLULYAKH L.A. Deputy responsible secretary: OLENDARENKO N.P.

Editorial board:

ASTAKHOV M.V. ASHIHMIN G.V. BELOV V.D. VOLYNKINA E.P. GORBATYUK S.M. GUOI TANG (China) GRIGOROVICH K.V., Editor of the section "Resources Saving in Ferrous Metallurgy" GROMOV V.E. DUB A.V., Editor of the section "Engineering in Ferrous Metallurgy" KAVALLA R. KOLOKOL'TSEV V.M. KOSYREV K.L., Editor of the section "Metallurgical Technologies" KURNOSOV V.V. LAZUTKIN S.S.

MYSHLYAEV L.P., Editor of the section "Information Technologies and Automatic Control in Ferrous Metallurgy" NIKULIN S.A. PODGORODETSKII G.S. PYSHMINTSEV I.YU., Editor of the section "High-strength Steel for Power Engineering" SIMONYAN L.M., Editor of the section "The Rational Use of Natural Resources in the Steel Indusrtry" SOLODOV S.V. SPIRIN N.A. TEMLYANTSEV M.V. FILONOV M.R., Editor of the section "Materials Science and Nanotechnologies" SPEIDEL' M. (Switzerland) YUR'EV A.B.

Founders:



National Research Technological University "MISIS"

МИСи



Siberian State Industrial University

This issue of the journal was prepared by National Research Technological University "MISIS"

Editorial addresses:

119049, Moscow, Leninsky prosp., 4 National Research Technological University "MISIS", *Tel./fax*: +7 (495) 638-44-11, +7 (499) 236-14-27 *E-mail*: fermet.misis@mail.ru, ferrous@misis.ru www.fermet.misis.ru 654007, Novokuznetsk, Kemerovo region, Kirova str., 42 Siberian State Industrial University, *Tel.*: +7 (3843) 74-86-28 *E-mail:* redjizvz@sibsiu.ru

Journal "Izvestiya VUZov. Chernaya Metallurgiya = Izvestiya – Ferrous metallurgy" is included in the "List of the leading peer-reviewed scientific journals and publications, in which should be published major scientific results of dissertations for the degree of doctor and candidate of sciences" by the decision of the Higher Attestation Commission.

Journal "Izvestiya VUZov. Chernaya Metallurgiya = Izvestiya – Ferrous metallurgy" is registered in Federal Service for Supervision in the Sphere of Mass Communications **PI number FS77-35456**

СОДЕРЖАНИЕ

РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Юрьев Б.П. Изучение теплофизических свойств доменных шлаков в процессе их термической обработки 5

Кадач М.В., Гамин Ю.В., Солонин А.Н., Поздняков А.В. Профи-	
лирование трубы круглого сечения в шестигранную из стали	
с повышенным содержанием бора	11

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

- Самойлович Ю.А. Расчет временных и остаточных напряжений в прокатных валках при электрозакалке 15 Белянчиков Л.Н. Металловедческие и физико-химические аспекты металлургии жаропрочных сплавов хрома. Часть II. Оценка термодинамики металлургических процессов в расплавах
- Гущин В.Н., Ульянов В.А., Балан С.А. Особенности подвода расплава в кристаллизаторы сортовых заготовок 31
- Зыкова А.П., Лычагин Д.В., Чумаевский А.В., Курзина И.А., Новомейский М.Ю. Влияние модифицирования ультрадисперсными порошками оксидов тугоплавких металлов и

криолита на структуру, механические свойства и разрушение

чугуна СЧ25 37 Бронз А.В., Капуткин Д.Е., Капуткина Л.М., Киндоп В.Э., Свяжин А.Г. Механические и физические свойства литых Коликов А.П., Лелетко А.С., Матвеев Д.Б., Кулютин С.А., Кадильников С.В. Исследование остаточных напряжений в

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

Александров А.А., Дашевский В.Я. Растворимость кислорода в	
железоникелевых расплавах, содержащих титан	54
Бердников В.И., Гудим Ю.А. Идентификация ассоциатов в жид-	
ких бинарных растворах	60
Муравьев В.В., Котоломов А.Ю., Байтеряков А.В., Дедов А.И.	
Определение размера зерна металла по акустическим струк-	
турным шумам	65

К 80-летию со дня рождения Анатолия Григорьевича Свяжина 70 К 75-летию со дня рождения Александра Васильевича Зиновьева 71

Bronz A.V., Kaputkin D.E., Kaputkina L.M., Kindop V.E.,

Izvestiya VUZov. Chernaya Metallurgiya = Izvestiya - Ferrous Metallurgy. 2014. Vol. 57. No. 11

CONTENTS

Yur'ev B.P. Study of thermophysical properties of blast furnace slag	Svyazhin A.G. Mechanical and physical properties of cast Fe-Mn-Al-C-N alloys	43
during its thermal treatment	Kolikov A.P., Leletko A.S., Matveev D.B., Kulyutin S.A., Kadil'ni-	
Kadach M.V., Gamin Yu.V., Solonin A.N., Pozdnyakov A.V. Profil- ing the round tube into the hexagon from high boron content steel 11	kov S.V. Investigation of residual stresses in welded pipes	48
	MATERIAL SCIENCE	
METALLURGICAL TECHNOLOGIES	AND NANOTECHNOLOGIES	a of cast 43 Kadil'ni- 98 jes 48 titanium- 54 liquid bi- 60 v A.I. The 60 structural 65
Samoilovich Yu.A. Calculation of temporal and residual voltage during	Aleksandrov A.A., Dashevskii V.Ya. Oxygen solubility in titanium-	
the electrohardening of forming rolls 15	containing Fe-Ni melts	54
Belyanchikov L.N. Metalo-physical and physico-chemical aspects of	Berdnikov V.I., Gudim Yu.A. Identification of associates in liquid bi-	
the metallurgy of the chromium superalloys. Part II. Estimation of	nary solutions	60
metallurgical processes termodynamics in chromium-base melts 23	Murav'ev V.V., Kotolomov A.Yu., Baiteryakov A.V., Dedov A.I. The	
Gushchin V.N., Ul'yanov V.A., Balan S.A. Features of supply of the	methodology of determining the grain size by acoustic structural	
melt in molds of the billets	noise of steel	65
Zykova A.P., Lychagin D.V., Chumaevskii A.V., Kurzina I.A., Novo-		
meiskii M.Yu. Influence of modifying of cast iron SCH25 (Rus-	For the 80th anniversary of the birth of Anatolii Svyazhin	70
sian grade) with ultrafine powders of refractory metal oxide and	For the 75th anniversary of the birth of Alexander Vasilyevich Zi-	
cryolite on structure, mechanical properties and fracture	noviev	71

RESOURCES SAVING IN FERROUS METALLURGY

РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

УДК 669.162.275.2:536.7

ИЗУЧЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ В ПРОЦЕССЕ ИХ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Юрьев Б.П., к.т.н., доцент кафедры теплофизики и информатики в металлургии (yurev-b@mail.ru)

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

(620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19)

Аннотация. Проведено изучение теплофизических характеристик натуральных и синтетических доменных шлаков. Определена зависимость изменения энтальпии и теплоемкости шлаков в интервале температур от 293 до 1273 К с использованием метода количественного термического анализа. Усовершенствована методика определения коэффициентов температуропроводности материалов по термограмме нагрева образца цилиндрической формы. По этой методике определены коэффициенты температуропроводности доменных шлаков. С использованием полученных коэффициентов температуропроводности и предварительно определеных значений теплоемкости найдена зависимость коэффициентов теплопроводности от температуропроводности и предварительно определенных значений теплоемкости найдена зависимость коэффициентов теплопроводности от температуры и содержания в шлаках оксида титана. Полученные данные могут быть использованы при оптимизации режимных параметров работы существующих установок по переработке доменных шлаков, при проектировании новых установок, а также при определении оптимальных скоростей нагрева и охлаждения в процессе термической обработки литых шлаковых изделий.

Ключевые слова: теплофизические свойства, доменные шлаки, энтальпия, теплоемкость, коэффициенты температуро- и теплопроводности, оксид титана, температура, параметры, оптимизация, режимы, содержание.

Для инженерных расчетов, связанных с конструированием установок для переработки доменных шлаков и выбора оптимальных тепловых режимов их работы необходимо знание теплофизических характеристик (теплоемкости, коэффициентов температуро- и теплопроводности) и изменения их в широком интервале температур. Знание этих характеристик необходимо и для расчета оптимальных скоростей нагрева и охлаждения при термической обработке литых шлаковых изделий [1]. В справочной литературе приводятся в основном данные о наиболее простых по составу и наиболее часто встречающихся в металлургической технике материалах [2, 3], но мало данных о свойствах шлаков металлургического производства.

В работе сделана попытка определения теплофизических характеристик некоторых синтетических и натуральных шлаков, в том числе и титаносодержащих, химический состав которых приведен в табл. 1.

Изменение энтальпии ΔH при нагревании исследуемых шлаков определяли методом количественного термического анализа, получившего распространение в исследованиях, связанных с определением теплофизических свойств металлургического сырья [4]. Сущность метода заключается в том, что к эталону или исследуемому образцу подводится в единицу времени постоянное количество теплоты. В ходе опыта измеряли температуру образца и перепад ее в стенке защитного стакана (перепад характеризует тепловой поток, поступающий к образцу через стенки стакана). Установку тарировали с помощью эталонов (глинозем марки ч.д.а. и металлический электролитический никель). Условный к.п.д. установки был повышен (по сравнению со значениями, приведенными в работе [4]) за счет снижения массы защитного стакана, применения ультралегковесного пеношамота и увеличения массы исследуемых образцов.

Точность тарировочных опытов проверяли по контрольным веществам (ZnO, кварц, CaCO₃) с известными величинами ΔH при нагревании в данном температурном интервале. Установлено, что полученные значения для эталонов удовлетворительно согласуются с литературными и расчетными данными, полученными по правилу аддитивности из энтальпий отдельных оксидов (табл. 2). Расхождение не превышало 5 %. Результаты исследований изменения энтальпии ΔH , кДж/кг и средней теплоемкости C_p , кДж/(кг·К) натуральных доменных и синтетических шлаков с различным содержанием оксида титана TiO₂ (см. табл. 1) были обработаны методом наименьших квадратов и аппроксимированы уравнениями вида

$$\Delta H_T = K_1 + K_2(T - 373) + K_3(T - 373)^2 + K_4(T - 373)^3; (1)$$

$$C_P = K_2 + K_3(T - 373) + K_4(T - 373)^2.$$
(2)

Значения коэффициентов K_1, K_2, K_3 и K_4 приведены в табл. 3.

В данной работе не ставилась задача подробного изложения методики определения коэффициентов температуропроводности, разработанной авторами [5 – 6]. Поэтому ниже приводятся только краткие сведения о методе, который является дальнейшим развитием и совершенствованием метода измерения теплофизических свойств материалов, предложенного в работе [7].

Таблица 1

T 7				
×	IIMIIIOOICIIII	COCTOD	нее попоронни ву	III TOLOD
	имический	UUUIAD	исследованных	плакор

D			С	бодержа	ние, % (по масс	e)		
Вид шлака	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	TiO ₂	FeO	S	V ₂ O ₅
Доменный шлак передельного чугуна Новолипец- кого металлургического комбината (НЛМК)	35,6	15,4	40,0	5,9	0,90	_	0,40	1,68	_
Доменный шлак передельного чугуна Нижнетагильского металлургического комбината (НТМК)	37,3	16,8	38,0	5,8	0,70	0,8	0,91	1,12	_
Доменный шлак ванадиевого чугуна НТМК	30,9	16,0	31,9	10,7	0,43	8,6	0,68	0,54	0,16
Синтетические шлаки:									
<i>N</i> 1	34,9	16,6	36,4	12,1	_	-	_	_	_
<u>№</u> 2	33,7	16,2	35,7	11,3	-	3,1	_	_	_
№ 3	32,9	16,1	34,0	10,5	_	6,5	_	_	_
<u>N</u> º 4	31,6	15,8	33,4	10,6	-	8,7	_	_	_
№ 5	29,2	16,0	32,0	9,6	-	13,3	_	_	-
№ 6	29,3	15,5	30,4	9,8	-	15,0	_	-	

Таблица 2

Изменение энтальпии при нагревании контрольных образцов, кДж/кг

	7n0	Vpopu	CaCO	Доменн	ый шлак
<i>1</i> , K	ZIIO	кварц	CaCO ₃	опыт	расчет
373	<u>48,4</u>	<u>77,4</u>	<u>90,3</u>	<u>76,6</u>	<u>82,0</u>
	49,5	78,5	89,4	77,8	80,3
473	<u>107,0</u>	<u>161,0</u>	<u>191,0</u>	<u>168,5</u>	<u>171,0</u>
	108,2	159,7	189,5	167,5	169,3
573	<u>162,0</u>	<u>263,5</u>	<u>292,0</u>	<u>255,5</u>	<u>266,0</u>
	163,8	265,4	289,0	263,5	257,5
673	<u>227,5</u>	<u>378,5</u>	<u>402,0</u>	<u>360,5</u>	<u>366,5</u>
	227,5	380,0	397,0	360,0	364,0
773	<u>291,0</u>	<u>508,0</u>	<u>516,0</u>	<u>453,0</u>	<u>469,0</u>
	291,5	500,5	515,0	460,5	466,0
873	<u>351,5</u>	<u>627,0</u>	<u>627,0</u>	<u>557,5</u>	<u>574,0</u>
	354,5	630,0	634,0	560,5	573,0
973	<u>414,0</u> 420,0	<u>747,5</u> 746,0	_	<u>649,0</u> 652,0	<u>683,0</u> 675,4
1073	<u>472,1</u> 483,0	<u>870,0</u> 863,4	-	<u>768,5</u> 762,0	<u>793,0</u> 785,0
1173	<u>525,0</u> 530,4	<u>990,0</u> 983,5	-	<u>887,5</u> 886,5	<u>903,0</u> 904,0
1273	<u>591,1</u> 602,7	<u>1132,0</u> 1127,9	_	<u>1013,0</u> 1015,0	<u>1015,0</u> 1011,2

Примечание. В числителе приводятся данные автора статьи, в знаменателе – авторов работы [4] для ZnO, кварца, CaCO₃ и доменного шлака следующего состава, % (по массе): 41,70 SiO₂; 14,40 Al₂O₃; 39,00 CaO; 1,40 MgO; 0,76 FeO; 1,60 S.

Сущность метода состоит в том, что действительная кривая изменения температуры исследуемого образца аппроксимируется ломаной линией с постоянной ско-

ростью изменения температуры на отдельных участках нагрева (охлаждения). При достаточно большом числе участков методическая ошибка от такой аппроксимации ничтожно мала.

Начальное распределение температуры в образцах цилиндрической формы, имеющих радиус *R*, предлагается аппроксимировать параболой

$$T(r, \tau) = T(R, 0) - \Delta T_{o} \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right),$$

где $T(r,\tau)$ – температура в точке на расстоянии r от оси цилиндра в момент времени τ (для начала участка нагрева с постоянной скоростью принято $\tau = 0$); $\Delta T_0 = T(R,0) - T(0,0)$ – начальная разность температур на поверхности и на оси цилиндра.

При таком допущении распределение температуры в бесконечном цилиндре в конце участка нагрева с постоянной скоростью описывается выражением [7]:

$$T(r,\tau_{i}) = T(R,\tau_{i}) - \frac{b_{i}R^{2}}{4a_{i}} \left(1 - \frac{r^{2}}{R^{2}}\right) - \left(\frac{b_{i}R^{2}}{a_{i}} - 4\Delta T_{o,i-1}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2J_{o}\left(\mu_{n}\frac{r}{R}\right)}{\mu_{n}^{3}J_{1}(\mu_{n})} \times \exp\left(-\mu_{n}^{2}\frac{a_{i}\Delta\tau_{i}}{R^{2}}\right),$$
(3)

где $b_i = \partial T(R, \tau)/\partial \tau$ – скорость изменения температуры поверхности на *i*-м участке нагрева, К/с; a_i – коэффициент температуропроводности материала образца на *i*-м участке, м²/с; $\Delta T_{o,i}$ – разность температур на поверхности и на оси образца в конце *i*-го участка нагрева, К; J_o, J_1 – функции Бесселя I рода нулевого и первого по-

Таблица З

Вид шлака	K_1	<i>K</i> ₂	<i>K</i> ₃	K_4
Доменный шлак передельного чугуна НЛМК	75	0,85	15,6.10-6	19,5.10-8
Доменный шлак передельного чугуна НТМК	73	0,94	0,81.10-4	33,6.10-9
Доменный шлак ванадиевого чугуна НТМК	70	1,00	28,0.10-6	54,5.10-9
Синтетические шлаки:				
<i>N</i> ⁰ 1	110	1,40	2,50.10-4	$0,5 \cdot 10^{-6}$
<u>№</u> 2	100	1,30	1,10.10-4	41,0.10-9
<u>№</u> 3	85	1,10	1,50.10-4	31,4.10-8
<u>№</u> 4	91	1,16	0,75.10-4	41,5.10-9
№ 5	90	1,15	0,75.10-4	68,0·10 ⁻⁹
№ 6	89	1,13	0,75.10-4	59,0·10 ⁻⁹

Значения коэффициентов K₁, K₂, K₃, K₄ в уравнениях (1) и (2) для шлаков доменной плавки и синтетических шлаков

рядков; τ_i – время, соответствующее окончанию *i*-го участка нагрева, с; $\Delta \tau_i = \tau_i - \tau_{i-1}$; μ_n – корни уравнения $J_{\alpha}(\mu_n) = 0$.

Выражение (3) с ошибкой менее 0,7 % выполняется и для образцов конечной длины L, если $L \ge 6R$ [8].

Определение коэффициента температуропроводности предлагается производить путем графического решения уравнения (3), в котором все величины, кроме a_i , находятся из опыта (по термограммам для двух избранных точек образца). Обычно в опытах по определению коэффициента температуропроводности измеряются: температура в центре образца $T(0, \tau_i)$, температура на поверхности образца $T(R, \tau_i)$, время окончания *i*-го интервала нагрева τ_i . Величины $\Delta T_{o,i}$, $\Delta \tau_i$, b_i рассчитываются. Затем решается уравнение (3) относительно a_i .

Рассмотренный метод имеет серьезный методический недостаток: начальное распределение температур в образце предполагается таким, какое бывает при регулярном режиме, хотя в общем случае это не так. Таким образом, в случае сильно нерегулярных (нестационарных) режимов, метод может привести к значительным ошибкам.

В данной работе этот метод использован в более точном варианте. Кривая нагрева разбивается на ряд следующих друг за другом участков со скоростями нагрева $b_1, b_2, ..., b_m$. Распределение температур в бесконечном цилиндре в конце *m*-го участка нагрева при этом описывается выражением [5]

$$T(r,\tau_{m}) = T(R,\tau_{m}) - \frac{bR^{2}}{4a} \left(1 - \frac{r^{2}}{R^{2}}\right) - R\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2J_{o}\left(\mu_{n}\frac{r}{R}\right)}{\mu_{n}^{3}J_{1}(\mu_{n})} \left[\left(\frac{b_{1}}{a_{1}} - \frac{4\Delta T_{o}}{R^{2}}\right) \exp\left(-\frac{\mu_{n}^{2}}{R^{2}}\sum_{j=1}^{m}a_{j}\Delta\tau_{j}\right) + \sum_{i=2}^{m} \left(\frac{b_{i}}{a_{i}} - \frac{b_{i-1}}{a_{i-1}}\right) \exp\left(-\frac{\mu_{n}^{2}}{R^{2}}\sum_{j=1}^{m}a_{j}\Delta\tau_{j}\right) \right].$$
(4)

Начальное распределение температуры в образце в начале первого участка берется таким же, как в работе [7]. Но при этом ошибка возникает только на первом участке, а на втором-третьем участке она практически исчезает. Если же подходящим образом выбрать начало первого участка, то ошибка от аппроксимации начального распределения параболой вообще отсутствует (например, выбирая за начало нагрева момент в пределах заведомо регулярного режима).

Уравнение (4) решалось относительно коэффициента температуропроводности методом конечно-разностной аппроксимации [9]. Практическая проверка методики проведена в процессе определения коэффициента температуропроводности стали 45. Результаты измерений, представленные на рис. 1, хорошо совпадают с литературными данными [10].

С целью определения коэффициентов температуропроводности путем прессования на 50-т прессе получали



Рис. 1. Зависимость изменения коэффициента температуропроводности стали 45 от температуры:

1 – по результатам измерений; 2 – по данным работы [10]

цилиндрические образцы из порошкообразных доменных шлаков при давлении, обеспечивающем в образцах плотность, соответствующую плотности пористых и литых изделий. Помимо прессованных образцов, в опытах использовали также образцы, приготовленные из литого шлака. Исследуемые образцы помещали в печь с силитовыми нагревателями. Для исключения осевых потоков теплоты образцы изолировали с торцов прокладками из листового асбеста. Платиновые термопары вводили сверху через отверстия в соответствующие каналы и располагали в вертикальном положении вдоль оси и вдоль образующей - со стороны наружной поверхности образца. Горячие спаи термопар находились на уровне середины высоты цилиндра. Образец нагревали вместе с печью с постоянной скоростью, регулирование которой осуществляли изменением напряжения на зажимах силитовых стержней с помощью трансформатора [4].

Зависимости коэффициентов температуропроводности доменных шлаков НТМК и НЛМК, а также синтетических шлаков, содержащих от 0 до 15 % TiO₂, от температуры представлены в виде усредненных графиков (для каждого образца проводилось 5 – 6 измерений) на рис. 2 и 3. Из рисунков видно, что для всех изученных шлаков в интервале температур 473 - 673 К наблюдаются экстремальные изменения величин коэффициентов температуропроводности, что согласно данным работы [11] можно объяснить изменением структурных напряжений в доменных шлаках, достигающих экстремальных значений при температурах 553, 803, 903 К и меняющих свой знак при температурах 673 и 853 К. С увеличением температуры выше 773 К изменение величин коэффициентов температуропроводности синтетических шлаков хорошо согласуются с данными для силикатных систем [12].



Рис. 2. Зависимость коэффициентов температуропроводности от температуры для шлаков:

 I – передельного чугуна НТМК (литой образец); 2 – ванадиевого чугуна НТМК (литой образец); 3 – передельного чугуна НЛМЗ (прессованный образец) Из анализа кривых, приведенных на рис. 4, следует, что с изменением процентного содержания TiO_2 в шлаках во всем температурном интервале исследований наблюдается примерно аналогичная зависимость изменения величины коэффициента температуропроводности. Так, при содержании в шлаках 6,5 – 7,0 % TiO_2 , коэффициент *а* достигает своих экстремальных значений. Авторы работы [6] экстремальную зависимость коэффициента *a* от содержания TiO_2 объясняют координационным эффектом иона Ti^{4+} , т.е. переходом в точке перегиба кривой иона титана из четверной координации в шестерную.







Рис. 4. Зависимость коэффициентов температуропроводности синтетических шлаков от содержания TiO₂ для различных температур, К:

I – 373; *2* – 473; *3* – 573; *4* – 673; *5* – 773; *6* – 873; *7* – 973; *8* – 1073; *9* – 1173; *10* – 1273 Более низкие значения коэффициентов температуропроводности синтетических шлаков, полученных сплавлением в электрической печи сопротивления, можно объяснить тем, что их плотность составляет порядка 2400 кг/ м³, а натуральных доменных шлаков – 2700 – 2800 кг/м³. Следовательно пористость шлаков будет различной. Различными будут и их теплофизические свойства. Доменные шлаки, в отличие от синтетических, содержат FeO, MnO, S и т. п. Химический состав доменных шлаков, в свою очередь, зависит от вида и свойств железных руд, качества кокса, вида выплавляемого чугуна и влияет на структуру и свойства затвердевших шлаков. Различия в составах железных руд и кокса в разных регионах страны обусловливает соответствующие различия в составе шлаков и их свойствах.

Структура шлаков, а, следовательно, и их свойства сильно зависят от скорости их охлаждения водой, паром или воздухом, которая также меняется в зависимости от способа получения шлака и его назначения. В гранулированных доменных шлаках содержание стекловидной фазы может достигать 98 %. Шлаковые стекла взаимодействуют с водой значительно интенсивнее, чем кристаллы минералов. Все отмеченное приводит к тому, что и теплофизические свойства шлаков будут различными.

Коэффициент теплопроводности λ, Bт/(м·К), определяли из выражения

 $\lambda = ac\rho$,

где a – коэффициент температуропроводности, м²/с; c – теплоемкость шлака, Дж/(кг·К); ρ – плотность шлака, кг/м³.

Полученные результаты определения λ представлены в виде графиков (рис. 5, 6), из которых видно, что



Рис. 5. Зависимость коэффициентов теплопроводности от температуры для шлаков:

 1 – передельного чугуна НТМК (литой образец); 2 – ванадиевого чугуна НТМК (литой образец); 3 – передельного чугуна НЛМЗ (прессованный образец) характер изменения коэффициента теплопроводности доменных шлаков находится в качественном соответствии с кривой изменения коэффициента температуропроводности.

Выводы. С использованием существующих и усовершенствованных методов определения теплофизических свойств материалов найдены зависимости изменения энтальпии, теплоемкости, коэффициентов температуро- и теплопроводности натуральных и синтетических доменных шлаков от температуры в интервале от 293 до 1273 К и от содержания в них оксида титана. Полученные данные могут быть использованы в инженерных расчетах, связанных с проектированием новых установок по переработке доменных шлаков, при оптимизации режимных параметров работы существующих установок и при определении рациональных скоростей нагрева и охлаждения литых шлаковых изделий в процессе их термической обработки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Осиновских Л.Л., Юрьев Б.П., Орининский Н.В., Братчиков С.Г. Влияние режима термообработки на скорость охлаждения литых шлаковых изделий // Литейное производство. 1974. № 1. С. 25 – 26.
- Кубашевский О., Олкокк С.Б. Металлургическая термохимия. – М.: Металлургия, 1983. – 391 с.
- Мищенко К.П., Равдель А.А. Краткий справочник физико-химических величин. – Л.: Химия, 1965. – 160 с.
- Рафалович И.М., Денисова И.А. Определение теплофизических свойств металлургических материалов. – М.: Металлургия, 1971. – 160 с.
- Юрьев Б.П. Методика определения температуропроводности материалов в условиях нестационарной теплопроводности // Изв. вуз. Черная металлургия, 2011. № 12. С. 26 – 28.
- Определение теплофизических свойств материалов металлургического производства / Б.П. Юрьев, В.А. Гольцев, В.И. Матюхин и др. – Екатеринбург: ООО «УИПЦ», 2014. – 180 с.



Рис. 6. Зависимость коэффициентов теплопроводности от температуры для синтетических шлаков с различным содержанием TiO_2 , %: l - 0; 2 - 3,1; 3 - 6,5; 4 - 8,7; 5 - 13,3; 6 - 15,0

- 7. Тайц Н.Ю. Технология нагрева стали. М.: Металлургиздат, 1962. 150 с.
- 8. Кудрявцев Е.В., Чакалев К.Н., Шумаков Н.В. Нестационарный теплообмен. М.: Изд. АН СССР, 1961. 158 с.
- **9.** Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1977. 832 с.
- Физические свойства сталей и сплавов, применяемых в энергетике: Справочник/ Под ред. Б.Е.Неймарк. М.-Л.: Энергия, 1967. 240 с.
- Жило Н.Л., Груздев Ю.А., Горох А.В. Першина Р.Ф. Физические свойства и минералогический состав титанистых доменных шлаков // Изв. АН СССР. Металлы. 1969. № 6. С. 3 – 8.
- Жило Н.Л. Груздев Ю.А. Горох А.В., Першина Р.Ф. Физические свойства шлаков системы CaO-TiO₂-SiO₂-Al₂O₃-MnO при 15 % Al₂O₃ и 12 % MnO // Изв. AH СССР. Металлы. 1970. № 1. С. 65 – 69.

© 2014 г. *Юрьев Б.П.* Поступила 26 июня 2013 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA - FERROUS METALLURGY. 2014. VOL. 57. No. 11, pp. 5-10.

STUDY OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF BLAST FURNACE SLAG DURING ITS THERMAL TREATMENT

Yur'ev B.P., Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair "Thermal physics and computer science in metallurgy" (yurev-b@mail.ru)

Ural Federal University named after the first President of Russia

B. N. Yeltsin (19, Mira str., Ekaterinburg, 620002, Russia)

- **Abstract**. Study of thermophysical characteristics of natural and synthetical furnace slag was made. The dependence of changing enthalpy and thermal capacity of slag in the temperature interval from 293 to 1273 K was determined using the method of qualitative thermal analysis. The method of determining the coefficients of thermal conductivity of materials was improved according to thermogram of the cylindrical sample heating. In this procedure the thermal coefficients of blast furnace slag were determined. By using the coefficients of thermal conductivity and predefined values of the specific thermal capacity the dependence of thermal conductivity on temperature and content of titanium oxide (TiO_2) in slag was discovered. The obtained data can be used to optimize the operating parameters of existing processing facilities of new facilities, as well as to determine the optimal heating and cooling during the heat treatment of cast slag products.
- *Keywords*: thermophysical properties, blast furnace slag, enthalpy, the coefficients of heat and thermal conductivity, titanium oxide, the temperature parameters, optimization, modes, contents.

REFERENCES

- Osinovskikh L.L., Yur'ev B.P., Orininskii N.V., Bratchikov S.G. Effect of heat treatment conditions on the rate of cooling of molten slag products. *Liteinoe proizvodstvo*. 1974, no. 1, pp. 25–26. (In Russ.).
- Kubashevskii O., Olkokk S.B. *Metallurgicheskaya termokhimiya* [Metallurgical thermochemistry]. Moscow: Metallurgiya, 1983. 391 p. (In Russ.).
- Mishchenko K.P., Ravdel' A.A. *Kratkii spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin* [Short reference of physico-chemical variables]. Leningrad: Khimiya, 1965. 160 p. (In Russ.).

- Rafalovich I.M., Denisova I.A. Opredelenie teplofizicheskikh svoistv metallurgicheskikh materialov [Determination of thermophysical properties of metallurgical materials]. Moscow: Metallurgiya, 1971. 160 p. (In Russ.).
- Yur'ev B.P. Method of determination of thermal diffusivity of materials under conditions of unsteady heat conduction. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 2011, no. 12, pp. 26–28. (In Russ.).
- Yur'ev B.P., Gol'tsev V.A., Matyukhin V.I., Matyukhin O.V., Sheshukov O.Yu. *Opredelenie teplofizicheskikh svoistv materialov metallurgicheskogo proizvodstva* [Determination of thermophysical properties of materials of metallurgical production]. Ekaterinburg: OOO "UIPTs", 2014. 180 p. (In Russ.).
- 7. Taits N.Yu. *Tekhnologiya nagreva stali* [The technology of heating of steel]. Moscow: Metallurgizdat, 1962. 150 p. (In Russ.).
- Kudryavtsev E.V., Chakalev K.N., Shumakov N.V. *Nestatsionarnyi teploobmen* [Unsteady heat transfer]. Moscow: Izd. AN SSSR, 1961. 158 p. (In Russ.).
- Korn G.A., Korn T.M. Mathematical Handbook for Scientists and Engineers. McGraw-Hill Book Company. 1968. (Russ.ed.: Korn G., Korn T. Spravochnik po matematike dlya nauchnykh rabotnikov i inzhenerov. Moscow: Nauka, 1970. 832 p.).
- Fizicheskie svoistva stalei i splavov, primenyaemykh v energetike. Spravochnik [Physical properties of steels and alloys used in the energy sector. Directory]. Neimark B.E. ed. Moscow, Leningrad: Energiya, 1967. 240 p. (In Russ.).
- Zhilo N.L., Gruzdev Yu.A., Gorokh A.V. Pershina R.F. Physical properties and mineralogical composition of blast furnace titaniferous slag. *Izvestiya AN SSSR. Metally*, 1969, no. 6, pp. 3–8. (In Russ.).
- Zhilo N.L. Gruzdev Yu.A. Gorokh A.V., Pershina R.F. The physical properties of the slag system CaO-TiO₂-SiO₂-Al₂O₃-MnO at 15 % Al₂O₃ and 12 % MnO. *Izvestiya AN SSSR. Metally*, 1970, no. 1, pp. 65–69. (In Russ.).

Received June 26, 2013

УДК 669.15

ПРОФИЛИРОВАНИЕ ТРУБЫ КРУГЛОГО СЕЧЕНИЯ В ШЕСТИГРАННУЮ ИЗ СТАЛИ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ БОРА^{*}

Кадач М.В., аспирант кафедры технологии и оборудования трубного производства (stendek89@yandex.ru) Гамин Ю.В., аспирант кафедры технологии и оборудования трубного производства Солонин А.Н., к.т.н., зав. кафедрой металловедения цветных металлов Поздняков А.В., к.т.н., доцент кафедры металловедения цветных металлов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

Аннотация. Получена шестигранная труба из стали с повышенным содержанием бора, которая является конструкционным материалом для изготовления стеллажей хранения отработавшего ядерного топлива. Показано, что сталь имеет вполне удовлетворительную технологическую пластичность для профилирования прокаткой (волочением) трубы круглого сечения в шестигранную как при повышенной, так и при комнатной температуре.

Ключевые слова: профилирование труб, волочение, холодная деформация, шестигранные трубы, калибрование труб, борсодержащая сталь.

В настоящее время коррозионностойкие борсодержащие стали являются наиболее часто применяемыми конструкционными материалами для изготовления стеллажей хранения отработавшего ядерного топлива. В связи с их высокой стоимостью обязательным условием производства является снижение брака на всех этапах передела, особенно при обработке давлением, путем оптимизации технологических параметров. Большое количество работ [1-6] посвящено горячей деформации нержавеющих хромсодержащих сталей. Однако лишь в последние годы проявился интерес к исследованию горячей деформации, микроструктуры борсодержащих коррозионностойких сталей [7-12] и совершенствованию технологий получения из них шестигранных труб [13-16].

Конечным этапом производства стеллажей для хранения ядерного топлива является профилирование и калибровка на прокатном стане шестигранных труб. Профилирование в основном осуществляется при повышенных температурах (теплая деформация). Из-за большого количества в структуре стали боридов, она обладает хорошей прочностью и твердостью [17, 18], но низким уровнем пластичности как при комнатной, так и при повышенных температурах [19]. Данная работа направлена на моделирование процесса профилирования шестигранных труб с целью улучшения технологических особенностей процесса при различных температурах.

На стадии разработки технического проекта стана для профилирования и калибрования шестигранных

труб были определены и реализованы режимы обжатий исходной трубы диаметром 280 мм с толщиной стенки 6 мм в шестигранную трубу под ключ 255 мм со стенкой 6 мм (табл. 1) с распределением деформации по проходам.

В качестве исходных заготовок для моделирования процесса профилирования шестигранных труб использовали прутки диаметром 60 мм из стали ЧС82, изготовленные ковкой слитков электрошлакового переплава. Заготовки нагревали в электрической камерной печи до температуры 1160 °C и прошивали на стане МИСиС-130Д в гильзы диаметром 61 мм со стенкой 8 мм.

Технические характеристики двухвалкового стана винтовой прокатки МИСиС-130Д приведены ниже:

Рабочие валки:	
диаметр в пережиме, мм	430
длина бочки, мм	320
частота вращения, мин ⁻¹	57/114
угол раскатки, град	0
угол подачи, град	9 - 24
Направляющий инструмент	Линейки
Главный привод:	
ТИП	Индивидуальный
мощность электродвигателя, кВт	2×200
крутящий момент на одном валке, кН м	25
Тип выходной стороны	С боковой
	выдачей гильз
Осевое усилие на оправку, кН	До 300
Заготовка:	
диаметр, мм	30 - 120
длина, мм	80 - 800

Процесс профилирования осуществляли на министане дуо/кварто-100/80. Технические характеристики министана представлены ниже:

^{*} Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации по реализации комплексного проекта создания высокотехнологичного производства по теме: «Создание современного производства стеллажей хранения тепловыделяющих сборок с использованием стали с повышенным содержанием бора».

Таблица 1

Распределение обжатий по роликовым обоймам при профилировании и калибровании шестигранных труб из исходной трубы диаметром 280 мм

Парамотр	Номер роликовой обоймы										
Параметр	1	2	3	4							
Обжатие по диаметру, мм	8	10	6	3							
Размер калибра под ключ, мм	272	262	256	253							
Относительное обжатие, %	2,85	3,67	2,29	1,17							
Диаметр ролика, мм [*]	328	338	344	347							
* Идеальный диаметр ролин	ca – 600	MM.									

Размеры исходной заготовки, мм

Круг:	
диаметр	7 - 15
Полоса:	
толщина	0,5 – 10
ширина	До 60
Размеры готового проката, мм	
Круг:	
диаметр	5 - 7
Лента:	
толщина	До 0,05
Мощность главного привода, кВт	15
Частота вращения рабочих валков, об/мин	0 - 120
Диаметр валков, мм:	
дуо	100
кварто:	
рабочие	43
опорные	70
Масса министана, т	1,5

Профилирование образцов выполняли путем многопроходной прокатки в калибре, образованном гладкими валками и профилированными линейками с обжатиями, соответствующими обжатиям в шестироликовых обоймах проектируемого стана. Обжатие по диаметру за один проход при расстояниях между валками 57,3; 55,5; 54 и 52 мм составляло 1,7; 2,2; 1,5 и 2 мм соответственно.

Внешний вид гильзы, полученной прошивкой при 1160 °С исходного прутка диаметром 60 мм, представлен на рис. 1, *а*. Процесс прошивки протекал стабильно, дефектов на внутренней и наружной поверхности визуально обнаружено не было. Разностенность гильз не превышала 5 %.

Из полученных гильз были изготовлены четыре трубы-образца для последующего профилирования на лабораторном министане дуо/кварто-100/80. Диаметр образцов составил 59 мм, толщина стенки – 1,4 мм, длина – 200 мм. Масштабный коэффициент данного моделирования – 4,7.

Ввиду наличия эффекта распружинивания были произведены прокатки в холодном (25 °C) и теплом (200 и 300 °C) состояниях. После проходов были выполнены замеры внешнего размера трубы («размер под ключ»), результаты которых приведены в табл. 2. Прогиб граней внутрь или отклонение их от прямолинейной формы незначительны и можно предположить, что наличие внутри трубы оправки, что предусмотрено в проектируемом стане, позволит придать трубе правильную шестигранную форму. На рис. 1, *б*, *в* представлены полученная шестигранная труба и темплеты, вырезанные из образцов, профилированных при разных температурах.

Структура стали в исходном состоянии представляет собой смесь двух типов боридов: TiB_2 (темные частицы) и (Fe, Cr)₂B (светлые частицы) в ферритной матрице (рис. 2, *a*). После прошивки и профилирова-



Рис. 1. Заготовка после прошивки (а), спрофилированная труба (б) и темплеты образцов шестигранных труб (в) из стали ЧС-82

ния микроструктура качественно не изменяется, происходит незначительное измельчение боридов титана от 10 ± 3 до 5 ± 2 мкм (рис. 2, δ), связанное с достаточно высокой степенью деформации, накопленной при прошивке и профилировании.

Выводы. Качественный визуальный анализ полученных тонкостенных труб из стали ЧС82 показал, что процесс прокатки с двусторонним обжатием по диаметру со степенями 1 - 4 % протекает стабильно в исследованном температурном интервале 25, 200 и 300 °С.

Прогиб граней внутрь или отклонение их от прямолинейной формы незначительно и можно предположить, что наличие внутри трубы оправки, что предусмотрено в проектируемом стане, позволит придать трубе правильную шестигранную форму.

Таблица 2

Результаты замеров заготовки после прокатки («размер под ключ»)

Ofmanar	Taxmanamuna %C	Номер прохода										
Ооразец	температура, С	1	2	3	4							
139 B	25	-	—	—	—							
139 H	200	58	56,5	56,2	53							
140 B	200	57,7	56,6	56	53,2							
140 H	300	57,5	56,5	55,8	53							



Рис. 2. Микроструктура стали в исходном (*a*) и спрофилированном (*б*) состояниях

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1. Cardoso P.H.S., Kwietniewski C., Porto J.P. etc. The influence of delta ferrite in the AISI 416 stainless steel hot workability // Mater. Sci. and Eng. 2003. Vol. 351. P. 1 8.
- Liou H., Pan Y., Hsieh R., Tsai W. Effects of Alloying Elements on the Mechanical Properties and Corrosion Behaviors of 2205 Duplex Stainless Steels // JMEPEG. 2001. Vol. 10. P. 231 – 241.
- Xiao Y., Guo C. Constitutive modelling for high temperature behavior of 1Cr12Ni3Mo2VNbNmartensitic steel // Mater. Sci. and Eng A. 2011. Vol. 528. P. 5081 – 5087.
- Cabrera J.M., Mateo A., Llanes L. etc. Hot deformation of duplex stainless steels // J. of Mater. Proc. Tech. 2003. Vol. 143 – 144. P. 321 – 325.
- Sivaprasad P.V., Venugopal S., Venugopal S. etc. Validation of processing maps for a 15Cr-15Ni-2.2Mo-0.3Ti austenitic stainless steel using hot forging and rolling tests// J. of Mater. Proc. Tech. 2003. Vol. 132. P. 262 – 268.
- Fang Y.L., Liu Z.Y., Song H.M., Jiang L.Z. Hot deformation behavior of a new austenite-ferrite duplex stainless steel containing high content of nitrogen // Mater. Sci. and Eng. A. 2009. Vol. 526. P. 128 – 133.
- Shulga A.V. A comparative study of the mechanical properties and the behavior of carbon and boron in stainless steel cladding tubes fabricated by PM HIP and traditional technologies // J. of Nuc. Mater. 2013. Vol. 434. P. 133 – 140.
- Mejía I., Bedolla-Jacuinde A., Maldonado C., Cabrera J.M. Determination of the critical conditions for the initiation of dynamic recrystallization in boron microalloyed steels // Mater. Sci. and Eng. A. 2011. Vol. 528. P. 4133 – 4140.
- 9. Поздняков А.В., Чурюмов А.Ю., Царьков А.А. и др. Влияние соотношения Ті/В на микроструктуру и твердость стали с высоким содержанием бора. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2014. № 1. С. 43 45.
- 10. Чурюмов А.Ю., Хомутов М.Г., Поздняков А.В., Муханов Е.Л. Исследование структуры и механических свойств при высоких температурах стали с повышенным содержанием бора. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2014. № 6. С. 53 – 55.
- Чурюмов А.Ю., Хомутов М.Г., Царьков А.А. и др. Исследование структуры и механических свойств при повышенных температурах коррозионностойкой стали с высоким содержанием бора. // Физика металлов и металловедение. 2014. Т. 115. № 8. С. 1 – 5.
- 12. Чурюмов А.Ю., Хомутов М.Г., Солонин А.Н. и др. Сравнительный анализ моделей напряжения течения коррозионностойкой стали с высоким содержанием бора, основанных на уравнении типа Аррениуса и искусственных нейронных сетях // Металлы. 2014. № 4. С. 30 34.
- 13. Сафьянов А.В., Бураков А.П., Осадчий В.Я. и др. Пути снижения расхода металла при производстве шестигранных труб размером 257×6×4300 мм из борсодержащей стали для хранения отработанного ядерного топлива. // Производство проката. 2014. № 8. С. 18 – 25.
- 14. Федоров А.А., Комаров А.В., Сафьянов А.В. Разработка инновационной технологии и освоение массового производства шестигранных труб из стали ЧС 82 для хранения отработанного ядерного топлива. // Производство проката. 2009. № 3. С. 32 – 37.
- 15. Сафьянов А.В., Федоров А.А., Осадчий В.Я. Пути снижения расхода металла при производстве шестигранных труб-заготовок с размером «под ключ» 250+2,0/-3,0×6+2,0/-1,0×4300+80/-30 мм из борсодержащих марок стали для транспортировки и уплотненного хранения отработанного ядерного топлива. // Сб. докл. XIX Междунар. науч.-технич. конф. «Трубы – 2011». Ч. 2. С. 216 – 224.
- Пат. 2226133 РФ. Способ производства трубных заготовок для изготовления шестигранных чехловых труб из низкопластич-

ной стали с содержанием бора 1,3 – 1,8 %. / А.А. Федоров, А.В. Сафьянов, В.В. Игнатьев и др. Бюл. № 9. 2004.

- Pyatakova L.L., Mozharov M.V., Sirotkina M.A., Dyuzheva T.A. Effect of boron on the cold brittleness of medium-carbon steel // Metal science and Heat Treatment. 1971. No. 2. P. 62 – 64.
- Guseinov R.K. Properties of structural steel doped with boron // Metal science and Heat Treatment. 1991. No. 7. P. 35 – 37.
- Zaslavskii A.Ya., Mushtakova T.L. Ductile properties of boron steels for cold die forging // Metal science and Heat Treatment. 1992. No. 3. P. 17 – 21.

© 2014 г. Кадач М.В., Гамин Ю.В., Солонин А.Н., Поздняков А.В. Поступила 9 сентября 2014 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA - FERROUS METALLURGY. 2014. VOL. 57. No. 11, pp. 11-14.

PROFILING THE ROUND TUBE INTO THE HEXAGON FROM HIGH BORON CONTENT STEEL

Kadach M.V., Postgraduate of the Chair "Technology and equipment for pipe production" (stendek89@yandex.ru) Gamin Yu.V., Postgraduate of the Chair "Technology and equipment for pipe production" Solonin A.N., Cand. Sci. (Eng.), Head of the Chair "Metal-

lography of nonferrous metals"

Pozdnyakov A.V., Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair "Metallography of nonferrous metals"

National University of Science and Technology "MISIS" (MISIS) (4, Leninskii pr., Moscow, 119049, Russia)

- *Abstract.* Hex tube from steel with a high content of boron, which is a material of construction for the manufacture of racks for storage of spent nuclear fuel, was produced. It has been shown that the steel has a completely satisfactory technological plasticity for profiling rolling (drawing) in a circular tube as in the hexagonal at elevated and at room temperature.
- *Keywords*: pipe profiling, drawing, cold deformation, hexagonal pipes, pipe calibration, boron steel.

REFERENCES

- 1. Cardoso P.H.S., Kwietniewski C., Porto J.P., Reguly A., Strohaecker T.R. The influence of delta ferrite in the AISI 416 stainless steel hot workability. *Mater. Sci. and Eng.* 2003. Vol. 351, pp. 1–8.
- Liou H., Pan Y., Hsieh R., Tsai W. Effects of Alloying Elements on the Mechanical Properties and Corrosion Behaviors of 2205 Duplex Stainless Steels. *JMEPEG*. 2001. Vol. 10, pp. 231–241.
- **3.** Xiao Y., Guo C. Constitutive modelling for high temperature behavior of 1Cr12Ni3Mo2VNbN martensitic steel. *Mater. Sci. and Eng A*. 2011. Vol. 528, pp. 5081–5087.
- 4. Cabrera J.M., Mateo A., Llanes L., Prado J.M., Anglada M. Hot deformation of duplex stainless steels. *J. of Mater. Proc. Tech.* 2003. Vol. 143–144, pp. 321–325.
- Sivaprasad P.V., Venugopal S., Venugopal S., Maduraimuthu V., Vasudevan M., Mannan S.L., Prasad Y.V.R.K., Chaturvedi R.C. Validation of processing maps for a 15Cr–15Ni–2.2Mo–0.3Ti austenitic stainless steel using hot forging and rolling tests. *J. of Mater. Proc. Tech.* 2003. Vol. 132, pp. 262–268.
- Fang Y.L., Liu Z.Y., Song H.M., Jiang L.Z. Hot deformation behavior of a new austenite–ferrite duplex stainless steel containing high content of nitrogen. *Mater. Sci. and Eng. A.* 2009. Vol. 526, pp. 128–133.
- Shulga A.V. A comparative study of the mechanical properties and the behavior of carbon and boron in stainless steel cladding tubes fabricated by PM HIP and traditional technologies. *J. of Nuc. Mater*. 2013. Vol. 434, pp. 133–140.
- Mejía I., Bedolla-Jacuinde A., Maldonado C., Cabrera J.M. Determination of the critical conditions for the initiation of dynamic recrystallization in boron microalloyed steels. Mater. Sci. and Eng. A. 2011. Vol. 528, pp. 4133-4140.
- 9. Pozdnyakov A.V., Churyumov A.Yu., Tsar'kov A.A., Bazlov A.I., Solonin A.N. Influence of the ratio Ti/B on the microstructure and

the hardness of the steel with a high content of boron. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya* = *Izvestiya* – *Ferrous Metallurgy*. 2014, no. 1, pp. 43–45. (In Russ.).

- **10.** Churyumov A.Yu., Khomutov M.G., Pozdnyakov A.V., Mukhanov E.L. Study of the structure and high-temperature mechanical properties of a steel with an elevated content of boron. *Metal Science and Heat Treatment*, 2014, Oct.5, p. 3.
- Churyumov A.Yu., Khomutov M.G., Tsar'kov A.A., Pozdnyakov A.V., Solonin A. N., Mukhanov E.L Study of the structure and mechanical properties of corrosion-resistant steel with a high concentration of boron at elevated temperatures. *Physics of Metals and Metallography*, 2014, Vol.115, no. 8, pp. 809–813.
- 12. Churyumov A.Yu., Khomutov M.G., Solonin A.N., Mukhanov E.L., Efimov V.M. Comparative analysis of models of the flow stress of corrosion-resistant steel with a high content of boron, based on the Arrhenius type equation and artificial neural networks. *Metally*, 2014, no. 4, pp. 30-34. (In Russ.).
- Saf'yanov A.V., Burakov A.P., Osadchii V.Ya., Klimov N.P., Matyushin A.Yu., Levshunov M.A. Ways to reduce material consumption in the production of hexagonal pipe size 257×6×4300 mm of boron steel for the storage of spent nuclear fuel. *Proizvodstvo prokata*, 2014, no. 8, pp. 18–25. (In Russ.).
- Fedorov A.A., Komarov A.V., Saf'yanov A.V., Khristenko V.K., Osadchii V.Ya. Development of innovative technologies and the development of mass production of steel pipes of hex ES 82 for storage of spent nuclear fuel. *Proizvodstvo prokata*, 2009, no. 3, pp. 32–37. (In Russ.).
- 15. Saf'yanov A.V., Fedorov A.A., Osadchii V.Ya. Puti snizheniya raskhoda metalla pri proizvodstve shestigrannykh trubzagotovok s razmerom «pod klyuch» 250+2,0/-3,0k×6+2,0/-1,0k×4300+80/-30 mm iz borsoderzhashchikh marok stali dlya transportirovki i uplotnennogo khraneniya otrabotannogo yadernogo topliva. Truby – 2011 [Ways to reduce material consumption in the production of pipes, hexagonal pieces with a size of "turnkey" 250 + 2.0 / + 2.0 -3,0×6 / -1,0×4300 + 80 / -30 mm of boron steels for the transportation and compact storage of spent nuclear fue]]. Part. 2. In: Sb. dokladov XIX mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii [Reports of XIX International Scientific and Technical Conference "Tubes – 2011"]. pp. 216–224. (In Russ.).
- 16. Fedorov A.A., Saf'yanov A.V., Ignat'ev V.V. etc. Sposob proizvodstva trubnykh zagotovok dlya izgotovleniya shestigrannykh chekhlovykh trub iz nizkoplastichnoi stali s soderzhaniem bora 1.3–1.8 % [Process for producing round billets for production of hexagonal shroud tubes of low ductility steel containing 1.3-1.8% of boron]. Patent RF no. 2226133, Byulleten' Izobretenii 2004, no. 9. (In Russ.).
- Pyatakova L.L., Mozharov M.V., Sirotkina M.A., Dyuzheva T.A. Effect of boron on the cold brittleness of medium-carbon steel. *Metal science and Heat Treatment*. 1971, no. 2, pp. 62–64.
- **18.** Guseinov R. K. Properties of structural steel doped with boron. *Metal science and Heat Treatment*, 1991, no. 7, pp. 35–37.
- **19.** Zaslavskii A.Ya., Mushtakova T.L. Ductile properties of boron steels for cold die forging. *Metal science and Heat Treatment*. 1992, no. 3, pp. 17–21.

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 621.771.2.073.8: 621.785.6.001.57

РАСЧЕТ ВРЕМЕННЫХ И ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ ПРОКАТНЫХ ВАЛКОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЗАКАЛКЕ

Самойлович Ю.А., д.т.н., профессор, гл. научный сотрудник лаборатории нагревательных печей (platan09@yandex.ru)

ОАО «Научно-исследовательский институт металлургической теплотехники»

(620219, Россия, Екатеринбург, ул. Студенческая, 16)

Аннотация. Представлена физико-математическая модель термонапряженного состояния стальных прокатных валков, закаливаемых после индукционного электронагрева. Реализация модели осуществляется путем численного решения системы взаимосвязанных уравнений нелинейной теплопроводности и термовязкоупругости с учетом кинетики фазовых превращений аустенита и специфики индукционного нагрева валков. Адекватность математической модели подтверждается сопоставлением расчетных значений напряжений в прокатном валке диаметром 210 мм с экспериментальными данными, полученными методом Закса.

Ключевые слова: прокатный стальной валок, индукционный нагрев, закалка, превращения аустенита, бейнит, мартенсит.

Традиционный способ объемной закалки валков холодной прокатки [1] сопровождается весьма трудоемким процессом подготовки устройств для защиты шейки и треф валка, монтажа арматуры для осевого охлаждения и, естественно, последующим после закалки освобождением валка от этой арматуры.

В настоящее время процесс объемной закалки вытесняется индукционным способом поверхностной закалки валков токами промышленной частоты. По сравнению со способом объемной закалки длительность электрозакалки валков диаметром 300 мм сокращается в 72 раза, а валков диаметром 700 м – в 93 раза [2]. Столь существенное повышение производительности обеспечивается использованием компактной технологической оснастки, а также применением режимов скоростного электронагрева металла в сочетании со спрейерным охлаждением поверхности валков.

Интенсивное спрейерное охлаждение поверхности валка приводит к возникновению больших градиентов температуры и, соответственно, значительных термических напряжений по сечению валка, а также структурных напряжений, сопровождающих протекание фазовых превращений металла в процессе закалки. Для предупреждения разрушения металла при воздействии термоструктурных напряжений необходимо соответствующим образом выбирать основные технологические параметры процесса электрозакалки – скорость перемещения индуктора, расход воды спрейерного устройства, а также показатели удельной мощности индуктора.

Решение этой проблемы является актуальной задачей в связи с широким применением метода электрозакалки для крупногабаритных прокатных валков из высоколегированной стали. Высокая индивидуальная стоимость таких валков препятствует экспериментальной проверке остаточных напряжений, сопряженной с нарушением контрольной конфигурации изделий, в связи с чем возросла роль методов надежного компьютерного моделирования тепловых и электромеханических явлений, сопровождающих процесс индукционного нагрева и спрейерной закалки валков. Большинство современных методов расчета напряжений в закаливаемых прокатных валках базируется на использовании теории малых упруго-пластических деформаций в сочетании с решением задач нестационарной теплопроводности и фазовых превращений, сопровождающих процесс закалки стали [3, 4]. Созданные на такой основе вычислительные комплексы отличаются высокой степенью сложности, что в значительной мере определяется необходимостью сочетания усложненных режимов термообработки валков (наличие большого числа проходов) с постулатами теории малых упруго-пластических деформаций.

В настоящей работе определение деформаций и напряжений в электрозакаленных валках холодной прокатки выполнено с использованием теории термовязкоупругости [5], позволяющей в упрощенном виде учитывать циклическое изменение основных составляющих тензора напряжений и деформаций при периодическом изменении температуры и скорости охлаждения металла в процессе многопроходной электрозакалки прокатных валков.

На рис. 1 представлена схема установки для закалки валков после индукционного нагрева. Валок устанавливают вертикально в центрах станка, при этом индуктор вначале размещается в нижней части бочки валка и при нагреве движется снизу вверх со скоростью 0,5 – 4,0 мм/с. В процессе нагрева и закалки валок вращается с частотой 8 – 10 об/мин, что обеспечивает равномерность поля температур вдоль



Рис. 1. Схема установки для закалки валков после нагрева токами промышленной частоты: 1 – валок; 2 – индуктор; 3 – стопор; 4 – спрейер

образующей поверхности валка. В качестве объекта исследования рассмотрим бочку прокатного валка диаметром $D_0 = 2R_0$ и высотой H_0 , для которой будем исследовать поле температур, деформаций и напряжений в процессе индукционного нагрева от некоторой начальной температуры до температуры аустенизации, а также последующего охлаждения при закалке в потоке водяных струй, формируемых спрейерным устройством.

Поле температур в бочке валка определяется путем численного решения уравнения нестационарной тепло-проводности

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} = \operatorname{div} \left(\lambda \operatorname{grad} T \right) + Q(r, z, t), \tag{1}$$

где T- температура; t- время; r, z – координаты в объеме изделия (с учетом симметрии поля температур и деформаций относительно оси валка); λ , ρ , C – коэффициенты теплопроводности, массовой плотности и удельной теплоемкости металла соответственно; Q – объемная плотность источника тепла, составленная суммой количества тепла, выделяемого индуктором (QR), и тепловыделения, сопровождающего протекающие фазовые переходы (QF).

Конфигурация валков отличается большим разнообразием, причем во многих случаях валки выполняются с осевым отверстием, что позволяет охлаждать бочку валка не только с наружной поверхности, но также и в полости осевого отверстия, что, как показано ниже, благоприятно сказывается на возникающих после закалки остаточных напряжениях.

Решение уравнения теплопроводности (1) осуществляется при задании начальной температуры валка T_0 и граничных условий, отражающих процесс теплообмена излучением наружной поверхности валка с окружающей средой (при цеховой температуре T_S) для тех участков поверхности, которые не окружены кареткой индуктора высотой H_K . Приведем систему граничных условий для бочки валка с осевым отверстием в соответствии со схемой на рис. 2:

- для наружной поверхности бочки (участок cd):

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial r} = \alpha_1 \Big[T \big(R_0, z \big) - T_s \Big] + \sigma_B \Big[T^4(R_0, z) - T_s^4 \Big]; \quad (2)$$

 – для поверхности внутренней полости бочки валка (участок *ab*):

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial r} = \alpha_2 \left[T \left(R_0, z \right) - T_s \right], \tag{3}$$



Рис. 2. Схема выделения расчетного элемента *abcd* высотой *H* и радиусом *R*₀ для определения поля температур и термоструктурных напряжений в бочке прокатного валка

где α_1 и α_2 – коэффициенты конвективного теплообмена на наружной поверхности бочки и в полости отверстия; σ_B – приведенный коэффициент теплообмена излучением на участке наружной поверхности, не закрытой кареткой индуктора.

Для границы бочки валка с шейкой (участки *ad* и *bc*) используются условия изоляции: $\partial T / \partial z = 0$.

Начальное условие задачи теплопроводности при допущении осевой симметрии поля температур имеет вид:

$$T_0 = F(r, z, t_0).$$
 (4)

Важную роль при решении задачи теплопроводности играет способ задания функций, описывающих процесс тепловыделения, обусловленный генерацией вихревых токов в поверхностном слое металла.

При задании параметра QR(r,z,t) принимаются во внимание две особенности изучаемого процесса:

 источник тепла (каретка индуктора) перемещается снизу вверх с некоторой неизменной скоростью *WK*;

 – глубина проникновения в металл индуцированных вихревых токов зависит от применяемой частоты электрического тока.

В частности, при использовании тока промышленной частоты (50 Гц) для стали при температуре 800 °С глубина проникновения тока в металл составляет 65 – 70 мм, а при комнатной температуре (20 °С) не превышает 5 – 10 мм [6]. В достаточно общем виде указанные особенности тепловыделения индукционного тепла можно выразить соотношением

$$QR = Q_0 QZF(\delta), \tag{5}$$

где функция QZ учитывает перемещение каретки индуктора; функция $F(\delta)$ отражает глубину проникновения вихревых токов индуктора в металл валка; Q_0 – удельная тепловая мощность индуктора, Дж/мм³. В расчетах, результаты которых приведены ниже, функцию QZ принимали в виде

$$QZ = \exp\left[-16\left(\frac{ZK-z}{H_K}\right)^2\right],\tag{6}$$

где ZK = WKt – изменяющееся во времени расположение каретки индуктора относительно оси Z, отсчет которой начинается от нижней кромки бочки прокатного валка.

Удельная тепловая мощность индуктора Q_0 подбирается с таким расчетом, чтобы в процессе индукционного нагрева бочки валка температура на внешней поверхности бочки находилась в пределах интервала температур аустенизации стали (900 – 920 °C для стали 9X2M).

Расчет деформаций и напряжений в закаливаемых валках осуществляется путем решения нелинейной

системы уравнений термовязкоупругости, дополненной учетом объемных изменений, связанных с превращением аустенита в перлит, бейнит и мартенсит.

Решение базовой задачи термовязкоупругости осуществляется с использованием принципа соответствия [7], согласно которому основные компоненты тензора напряжений σ^{V} вычисляются из решения интегрального уравнения типа Вольтерры

$$\sigma^{V} = \int_{0}^{t} F(t-t_0) \frac{\partial}{\partial t_0} \sigma^{E}(r,t_0) dt_0, \qquad (7)$$

где $\sigma^{V} = \sigma_{ij}^{E}$ есть решение соответствующей задачи нелинейной термоупругости, а реологическая функция $F(t-t_0)$ позволяет учесть эффекты вязкости и текучести материала.

Для учета эффекта релаксации напряжений авторами используется предположение о снижении напряжений во времени по закону экспоненты и задании реологической функции в виде

$$F(t-t_0) = \exp\left[-\gamma(t-t_0)\right],$$

при этом уравнение (7) принимает вид

$$\sigma^{V} = \int_{0}^{t} \exp\left[-\gamma(t-t_{0})\right] \frac{\partial \sigma^{E}}{\partial t_{0}} dt_{0}.$$
 (8)

Выполняя интегрирование по частям, приведем уравнение (8) к виду

$$\sigma^{V} = \sigma^{E} - \gamma \exp(-\gamma t) \int_{0}^{t} \sigma^{E}(t_{0}) \exp(\gamma t_{0}) dt_{0},$$

или, вводя время релаксации соотношением $\tau=\gamma^{-1}$, получим

$$\sigma^{V} = \sigma^{E} - \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)_{0}^{t} \sigma^{E}(t_{0}) \exp\left(\frac{t_{0}}{\tau}\right) dt_{0}.$$
 (9)

Время релаксации существенно зависит от температуры. В частности, для углеродистой стали, содержащей 1,1 % С, в работе [8] получена зависимость $\tau(T)$, представленная на рис. 3.

Учет объемных изменений металла при протекании фазовых превращений осуществляется путем замены коэффициента линейного расширения стали α некоторым эффективным коэффициентом расширения β, при задании которого используется соотношение

$$\beta = \beta_A + \beta_P + \beta_M + \beta_B = A(t)\beta_A^m + P(t)\beta_P^m + M(t)\beta_M^m + B(t)\beta_B^m,$$
(10)

где A(t), P(t), M(t), B(t) – объемные доли фаз, участвующих в превращении, т.е. аустенита, перлита, мартен-



Рис. 3. Зависимость времени релаксации стали от температуры (И.Д. Дергунов, 1951)

сита и бейнита соответственно; β_A^m , β_P^m , β_M^m , β_B^m – коэффициенты линейного расширения фаз.

Кинетика превращения аустенита в перлит к настоящему времени исследована достаточно подробно [9]. В количественном отношении подсчет доли перлита выполняется по формуле Колмогорова–Аврами–Мейла

$$P(t) = 1 - \exp\left[-K_P(t - t_P)^n\right], \qquad (10)$$

где K_p и n – эмпирические коэффициенты; t_p – момент начала перлитного превращения.

При описании мартенситного превращения используется эмпирическая формула Костинена–Марбургера [10]

$$M(t) = 1 - \exp\left[-K_M(T_M - T)\right], \qquad (11)$$

где $K_M = 0,011; T_M$ – температура начала мартенситного превращения при соблюдении условия $T_M - T(r,z,t) > 0.$

Для вычисления доли бейнита можно использовать эмпирическую формулу Умемото [11]

$$B(t) = 1 - \exp\left[-k_B \left(t - t_B\right)^n\right], \qquad (12)$$

где показатель k_B связан с температурой T соотношением

$$k_B = \frac{0,693}{A \exp\left(\frac{Q}{RT}\right)}.$$
 (13)

Здесь R – газовая постоянная; Q = 11~700 кал/моль; константы A и n равны 0,086 и 4,8 соответственно. К примеру, для температуры T = 350 °C показатель k_B равен 1,75 \cdot 10⁻¹⁵ с⁻ⁿ.

После вычисления значений P(t), M(t), B(t) доля остаточного аустенита подсчитывается из балансового уравнения

$$A(t) = 1 - P(t) - M(t) - B(t).$$
(14)

Изложенный способ численного анализа термонапряженного состояния прокатных валков при их закалке и отпуске сводится к выполнению следующей последовательности операций:

 – решение задачи нестационарной теплопроводности и определение локальных значений температур и скоростей охлаждения по всему объему бочки валка;

 вычисление вспомогательных термомеханических параметров задачи (времени релаксации стали, а также количества образующихся продуктов превращения аустенита) в зависимости от температуры и скорости охлаждения;

 – решение нелинейной задачи термоупругости для бочки валка с учетом объемных изменений, связанных с фазовыми превращениями, а также зависимости модуля упругости стали от температуры;

– определение главных компонент тензора напряжений в бочке прокатного валка с учетом эффекта релаксации напряжений путем численного решения интегрального уравнения (9) с учетом принятой зависимости времени релаксации от температуры.

В качестве иллюстрации возможностей предложенной расчетной методики выполним расчет временных и остаточных напряжений в бочке прокатного валка диаметром 210 мм, который служил предметом исследований в работах [12, 13]. Мотивацией к выбору данного объекта является наличие экспериментальных данных относительно остаточных напряжений в бочке валка, приведенных в работе [13].

Результаты промышленных испытаний электрозакалки валка холодной прокатки диаметром 210 мм, при которых в ходе эксплуатации зафиксированы сколы поверхностного слоя валков толщиной 12 – 15 мм, приведены в работе [12]. Исследуя причины низкой износостойкости валков, авторы обнаружили, что процесс электрозакалки сопровождается образованием глубоких продольных трещин, пронизывающих поперечное сечение валка от поверхности до осевого отверстия (рис. 4).



Рис. 4. Внутренние трещины в сечении бочки валка диаметром 210 мм при закалке путем одностороннего (наружного) водяного охлаждения

Следует отметить, что закалку валков выполняли после одного предварительного подогрева при одностороннем наружном охлаждении (без охлаждения осевого отверстия валка).

Авторы [12] предположили, что причиной возникновения трещин, идущих, по их мнению, от наружной поверхности вплоть до осевого отверстия валка, является недостаточная глубина активного и переходного слоя в закаленной части валка. Эта гипотеза подверглась критике в работе [13], в которой было выполнено измерение напряжений в темплетах, вырезанных из электрозакаленных валков методом Закса. Эксперименты показали, что наиболее вероятной причиной разрушения металла является возникновение значительных растягивающих напряжений в слое металла, прилегающем к осевому отверстию (до 350 MPa).

Для снижения указанных растягивающих напряжений авторы работы [13] предложили подвергнуть осевое отверстие водяному охлаждению, которое должно способствовать протеканию мартенситного превращения и возникновению сжимающих напряжений в осевой зоне валка. Производственная проверка этого предложения подтвердила возможность замены растягивающих напряжений в осевой зоне валка (при одностороннем наружном охлаждении) на сжимающие напряжения порядка 100 МПа, а также устранение указанного дефекта – продольных трещин в сечении валка. При этом глубина активного слоя и переходной зоны у поверхности валка осталась такой же, как и у валков, закаленных без охлаждения осевого отверстия.

Следует отметить, что работы [12, 13] выполнены на ранней стадии освоения метода электрозакалки, когда недостаточно оценивали роль обеспечения достаточного предварительного подогрева валков (перед заключительной спрейерной закалкой).

Тем не менее, рассмотрение результатов данного промышленного эксперимента представляется полезным, исходя из оценки возможностей математического моделирования при анализе возникающей в производственных условиях ситуации с повышенной отбраковкой термообработанных стальных валков.

Ниже приведены результаты расчетного анализа термонапряженного состояния валка диаметром 210 мм при их одностороннем и двухстороннем охлаждении. Решение нестационарной задачи теплопроводности для бочки валка, подвергающейся нагреву индуктором, каретка которого перемещается снизу вверх с постоянной скоростью *WK*, осуществляется при задании следующих параметров индуктора и теплофизических свойств металла (сталь 9Х2М):

$$WK = 0.53 \text{ мм/с; } H_0 = 500 \text{ мм; } H_K = 150 \text{ мм; } R_0 = 105 \text{ мм; }$$

$$\rho = 7600 \text{ кг/м}^3; N = 628 \text{ Дж/кг·K; } \lambda = 30 \text{ Вт/м·град; }$$

$$\beta_A^m = 2.08 \cdot 10^{-5}; \beta_P^m = 0.25 \cdot 10^{-5}; \beta_M^m = -1.8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1};$$

$$\beta_B^m = -0.25 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}; T_S = 20 \text{ °C; } T_M = 215 \text{ °C. }$$

Кроме того, в расчетах использовали аналитическую формулу, с помощью которой аппроксимирована зависимость времени релаксации от температуры, представленная на рис. 3.

Следует отметить, что в работе [13], содержащей экспериментальные данные относительно остаточных напряжений в бочке валка, отсутствуют сведения о температурном состоянии опытной заготовки и основных параметрах индуктора (скорости движения каретки, тепловой мощности нагревателя). В связи с этим в настоящей работе предпринята попытка восстановить недостающие сведения, опираясь на опубликованные данные относительно режимов индукционного нагрева валков диаметром 200 – 210 мм перед окончательной закалкой [1, 2]. В расчетах принято, что скорость движения каретки индуктора равна 0,53 мм/м, так что полное время перемещения каретки вдоль бочки валка высотой 500 мм составляет 944 с, после чего поверхность бочки подвергается интенсивному душевому охлаждению.

Выполненные расчеты позволили установить некоторые особенности температурного поля в бочке валка при индукционном нагреве и последующем охлаждении при закалке.

На рис. 5 представлено изменение температуры вдоль наружной поверхности бочки валка для нескольких моментов времени, соответствующих периоду нагрева 944 с и начальной стадии охлаждения после включения водяного душа. Из рассмотрения кривых l-3 на рис. 5 следует, что распределение температуры на поверхности бочки валка на стадии индукционного нагрева ($t = 0 \rightarrow 940$ с) характеризуется высокой степенью неравномерности. По мере продвижения нагревателя вдоль поверхности (указанного стрелкой *WK*) определенный участок поверхности бочки поддержи-



Рис. 5. Распределение температуры вдоль поверхности валка диаметром 210 мм ($T_0 = 200$ °C) при электронагреве и последующей закалке при *t*, c:

1 – 200; *2* – 500; *3* – 940; *4* – 945; *5* – 960

вается на уровне заданной температуры аустенизации (900 – 920 °C). При этом верхний участок поверхности заготовки, не достигнутый кареткой индуктора, поддерживается при исходной температуре (200 °C), в то время как температура пройденного кареткой участка заготовки повышается до 600 - 700 °С. Наличие столь высоких перепадов температуры по высоте бочки валка (порядка 700 °C) в период нагрева неизбежно сопровождается возникновением значительных термических напряжений. Обращает на себя внимание и тот факт, что распределение температуры по высоте бочки валка к моменту начала охлаждения (кривая 3) характеризуется значительной неравномерностью (от 600 до 1000 °С), так что закалка разных участков поверхности осуществляется от различной начальной температуры. Естественно предположить, что результатом указанной неравномерности условий закалки станет существен-



Рис. 6. Изменение во времени температур в нескольких точках вдоль радиуса валка диаметром 210 мм ($T_0 = 200$ °C, WK = 0,53 мм/с) при нагреве и закалке при r, мм: I - 15; 2 - 70; 3 - 105

ная неоднородность макроструктуры закаленного металла, обусловленная различием условий превращения аустенита в перлит и мартенсит в отдельных участках бочки валка.

На рис. 6 показано изменение температуры в нескольких представительных точках валка для среднего по высоте сечения бочки валка (при Z = 250 мм). Как следует из рис. 6, в момент прохождения кареткой среднего по высоте сечения (при t = 471 с) температура наружной поверхности достигает температуры аустенизации (910 °C), однако к моменту начала душевого охлаждения (t = 944 с) температура поверхности снижается до 600 °C. Расчеты температур бочки валка, приведенные на рис. 5 и 6, выполнены при задании охлаждения обеих поверхностей бочки при следующих значениях коэффициента теплоотдачи: a = 12000 BT/м²·K для наружной поверхности и a = 6000 BT/м²·K для внутренней поверхности при $T_c = 20$ °C.

Из рис. 6 следует, что при указанных значениях коэффициентов теплоотдачи температура обеих поверхностей бочки валка в течение 20 - 30 с пересекает границу начала мартенситного превращения (220 - 250 °C) и в течение последующих 100 - 120 с снижается до уровня 100 - 120 °C, что обеспечивает возможность достаточно полного протекания процесса мартенситного (и, частично, бейнитного) превращения.

На рис. 7 показано распределение суммы осевых и тангенциальных напряжений вдоль радиуса бочки валка для заключительного периода времени после начала душевого охлаждения обеих поверхностей бочки (от 1100 до 2000 с) при двух режимах охлаждения – одностороннем (α) и двухстороннем (δ).

Результаты расчетов позволяют выявить сложный характер динамики термоструктурных напряжений в процессе интенсивного спрейерного охлаждения. Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что резкое снижение температуры охлаждаемой поверх-



Рис. 7. Распределение суммы осевых и тангенциальных напряжений вдоль радиуса валка диаметром 210 мм при одностороннем (*a*) и двухстороннем (*б*) охлаждении при *t*, с:

1-1100; 2-1200; 3-1300; 4-2000

ности сопровождается изменением знака напряжений. В частности, при двухстороннем охлаждении растягивающие напряжения на наружной поверхности бочки валка, достигающие значений 900 MPa (рис. 7, δ), сменяются на сжимающие напряжения $\sigma \approx -200$ МПа, причем тангенциальная составляющая тензора напряжений ST = -100 МПа, что согласуется с экспериментальными данными [13].

Для оценки влияния охлаждения внутренней полости бочки валка проведена серия расчетов, при которых коэффициент теплоотдачи от поверхности внутренней полости валка принимали равным нулю. Результаты расчетов приведены на рис. 7, *а*. Видно, что при одностороннем охлаждении на внутренней поверхности полости (при r = 15 мм) сумма осевых и тангенциальных напряжений достигает весьма высоких значений ($\cong 400 - 430$ МПа), способных к нарушению сплошности металла в процессе эксплуатации.

На рис. 8 сопоставлены суммарные (SZ + ST) остаточные напряжения вдоль радиуса бочки валка, полученные расчетом при обоих режимах охлаждения. Из анализа полученных кривых следует, что при двухстороннем охлаждении бочки валка закаленный слой металла обеих охлажденных поверхностей (наружной и внутренней) подвержен воздействию сжимающих напряжений, что способствует повышению износостойкости валка в ходе эксплуатации. С другой стороны, отказ от интенсивного охлаждения внутренней полости валка приводит к возникновению на этой поверхности высоких растягивающих напряжений (штриховая линия), что полностью согласуется с данными работы [13].

Физической предпосылкой отмеченного эффекта замены растягивающих напряжений в осевой зоне валка (при одностороннем охлаждении) на сжимающие напряжения (при двухстороннем охлаждении) является существенное увеличение удельного объема стали при протекании мартенситного превращения в металле, прилегающем к обеим охлаждаемым поверхностям бочки валка.

Выводы. В статье изложена физико-математическая модель термонапряженного состояния закаленной бочки прокатного валка, позволяющая выполнить количественную оценку временных и остаточных напряжений для электрозакаленных валков с учетом объемных изменений металла в процессе превращений аустенита при закалке. Расчеты показали, что для валков с осевыми отверстиями можно рекомендовать достаточно интенсивное охлаждение внутренней полости валков, что способствует возникновению сжимающих остаточных напряжений закаленной части и повышению износостойкости валков в ходе последующей эксплуатации.



Рис. 8. Сопоставление остаточных напряжений в валке диаметром 210 мм для двух режимов охлаждения:

I – при двухстороннем охлаждении валка; 2 – без охлаждения осевого отверстия

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1. Петров А.С., Карманов А.И. Производство валков холодной прокатки. М.: Металлургиздат, 1962. 216 с.
- Гедеон М.В., Соболь Г.П., Паисов И.В. Термическая обработка валков холодной прокатки. – М.: Металлургия, 1973. – 344 с.
- Вафин Р.К., Покровский А.М., Лешковцев В.Г. Прочность термообрабатываемых прокатных валков. – М.: Изд. МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2004. – 259 с.
- Кувалдин А.Б., Лепешкин А.Р. Скоростные режимы индукционного нагрева и термонапряжения в изделиях. – Новосибирск: Изд. НГТУ, 2006. – 282 с.
- Ильюшин А.А., Победря Б.Е. Основы математической теории термовязкоупругости. – М.: Наука, 1970. – 280 с.
- Головин Г.Ф., Замятнин М.М. Высокочастотная термическая обработка. Изд. 3. – Л.: Машиностроение, 1990. – 239 с.
- Новацкий В. Вопросы термоупругости. М.: Изд. АН СССР, 1962. – 364 с.
- Дергунов И.Д. Определение периода релаксации углеродистых сталей и цветных металлов// Журнал технической физики. 1951. Т. 21. Вып. 12. С. 1526 – 1534.
- Перлит в углеродистых сталях / В.М. Счастливцев, Д.А. Мирзаев, И.Л. Яковлева и др. – Екатеринбург.: УРО РАН, 2006. – 311с.
- Kostinen D.P., Marburger R.E. A general equation prescribing the extent of austenite – martensite transformation in pure iron-carbon alloys and plain carbon steels// Acta Metallurgia. 1959. Vol.7. P. 59 – 60.
- Umemoto M., Horiuchi K., Tamura I. Transformation Kinetic of Beinit during Isotermal Holding and Continuous Cooling // Trans. ISIJ. 1982. Vol. 22. P. 854 – 861.
- Борисенко В.Г., Божко С.А., Серебренников А.М. Исследование закаленного слоя валков для холодной прокатки стальной ленты // Сталь. 1962. № 5. С. 452 454.
- 13. Склюев П.В., Петров Б.Д. К вопросу о качестве валков холодной прокатки // Сталь. 1963. № 7. С. 651.

© 2014 г. *Самойлович Ю.А.* Поступила 8 августа 2014 г. IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA - FERROUS METALLURGY. 2014. VOL. 57. No. 11, pp. 15-22.

CALCULATION OF TEMPORAL AND RESIDUAL VOLTAGE DURING THE ELECTROHARDENING OF FORMING ROLLS

Samoilovich Yu.A., Dr. Sci. (Eng.), Professor, Chief Researcher of Laboratory of heating furnaces (platan09@yandex.ru)

OJSC "Research Institute of Metallurgical Heat Engineering" (**"VNIIMT"**) (16, Studencheskaya str., Ekaterinburg, 620219, Russia)

- *Abstract.* The article presents the physicomathematical model of thermostressed state of steel forming rolls, hardened after the induction electric heating. The model is implemented by numerical calculation of number of interrelated nonlinear heat conduction and thermoviscoelastivity equations taking into account the kinetics of phase transformation of austenite and specific character of forming rolls induction heating. The comparison of calculated values of voltage in the forming roll with 210 mm in diameter with the test data obtained by Sacha method confirms the adequacy of the mathematical model.
- *Keywords*: steel forming roll, induction heating, hardening, transformation of austenite, bainite, martensite.

REFERENCES

- 1. Petrov A.S., Karmanov A.I. *Proizvodstvo valkov kholodnoi prokatki* [Manufacture of rolls of cold rolling]. Moscow: Metallurgizdat, 1962. 216 p. (In Russ.).
- Gedeon M.V., Sobol' G.P., Paisov I.V. *Termicheskaya obrabotka* valkov kholodnoi prokatki [Heat treatment of the cold rolling rolls]. Moscow: Metallurgiya, 1973. 344 p. (In Russ.).
- Vafin R.K., Pokrovskii A.M., Leshkovtsev V.G. Prochnost' termoobrabatyvaemykh prokatnykh valkov [Strength of heat treatable mill rolls]. Moscow: Izdanie MGTU im. N.E.Baumana, 2004. 259 p. (In Russ.).

- Kuvaldin A.B., Lepeshkin A.R. Skorostnye rezhimy induktsionnogo nagreva i termonapryazheniya v izdeliyakh [Speed mode of induction heating and thermal stresses in the products]. Novosibirsk, 2006. 282 p. (In Russ.).
- Il'yushin A.A., Pobedrya B.E. Osnovy matematicheskoi teorii termovyazkouprugosti [Fundamentals of mathematical theory of thermoviscoelasticity]. Moscow: Nauka, 1970. 280 p. (In Russ.).
- 6. Golovin G.F., Zamyatnin M.M. *Vysokochastotnaya termicheskaya* obrabotka [High-frequency heat treatment]. Leningrad: Mashinostroenie (LO), 1990. 239 p. (In Russ.).
- Novatskii V. Voprosy termouprugosti [Questions of thermoelasticity]. Moscow: Izd. AN SSSR, 1962. 364 p. (In Russ.).
- Dergunov I.D. Determination of the relaxation of carbon-grained steels and non-ferrous metals. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki*. 1951, Vol. 21. Issue 12, pp. 1526–1534. (In Russ.).
- Schastlivtsev V.M., Mirzaev D.A., Yakovleva I.L. etc. *Perlit v* uglerodistykh stalyakh [Perlite in carbon steels]. Ekaterinburg. URO RAN, 2006. 311p. (In Russ.).
- Kostinen D.P., Marburger R.E. A general equation prescribing the extent of austenite – martensite transformation in pure iron-carbon alloys and plain carbon steels. *Acta Metallurgia*, 1959. Vol.7, pp. 59–60.
- Umemoto M., Horiuchi K., Tamura I.: Transformation Kinetic of Beinit during Isotermal Holding and Continuous Cooling. *Trans. ISLJ*, 1982. Vol. 22, pp.854–861.
- Borisenko V.G., Bozhko S.A., Serebrennikov A.M. Research of hardened layer of cold rolled steel strip. *Stal*', 1962, no. 5, pp. 452–454. (In Russ.).
- 13. Sklyuev P.V., Petrov B.D. To a question about the quality of the rolls of cold rolling. *Stal*', 1963, no. 7, p. 651. (In Russ.).

Received August 8, 2014

УДК 669.15-154.001.5; 669.26

МЕТАЛЛОВЕДЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МЕТАЛЛУРГИИ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ ХРОМА ЧАСТЬ II. ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИКИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В РАСПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ХРОМА

Белянчиков Л.Н., д.т.н., профессор кафедры металлургии стали и ферросплавов (fermet.misis@mail.ru)

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

(119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

Аннотация. В связи с отсутствием экспериментальных данных о термодинамике поведения элементов в расплавах на базе хрома проведена их оценка путем пересчета с данных для сплавов на основе железа. Рассчитаны и приведены в таблицах сведения о теплоте растворения элементов в жидком хроме, коэффициентах активности этих элементов, их молярных параметрах взаимодействия и о ΔG_r° реакций раскисления, нитридо-, карбидо-, сульфидо- и боридообразования в хромовых расплавах. Приведены рекомендации по рациональному выбору упрочняющих фаз в хромовых сплавах.

Ключевые слова: хром, сплавы хрома, термодинамические расчеты, параметры взаимодействия, упрочняющие фазы.

Для термодинамических расчетов в жидких металлических расплавах по сравнению с реакциями между чистыми веществами необходимо дополнительно знать теплоту смешения элементов с основой сплава, коэффициенты активности элементов в расплаве и параметры их взаимодействий. Трудности работы с жидким хромом и само состояние экспериментальных работ в этой области не позволяют надеяться на получение необходимого массива данных для хромовых сплавов в обозримом будущем. В связи с этим определенный интерес представляет возможность оценки необходимых данных методом их пересчета с соответствующих данных в железе. Автором настоящей работы разработан метод, на основе которого дана оценка термодинамики процессов в расплавах Ni, Co, Ti, Nb и Мп [1].

В соответствии с данным методом (на основе теории квазирегулярных растворов), если в жидком железе при 1873 К для трех элементов *i*, *j* и *Me* известны молярные параметры взаимодействия $\varepsilon_{i(BFe)}^{i,1873}$, $\varepsilon_{j(BFe)}^{j,1873}$, $\varepsilon_{i(BFe)}^{Me,1873}$, $\varepsilon_{j(BFe)}^{Me,1873}$, то в расплавах на основе элемента *Me* при T = 1873 К

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

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

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

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

Для пересчета на другую температуру примем, что молярные параметры взаимодействия линейно уменьшаются с ростом температуры и становятся равными нулю при критической температуре основы сплава, при которой пар основы не может быть сжижен ни при каком давлении ($T_{\rm kp}$). Для хрома $T_{\rm kp} = 24/7T_{\rm nn}$, для железа $T_{\rm kp} = 4T_{\rm nn}$ [2]. Обозначим для удобства величину $T_{\rm kp}$ через т и для пересчета значений ε_i^j и ε_i^i с 1873 К на другие температуры введем пересчетный коэффициент K_T^{Me} :

$$K_T^{Me} = \frac{1873}{T} \frac{\left(1 - \frac{T}{\tau_{Me}}\right)}{\left(1 - \frac{1873}{\tau_{Fe}}\right)};$$
$$\varepsilon_{i(B,Me)}^{i,T} = E_{i(B,Me)}^i K_T^{Me} \mathbf{H} \ \varepsilon_{i(B,Me)}^{j,T} = E_{i(B,Me)}^j K_T^{Me}$$

Считая для Fe T_{nn} = 1809 К и τ_{Fe} = 4 T_{nn} = 7236 К, а для Cr T_{nn} = 2133 К и τ_{Cr} = 24/7 T_{nn} = 7313 К, получаем для Cr:

$$K_T^{\rm Cr} = 2527, 14/T - 0,345568.$$

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

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

С учетом выражения для коэффициента K_T^{Cr} получаем

 $\Delta H^{\infty}_{i(\mathbf{B},Me)} = -1263,57RE^{i}_{i(\mathbf{B},Me)} = -10\,505,32E^{i}_{i(\mathbf{B},Me)},$ Дж/моль.

Тогда для 1-го % раствора элемента *i* в Cr избыточная энергии Гиббса составит

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

где $M_{\rm Cr} = 52$ и M_i – атомные массы элементов.

Коэффициент активности элемента *i* в бесконечно разбавленном растворе по отношению к чистому элементу по теории регулярных растворов можно оценить по формуле

$$\ln \gamma_{i(\mathrm{B}\,\mathrm{Cr})}^{\infty,T} = \frac{-\varepsilon_{i(\mathrm{B}\,\mathrm{Cr})}^{i,T}}{2} = -\frac{K_T^{\mathrm{Cr}} E_{i(\mathrm{B}\,\mathrm{Cr})}^i}{2}.$$

В многокомпонентных реальных расплавах

$$\ln \gamma_{i_{(\mathsf{B}}\,\mathsf{Cr})}^{T} = \ln \gamma_{i_{(\mathsf{B}}\,\mathsf{Cr})}^{\infty,T} + \sum_{j=2}^{n} E_{i_{(\mathsf{B}}\,\mathsf{Cr})}^{j,T} x_{j} + \sum_{j=2}^{n} \rho_{i_{(\mathsf{B}}\,\mathsf{Cr})}^{j,T} x_{j}^{2} + \sum_{j=2,k=2}^{n} \rho_{i_{(\mathsf{B}}\,\mathsf{Cr})}^{j,k,T} x_{j} x_{k},$$

где ρ_i^j – параметр второго порядка; $\rho_i^{j,k}$ – перекрестный параметр; x_j, x_k – мольные доли элементов в расплаве.

Для параметра ρ_i^j по теории регулярных растворов

$$\rho_{i({}_{B}Cr)}^{i,T} = \ln \gamma_{i({}_{B}Cr)}^{\infty,T} = \frac{-\varepsilon_{i({}_{B}Cr)}^{i,T}}{2} = -\frac{K_{T}^{Cr}E_{i({}_{B}Cr)}^{i}}{2}.$$

По квазихимической теории

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

где *z* – координационное число в расплаве.

Данные о z в жидком хроме отсутствуют. Допуская, что в расплаве Cr сохраняется ближний порядок решетки ОЦК твердого хрома, можно принять для расплавов z = 8.

Для параметра ρ'_i по квазихимической теории

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

Для пересчета на массовые параметры взаимодействия первого порядка $(e_i^i, e_j^j, e_j^i, e_i^j)$ и второго порядка $(r_i^i, r_j^i, r_j^i, r_i^j)$ и перекрестных существуют формулы Сигворта и Эллиотта [3]. Применительно к Cr:

$$e_{i}^{j} = \frac{M_{\rm Cr}}{230,3M_{j}} \left(\varepsilon_{i}^{j} - 1 + \frac{M_{j}}{M_{\rm Cr}} \right); e_{j}^{i} = \frac{M_{\rm Cr}}{230,3M_{i}} \left(\varepsilon_{j}^{i} - 1 + \frac{M_{i}}{M_{\rm Cr}} \right);$$
$$r_{i}^{j} = \left\{ M_{\rm Cr}^{2} / 230, 3 \left[\rho_{i}^{j} - \left(1 - \left(M_{j} / M_{\rm Cr} \right) \right)^{2} / 2 \right] - e_{i}^{j} M_{j} \left(M_{\rm Cr} - M_{j} \right) \right\} / 100M_{j}^{2};$$

$$r_{i}^{j,k} = \left\{ M_{\rm Cr}^{2} / 230, 3 \left[\rho_{i}^{j,k} - \left(\left(1 - \frac{M_{j}}{M_{\rm Cr}} \right) \left(1 - \frac{M_{i}}{M_{\rm Cr}} \right) / 2 \right) \right] - e_{i}^{j} M_{j} \left(M_{\rm Cr} - M_{k} \right) / 2 - e_{j}^{k} M_{k} \left(M_{\rm Cr} - M_{j} \right) / 2 \right\} / 100 M_{j} M_{k}.$$

Таким образом, исходными опорными величинами для определения термодинамических характеристик металлических расплавов являются значения молярных параметров взаимодействия ε_i^i и $\varepsilon_i^j = \varepsilon_i^i$.

В данной работе исходные значения ε_i^i и ε_i^j в железе при 1873 К взяты из работы [4]. Для некоторых важных элементов соответствующие данные отсутствовали и их требовалось оценить. Для такой оценки пользовались установленной в работе [5] зависимостью между ΔH образования соединений из элементов и суммой атомных объемов этих элементов V_0 :

$$\Delta H = KV_0,$$

где К – функция модулей всестороннего сжатия и сдвига соединения, а также дефекта объема ΔV при его образовании. Теплота смешения в расплаве по природе своей аналогична теплоте образования соединений. Поэтому, считая в первом приближении, что для элементов-аналогов в одной и той же подгруппе периодической системы элементов (ПСЭ) коэффициент К примерно постоянен, можно принять, что в расплаве на основе элемента Me для элемента $i \Delta H^{\infty}_{i({}_{\mathsf{B}}Me)} \sim (V_{Me} + V_i)$. Здесь V_{Me} и V_i – либо атомные, либо мольные объемы элементов. Учитывая связь между $\Delta H_{i(BMe)}^{\infty}$ и параметром $\varepsilon^{i}_{i(B Me)}$, можно для элементов-аналогов в первом приближении принять, что для них $\varepsilon_i^i = a + bV_i$, а $\varepsilon_i^j = \varepsilon_i^i = a + bV_i + cV_i$. Естественно, что для значений V удобнее пользоваться мольными величинами. Анализ данных, взятых из работы [4] показывает, что для металлов всех групп и подгрупп ПСЭ это правило хорошо соблюдается. Оно нарушается в подгруппе IVB и VB при переходе от неметаллов и полуметаллов к металлам (от C, Si и Ge к Sn и Pb и от P и As к Sb и Bi). При таком переходе меняются значения величин *a*, *b* и *c*.

В работе [5] также показано, что для каждой подгруппы элементов имеет место линейная зависимость между атомным (мольным) объемом элемента и логарифмом его порядкового номера в ПСЭ (Z_i) : $V_i = A + B \lg Z_i$. Отсюда появляется «правило термодинамической логарифмики» – примерно линейная зависимость теплот образования, смешения и молярных параметров взаимодействия для элементов-аналогов от $\lg Z_i$. Правилу логарифмики хорошо подчиняются легкие элементы, но для тяжелых оно дает отклонения в зависимости V_i от $\lg Z_i$, а, следовательно, и в оценках термодинамических величин. Поэтому при оценочных расчетах предпочтительнее пользоваться линейной зависимость ε_i^i и ε_i^j от мольных объемов элементов-аналогов, что и было сделано в данной работе.

Расчетные значения реперных параметров ε_i^i и ε_i^j для элементов в условно жидком хроме при 1873 К приведены в табл. 1. В табл. 2 приведены значения $\Delta G_{i(\text{в Cr})}^{\infty}$, $\gamma_{i(\text{в Cr})}^{\infty}$ и $e_{i(\text{в Cr})}^{\infty}$, а также данные о давлении насыщенного пара элементов P_i^0 . Это позволяет оценивать вероятность испарительного рафинирования хрома от летучих вредных элементов по значению коэффициента Оллетте α_i^{∞} :

$$\alpha_i^{\infty} = \gamma_i^{\infty} \frac{P_i^0}{P_{\rm Cr}^0} \left(\frac{M_{\rm Cr}}{M_i}\right)^{1/2}$$

Для рафинирования хрома от примеси требуется иметь $\alpha_i^{\infty} > 1$. При $\alpha_i^{\infty} < 1$ сплав будет обогащаться примесью, а при $\alpha_i^{\infty} = 1$ состав сплава не будет меняться.

Из данных табл. 2 видно, что испарительное рафинирование хрома возможно от всех щелочноземельных металлов (ЩЗМ), Zn, Cd, Sn, Pb, Sb, Bi, Cu, Al и Mn. Из ЩЗМ наименьшую склонность к удалению из хрома проявляет Be. B табл. 3 приведены данные о реакциях оксидообразования в хроме. Видно, что раскислять жидкий хром могут все ЩЗМ, часть редкоземельных металлов (Sc, Y, La), Al, Ti, Zr, Hf и водород. Самыми сильными раскислителями являются Be, Ca, Y и Hf. Coответственно их оксиды являются наиболее термодинамически устойчивыми в контакте с хромом, что позволяет плавить хром в тиглях из BeO. Углерод может раскислять хром только в вакууме.

Данные о термодинамике карбидообразования в стандартных состояниях реагентов (табл. 4) показывают, что самым стабильным карбидом в хромовой матрице должен быть HfC, имеющий минимальное значение ΔG_T^0 и достаточно малый коэффициент диффузии Hf. Его оценивали как коэффициент самодиффузии по данным работы [6], где дана зависимость коэффициентов самодиффузии металлов (D_i) от гомологической температуры $\theta = T/T_{nn}$. По D_i гафний как лимитирующий элемент уступает Nb, Ta, Мо и W, но HfC предпочтительнее их карбидов по показателю ΔG_T^0 . Немногим ему уступает по ΔG_T^0 и D_i карбид ZrC.

Термодинамическая прочность боридов в стандартном состоянии видна из табл. 5. Видно, что сам хром образует достаточно прочные бориды и только бориды HfB, и ZrB, близки по прочности к CrB₂.

О сульфидо- и нитридообразовании в жидком хроме можно судить по данным табл. 6. Видно, что десульфурация хрома возможна только при введении в него Sr, Ba и паров Ca. Кальций при этом обладает наибольшей десульфурирующей способностью. Нитридообразование в жидком хроме возможно при введении в него B, Al, V, Nb и Ta.

Полученные термодинамические данные позволяют дать оценку способам получения дисперсно-упрочненных сплавов хрома, применяемых в России и за рубежом. Первоначально при разработке жаропрочных сплавов типа BX1-17 (0,02 – 0,5 % B; 0,3 – 2,5 % V; 0,2 – 0,8 % Y) в качестве упрочняющей фазы использовали бориды хрома, что противоречило элементарным требованиям к таким фазам с точки зрения их склонности к укрупнению частиц. Естественно, что укрупнение частиц и рекристаллизация металла начинались уже при 1573 К при выдержке 50 ч. При 1673 – 1773 К эти процессы еще более ускорялись [7] и был сделан вывод о необходимости использования других более термостабильных фаз.

В США были предложены сплавы с 0,05 % Y и 0,5 % TaC; NbC; TaB₂; NbB₂. Карбиды Nb и Ta оказались устойчивыми лишь до 1423 K, выше этой температуры они трансформировались в легко укрупняющиеся карбиды хрома. Бориды Nb и Ta были устойчивы до 1643 K. Между 1643 и 1743 K присутствовали сложные бориды Nb и Ta с Cr, а выше 1743 K – только бориды хрома, легко укрупнявшиеся.

В России [8] была проанализирована возможность использования карбидов Ті, Zr, Hf и боридов Zr и Hf. Анализ тройных диаграмм состояния Cr-*Me*-C и Cr-*Me*-B показал наличие в углу Cr эвтектик типа Cr-*Me*C и Cr-*Me*B_o.

Наиболее тугоплавкими оказались эвтектики HfC $(t_{nn} = 2083 \pm 20 \text{ K})$ и ZrC $(2058 \pm 20 \text{ K})$, самыми легкоплавкими – боридные эвтектики HfB₉ $(1883 \pm 10 \text{ K})$ и ZrB₉ $(1823 \pm 10 \text{ K})$. Интересно, что в бинарных диаграммах состояния систем Hf-B и Zr-B [9] такие бориды отсутствуют. Кроме того, в работе [8] отмечается крайне низкая растворимость [0,1-0,3% (по массе)] эвтектических боридов в хроме при температуре эвтектики. У эвтектического карбида HfC она также невелика [0,5% (по массе)], а у карбида ZrC составляет 1,3% (по массе).

При традиционном получении материала, когда металл получается по схеме «плавление-затвердевание-термообработка», растворимость частиц при температуре эвтектики играет важную роль. Частицы эвтектических карбидов и боридов как правило крупны, хотя и могут быть измельчены в условиях быстрого охлаждения при распылении металла и получении гранул. Но наиболее дисперсные частицы выделяются из твердого раствора при охлаждении металла из-за уменьшения предела растворимости. Поэтому в работе [8] для экспериментальных исследований были выбраны сплавы с упрочнением ZrC, распыляемые в гранулы 315 ± 50 мкм, компактируемые в капсулах двойной экструзией. Для сравнения использовали металл вакуумно-дугового переплава (слиток диаметром 140 мм). Гранульный металл показал лучшие характеристики, стабильные после отжига вплоть до 1400 °С. Одним из объяснений преимущества гранульного металла может быть то, что быстрое охлаждение понижает температуру плавления эвтектик и расширяет область предельной растворимости.

Таблица 1

0	-251	13,5	-4,41	-41 400	-5300	-8,0	-2,41	$-29\ 800$	-819	10,84	3,91	9,0	-25	-8,23	4,76	-482	-445	-15 600	-2,73	10,65	11,88	-28,0	11,57	5,75	16,0	-23,1	-71300	-19,3	-1,32	-6,31	-5,9	$-35\ 200$	-56,5	-90,6	-36,6	14,6	151
z	-7,9	15,3	4,79	-245	25,8	13,2	19,37	-161	-511	6,42	10,8	8,73	-8,19	13,94	12,2	-222	-449	-44	5,05	4,27	19,8	-22,3	13,04	11,88	18,5	6,72	-468	13,0	13,85	13,5	8,21	-197	-28,5	-115	-14,7	6,1	
Zr	-5,95	-25,1	-8,29	-1, 17	9,09	-34,3	-50,3	2,13	7,0	-9,94	-11,9	-4,07	-4,93	-5,50	-8,47	1,21	3,13	6,25	-3,12	2,59	-214	3,9	-13,0	-451	-15,9	-31,3	-9,67	-22,4	-31,5	-13,6	-22,0	0,60	5,20	4,8	2,07	2,89	1
M	2,71	3,68	1,35	13,3	14,44	6,33	-0,39	13,64	5,29	0,68	1,70	0,59	2,73	1,25	2,79	2,73	5,4	14,1	1,77	1,20	6,1	0,98	1,22	14,6	-5,23	0	12,3	5,86	5,51	0,86	1,8	13,5	0,71	4,16	0,89	-0,87	
>	-1,44	-4,83	-2,55	2,84	2,87	-5,13	-6,18	2,85	0,54	-3,18	-3,26	-1,66	-1,41	-4,12	-2,73	2,14	1,75	2,86	-1,35	0,92	-14,66	0,82	-3,5	-36,6	-3,37	-6,50	2,82	-3,56	-5,04	-4,49	-6,15	2,84	1,26	1,31	0,28	0,89	
Ţi	-3,79	-15,4	-5,67	4,17	4,75	-19,6	-21,25	4,36	2,07	-6,96	-7,79	-3,03	-3,75	-3,90	-6,28	5,12	2,67	4,59	-0,63	1,88	-115	2,57	-8,77	-90,6	-8,65	-18,7	3,71	-18,8	-18,3	-9,36	-14,02	4,28	3,54	1,08	1,31	4,16	
Та	-0,33	-5,85	-3,17	12,07	10,16	-3,55	-17,72	11,46	11,37	-5,11	-3,4	-2,63	-0,26	-0,71	-3,92	7,74	7,07	10,7	-2,86	1,20	-28,5	2,44	-6,07	-56,5	-0,05	-4,47	13,65	-3,55	-4,26	-4,86	-4,32	11,74	1,07	3,54	1,26	0,71	000
Si	4,58	7,82	6,59	-25,5	4,24	4,3	13,48	-15,9	-14,73	-1,93	-2,04	-1,33	4,53	9,09	2,70	-13,96	-45,5	-3,98	-2,0	-0,41	13,5	-5,52	-1,06	-6,31	12,85	0,65	-50,1	8,56	5,39	9,886	2,62	-20,4	-4,86	-9,36	-4,49	0,86	
ï	-2,97	0,88	0,654	-27,2	2,87	-3,56	7,95	-17,5	-16,03	1,7	-1,19	0,97	-3,05	-3,05	1,22	-13,34	-19,93	-7,01	-0,90	-0,09	13,04	-6,14	2,39	11,57	4,77	-6,34	-52,0	3,35	-2,19	-1,06	-7,77	-22,0	-6,07	-8,77	-3,5	1,22	(r
qN	-1,6	-6,94	-3,36	5,41	8,41	-7,07	-17,59	6,38	8,77	-4,44	-4,22	-2,23	-1,56	-2,86	-3,58	4,01	3,77	7,79	0,57	1,22	-22,3	1,02	-6,14	-28,0	-7,15	-7,87	2,92	-5,80	-7,03	-5,52	-7,22	5,93	2,44	2,57	0,82	0,98	0000
Mo	1,82	1,74	0,39	8,02	4,10	1,59	0,48	6,76	4,24	-0,36	0,56	0	1,85	-0,61	8,93	2,65	5,02	5,32	1,55	0	4,27	1,22	-0,09	10,65	1,3	-108	11,3	2,6	1,73	-0,41	0,21	7,35	1,20	1,88	0,92	1,20	
Mn	-3,8	-1,43	-1,39	-9,11	2,91	-3,1	1,82	-5,34	-2,03	-1,05	-2,11	-0,65	-3,86	-2,84	-0,66	-3,33	-3,75	-0,46	-1,824	1,55	5,05	0,57	-0,90	-2,73	-0,07	-1,22	-19,3	-3,04	-2,58	-2,0	-6,04	-7,16	-2,86	-0,63	-1,35	1,77	,
Ηf	-6,13	-25,9	-8,52	-1,63	9,46	-35,6	-52,8	1,94	7,46	-10,2	-12,29	-4,16	-6,08	-5,39	-8,66	1,525	3,17	6,39	-3,33	2,65	-222	4,01	-13,4	-482	-16,5	-32,4	-10,8	-22,7	-32,6	-13,96	-22,7	0,28	5,34	5,12	2,14	2,78	
Ge	2,63	5,61	5,14	-26,9	3,24	5,38	12,4	-17,0	-15,4	-2,59	-4,20	-2,57	2,57	11,1	1,21	-5,39	-44,6	-5,07	-2,84	-0,61	13,94	-2,86	-3,05	-8,23	12,1	-1,30	-51,7	7,14	2,47	9,09	0,61	-21,7	-0,71	-3,90	-4,12	1,25	
Ga	4,42	6,39	3,61	-15,17	0,83	-0,73	13,4	-9,94	-8,85	-2,81	-5,41	-0,82	4,36	2,57	1,64	-6,08	-13,5	-3,71	-3,86	1,85	-8,19	-1,56	-3,05	-257	7,90	-3,51	-27,9	6,37	1,47	4,53	-1,01	-12,7	-0,26	-3,75	-1,41	2,74	
Fe	-0,8	1,02	-0,11	-6,4	0,05	0,57	4,31	-4,26	-2,2	0,3	-0,14	0	-0,82	-2,57	0,40	-4,16	-4,7	-1,78	-0,65	0	8,73	-2,23	0,97	9,0	4,18	-2,24	-11,6	2,24	0,52	-1,33	-2,09	-5,21	-2,63	-3,03	-1,66	0,59	
Cu	-5,31	-3,60	-0,75	-73,5	-0,42	-21,3	7,77	-51,6	-29,3	-1,51	-5,71	-0,14	-5,41	-4,20	-1,59	-12,29	-49,7	-21,2	-2,11	0,56	10,8	-4,22	-1,19	3,91	-0,10	-28,8	-138	0,056	-15,8	-2,04	-13,9	-62,9	-3,4	-7,79	-3,26	1,70	110
Co	-2,75	0,3	-0,31	-30,4	2,90	-2,28	6,46	-18,4	-11,6	1,08	-1,51	0,3	-2,81	-2,59	0,82	-10,2	-14,8	-5,79	-1,05	-0,36	6,42	-4,44	1,7	10,84	4,46	-4,02	-51,6	2,97	-2,08	-1,93	-7,07	-23,1	-5,11	-6,96	-3,18	0,68	
c	13,4	17,83	13,15	-19,29	8,73	18,99	18,5	-10,88	-58,8	6,46	7,77	4,31	13,4	12,4	9,47	-52,8	-49,4	0,97	1,82	0,48	11,5	-17,59	7,95	-2,41	16,22	8,13	-42,9	15,0	18,63	13,48	11,72	-14,6	-17,72	-21,25	-6,18	-0,89	
Al	4,4	6,4	3,67	-15,18	0,84	-0,60	13,4	-9,97	-9,05	-2,75	-5,31	-0,8	4,42	2,63	1,67	-6,13	-13,6	-3,64	-3,8	1,82	-7,9	-1,6	-2,97	-251	7,88	-3,41	-30,8	6,44	1,56	4,58	-0,94	-12,7	-0,33	-3,79	-1,44	2,71	
ſ	Al	\mathbf{As}	в	Ba	Be	Bi	ပ	Ca	Ce	Co	Cu	Fe	Ga	Ge	Η	Hf	La	Mg	Mn	Mo	z	ЯŊ	ï	0	Р	Pb	Ra	S	\mathbf{Sb}	Si	Sn	Sr	Та	Ξ	N	M	7

Таблица 2

		i	1 ∞	1.00	T = 2183		
1	ΔG_i^{*} , Дж/Моль	e_i^*	$\lg \gamma_i$	$\lg P_i$, Ha	γ_i^{∞}	P_i° , Па	α
Be	51 370 - 30,74 <i>T</i>	-310/T + 0,02163	2676/T-0,3660	-16 180/ <i>T</i> + 10,738	7,24	$2,12 \cdot 10^3$	13,9
Mg	59 250 - 40,07 <i>T</i>	-132/T + 0,01316	3094/ <i>T</i> - 0,42313	-7120/T + 10,154	9,31	7,81·10 ⁶	4·10 ⁴
Са	72 695 – 46,06 <i>T</i>	-99/T + 0,01218	3797/ <i>T</i> - 0,51915	-8000/ <i>T</i> + 9,571	16,6	8,06·10 ⁵	5,73·10 ³
Sr	74 900 – 52,87 <i>T</i>	-46/T + 0,00811	3912/ <i>T</i> - 0,5349	-7350/ <i>T</i> + 9,453	18,1	1,22.106	6,4·10 ³
Ba	79 840 – 57,28 <i>T</i>	-32/T + 0,00702	4170/ <i>T</i> - 0,57016	-7800/T + 9,107	21,9	3,42.105	1,73·10 ³
Ra	83 305 - 61,90 <i>T</i>	-20/T + 0,00608	4351/ <i>T</i> - 0,59492	-7149/ <i>T</i> + 9,038	25,0	5,8·10 ⁵	2,61·10 ³
Sc	-20 470 - 34,28 <i>T</i>	25/T-0,00406	-1069/T + 0,1462	$-16\ 490/T + 10,252$	0,453	5,0·10 ²	9,2.10-2
Y	-26 780 - 39,08 <i>T</i>	16/ <i>T</i> – 0,00043	-1400/T + 0,1913	$-19\ 200/T + 10,379$	0,355	38,3	3,91.10-3
La	-30 350 - 42,31 <i>T</i>	12/T + 0,00109	-1585/T + 0,2167	-21 016/ <i>T</i> + 10,696	0,31	11,7	8,4.10-4
Ce	-27 420 - 50,28 <i>T</i>	11/T + 0,00127	-1432/T + 0,1958	-19 630/ <i>T</i> + 10,308	0,347	20,7	1,65.10-3
Ti	-11 345 - 36,05 <i>T</i>	13/T-0,00213	-593/ <i>T</i> + 0, 3 810	$-19\ 000/T + 10,605$	0,645	79,7	2,0.10-2
Zr	-15 650 - 40,82 <i>T</i>	9/T+0,00059	-817/T + 0,1117	-26 100/ <i>T</i> + 11,625	0,546	0,467	7,2.10-5
Hf	-16 020 - 46,35 <i>T</i>	5/ <i>T</i> + 0,00241	-837/T + 0,1144	-29 820/ <i>T</i> + 11,126	0,538	2,92.10-2	3,2.10-7
V	-2940 - 37,71 <i>T</i>	3/T-0,00052	-153/T + 0,0210	-23 875/ <i>T</i> + 6,482	0,893	3,51.10-5	1,2.10-8
Nb	-10 730 - 41,65 <i>T</i>	6/ <i>T</i> + 0,00105	-560/T + 0,0766	-35 700/ <i>T</i> + 12,127	0,661	5,93.10-5	1,1.10-8
Та	-11 240 - 47,12 <i>T</i>	3/T+0,00263	-587/T + 0,0803	-39 350/ <i>T</i> + 11,98	0,648	9,0.10-7	1,2.10-10
Cr	0	0	0	-16 700/ <i>T</i> + 11,075	1,0	2,66·10 ³	1,0
Mo	-43,38	0	0	$-28\ 100/T + 10,545$	1,0	4,71.10-3	1,3.10-6
W	9140 - 50,04 <i>T</i>	3/T+0,00384	477/ <i>T</i> - 0,0653	-38 600/ <i>T</i> + 11,255	1,42	3,74.10-7	1,06.10-10
Mn	19 160 – 41,36 <i>T</i>	-19/T + 0,00282	1000/ <i>T</i> - 0,1368	-12 079/ <i>T</i> + 9,955	2,10	$2,64 \cdot 10^4$	20,3
Tc	18 740 - 46,20 <i>T</i>	-10/T + 0,00347	979/ <i>T</i> - 0,1338	-30 176/ <i>T</i> + 10,839	2,06	1,04.10-3	5,84.10-7
Re	19 280 – 51,53 <i>T</i>	-6/T + 0,00390	1007/T - 0,1377	-37 186/ <i>T</i> + 11,242	2,11	1,61.10-6	6,75.10-10
Fe	-38,88 <i>T</i>	0	0	-18 480/ <i>T</i> + 10,652	1,0	$1,54 \cdot 10^2$	5,56.10-2
Ru	-43,81 <i>T</i>	0	0	-30 920/ <i>T</i> + 12,044	1,0	7,59.10-3	2,05.10-6
Os	-79,07 <i>T</i>	0	0	-32 800/ <i>T</i> + 11,226	1,0	1,59.10-4	3,1.10-3
Со	-11 346 - 37,78 <i>T</i>	10/T - 0,0009	-592/T + 0,0810	-16 100/ <i>T</i> + 9,696	0,645	$2,09.10^{2}$	4,76.10-2
Rh	-14 246 - 42,01 <i>T</i>	7,5/T + 0,0011	-744/T + 0,1017	$-25\ 800/T + 11,50$	0,577	0,48	7,4.10-5
Ir	-14 366 - 47,19 <i>T</i>	4/T + 0,0026	-750/T + 0,1026	-31 990/ <i>T</i> + 11,866	0,574	1,63.10-3	1,83.10-7
Ni	-25 109 - 35,36 <i>T</i>	23/ <i>T</i> – 0,6969	-1311/T + 0,1793	-19 100/ <i>T</i> + 11,367	0,379	$4,15 \cdot 10^2$	5,56.10-2
Pd	-34 266 - 39,55 <i>T</i>	17,5/T - 0,0002	-1789/T + 0,2447	-18 890/ <i>T</i> + 11,918	0,266	$1,84 \cdot 10^{3}$	0,129
Pt	-34 705 - 44,53 <i>T</i>	9,7/ <i>T</i> + 0,0019	-1812/T + 0,2478	-26 260/ <i>T</i> + 11,406	0,262	0,238	1,21.10-5
Cu	59 986 - 48,16 <i>T</i>	-51/T + 2,1953	3132/ <i>T</i> – 0,4283	-15 920/ <i>T</i> + 10,625	10,15	2,15·10 ³	7,42
Ag	87 180 – 56,28 <i>T</i>	-44/T + 0,0083	4552/ <i>T</i> - 0,6225	-13 120/ <i>T</i> + 10,391	29,02	2,4·10 ⁴	$1,82 \cdot 10^2$
Au	85 670 - 61,07 <i>T</i>	-24/T + 0,0064	4474/ <i>T</i> – 0,6117	$-17\ 880/T + 10,714$	27,4	3,34·10 ²	1,77
Zn	93 095 <i>-</i> 52,92 <i>T</i>	-77/T + 0,0115	4861/ <i>T</i> – 0,6648	-6163/T + 10,233	36,5	2,57.107	3,14.105
Cd	138 360 + 63,62 <i>T</i>	-96/T + 0,0155	7225/ <i>T</i> - 0,9880	-5200/T + 10,008	210	4,23.107	2,27.106
В	-65 340 - 16,29 <i>T</i>	394/ <i>T</i> - 0,0746	-3412/T + 0,4666	-28 160/ <i>T</i> + 11,710	0,08	6,46.10-2	4,26.10-6
Al	-46 220 - 26,52 <i>T</i>	93/ <i>T</i> – 2,0013	-2414/T + 0,3300	$-13\ 310/T + 10,715$	0,168	4,15·10 ⁴	9,68
Ga	-45 800 - 34,46 <i>T</i>	36/ <i>T</i> – 1,1659	-2390/ <i>T</i> + 0,327	-13 426/T + 10,327	0,171	1,5.104	0,83
С _{гр}	-59 180 - 33,89 <i>T</i>	880/ <i>T</i> - 0,1348	-10150/T + 1,3880	-37 280/T + 13,07	5,48.10-4	1,0.10-4	2,06.10-11
Si	$-103\ 860 + 18,94\overline{T}$	201/T - 0,0313	-5423/T + 0,7416	-8660/ <i>T</i> + 8,385	0,018	$2,62 \cdot 10^4$	0,24

Термодинамические данные о жидких разбавленных 1 %- ных растворах на основе хрома (стандартное состояние для элементов, кроме C, P, S, H, N и O – чистая жидкость)

Таблица 2 (продолжение)

	ΔG_i^{∞} , Дж/Моль	e_i^i	$\lg \gamma_i^\infty$	1 20 27	<i>T</i> = 2183 K		
l				$\lg P_i$, Ha	γ_i^∞	P_i° , Па	α_{i}
Ge	-116 610 - 24,78 <i>T</i>	87/ <i>T</i> – 0,0107	-6089/ <i>T</i> + 0,8327	-17 817/ <i>T</i> + 10,748	0,011	3,86·10 ²	1,35.10-3
Sn	51 450 - 52,18 <i>T</i>	-23,5/T+0,0057	2687/ <i>T</i> - 0,3674	-14 800/ <i>T</i> + 10,826	7,3	$1,11.10^{4}$	20,2
Pb	197 030 <i>–</i> 76,72 <i>T</i>	-52/T + 0,0103	10 290/ <i>T</i> - 1,407	-9190/T + 9,57	2,03.103	2,3.105	8,8·10 ⁴
1/2N ₂	$-141\ 540 + 8,03T$	549/ <i>T</i> - 0,0869	_	-	_	_	_
1/2P ₂	-153 590 + 12,99 <i>T</i>	269/ <i>T</i> - 0,0397	_	-	_	_	_
1/4As ₄	198 130 – 68,42 <i>T</i>	-143/T + 0,0210	_	-	_	_	_
Sb	167 666 – 68,29 <i>T</i>	-75/T + 0,0127	8755/ <i>T</i> - 1,1972	-10 180/ <i>T</i> + 10,949	650	1,93.106	3,08·10 ⁵
Bi	185 340 - 75,2 <i>T</i>	-48/T + 0,0098	9678/ <i>T</i> - 1,3234	-10 450/ <i>T</i> + 11,001	1290	1,64.106	3,96·10 ⁵
1/2O ₂	-287 880 + 30,38 <i>T</i>	100/T - 0,0234	_	-	_	_	_
$1/2S_{2}$	-153 877 - 21,03 <i>T</i>	-89/T + 0,0094	_	—	—	_	_
1/2H ₂	109 310 - 8,23 <i>T</i>	158/ <i>T</i> – 0,243	_	—	_	_	_

Таблица З

Термодинамика оксидообразования для стандартного состояния реагентов в жидком хроме (1 %-ный раствор для исходных веществ, чистое вещество для продуктов реакции, *p* = 1 атм) в расчете на 1 г-атом кислорода

D			<i>Т</i> _{пл} , К		
Реакция	$\Delta G_T, \mathcal{A}$ ж/г-атом	$\Delta G_{2183},$ Дж/г-атом	i	оксид	
$[Be] + [O] = BeO_{(T)}$	-279 750 + 42,88 <i>T</i>	-186 143	1560	2803	
$Mg_{(\Gamma)} + [O] = MgO_{(\Gamma)}$	-441 120 + 173,62 <i>T</i>	-62 108	923	3073	
$Ca_{(\Gamma)} + [O] = CaO_{(T)}$	-502 120 + 163,62 <i>T</i>	-144 938	1123	2873	
$\operatorname{Sr}_{(\Gamma)} + [O] = \operatorname{SrO}_{(\Gamma)}$	-465 740 + 173,83 <i>T</i>	-86 269	1043	2773	
$[Ba] + [O] = BaO_{(T)}$	-346 960 + 127,90 <i>T</i>	-67 754	983	2198	
$3/2[Sc] + [O] = 1/3 Sc_2O_{3(T)}$	-281 555 + 80,49 <i>T</i>	-105 845	1814	2762	
$2/3[Y] + [O] = 1/3Y_2O_{3(T)}$	-334 667 + 93,01 <i>T</i>	-131 626	1793	2693	
2/3[La] + [O] = $1/3$ La ₂ O _{3(T)}	-286 553 + 90,49 <i>T</i>	-89 013	1193	2593	
$1/2[Ce] + [O] = 1/2CeO_{2(T)}$	-212 910 + 101,76 <i>T</i>	9232	1073	2873	
2/3[Ti] + [O] = $1/3$ Ti ₂ O _{3(T)}	-210 757 + 82,11 <i>T</i>	-31 511	1933	2403	
$1/2[Ti] + [O] = 1/2TiO_{2(T)}$	-183 848 + 80,49 <i>T</i>	-8138	1933	2193	
$1/2[Zr] + [O] = 1/2ZrO_{2(r)}$	-254 845 + 82,76T	-74 180	2130	2973	
$1/2[Hf] + [O] = 1/2HfO_{2(T)}$	$-272\ 990+70,59T$	-118 963	2448	3063	
$2/3[V] + [O] = 1/3V_2O_{3(T)}$	-119 587 + 78,91 <i>T</i>	52 666	2083	>2273	
$2/5[Nb] + [O] = 1/5Nb_2O_{5(x)}$	-67 348 + 58,19 <i>T</i>	59 680	2741	1763	
$2/5[Ta] + [O] = 1/5Ta_2O_{5(x)}$	-84 075 + 55,45 <i>T</i>	36 863	3273	2143	
$[Mn] + [O] = MnO_{(w)}$	-139 680 + 100,98 <i>T</i>	80 760	1517	2058	
1/3 [Re] + [O] = $1/3$ ReO _{3(x)}	82 780 + 27,53 <i>T</i>	142 973	3453	433	
$2/3[B] + [O] = 1/2Be_2O_{3(x)}$	-82 721 + 44,78 <i>T</i>	15 034	2323	723	
$2/3[A1] + [O] = 1/2A1_2O_{3(T)}$	-241 640 + 95,30 <i>T</i>	-33 600	933	2303	
$2/3[Ga] + [O] = 1/2Ga_2O_3$	-28 421 + 153,52 <i>T</i>	102 523	302,8	1998	
$[C] + [O] = CO_{(r)}$	226 060 - 80,26 <i>T</i>	50 852	4020	-	
$1/2[Si] + [O] = 1/2SiO_{2(x)}$	-129 420 + 75,32 <i>T</i>	36 095	1685	1883	
$1/2[Ge] + [O] = 1/2GeO_{2(x)}$	81 998 + 56,01 <i>T</i>	204 268	1213	1389	
$2[H] + [O] = H_2O_{(r)}$	$-181\ 810 + 43,73T$	-86 347	_	-	

Таблица 4

			<i>Т</i> _{пл} , К		D1473 2/	
Реакция в жидком хроме	$\Delta G_T,$ Дж/моль	$\Delta G_{2183},$ Дж/моль	i	карбид	D_i , M ² /C	
$[Sc] + 2[C] = ScC_{2(T)}$	40 060 + 88,90 <i>T</i>	234 130	1814	2773	2,3.10-15	
$[Y] + 2[C] = YC_{2(T)}$	22 692 + 91,05 <i>T</i>	221 454	1793	1806	2,95.10-15	
$[La] + 2[C] = LaC_{2(T)}$	63 536 + 92,58 <i>T</i>	265 638	1193	2943	1,9.10-9	
$[Ce] + 2[C] = CeC_{2(T)}$	49 322 + 95,95 <i>T</i>	258 780	1077	2961	1,4.10-7	
$[Ti] + [C] = TiC_{(T)}$	-158 435 + 103,86 <i>T</i>	68 290	1933	3523	4,7.10-16	
$[Zr] + [C] = ZrC_{(T)}$	-144 918 + 93,37 <i>T</i>	58 909	2130	4008	4,8.10-17	
$[Hf] + [C] = HfC_{(T)}$	-197 216 + 107,99 <i>T</i>	38 520	2448	4168	1,8.10-18	
$[V] + [C] = VC_{(T)}$	-154 480 + 105,42 <i>T</i>	75 650	2083	3123	8.10-17	
$[Nb] + [C] = NbC_{(T)}$	-99 050 + 86,91 <i>T</i>	90 674	2741	3773	3,3.10-19	
$[Ta] + [C] = TaC_{(T)}$	-100 140 + 87,05 <i>T</i>	89 890	3273	3673	3,2.10-22	
$2[Ta] + [C] = Ta_2C_{(T)}$	-97 100 + 103,58 <i>T</i>	129 015	3273	4073	3,2.10-22	
$3/2 \operatorname{Cr}_{(x)} + [C] = 1/2 \operatorname{Cr}_{3} \operatorname{C}_{2(T)}$	-13 940 + 51,18 <i>T</i>	96 760	2133	2163	4,7.10-17	
$3/2 \operatorname{Cr}_{(m)} + [C] = 1/2 \operatorname{Cr}_{3} C_{2(m)}$	53 980 + 19,78 <i>T</i>	97 160 (2163К)	2133	2163	4,7.10-17	
$2[Mo] + [C] = Mo_2C_{(T)}$	61 780 + 31,14 <i>T</i>	129 760	2883	2618	1,4.10-19	
$2[W] + [C] = W_2 C_{(T)}$	-63 490 + 110,12 <i>T</i>	176 900	3680	3008	1,0.10-24	

Термодинамика карбидообразования в 1 %- ных растворах элементов в жидком хроме и коэффициенты диффузии элементов в твердом хроме при 1473 К

Таблица 5

Термодинамика боридообразования в 1 %- ных растворах элементов в жидком хроме в расчете на 1 г-атом бора и 1 моль CrB₂

Реакция $\Delta G^{\circ}, Дж/г-атом$ $\Delta G^{\circ}_{2183}, \\ Дж/r-атом$ Реакция $\Delta G^{\circ}_{T}, Дж/моль$ $\Delta G^{\circ}_{T2183}, \\ Дж/моль$ $1/6[Y] + [B] = 1/6 YB_{6(r)}$ 28 005 + 33,957102 107 $1/3 YB_{6(r)} + Cr_{(a)} = 1/3[Y] + CrB_{2(r)}$ $-149 742 - 8,227$ $-167 686$ $1/2[Ti] + [B] = 1/2 TiB_{2(r)}$ $-107 199 + 54,117$ 10 923 $TiB_{2(r)} + Cr_{(a)} = [Ti] + CrB_{2(r)}$ $120 666 - 48,547$ $14 703$ $1/2[Zr] + [B] = 1/2 ZrB_{2(r)}$ $-94 796 + 53,907$ 22 863 $ZrB_{2(r)} + Cr_{(a)} = [Zr] + CrB_{2(r)}$ $95 860 - 48,127$ -9186 $1/2[Hf] + [B] = 1/2 HrB_{2(r)}$ $-101 781 + 53,837$ $15 730$ $HrB_{2(r)} + Cr_{(a)} = [V] + CrB_{2(r)}$ $109 830 - 47,987$ 5090 $1/2[V] + [B] = 1/2 VB_{2(r)}$ $-94 743 + 53,757$ $22 593$ $VB_{2(r)} + Cr_{(a)} = [V] + CrB_{2(r)}$ $95 754 - 47,827$ -8637 $1/2[Nb] + [B] = 1/2 NbB_{2(r)}$ $-95 464 + 50,677$ $15 149$ $TaB_{2(r)} + Cr_{(a)} = [Nb] + CrB_{2(r)}$ $83 056 - 48,127$ $-21 990$ $1/2[Ta] + [B] = 1/2 CrB_{2(r)}$ $-95 464 + 50,677$ $15 149$ $TaB_{2(r)} + Cr_{(a)} = [Ta] + CrB_{2(r)}$ $97 196 - 41,667$ 6252 $1/2Cr_{a} + [B] = 1/2 CrB_{2(r)}$ $-68 866 + 29,847$ $18 275$ $ 2[Mo] + [B] = MoB_{(r)}$ $-52 728 + 78,87$ $118 638$ $2MoB_{(r)} + Cr_{(a)} = 2[Mo] + CrB_{2(r)}$ $114 4026 - 203,847$ $-300 957$ $[Mo] + [B] = 1/2 MoB_{2(r)}$ $-188 15 + 52,327$ $95 400$ $MoB_{2(r)} + Cr_{(a)} = [Mo] + CrB_{2(r)}$ $198 170 - 230,667$ $-154 250$ $2[W] + [B] = W_2B_{(r)}$ </th <th></th> <th></th> <th></th> <th></th> <th></th> <th></th>						
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	Реакция	ΔG° , Дж/г-атом	$\Delta G^{\circ}_{_{2183}},$ Дж/г-атом	Реакция	$\Delta G^{\circ}_{\scriptscriptstyle T},$ Дж/моль	$\Delta G^{\circ}_{T2183},$ Дж/моль
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$1/6[Y] + [B] = 1/6YB_{6(T)}$	28 005 + 33,95 <i>T</i>	102 107	$1/3 \text{YB}_{6(T)} + \text{Cr}_{(x)} = 1/3 [Y] + \text{CrB}_{2(T)}$	-149 742 - 8,22T	-167 686
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$1/2[Ti] + [B] = 1/2TiB_{2(T)}$	-107 199 + 54,11 <i>T</i>	10 923	$\mathrm{TiB}_{2(\mathrm{T})} + \mathrm{Cr}_{(\mathrm{x})} = [\mathrm{Ti}] + \mathrm{CrB}_{2(\mathrm{T})}$	120 666 – 48,54 <i>T</i>	14 703
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$1/2[Zr] + [B] = 1/2ZrB_{2(r)}$	-94 796 + 53,90 <i>T</i>	22 863	$ZrB_{2(T)} + Cr_{(x)} = [Zr] + CrB_{2(T)}$	95 860 – 48,12 <i>T</i>	-9186
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	1/2 [Hf] + [B] = $1/2$ HfB _{2(T)}	-101 781 + 53,83 <i>T</i>	15 730	$HfB_{2(T)} + Cr_{(K)} = [Hf] + CrB_{2(T)}$	109 830 – 47,98 <i>T</i>	5090
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$1/2[V] + [B] = 1/2VB_{2(T)}$	-94 743 + 53,75 <i>T</i>	22 593	$VB_{2(T)} + Cr_{(K)} = [V] + CrB_{2(T)}$	95 754 <i>-</i> 47,82 <i>T</i>	-8637
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$1/2[Nb] + [B] = 1/2NbB_{2(T)}$	-88 394 + 53,9 <i>T</i>	29 270	$NbB_{2(T)} + Cr_{(x)} = [Nb] + CrB_{2(T)}$	83 056 - 48,12 <i>T</i>	-21 990
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$1/2[Ta] + [B] = 1/2TaB_{2(T)}$	-95 464 + 50,67 <i>T</i>	15 149	$TaB_{2(T)} + Cr_{(x)} = [Ta] + CrB_{2(T)}$	97 196 – 41,66 <i>T</i>	6252
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$1/2 \operatorname{Cr}_{\mathrm{x}} + [B] = 1/2 \operatorname{CrB}_{2(T)}$	-46 866 + 29,84 <i>T</i>	18 275	_	_	_
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$2[Mo] + [B] = Mo_2B_{(T)}$	-118 879 + 131,76 <i>T</i>	168 753	$2Mo_2B_{(T)} + Cr_{(x)} = 4[Mo] + CrB_{2(T)}$	144 026 - 203,84 <i>T</i>	-300 957
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$[Mo] + [B] = MoB_{(T)}$	-52 728 + 78,8 <i>T</i>	118 638	$2 MoB_{(T)} + Cr_{(K)} = 2[Mo] + CrB_{2(T)}$	11 724 – 97,92 <i>T</i>	-202 035
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$1/2[Mo] + [B] = 1/2 MoB_{2(T)}$	-18 815 + 52,32 <i>T</i>	95 400	$MoB_{2(T)} + Cr_{(K)} = [Mo] + CrB_{2(T)}$	-56 102 - 44,96 <i>T</i>	-154 250
$[W] + [B] = WB_{(T)} -72\ 335 + 85,51T 114\ 333 2WB_{(T)} + Cr_{(x)} = 2[W] + CrB_{2(T)} 50\ 938 - 111,34T - 192\ 117$	$2[W] + [B] = W_2 B_{(T)}$	-145 951 + 145,17 <i>T</i>	170 955	$2W_2B_{(T)} + Cr_{(K)} = 4[W] + CrB_{2(T)}$	198 170 – 230,66 <i>T</i>	-305 360
	$[W] + [B] = WB_{(T)}$	-72 335 + 85,51 <i>T</i>	114 333	$2WB_{(T)} + Cr_{(x)} = 2[W] + CrB_{2(T)}$	50 938 - 111,34 <i>T</i>	-192 117

Выбранное в работе [8] решение следует признать абсолютно правильным, но радикальные пути решения проблем получения дисперсноупрочненных сплавов хрома нужно искать в области экзогенного упрочнения. Необходимы работы в области введения в хромовую матрицу частиц высоко стабильных соединений, в частности оксидов типа HfO₂, ZrO₂, ThO₂ путем введения их в матрицу при высокоэнергетич-

Таблица б

Реакция	$\Delta G^{^\circ}_{\! T},$ Дж/моль	$\Delta G^{\circ}_{_{2183}},$ Дж/моль	Реакция	$\Delta G^{^\circ}_{\! T},$ Дж/моль	$\Delta G^{\circ}_{_{2183}},$ Дж/моль		
$[Be] + [S] = BeS_{(T)}$	-146 185 + 139,27 <i>T</i>	157 841	$3[Be] + 2[N] = Be_3N_{2(T)}$	-475 030 + 304,28 <i>T</i>	189 213		
$Mg_{(r)} + [S] = MgS_{(r)}$	-381 123 + 208,03 <i>T</i>	73 006	$3 Ca_{(r)} + 2 [N] = Ca_3 N_{2(x)}$	-705 320 + 506,06 <i>T</i>	399 409		
$Ca_{(r)} + [S] = CaS_{(r)}$	-538 023 + 111,03 <i>T</i>	-295 645	$[Ti] + [N] = TiN_{(T)}$	-200 415 + 140,77 <i>T</i>	106 886		
$[Sr] + [S] = SrS_{(T)}$	-382 406 + 127,13 <i>T</i>	-104 881	$[Zr] + [N] = ZrN_{(T)}$	-223 150 + 148,31 <i>T</i>	100 610		
$[Ba] + [S] = BaS_{(T)}$	-452 963 + 188,31 <i>T</i>	-41 882	$[Hf] + [N] = HfN_{(T)}$	-234 280 + 155,68 <i>T</i>	105 460		
$2[La] + 3[S] = La_2S_{3(T)}$	-873 967 + 488,93 <i>T</i>	193 367	$[V] + [N] = VN_{(T)}$	-338 600 + 139,17 <i>T</i>	-34 792		
$[La] + 2[S] = LaS_{2(T)}$	-409 243 + 299,18 <i>T</i>	243 867	$2[V] + [N] = V_2 N_{(T)}$	-467 600 + 202,80 <i>T</i>	-26 459		
$2[Ce] + 3[S] = Ce_2S_{3(T)}$	-946 809 + 522,63 <i>T</i>	194 093	$[Nb] + [N] = NbN_{(T)}$	-387 730 + 137,28 <i>T</i>	-88 048		
$[Ce] + 2[S] = CeS_{2(T)}$	-444 195 + 315,78 <i>T</i>	245 152	$2[Nb] + [N] = Nb_2N_{(T)}$	-446 060 + 203,78 <i>T</i>	-1208		
_	_	_	$[Ta] + [N] = TaN_{(T)}$	-403 030 + 148,05 <i>T</i>	-79 837		
_	-	_	$2[Ta] + [N] = Ta_2 N_{(T)}$	-372 220 + 168,49 <i>T</i>	-4406		
_	_	_	$[B] + [N] = BN_{(T)}$	-347 920 + 120,89 <i>T</i>	-84 017		
	_	_	$[A1] + [N] = A1N_{(T)}$	-422 510 + 149,90 <i>T</i>	-95 278		
[*] Нитрилы Mg Sr Ba Mo W и Ga при $T = 2183$ К не существуют (лиссоциированы) Нитрил Ca N, кипит при 1834 К							

Термодинамика сульфидо- и нитридообразования в 1%-ных растворах элементов в жидком хроме*

ном помоле гранул хромового сплава с порошками оксидов. Возможно также использование порошков некоторых карбидов и боридов.

В целом из анализа приведенного материала можно сделать вывод о том, что несмотря на то, что в настоящее время ни в России, ни за рубежом сплавы на основе хрома пока еще не нашли широкого применения, их следует иметь ввиду как перспективный материал будущего при изготовлении жаропрочных окалиностойких деталей и узлов газовых турбин и ракет.

Таким образом, анализ термодинамики металлургических процессов, происходящих в сплавах на основе хрома, позволяет делать выводы и давать рекомендации о путях получения этих сплавов с повышенным уровнем служебных свойств для будущих поколений газотурбинной и ракетной техники.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

 Белянчиков Л.Н. Универсальная методика пересчета значений параметров взаимодействия элементов с одной основы сплава на другую на базе теории квазирегулярных растворов. Часть І. Теоретические основы и адекватность модели пересчета // Электрометаллургия. 2009. № 1. С. 23 – 29.

- 2. Белянчиков Л.Н. Теория зарядовой зависимости ионных остовов в металлах и ее практическое применение // Электрометаллургия. 2001. № 8. С. 22 34.
- Sigworth, G.K., Elliott, J.F. The Thermodynamics of Dilute Iron Solutions, Materials Science. 1974. Vol. 8. No. 1. P. 298 – 310.
- 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.
- Белянчиков Л.Н. Природа и механизм изменения энтальпии при химических реакциях синтеза // Электрометаллургия. 2011. № 11. С. 22 – 28.
- Васильева Е.В., Прокошкин Д.А. Принцип жаропрочного легирования // Металловедение и термическая обработка металлов. 1967. № 8. С. 2 – 7.
- Получение малолегированных хромовых сплавов методом металлургии гранул. В кн.: Металлургия гранул / Г.В. Кирсанов, В.И. Ходкин, А.Г. Фридман и др. – М.: ВИЛС, 1983. Вып. 1. С. 142 – 148.
- Разработка и особенности гранулируемых сплавов на основе хрома. – В кн.: Металлургия гранул / О.Н. Самгина, Г.В. Кирсанов, А.Г Фридман и др. – М.: ВИЛС, 1993. Вып. 6. С. 355 – 358.
- Диаграммы состояния двойных металлургических систем: Справочник. В 3-х томах / Под общ. ред. Н.П. Лякишева – М.: Машиностроение, Т.1. 1996. – 992 с., Т. 2. 1997. – 1024 с.

© 2014 г. *Белянчиков Л.Н.* Поступила 21 марта 2014 г. IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA - FERROUS METALLURGY. 2014. VOL. 57. No. 11, pp. 23-31.

METALO-PHYSICAL AND PHYSICO-CHEMICAL ASPECTS OF THE METALLURGY OF THE CHROMIUM SUPERALLOYS PART II. ESTIMATION OF METALLURGICAL PROCESSES TERMODYNAMICS IN CHROMIUM-BASE MELTS

Belyanchikov L.N., Dr. Sci. (Eng.), Professor (fermet.misis@mail.ru)

National University of Science and Technology "MISIS" (MISIS) (4, Leninskii pr., Moscow, 119049, Russia)

- Abstract. The experimental data about the thermodynamics of elements behavior in the chromium-base alloys are absent, so it has been offered to estimate those ones by transferring from iron-base alloys. The heats of dissolution of elements, the activity coefficients of elements, the molar interaction parameters of elements, the free energy change (ΔG_r) for reactions of deoxidation, nitride-, carbide-, sulphide- and borideforming in chromium-base melts have been calculated and are presented in tables. The recommendations about the rational select of the strengthening phases in chromium-base alloys are given.
- *Keywords*: chromium, chromium-base alloys, strengthening phases, interaction parameters, thermodynamics calculations.

REFERENCES

- 1. Belyanchikov L.N. Universal method of recalculating the values of the interaction parameters of elements from one alloy base to another on the basis of the theory of quasi-regular solutions. Part I. Theoretical basis and adequacy of the recalculation model. *Elektrometallurgiya*. 2009, no. 1, pp. 23–29. (In Russ.).
- 2. Belyanchikov L.N. Theory of charge dependence of ion cores in metals and its practical application. *Elektrometallurgiya*. 2001, no. 8, pp. 22–34. (In Russ.).

- Sigworth, G.K., Elliott, J.F. The Thermodynamics of Dilute Iron Solutions, *Materials Science*, Vol. 8, no. 1, 1974, pp. 298–310.
- Balkovoi Yu.V., Aleev R.A., Bakanov V.K. Parametry vzaimodeistviya pervogo poryadka v rasplavakh na osnove zheleza: Obzor: inform [Interaction parameters of the first order in iron-based melts: Review]. Moscow: In-t "Chermetinformatsiya". 1987. 42 p. (In Russ.).
- 5. Belyanchikov L.N. Nature and mechanism of enthalpy changes in reactions of chemical synthesis. *Elektrometallurgiya*. 2011, no. 11, pp. 22–28. (In Russ.).
- Vasil'eva E.V., Prokoshkin D.A. The principle of heat-resistant alloying. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*. 1967, no. 8, pp. 2–7. (In Russ.).
- Kirsanov G.V., Khodkin V.I., Fridman A.G. etc. *Poluchenie malolegirovannykh khromovykh splavov metodom metallurgii granul* [Production of low-alloyed chromium alloys with the method of metallurgy of granules]. In: *Metallurgiya granul* [Metallurgy of granules]. Moscow: VILS, 1983, Issue 1, pp. 142–148. (In Russ.).
- Samgina O.N., Kirsanov G.V., Fridman A.G. etc. *Razrabotka i osobennosti granuliruemykh splavov na osnove khroma* [Design and features of granulated chromium-based alloys]. In: *Metallurgiya granul* [Metallurgy of granules]. Moscow: VILS, 1993, Issue 6, pp. 355–358. (In Russ.).
- Diagrammy sostoyaniya dvoinykh metallurgicheskikh sistem: Spravochnik [Diagrams of binary metallurgical systems: Handbook]. Vols. 1–3. Lyakishev N.P. ed. Moscow: Mashinostroenie. Vol. 1. 1996. 992 p., Vol. 2. 1997. 1024 p. (In Russ.).

Received March 21, 2014

УДК 621.746.588

ОСОБЕННОСТИ ПОДВОДА РАСПЛАВА В КРИСТАЛЛИЗАТОРЫ СОРТОВЫХ ЗАГОТОВОК

Гущин В.Н., д.т.н., профессор кафедры теплофизики, автоматизации и экологии печей (guschinvn@ramler.ru) Ульянов В.А., д.т.н., профессор кафедры теплофизики, автоматизации и экологии печей Балан С.А., старший преподаватель кафедры теплофизики, автоматизации и экологии печей

Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева (603022, Россия, Н.Новгород, ул. Минина, 24)

Аннотация. Приведены результаты исследования по влиянию способа подвода расплава с помощью безнапорных разливочных стаканов со смещенными выходными каналами на равномерность распределения скоростей потоков расплава, условий теплоотдачи, равномерность нарастания твердой корки и качественные показатели литого металла. Разработанную конструкцию стаканов овального сечения рекомендуется использовать для разливки сортовых заготовок прямоугольного сечения. Практические испытания показали, что равномерное распределение потоков расплава в кристаллизаторе сортовых заготовок возможно за счет использования разработанной конструкции стаканов овального сечения при отношении суммарной площади выходных каналов к поперечной площади металлопровода 1,7 – 2,0.

Ключевые слова: кристаллизатор, разливочный стакан, потоки расплава, фронт затвердевания, сортовые заготовки, качество металла.

Повышение производительности машин непрерывного литья заготовок (МНЛЗ) и требований к качеству металла приводят к необходимости разработки рациональных способов его подвода в кристаллизаторы, где отводится порядка 25 % всей теплоты и происходит формирование структуры затвердевающих заготовок.

Качество непрерывнолитой заготовки, повышение стабильности работы МНЛЗ и ее производительность в значительной степени зависят от правильной организации тепловых процессов в кристаллизаторе, так как именно в нем появляется вероятность возникновения различных дефектов в нарастающей корочке.

Форма и размеры сечений заготовок оказывают определенное влияние на специфику образования дефектов. При получении сортовых заготовок основными дефектами литья являются осевая рыхлость, газовые пузыри, трещины, ромбичность для квадратных и овальность для круглых заготовок и ряд других, которые связаны с нарушением технологии выплавки и разливки стали, короблением кристаллизаторов, отклонением от технологической оси МНЛЗ [1-3].

Скорость разливки является важнейшим технологическим фактором, при неизменных физико-химических свойствах металла обеспечивающим главные технологические показатели – производительность и качество поверхности заготовки. Допустимая скорость вытягивания, которая определяется размерами заготовки и маркой стали, в значительной степени зависит от толщины корочки, ее способности выдержать ферростатическое давление и тянущие усилия.

Допустимая скорость ввода расплава в кристаллизатор в значительной степени зависит от способа подвода – равномерности распределения гидропотоков по периметру и высоте кристаллизатора и глубины проникновения струи расплава в жидкую лунку.

На рис. 1 показано изменение разнотолщинности нарастающей оболочки слитка из стали 45 в зависимости от разницы интенсивности тепловых потоков вдоль фронта затвердевания в результате нарушения симметричности подвода металла при разливке через глуходонные стаканы. Результаты, приведенные на рис. 1, получены путем исследования макроструктуры поперечных темплетов при фиксации фронта затвердевания

сернистым железом и использования расчета интенсивности теплоотдачи от расплава по данным термометрирования стенки кристаллизатора.

На рис. 2 приведены результаты расчета изменения коэффициента теплоотдачи к затвердевшей корочке в зависимости от скорости расплава и величины его перегрева, полученные на основе разработанной методики [3]. Из рис. 2 следует, что изменение однородности скоростных и температурных полей расплава приводит к значительным перепадам значений коэффициента теплоотдачи в рассматриваемом сечении Δα, [более 20 кВт/(м²·К)], что, в свою очередь, является причиной возникновения неравномерности фронта затвердевания.

Способ подвода металла и температура его перегрева в значительной степени определяют неравномерность нарастания корочки непрерывнолитых заготовок, которая, в свою очередь, существенно влияет на развитие дефектов усадочного характера [4-6]. Это подтверждается в работах [1-2], где отмечается, что ослабленные участки оболочки являются концентраторами напряжений, где, в конечном итоге, образуются горячие продольные наружные трещины. Исследование заготовок диаметром 200 - 600 мм показало, что неравномерность фронта затвердевания с увеличением сечения возрастает.

В сортовых заготовках прямоугольного и, особенно, квадратного сечений плохо организованный подвод металла и ряд других факторов приводят к аналогичным результатам. Исследование квадратных непрерывнолитых заготовок 150-300 мм показало, что для уменьшения величины неравномерности фронта затвердевания и сопровождающей ее ромбичности (разнодиагональности) необходимо снизить теплоотвод в нижней части углов кристаллизатора, начиная с горизонта 200-400 мм



Время нахождения заготовки в кристаллизаторе, с

Рис. 1. Изменение толщины затвердевшей корочки по периметру непрерывнолитой заготовки сечением 220×220 мм под действием омывания ее перегретыми потоками расплава различной интенсивности при $\Delta \alpha_{w}$, кВт/(м²·K): 1

$$-22; 2-10; 3-4,5$$



Рис. 2. Зависимости коэффициента теплоотдачи а, от расплава к затвердевшей корочке от скорости расплава о при различных величинах его перегрева $\Delta t_{\text{пер}}$, °С: 1-10; 2-20; 3-30

ниже мениска. Это можно достичь помимо применения кристаллизаторов специальных конструкций также организацией подвода металла. Аналогией зарождения ромбичности является овалообразование круглой заготовки. Различие заключается в пространственном расположении главной оси дефекта.

Снижение разнодиагональности в сортовых заготовках, близких к квадратному (280×320 мм), при недостаточно отработанном подводе расплава в кристаллизатор все равно сопровождается дефектами усадочного и ликвационного характера в промежуточной и осевой зонах.

В ходе исследования взаимосвязи кинетики неравномерности фронта затвердевания по периметру непрерывнолитых слябовых и сортовых заготовок средне- и высокоуглеродистых марок стали установлена четкая зависимость ряда дефектов литого металла от величины разнотолщинности корки на выходе из кристаллизаторов (рис. 3).

Наиболее распространен способ подачи расплава затопленной струей через безнапорные стаканы, одна-ко он не в полной мере удовлетворяет требованиям не-



 Рис. 3. Взаимосвязь относительной величины неравномерности Δξ/ξ фронта затвердевания (Δξ – абсолютная величина разнотолщиности корки, ξ – средняя толщина корки) на качественные показатели литого металла по осевым порам (*a*) и среднего балла по трещинам и нитевидной травимости в промежуточной зоне (*б*)

равномерной подачи расплава по периметру и высоте кристаллизатора и, прежде всего, не обеспечивает стабильные гидродинамические режимы. Это объясняется недостатками конструкций металлопроводов и выходных боковых сопел, а также переходными процессами, обусловленными колебаниями уровня в промежуточном ковше, дросселированием струи и другими специфическими условиями.

Применение безнапорных погружных стаканов различных конструктивных исполнений позволяет:

 – резко снижать глубину проникновения потоков расплава, поступающих в кристаллизатор из сталеразливочного стакана;

 – получать однородное распределение скоростей потоков уже на малой глубине;

 способствовать более равномерному распределению тепла перегрева в верхней части кристаллизаторов;

активизировать направленный массо- и теплоперенос.

В качестве мероприятий, приводящих к цели, предлагаются различные конструктивные решения, связанные с:

 изменением конфигурации проходного отверстия прямоточного разливочного стакана;

 – расположением в них завихрителей или многолопастных насадок, вызывающих закручивание потока;

 – выполнением погружного стакана с многоступенчатым каналом или кольцеобразным подводом металла;

 – увеличением проходного сечения и боковых отверстий безнапорного стакана;

 изменением наклона боковых отверстий к горизонту и их количества;

 – смещением боковых отверстий относительно центральных осей поперечного сечения разливочного стакана или снабжением боковых отверстий дефлекторами, изменяющими направление расплава;

 изменением конфигурации боковых отверстий, оборудованием кольцевой камеры, соединенной с боковыми отверстиями и др.

Большой интерес к созданию новых конструкций стаканов, в том числе с закручиванием потоков расплава, связан с неудовлетворительными технологическими и экономическими результатами, полученными при использовании ряда разработок, в том числе по механическому и электромагнитному перемешиванию в кристаллизаторах МНЛЗ [3 – 8].

Накопленный опыт показывает, что использование безнапорных стаканов без учета характера потоков жидкого металла, поведения попавших в жидкую лунку примесных образований может привести к ухудшению качества литого металла.

Оптимизация гидродинамики разливки с помощью конструктивных изменений сталеразливочных стаканов, изменения глубины их погружения позволяет организовать поля скоростей вблизи мениска таким образом, чтобы получить «горячий», умеренно активный мениск, максимально равномерное распределение интенсивных циркуляционных потоков вдоль фронта затвердевания в верхней части кристаллизатора при уменьшении вероятности затягивания примесных образований в жидкую лунку.

Применение безнапорных разливочных стаканов с эффектом закручивания истекающих струй в горизонтальной плоскости имеет ряд преимуществ по сравнению с прямоточными и безнапорными без эффекта закручивания:

 меньшая глубина проникновения струи поступающего в кристаллизатор расплава (по сравнению с прямоточной разливкой);

 меньшая глубина расположения и высота бифуркационной зоны;

 – снижение (при ряде конструктивных параметров)
 степени затягивания примесных образований, попадающих в жидкую лунку из разливочного стакана;

повышенная частота (по сравнению с прямоточной разливкой) и пониженная амплитуда колебаний гидропотоков, что повышает интенсивность теплоотдачи в верхней части жидкой лунки и снижает удерживающее воздействие примесных образований бифуркационной зоной;

 – более равномерное скоростное поле гидропотоков по периметру жидкой лунки;

 – более «горячий» мениск, что уменьшает вероятность образования заворотов и плен.

Из исследованных разливочных стаканов по большинству показателей наиболее рациональна конструкция безнапорного стакана со смещенными отверстиями (рис. 4).

Разработанная конструкция сталеразливочного стакана [8] позволяет разливать круглые и квадратные заготовки с помощью стаканов круглого поперечного сечения, а заготовки прямоугольного сечения с соотношением сторон до 1:1,5 с помощью стаканов овального сечения.

На рис. 5 показаны результаты гидромоделирования разливки непрерывной заготовки сечением 150×200 мм.

Применение безнапорных разливочных стаканов овального типа с соотношением осей 1:1,3, как видно из рисунка, позволили:

 зафиксировать глубину проникновения струй на уровне 250 – 280 мм;

организовать вращающееся поле потоков до глубины 530 – 540 мм с небольшими колебаниями скоростей вдоль фронта затвердевания в углах до 15 % от среднего значения;

 получить однородное низкоскоростное поле гидропотоков ниже глубины проникновения струй поступающего в кристаллизатор расплава;

 получить среднеподвижный мениск без стоячих волн;

 – улучшить всплытие неметаллических включений к мениску за счет увеличения скоростей подъема гидропотоков и снижения их опускания ниже глубины проникновения струй из сталеразливочного стакана.



Рис. 4. Эскиз продольного (*a*) и поперечного (*б*) (нижней части) сечения погружного безнапорного сталеразливочного стакана с четырьмя смещенными отверстиями с углами скоса α = 45° (смещение отверстий 18 – 20 мм) и наклона к горизонту β = +10, 0, -10°

Анализ результатов моделирования показал, что при правильной центровке сталеразливочных овальных стаканов скоростные поля потоков заготовки сечением 150×200 мм в зоне кристаллизатора получаются такими же, как при разливке заготовки сечением 150×150 мм круглым сталеразливочным стаканом при прочих равных условиях.

Промышленные эксперименты с разработанными конструкциями сталеразливочных стаканов показали, что стойкость их, как и штатных стаканов, лимитируется отложениями на стенках стаканов и выходных отверстий, которые представляют скопления пластинчатого корунда в окружении гекса- и диалюминатов кальция и шпинели, оксидами кремния и алюминия. Для повышения срока эксплуатации стакана-дозатора и погружного стакана возможно использование специального антиклоггингового покрытия внутренней полости погружного стакана и применения изостатически прессуемых корундо-графитовых погружных стаканов, усиленных в зоне контакта со шлаком цирконовым поясом.

Практические испытания показали, что равномерное распределение потоков расплава в кристаллизаторе и увеличение срока службы погружного стакана возможно за счет увеличения отношения суммарной площади выходных отверстий стаканов к поперечной площади металлопровода до 1,7 – 2,0.

Выводы. Приведены результаты исследования по влиянию способа подвода расплава с помощью безнапорных разливочных стаканов со смещенными выходными каналами на равномерность распределения



Рис. 5. Схемы распространения потоков в вертикальных (*a*, *b*) и горизонтальных (*б*, *c*) сечениях кристаллизатора, эпюры скоростей в них (*d*) при применении прямоточного и безнапорного (рис. 4) разливочных стаканов при скорости разливки 3,0 м/мин; I - I5 - точки замера скоростей

скоростей потоков расплава, условий теплоотдачи, равномерность нарастания твердой корки и качественные показатели литого металла. Разработанную конструкцию стаканов овального сечения рекомендуется использовать для разливки сортовых заготовок прямоугольного сечения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Еланский Г.Н. Разливка и кристаллизация стали// М.: МГВМИ, 2010. – 191 с.
- Кудрин В.А. Теория и технология производства стали / М.: Мир, 2003. – 528 с.
- Гущин, В.Н., Ульянов В.А. Методы исследования и разработка градиентных промышленных технологий управления тепломассообменными процессами при разливке и формировании непрерывнолитых и стационарных заготовок. – Н. Новгород: НГТУ, 2006. – 141 с.

- Внепечная обработка и разливка стали / В.А. Ульянов, В.Л. Сивков, В.Н. Гущин и др. Н. Новгород: НГТУ, 2008. 129 с.
- Токаги С., Сайто Т., Ниппок К., Юкойа С. Влияние закрученного потока в погружном стакане на массовый расход в высокопроизводительном кристаллизаторе УНРС // Новости черной металлургии за рубежом. 2002. № 3. С. 66 – 67.
- Ильин В.И., Коротков Б.А., Гущин В.Н., Ульянов В.А. Управление потоками стали в кристаллизаторах МНЛС с помощью разливочных стаканов // Изв. вуз. Черная металлургия. 2002. № 9. С. 19 23.
- Гущин В.Н., Паршин В.М, Куклев А.В. Создание закручивающего эффекта расплава в кристаллизаторах МНЛЗ с помощью безнапорных разливочных стаканов // Сталь. 2006. № 12. С. 21 – 23.
- Пат. 2308353 РФ. МПК В22D 41/50. Глуходонный погружной стакан / В.М. Паршин, В.В. Павлов, М.Б. Оржех и др. Бюл. № 29. 2007.

© 2014 г. Гущин В.Н., Ульянов В.А., Балан С.А. Поступила 10 июня 2014 г. IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA - FERROUS METALLURGY. 2014. VOL. 57. NO. 11, pp. 31-36.

FEATURES OF SUPPLY OF THE MELT IN MOLDS OF THE BILLETS

Gushchin V.N., Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair "Thermophysics, automation and ecology of the furnaces" (guschinvn@ramler.ru)

Ul'yanov V.A., Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair "Thermophysics, automation and ecology of the furnaces" *Balan S.A.*, Senior Lecturer of the Chair "Thermophysics, automation and ecology of the furnaces"

Nizhny Novgorod State Technical University named after R. Alexeev (24, Minina str., Nizhny Novgorod, 603022, Russia)

- *Abstract*. The results of studies on the influence of the method of supplying the melt by using gravity filling cups with offset output channels on the uniformity of the velocity distribution of the flow of the melt, heat transfer, the uniformity of growth of the solid crust are described with the qualitative indicators of cast metal. Engineered glasses of oval cross-section are recommended for casting of billets of rectangular cross-section. Practical tests have shown that a uniform distribution of the flow of the melt in the mold of billets is possible through the use of developed design of the glasses of oval cross-section with respect to the total area of all output channels to the cross-sectional area, i.e. metal wire of 1.7 to 2.0.
- *Keywords*: mold, nozzle, flow of the melt, front solidification, billets, quality of the metal.

REFERENCES

1. Elanskii G.N. *Razlivka i kristallizatsiya stali* [Casting and crystallization of steel]. Moscow: MGVMI, 2010. 191 p. (In Russ.).

- 2. Kudrin V.A. *Teoriya i tekhnologiya proizvodstva stali* [Theory and technology of steel production]. Moscow: Mir, 2003. 528 p. (In Russ.).
- 3. Gushchin V.N., Ul'yanov V.A. Metody issledovaniya i razrabotka gradientnykh promyshlennykh tekhnologii upravleniya teplomassoobmennymi protsessami pri razlivke i formirovanii nepreryvnolitykh i statsionarnykh zagotovok [Methods of research and development of industrial technology of management gradient of heat mass exchange processes for casting and shaping of continuously and stationary workpiece]. Nizhny Novgorod: NGTU, 2006. 141 p. (In Russ.).
- Ul'yanov V.A., Sivkov V.L., Gushchin V.N., Kitaev E.M., Larin M.A. *Vnepechnaya obrabotka i razlivka stali* [Off-furnace processing and casting of steel]. Nizhny Novgorod: NGTU, 2008. 129 p. (In Russ.)
- Takagi S., Saito T., Nippok K., Yukoia S. Effect of swirling flow in a submerged nozzle on the mass flow rate in a high productive mold of CCM. *Novosti chernoi metallurgii za rubezhom*. Moscow: OAO "Chermetinformatsiya", 2002, no. 3, pp. 66–67. (In Russ.).
- Il'in V.I., Fedorov L.K., Korotkov B.A., Gushchin V.N., Ul'yanov V.A. Control of steel flows in mold of continuous caster by means of submerged entry nozzles. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya* = *Izvestiya Ferrous Metallurgy*. 2002, no. 9, pp. 19–23. (In Russ.).
- Gushchin V.N., Parshin V.M., Kuklev A.V. Creating a swirl effect in the melt in crystallizers of caster using non-pressure discharge nozzle. *Stal*¹. 2006, no. 12, pp. 21–23. (In Russ.).
- Parshin V.M., Pavlov V.V., Orzhekh M.B., Gushchin V.N., Akselrod L.M., Larin A.V., Sapaev N.M., Botnev K.E., Fedorov L.K. Patent RF no. 2308353. *Glukhodonnyi pogruzhnoi stakan* [Solid-bottom submerged nozzle]. Byulleten' izobretenii. 2007, no. 29. (In Russ.).

Received June 10, 2014
УДК 621.74:669.131.622

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ ПОРОШКАМИ ОКСИДОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ И КРИОЛИТА НА СТРУКТУРУ, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАЗРУШЕНИЕ ЧУГУНА СЧ25*

Зыкова А.П.^{1,2}, мл. научный сотрудник (zykovaap@mail.ru) Лычагин Д.В.^{1,2}, д.ф.-м.н., профессор Чумаевский А.В.³, аспирант Курзина И.А^{1,3}, д.ф.-м.н., профессор Новомейский М.Ю.², д.ф.-м.н., профессор

 ¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет (634050, Россия, Томск, пр. Ленина, 30)
 ² Национальный исследовательский Томский государственный университет (634050, Россия, Томск, пр. Ленина, 36)
 ³ Томский архитектурно-строительный университет

(634003, Россия, Томск, пл. Соляная, 2)

Аннотация. Проведена комплексная оценка влияния модифицирования ультрадисперсными порошками оксидов тугоплавких металлов и криолита на структуру и деформационное поведение литого серого чугуна марки СЧ25. Установлено, что модифицирование серого чугуна ультрадисперсными частицами оксидов титана, циркония с содержанием примесей Nb, Hf, Mg, Fe, Cr, Sr, Mo не более 5 % и криолита приводит к существенным изменениям распределения пластинчатого графита в матрице и его размеров. Характер распределения пластинчатого графита приобретает вид колоний дендритного направленного строения с уменьшением размера длины пластинчатого графита в 2 раза. Увеличивается дисперсность перлита с 0,57 до 0,32 мкм, изменяются морфологические характеристики фосфидной эвтектики. Модифицирование серого чугуна приводит к повышению предела прочности на 90 МПа. При этом практически без изменения остаются пластичность 0,17 – 0,18 % и твердость 207 НВ ±5 %.

Ключевые слова: модифицирование, серый чугун, ультрадисперсные порошки, оксиды тугоплавких металлов, криолит, пластинчатый графит, микроструктура, предел прочности, твердость, плотность отливок.

Качество конструкционных чугунов, их механические и эксплуатационные свойства зависят не только от химического состава, а во многом определяются дисперсностью и однородностью макро- и микроструктуры отливки. Среди современных методов внепечной обработки конструкционных чугунов особое место занимает модифицирование ультра- и нанодисперсными добавками, которое позволяет в широких пределах регулировать процесс структурообразования при охлаждении отливки и получать высококачественные изделия с высокими эксплуатационными свойствами [1-3]. Главным преимуществом таких модификаторов является большое количество частиц, приходящихся на единицу объема расплава, что в значительной степени определяет эффективность измельчения кристаллической структуры материала и, как следствие, значительное повышение прочностных и эксплуатационных свойств отливок. Ранее в работах [4, 5] было показано, что при модифицировании высокохромистого чугуна

ИЧХ28Н2 смесью на основе ультрадисперсных порошков оксидов тугоплавких металлов и криолита достигается повышение прочности при сжатии на 53 %, пластичности на 11 %, износостойкости и коррозионной стойкости образцов в 1,5 – 4,0 раза по сравнению с отливками, полученными по обычной заводской технологии. При этом основное влияние модифицирования заключалось в уменьшении размеров карбидной фазы (Cr, Fe)₇C₃ и ее упорядочение в матричной основе без образования дополнительных фаз. При достижении вышеуказанного эффекта модифицирования целесообразно было проведение исследований влияния ультрадисперсных оксидов тугоплавких металлов и криолита на другую номенклатуру конструкционных чугунов. Поэтому целью работы являлось исследование влияния ультрадисперсных порошков оксидов тугоплавких металлов и криолита на структуру, механические свойства и разрушение серого чугуна марки СЧ25.

Материалом исследования служил серый чугун марки СЧ25. Отливки из серого чугуна были получены в производственных условиях ОАО «РМЗ «Енисей» (г. Красноярск) и исследованы в двух состояниях:

 немодифицированные образцы, полученные по обычной заводской технологии;

 модифицированные образцы после введения ультрадисперсной модифицирующей смеси.

^{*} Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы развития НИ ТГУ Министерства образования и науки РФ и гранта РФФИ №13-02-98034 р сибирь а.

Исследования проведены с использованием оборудования центра коллективного пользования «Аналитический центр геохимии природных систем» НИ ТГУ и научно-образовательного инновационного центра «Наноматериалы и нанотехнологии» НИ ТПУ.

Модифицирующая смесь (МС) состояла из ультрадисперсных порошков TiO_2 и ZrO_2 с содержанием примесей Nb, Hf, Mg, Fe, Cr, Sr, Mo не более 5 % и криолита Na₃AlF₆ (технические условия 1760–001–64101572–2011). Размер всех частиц в МС лежал в диапазоне от 0,07 до 14 мкм, средний размер составлял ~0,93 мкм. Модифицирующая смесь [0,3 % (по массе)] загружалась на дно разливочного ковша. После выдержки расплава в печи производилась разливка чугуна в ковш с модификатором, где смесь выдерживалась в течение нескольких минут. Исследуемый в работе чугун имел следующий химический состав:

– немодифицированный, % (по массе): 4,1 С; 0,4 Мп;
1,8 Si; 0,1 Р; 0,1 S; 0,2 Сг; 0,1 Ni; 0,1 Си, основа – Fe;

модифицированный, % (по массе): 4,1 С; 0,4 Мп;
1,8 Si; 0,1 Р; 0,1 S; 0,2 Сг; 0,1 Ni; 0,1 Си; 0,02 Al, основа – Fe.

Отбор проб и подготовку шлифов для исследования структуры немодифицированных и модифицированных образцов серого чугуна осуществляли по ГОСТ 3443-87.

Механические свойства при активной пластической деформации определяли в испытаниях на одноосное сжатие на установке Instron ElectroPuls E10000 со скоростью деформации 0,3 мм/мин при 20 °C. Образцы для испытаний имели размер 3,5×3,5×6,5 мм. Измерение твердости проводили по методу Бринелля при нагрузке 30 000 H на твердомере ТШ-2М. Исследования структуры и характера разрушения модифицированных и немодифицированных образцов проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) TESCAN VEGA II LMU, совмещенным с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (РЭДМА) INCA Energy 350.

Влияние ультрадисперсной модифицирующей смеси на структуру серого чугуна. Качество отливок серого чугуна оценивали по морфологическим характеристикам и распределению пластинчатого графита, фазовому составу матричной основы, дисперсности пластин перлита. На рис. 1 представлена микроструктура немодифицированного и модифицированного серого чугуна при одинаковом увеличении. При анализе микроструктуры немодифицированного и модифицированного образцов в первую очередь заметны изменения в характере распределения и размере пластинчатого графита. Из металлографического анализа поверхности шлифов видно, что для немодифицированного образца (рис. 1, a, δ) характерно равномерное распределение графита пластинчатой формы в металлической матрице согласно ГОСТ 3443-87, при этом длина / пластинчатого графита лежит в диапазоне от ~13 до ~266 мкм, средняя длина составляет $l_{cp} \approx 67$ мкм (рис. 2, *a*). По данным РЭДМА в металлической основе немодифицированного образца присутствуют сфероиды карбида марганца Mn₃C и сульфида марганца MnS, однако надежно идентифицировать их не удается, требуются дополнительные исследования методом просвечивающей электронной микроскопии.

После введения ультрадисперсной МС распределение пластинчатого графита в металлической матрице существенно измененяется. Согласно ГОСТ 3443-87 характер распределения пластинчатого графита приобретает вид колоний дендритного направленного строе-



Рис. 1. Микроструктура чугуна марки СЧ25:

a - b – немодифицированный образец; z - e – модифицированный образец; a, b, c, d – металлография;



Рис. 2. Гистограмма распределения длины пластинчатого графита: *a* – немодифицированный образец; *б* – модифицированный образец (σ_i – среднеквадратичное отклонение)

ния, наблюдается значительное уменьшение размера длины пластинчатого графита (рис. 1, *г*, *д*). Согласно гистограмме, длина пластинчатого графита после модифицирования лежит в диапазоне от ~6 до ~114 мкм, т.е. интервал размеров в 2 раза меньше по сравнению с немодифицированным образцом, средняя длина составляет $l_{\rm cp} \approx 30$ мкм (рис. 2, *б*). По данным РЭДМА в металлической основе модифицированного образца также присутствуют сфероиды карбида марганца Mn₃C и сульфида марганца MnS, для их точной идентификации требуются дополнительные исследования методом просвечивающей электронной микроскопии.

Введение ультрадисперсной МС привело к изменению величины дисперсности пластин перлита (рис. 1, *в*, *е*). Измерение дисперсности пластинчатого графита в чугунах проводили согласно ГОСТ 8233-56. Дисперсность пластин в немодифицированном чугуне составляет $D \approx 0,57$ мкм, что соответствует характеристике «мелкопластинчатый перлит». После введения МС дисперсность пластин увеличилась и состави-



Рис. 3. Кривые «напряжение σ – деформация ε» немодифицированного (1) и модифицированного (2) чугунов СЧ25

ла $D \approx 0,32$ мкм, что соответствует характеристике «скрытопластинчатый перлит».

Влияние модифицирования на механические свойства. Характер кривых деформации немодифицированного и модифицированного чугунов СЧ25 одинаков (рис. 3). На кривых можно выделить стадии III и IV. Протяженность стадии IV немного больше для модифицированного чугуна (см. таблицу). Пластичность обоих сплавов практически одинакова. Модифицирование серого чугуна привело к небольшому повышению предела текучести и прочности. Немного меньший коэффициент деформационного упрочнения $\Theta = d\sigma/d\varepsilon$ на стадии III немодифицированного чугуна приводит к тому, что разница между пределами прочности немодифицированного и модифицированного чугунов больше, чем разница между их пределами текучести. Твердость чугунов марки CЧ25 не изменилась и составила $207 \text{ HB} \pm 5 \%$. Измерение плотности отливок также не показало значительных изменений: для немодифицированного образца плотность составила 7100 ± 100 кг/м³, для модифицированного – 7250 ± 100 кг/м³. Таким образом, модифицирование оказывает небольшое положительное влияние на прочностные свойства и плотность отливок, не изменяя пластичность и твердость.

На прочностные свойства серого чугуна оказывает влияние структура феррито-перлитной матрицы, а именно дисперсность феррито-цементитной структу-

Характеристики	кривых	деформации
серого ч	угуна С	425

Покоротони	Состояние чугуна СЧ25			
Показатель	немодифицированный	модифицированный		
σ _{0,2} , МПа	380	420		
$σ_{_{\rm B}}, MΠa$	900	990		
δ, %	0,17	0,18		
$\Delta \epsilon_{IV}, \%$	0,09	0,11		

ры перлитных зерен. Как отмечалось выше, расстояние между пластинками перлита немного меньше в модифицированном чугуне. Такое различие в основной структуре серого чугуна, по всей вероятности, обусловило небольшое повышение предела текучести после модификации. В работе [6] показано, что предел текучести материала со структурой перлита зависит от межпластинчатого расстояния в перлите пропорционально $h^{-1/2}$ (*h* – расстояние между пластинками в перлите). Между тем, многие авторы обращают внимание (отметим, например, работу [7]), что важным фактором является длина линии скольжения в выделенном элементе структуры, в частности, в ферритных промежутках, а не просто ширина ферритных прослоек. В рассмотренных выше работах и многих других взаимосвязь предела текучести с параметрами структуры имеет вид, подобный соотношению Холла-Петча с модификацией уравнения для случая перлитной структуры. Важным для анализа результатов данной работы является то, что все зависимости предела текучести от структурных параметров дают степень минус одна вторая, что свидетельствует о повышении предела текучести с уменьшением размера структурных элементов.

Небольшое увеличение прочности в модифицированном образце, по-видимому, связано и с образованием фосфидной эвтектики. Известно, что фосфор в пределах 0,1-1,2 % образует двойную (Fe + Fe₂P) и тройную фосфидную эвтектику (Fe + FeP + Fe₂C), повышая прочность и износоустойчивость чугуна. При содержании фосфора до 0,7 % она выделяется в виде отдельных включений, при большем содержании - в виде сплошной сетки по границам кристаллов [8]. Однако, несмотря на то, что содержание фосфора в образцах составляет ~0,1 %, в немодифицированном образце фосфидная эвтектика распределена по сечению образца равномерно в виде отдельных участков (рис. 1, e), а в модифицированном образце размер и протяженность фосфидной эвтектики увеличились и в некоторых участках она имеет вид сетки (рис. 1, е). Влияние выделения фосфидной эвтектики не так однозначно. Имеются данные о большей склонности чугуна с фосфидной эвтектикой к хрупкому разрушению [9]. С другой стороны, в работе [10] установлено, что низкофосфористые перлитные серые чугуны с фосфидной эвтектикой обладают хорошей износостойкостью, поэтому ограничения по применению в случае тройной эвтектики накладываться не будут. Авторы также отмечают, что практически во всех серых промышленных чугунах, даже при небольшом содержании фосфора (иногда при 0.05 %) образуется фосфидная эвтектика [10]. Изменение размеров и объемной доли фосфидной эвтектики в модифицированных образцах объясняется введением в расплав частиц МС, блокирующих диффузию соответствующих атомов к зарождающимся и растущим кристаллам, что, в конечном счете, способствует сильной микроликвации фосфора,

концентрирующегося при затвердевании в последних участках расплава.

Следует отметить влияние исходной структуры на величину коэффициента упрочнения исследуемого чугуна. Немного более высокий коэффициент деформационного упрочнения наблюдается на стадии III модифицированного чугуна по сравнению с немодифицированным. Очевидно, это связано также с более мелкими структурными составляющими модифицированного чугуна. Данное предположение подтверждают результаты работы [11], где отмечается, что снижение межпластинчатого расстояния повышает упрочнение. Таким образом, наряду с измельчением прослоек пластинчатого графита, основным структурным параметром чугуна с перлитной основой, влияющим на прочностные свойства, является толщина ферритного промежутка, определяющая длину плоскости скольжения дислокаций. Этот параметр влияет не только на величину предела текучести модифицированного чугуна по сравнению с немодифицированным, но также определяет более высокий коэффициент деформационного упрочнения на начальном этапе пластической деформации. Сростом степени деформации это влияние нивелируется, так как длина свободного пробега дислокаций будет определяться уже не расстоянием между цементитными пластинами, а размером типов дислокационной структуры, которые формируются между пластинами при накоплении дислокаций в результате деформации. Величина коэффициента деформационного упрочнения на разных стадиях кривой деформации определяется сопротивлением сдвигу, который оказывает этот тип субструктуры [6, 12]. Вследствие этого коэффициенты деформационного упрочнения у немодифицированного и модифицированного чугуна оказываются практически одинаковыми на стадии IV (кривые идут параллельно) (см. рис. 3).

Влияние модифицирования на характер разрушения. Разрушение серого чугуна СЧ25 в немодифицированном и модифицированном состояниях происходило путем хрупкого скола по границам зерен и графитных включений. Характер внутризеренного разрушения зависит от структуры зерен металлической основы. В основном это квазихрупкое и хрупко-вязкое разрушение и небольшая доля зерен с вязким механизмом разрушения (рис. 4) [13]. Можно полагать, что квазихрупкий характер разрушения наблюдается при разрушении перлитных зерен. Вязкое разрушение наблюдается в ферритных зернах, доля которых незначительна.

Характер разрушения для обоих чугунов идентичен, но в случае модифицированного чугуна излом более мелкозернистый. Это, как отмечалось выше, является следствием модификации расплава и формирования более мелкозернистой структуры в отливках, а именно – меньший размер пластинок графита. Кроме этого, значительная часть излома претерпела разрушение по квазихрупкому и хрупко-вязкому типу разрушения.



Квазихрупкое разрушение зерен перлита

Квазихрупкое разрушение зерен перлита

Рис. 4. Поверхность излома серого чугуна СЧ25: *а* – немодифицированный образец; *б* – модифицированный образец

Данный тип разрушения относится к перлитным зернам. В работе [14] показано, что характер разрушения перлитных зерен зависит от размера цементитных пластин и схемы испытаний. Отмечено, что разрушение перлитных зерен при сжатии протекает квазихрупко при размере цементитных пластин в интервале 0,1 - 1,0 мкм, в который попадает размер цементитных пластин исследуемого сплава. В этом же интервале размеров находятся частицы, образующие фосфидную эвтектику, которые разрушаются так же квазихрупко. Здесь следует отметить специфику развития трещины в испытаниях на сжатие, когда части разрушенного образца скользят одна по другой, образуя значительную площадь смятия.

Таким образом, наблюдается несколько видов разрушения серого чугуна согласно основным структурным составляющим сплава. Перлит и фосфидная эвтектика разрушаются преимущественно квазихрупко или хрупко-вязко. Графитные пластины разрушаются сколом. При разрушении ферритных зерен наблюдается вязкий чашечный излом.

Выводы. Модифицирование чугуна СЧ25 ультрадисперсными порошками оксидов тугоплавких металлов и криолита приводит к существенному изменению характера распределения и размеров пластинчатого графита, а также повышению дисперсности перлита, плотности отливок и прочности. Показано, что после введения МС характер распределения пластинчатого графита приобретает вид колоний дендритного направленного строения с размером пластинчатого графита в 2 раза меньше по сравнению с немодифицированным образцом. Увеличивается дисперсность перлита с 0,57 до 0,32 мкм и повышается предел прочности на 90 МПа. При этом практически без изменения остаются пластичность 0,17 - 0,18 % и твердость 207 HB ±5 %. Улучшение механических свойств достигается путем получения дополнительных центров кристаллизации за счет введения оксидов тугоплавких частиц и криолита, приводящих к формированию мелкокристаллической структуры металлической основы и мелких пластин графита. Кроме этого, при производстве отливок серого чугуна на производственных площадках ОАО «РМЗ «Енисей» было отмечено существенное уменьшение количества литейного брака. Результаты исследований дают основание рекомендовать данный тип модификатора для производства серого чугуна с целью уменьшения литейного брака и повышения механических свойств.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов / В.П. Сабуров, А.Н. Черепанов, М.Ф. Жуков и др. – Новосибирск: Сиб. изд. фирма РАН, 1995. – 344 с.
- 2. Хрычиков В.Е., Калинин В.Т., Кривошеев В.А. Ультрадисперсные модификаторы для повышения качества отливок // Литейное производство. 2007. № 7. С. 2 – 7.
- Миннеханов Г.Н., Шуйкин О.А., Миннеханов Р.Г. Влияние модифицирования наночастицами карбонитрида титана и легирования титаном на структуру и свойства доэвтектических чугунов // Омский научный вестник. 2009. № 1. С. 22 – 25.
- Зыкова А.П., Чумаевский А.В., Лычагин Д.В. и др. Влияние модифицирования на механические свойства чугунов // Изв. вуз. Физика. 2013. Т. 56. № 12/2. С. 110 – 115.
- Зыкова А.П., Чумаевский А.В., Лычагин Д.В. и др. Исследование износостойкости доэвтектического чугуна при комплексном модифицировании // Изв. вуз. Физика. 2013. Т. 56. № 12/2. С. 116 – 120.
- **6.** Тушинский Л.И., Батаев А.А. Субструктурное упрочнение стали // Изв. вуз. Физика. 1991. № 3. С. 71 80.

- Гриднев В.Н., Гаврилюк В.Г., Мешков Ю.Я. Прочность и пластичность холоднодеформированной стали. Киев: Наукова думка, 1974. 231 с.
- **8.** Бунин К.П., Таран Ю.Н. Строение чугуна. М.: Металлургия, 1972. 160 с.
- 9. Коган Г.Е. Ручная дуговая сварка металлов. М.: Профтехиздат, 1961. 384 с.
- Мельников В.П., Митюхина К.В. Микростроение фосфидной эвтектики в чугуне крупных отливок // Вестник Брянского государственного технического университета. 2008. № 1. С. 10 – 13.
- Пикеринг Ф.Б. Физическое металловедение и разработка сталей. – М.: Металлургия, 1982. – 182 с.
- Конева Н.А., Козлов Э.В. Физическая природа стадийности пластической деформации // Изв. вуз. Физика. 1990. № 2. С. 89 – 106.
- Феллоуз Д. Фрактография и атлас фрактограмм. М.: Металлургия, 1982. 490 с.
- Langford G. Deformation of Pearlite // Metallurgical Transactions A. 1977. Vol. 8A. No. 6. P. 861 – 875.

© 2014 г. Зыкова А.П., Лычагин Д.В., Чумаевский А.В., Курзина И.А., Новомейский М.Ю. Поступила 19 сентября 2014 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA - FERROUS METALLURGY. 2014. VOL. 57. No. 11, pp. 37-42.

INFLUENCE OF MODIFYING OF CAST IRON SCH25 (RUSSIAN GRADE) WITH ULTRAFINE POWDERS OF REFRACTORY METAL OXIDE AND CRYOLITE ON STRUCTURE, MECHANICAL PROPERTIES AND FRACTURE

Zykova A.P.^{1,2}, Junior Researcher (zykovaap@mail.ru) Lychagin D.V.^{1,2}, Dr. Sci. (Phys.-math.), Professor Chumaevskii A.V.³, Postgraduate Kurzina I.A.^{1,3}, Dr. Sci. (Phys.-math.), Professor Novomeiskii M.Yu.², Dr. Sci. (Phys.-math.), Professor

¹ National Research Tomsk Polytechnic University (30, Lenina pr., Tomsk, 634050, Russia)

² National Research Tomsk State University (36, Lenina pr., Tomsk, 634050, Russia)

³ Tomsk State University of Architecture and Building (TSUAB) (2, Solyanaya sqr., Tomsk, 634003, Russia)

- *Abstract*. The comparative study of the influence of the modifying oxide ultrafine powders of refractory metals and cryolite on the structure and deformation behavior of cast gray iron SCH25 (Russian grade) was carried out. It was shown that the modification of cast iron by ultrafine particles of titanium oxide, zirconium oxide (containing impurities Nb, Hf, Mg, Fe, Cr, Sr, Mo not more than 5 %) and cryolite lead to significant changes of the distribution of flake graphite in the matrix and its sizes. The distribution of flake graphite was in form of the colonies of the directed dendritic structure with length of the flake graphite, decreased in 2 times, was observed. Dispersion of perlite was increased from 0.57 to 0.32. The changes of morphological characteristics of phosphide eutectic were observed. Modification of cast iron leads to increasing of the tensile strength by 90 MPa. Ductility of 0.17 0.18 % and hardness of 207 HB was changed insignificantly.
- *Keywords*: modification, gray cast iron, ultrafine powders, oxides of refractory metals, cryolite, flake graphite, microstructure, tensile strength, ductility, hardness.

REFERENCES

- Saburov V.P., Cherepanov A.N., Zhukov M.F., Galevskii G.V., Krushenko G.R., Borisov V.T. *Plazmokhimicheskii sintez ul'tradispersnykh poroshkov i ikh primenenie dlya modifitsirovaniya metallov i splavov* [Plasma chemical synthesis of ultrafine powders and their application for the modification of metals and alloys]. Novosibirsk: Sib. izd. firma RAN, 1995. 344 p. (In Russ.).
- Khrychikov V.E., Kalinin V.T., Krivosheev V.A. Ultrafine modifiers to improve the quality of castings. *Liteinoe proizvodstvo*. 2007, no. 7, pp. 2–7. (In Russ.).

- **3.** Minnekhanov G.N., Shuikin O.A., Minnekhanov R.G. Effect of modification by nanoparticles of titanium carbonitride and titanium doping on the structure and properties of eutectic cast iron. *Omskii nauchnyi vestnik.* 2009, no. 1 (77), pp. 22–25. (In Russ.).
- Zykova A.P., Chumaevskii A.V., Lychagin D.V., Kurzina I.A., Abzaev Yu.A., Dement T.V. Effect of modifying on the mechanical properties of cast iron. *Izvestiya vuzov. Fizika*. 2013. Vol. 56, no. 12/2, pp. 110–115. (In Russ.).
- Zykova A.P., Chumaevskii A.V., Lychagin D.V., Kurzina I.A., Tarasov S.Yu., Dement T.V. Study of wear resistance of cast iron with hypoeutectic complex modification. *Izvestiya vuzov. Fizika*. 2013. Vol. 56, no. 12/2, pp. 116–120. (In Russ.).
- Tushinskii L.I., Bataev A.A. Substructural hardening of steel. *Iz-vestiya vuzov. Fizika*. 1991, no. 3, pp. 71–80. (In Russ.).
- Gridnev V.N., Gavrilyuk V.G., Meshkov Yu.Ya. Prochnost' i plastichnost' kholodnodeformirovannoi stali [Strength and ductility of cold-strained steel]. Kiev: Nauk. Dumka, 1974. 231 p. (In Russ.).
- Bunin K.P., Taran Yu.N. *Stroenie chuguna* [The structure of iron]. Moscow: Metallurgiya, 1972. 160 p. (In Russ.).
- Kogan G.E. Ruchnaya dugovaya svarka metallov [Manual arc welding of metal]. Moscow: Izdatel'stvo PROFTEKhIZDAT, 1961. 384 p. (In Russ.).
- Mel'nikov V.P., Mityukhina K.V. Phosphide eutectic microstructure in cast iron of large castings. *Vestnik Bryanskogo gosudarstvennogo* tekhnicheskogo universiteta. 2008, no. 1, pp. 10–13. (In Russ.).
- Pickering F. Brian. *Physical metallurgy and the design of steels*. Applied Science Publishers, 1978, 275 p. (Russ.ed.: Pickering F.B. *Fizicheskoe metallovedenie i razrabotka stalei*. Moscow: Metallurgiya, 1982. 182 p.).
- Koneva N.A., Kozlov E.V. The physical nature of stages of plastic deformation. *Izvestiya vuzov. Fizika*. 1990, no. 2, pp. 89–106. (In Russ.).
- **13.** Fellows J.A. *Fractography and Atlas of Fractographs*. 8th ed. Metals Park, Ohio, 1974. (Russ.ed.: Fellows J. *Fraktografiya i atlas fraktogramm*. Moscow: Metallurgiya, 1982. 490 p.).
- Langford G. Deformation of Pearlite. *Metallurgical Transactions A*. 1977. Vol. 8A, no. 6, pp. 861–875.
- *Acknowledgements*. This work was partially supported by the program of development of NO TSU Ministry of Education and Science of the Russian Federation and the RFBR grant no. 13-02-98034 r_sibir_a.

УДК 669.14.018.298:621.789

МЕХАНИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТЫХ Fe-Mn-Al-C-N СПЛАВОВ*

Бронз А.В.¹, к.т.н., старший научный сотрудник (broalex@yandex.ru) Капуткин Д.Е.², д.т.н., доцент, директор Института базового образования Капуткина Л.М.², д.ф.-м.н, профессор, главный научный сотрудник кафедры пластической деформации специальных сплавов Киндоп В.Э.², к.т.н., старший научный сотрудник, заместитель начальника управления науки Свяжин А.Г.², д.т.н., профессор, главный научный сотрудник кафедры металлургии стали и ферросплавов

¹ОАО «РКК «Энергия» им. С.П. Королева»

(141070, Россия, Московская область, г. Королев, ул. Ленина, 4А)

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

(119049, Россия, Москва, Ленинский пр-т, 4)

Аннотация. Экспериментально получены и изучены литые Fe + (12,7 − 25,6) % Mn + (0 − 14,4) % Al + (0,02 − 2,18) % C сплавы, в том числе микролегированные азотом (0,001 − 0,135) % N, с высокой удельной прочностью. Показано, что литые высокоуглеродистые высоколегированные Fe − Mn − Al − C сплавы хорошо поддаются горячей деформации вплоть до 40 − 50 % обжатия без образования горячих трещин. При теплой деформации в исследуемых сплавах реализуется высокопрочное состояние (σ_в до 1810 MПа) при достаточном запасе пластичности (до 50 %). Предел текучести при комнатной температуре высокоуглеродистых аустенитных (до 2,18 % C) Fe − Mn − Al − C сплавов достигает 1200 МПа. Теплоемкость и теплопроводность изученных сплавов уменьшается с увеличением суммарного легирования Al + C + N. Исследуемые сплавы железа с высоким содержанием Mn и Al, имея высокую удельную прочность, могут использоваться в литом и в деформированном состоянии как высокопрочные с большим запасом пластичности, теплостойкие и износостойкие.

Ключевые слова: железомарганецалюминиевые сплавы, ТРИПЛЕКС-сплавы, микролегирование азотом, высокопрочные сплавы, многофазная структура.

При разработке высокопрочных сталей нового поколения одной из задач является получение многофазной структуры, содержащей значительное количество высокопрочных фаз, таких как мартенсит, бейнит или ультрамелкозернистый феррит в сочетании с пластичным аустенитом с контролируемой устойчивостью к превращению аустенит → мартенсит при деформации [1]. Кроме того, чтобы соответствовать высоким техническим требованиям и требованиям по качеству и безопасности в современном машиностроении, новейшие высокопрочные конструкционные стали должны иметь высокий уровень пластичности в сочетании с высокой удельной прочностью.

Указанным требованиям удовлетворяют высокомарганцевые аустенитные ТРИПЛЕКС-сплавы с высоким содержанием алюминия, в которых превращение остаточного аустенита в мартенсит при деформации сопровождается деформационным упрочнением.

ТРИПЛЕКС-сплавы характеризуются сочетанием повышенной прочности и пластичности, а высокое содержание алюминия (5 – 15 %) позволяет добиться снижения плотности на 15 – 20 % по сравнению с традиционными высокопрочными сложнолегированными сталями [2, 3].

Кроме высокого уровня механических свойств, современные материалы должны обладать и определенными физическими свойствами [4, 5]. Теплоемкость материала играет существенную роль при эксплуатации криогенного оборудования, а скорость захолаживания напрямую зависит от теплопроводности [6]. Кроме того, теплопроводность существенно влияет на технологические процессы термообработки.

Однако часто возникают сложности горячей обработки давлением высоколегированных железомарганецалюминиевых сплавов, связанные с пониженной пластичностью, что ограничивает их применимость.

В связи с этим целью настоящей работы было исследование влияния химического и фазового состава на физические и механические свойства сплавов железа с высоким содержанием марганца (12,7-25,6) %, алюминия (0-14,4) % и углерода (0,02-2,18) %, в том числе дополнительно микролегированных азотом (0,001-0,135) %, в литом состоянии при температурах горячей, теплой и холодной деформации.

Экспериментально исследованные железомарганцевые сплавы с высоким содержанием алюминия выплавлены в лабораторных условиях [7, 8]. Химический состав сплавов приведен в табл. 1.

Обработка на твердый раствор проводилась путем нагрева до температур 1070 – 1090 °C с последующим охлаждением в воде.

^{*} Работа выполнена в рамках задания Министерства образования и науки РФ № 11.1943.2014/К.

Таблица 1

Химический состав исследуемых Fe-Mn-Al-C-(N) сплавов

Номер	Группа	Соде	ржани	е элем	иентов, %	́о* (по 1	массе)
сплава	сплавов	Mn	Al	Si	Mo	C	N
1		16,8	0,01	0,86	2,0	1,62	0,020
2	I	21,2	6,2	0,50	0,20	1,10	0,006
3	(у-сплавы	19,1	7,5	0,60	1,20	1,47	0,002
4	% C)	19,1	9,0	0,50	0,03	2,18	0,001
5		23,9	4,0	0,54	0,01	1,80	0,032
6	П	25,3	0,01	0,20	<0,001	0,02	0,014
7	(ү-сплавы	23,8	4,6	0,20	<0,001	0,05	0,020
8	с низким	25,6	0,01	0,20	<0,001	0,03	0,135
9	% C)	24,1	5,3	0,32	<0,001	0,04	0,024
10		23,7	7,5	0,20	<0,001	0,05	0,008
11	III	22,6	14,4	0,20	<0,001	0,05	0,007
12	(а-сплавы)	23,7	8,1	0,20	<0,001	0,05	0,008
13		24,3	11,5	0,20	<0,001	0,03	0,045
* Oc	тальное Fe, %	б (по м	acce).				

Сопротивление горячей и теплой деформации изучали при испытаниях на сжатие с использованием комплекса Gleeble System 3800. Горячую деформацию осуществляли при температуре 950 – 1000 °C, теплую – при 550 °C со скоростью деформации $\epsilon = 0,1 \text{ c}^{-1}$, степень деформации составляла 25 – 50 %. После деформации образцы резко охлаждали с помощью воздушных форсунок [7].

Способность сплавов к холодной деформации оценивали с помощью испытаний на трехточечный поперечный изгиб на испытательной машине Instron.

После различных видов обработок исследуемых сплавов измерена твердость HV, определен фазовый состав с помощью рентгеноструктурного анализа, оценена намагниченность. Определены плотность сплавов путем гидростатического взвешивания, теплопроводность с помощью дифференциальной термопары и теплоемкость в интервале температур 25 – 100 °C [8].

Фазовый состав, физические и механические свойства исследуемых сплавов приведены в табл. 2. Сопротивление горячей деформации σ_{max} при 950 – 1000 °C растет с повышением содержания алюминия, углерода и азота и меньше для ферритных сплавов ($\sigma_{max} = 50 - 150$ МПа) по сравнению с аустенитными ($\sigma_{max} = 120 - 180$ МПа). Важным результатом испытания на горячее сжатие является выявленная способность сплавов в литом состоянии к горячей деформации вплоть до степени осадки 40 – 50 % без образования горячих трещин.

Наибольшее сопротивление теплой деформации 1450 – 1810 МПа при 550 °С имеют высокоуглеродистые Fe-Mn-Al-C-(N) аустенитные сплавы I группы, прочность α-сплавов III группы при температуре теп-

Таблица 2

Номер	Номер Группа Фазо	Фазовый состав	Плот- ность р,	Теплоем- кость 25 – 100 °С	Теплопро- водность 25 – 100 °С	Магнит- ность**	Твер- дость,	Удельн	ая прочн σ ⁵⁵⁰ /0.	ость***
Сплава Сплавов		г/см ³	Дж/(кг·К)	Вт/(м·К)	noerb	HV	КМ	КМ	KM	
1		$\gamma + [\varepsilon]^* + [Me_x C_y]^*$	7,7074	364	8,6	-	293	1,7	24	23,4
2		$\gamma + [kappa]^*$	7,3282	399	8,4	-	279	1,7	23,2	23,6
3	Ι	γ	6,9552	405	8	_	434	1,7	24,2	27,5
4		γ + kappa	7,0181	376	7,2	_	447	2,9	23,8	-
5		γ	6,9994	369	7,3	_	376	2,5	21,1	19,4
6		$\gamma + \epsilon + (\beta - Mn)$	7,4643	454	15,3	_	204	1,8	9	24,3
7	п	$\gamma + \left[\epsilon \right]^*$	7,4774	427	9,5	_	130	2,2	13,7	14,6
8	11	$\gamma + \epsilon + (\beta - Mn)$	7,6462	465	15,2	_	164	2	9,7	15,2
9		γ	7,4041	417	9,3	_	127	2,5	12	15,1
10		α	6,7191	441	11,9	++	285	1,0	14	8,6
11	TIT	$\alpha + \epsilon$	6,5151	426	9,9	+	345	0,8	20,2	-
12	111	$\alpha + \epsilon$	7,1033	445	12,8	++	272	1,0	16,9	-
13		$\alpha + [\gamma]^*$	6,6027	450	9,6	++	259	2,4	14,6	5,5

Фазовый состав и свойства Fe-Mn-Al-C-(N) сплавов

* следы (менее 1 %);

* «++» – сильно магнитный, «+» – магнитный; «-» – немагнитный;

^{***} $\sigma_{1000} - \sigma_{max}$ при *T* = 1000 °C (для сплавов № 10 – 12: σ_{max} при *T* = 950 °C); $\sigma_{550} - \sigma_{max}$ при *T* = 550 °C; $\sigma_{_{H3T}} - \sigma_{_B}$ при испытаниях на изгиб при *T* = 20 °C.

лой деформации составляет 920 – 1290 МПа. Малоуглеродистые Fe-Mn-Al-C-(N) аустенитные сплавы II группы обладают наименьшей прочностью при T = 550 °C, которая состовляет 660 – 1000 МПа. При схожих химических составах в пределах каждой из рассматриваемых групп сплавы, микролегированные азотом, более прочные [9 – 12].

Высокопрочному состоянию высокоуглеродистых аустенитных сплавов I группы соответствует достаточный запас пластичности. Степень деформации всех сплавов без разрушения при теплой деформации составляет 25 – 50 %.

Уровни прочности при теплой деформации заметно больше по сравнению с горячей деформацией. С ростом содержания углерода и алюминия и уменьшения содержания марганца прочность увеличивается. Микролегирование азотом также вносит свой вклад в повышение прочности.

Оценивая механические свойства исследуемых сплавов при комнатной температуре стоит отметить, что α -сплавы III группы разрушались в упругой области подобно хрупким материалам (чугунам, керамикам). Аустенитные малоуглеродистые сплавы II группы, наоборот, показали высокую пластичность в сочетании с довольно высоким сопротивлением изгибу ($\sigma_{\rm B}$ достигает 1070 – 1770 МПа). Наибольшее сопротивление изгибу в сочетании с удовлетворительной пластичностью, несмотря на высокое содержание углерода, показали сплавы из I группы ($\sigma_{\rm B}$ до 1880 МПа).

Минимальная плотность сплавов составила не более 6,5 г/см³ при содержании алюминия приблизительно 14 % (см. табл. 2). Это эквивалентно относительному уменьшению плотности примерно на 17 - 18 % по сравнению с плотностью чистого железа. Снижение плотности сплавов с алюминием связано, в основном, с большим удельным объемом твердого раствора как изза более низкой массы элементарной ячейки кристаллической решетки, в которой происходит замещение относительно тяжелых атомов железа (55,85 г/моль) легкими атомами алюминия (26,99 г/моль), так и с увеличением объема элементарной ячейки, т. е. дилатацией решетки. Например, период кристаллической решетки гамма-твердого раствора при приблизительно одинаковом содержании прочих легирующих элементов (в первую очередь, углерода) увеличивается от 3,6027 Å в отсутствии алюминия до 3,6317 Å при содержании 5,3 % алюминия [8]. Для сплава с 12 % алюминия полное уменьшение плотности составляет примерно 17 % (при плотности 6,6 г/см³), при этом уменьшение плотности только из-за дилатации γ -решетки приблизительно составляет 10 %.

Для оценки применения исследуемых сплавов в различных состояниях удобно использовать удельную прочность, т.е. отношение прочности сплавов при заданной температуре к их плотности. Сравнение удельной прочности сплавов при различных температурах испытания показало следующее. При холодной деформации самыми высокопрочными, с высокой пластичностью и наиболее твердыми являются сплавы I группы (рис. 1). Их прочность и твердость может быть увеличена в результате теплой деформации и старения (рис. 2).

Для II группы сплавов характерны высокие уровни свойств при низких температурах, но низкая износостойкость, поскольку их твердость после каждой из обработок не превышает уровня твердости традиционных хромоникелевых нержавеющих сталей в закаленном состоянии. Однако они могут использоваться в литом и деформированном состоянии как высокопрочные, немагнитные конструкционные материалы с пониженной плотностью.

В α-сплавах процессы старения успевают пройти уже при кристаллизации и охлаждении слитков и более существенно проявляются при теплой деформации. В результате деформационного старения по прочности они приближаются к γ-сплавам I группы. Однако в литом состоянии их применение ограничено низкой плас-







Рис. 2. Твердость Fe-Mn-Al-C-(N) сплавов в литом состоянии, после теплой деформации (ТД) и горячей деформации (ГД): *I*-*III*- группа сплавов в соответствии с табл. 1

тичностью, поэтому их рекомендуется использовать в деформированном состоянии, после исправления литой структуры.

Экспериментальное определение удельной теплопроводности показало, что в пределах каждой группы эта характеристика уменьшается с ростом содержания алюминия (см. табл. 2). Кроме того, в высокоуглеродистых сплавах (І группа) и сплавах, микролегированных азотом, причиной снижения теплопроводности является и примесное рассеяние на атомах углерода (и/или азота). Величины теплопроводности железомарганцевых сплавов с высоким содержанием алюминия близки к аналогичным значениям для классических аустенитных хромоникелевых сталей. Изменение содержания марганца в исследуемых сплавах практически не влияет на молярную теплоемкость и теплопроводность. Молярная теплоемкость всех сплавов уменьшается с увеличением общего легирования, причем для у-сплавов I и II групп характер этого уменьшения более выраженный, чем для α-сплавав III группы. Теплопроводность всех сплавов уменьшается с увеличением суммарного легирования Al + C + N, т. е. тех легирующих элементов, которые вносят большие искажения в кристаллическую решетку. При этом а-сплавы имеют более высокие значения теплоемкости и теплопроводности, чем у-сплавы.

Выводы. Регулируя состав сплава и режимы термомеханической обработки, можно сформировать ТРИПЛЕКС-структуру ($\gamma + \alpha$ + карбиды; $\gamma + \varepsilon$ + карбиды; $\gamma + \varepsilon + \alpha$) с разным соотношением, размером и распределением фаз, обеспечивающую заданный комплекс механических и физических свойств.

Высокоуглеродистые высоколегированные Fe-Mn--Al-C литые сплавы хорошо деформируются в горячем состоянии вплоть до 40 – 50 % обжатия без образования горячих трещин. Сопротивление горячей деформации растет с повышением содержания алюминия, углерода и азота.

При теплой деформации литых сплавов реализуется высокопрочное состояние ($\sigma_{\rm B}$ до 1810 МПа), которому соответствует достаточный запас пластичности. Степень деформации всех сплавов при теплой деформации составляет 25 – 50 %. Сопротивление теплой деформации увеличивается с ростом содержания углерода, азота и алюминия.

Легирование большими количествами алюминия (до 15 %) и марганца (до 25 %) уменьшает плотность Fe-Mn-Al-C-N сплавов на 17-18 % по сравнению

с традиционными высокопрочными сталями. Теплоемкость и теплопроводность всех сплавов уменьшается с увеличением суммарного легирования алюминий + углерод + азот.

Исследуемые высокоалюминиймарганцевые сплавы железа с высокой удельной прочностью могут использоваться как в литом, так и в деформированном состоянии в качестве высокопрочных материалов с большим запасом пластичности, теплостойких и износостойких.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- De Moor E., Gibbs P.J., Speer J.G. etc. Strategies for Third-Generation Advanced High-Strength Steel Development // AIST Transactions, Iron and Steel Technology. 2010. Vol. 7. No. 11. P. 133 – 144.
- Frommeyer G., Brux U. Microstructures and Mechanical Properties of High-Strength Fe–Mn–Al–C Light-Weight TRIPLEX Steels // Steel Research International. 2006. Vol. 77. No 9 – 10. P. 627 – 633.
- Han K. H., Choo W. K. Phase Decomposition of Rapidly Solidified Fe-Mn-Al-C Austenitic Alloy // Met. Trans. A. 1989. Vol. 20A. P. 205 – 214.
- Charles J., Berghezen A. Nickel-free austenitic steels for cryogenic applications: The Fe-23 % Mn-5 % Al-0.2 % C alloys // Cryogenics. 1981. Vol. 21. No 5. P. 278 – 280.
- Высокопрочные немагнитные стали: Сб. статей. / Под. ред. О.А. Банных. – М.: Наука, 1978. С. 49 – 56.
- Лившиц Б.Г. Физические свойства металлов и сплавов. М.: Машгиз, 1959. – 368 с.
- 7. Бронз А.В., Капуткина Л.М., Киндоп В.Э. и др. Экспериментальное исследование высокотемпературной прочности сплавов Fe−Mn−A1−C−N // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2012. № 3. С. 57 – 62.
- Бронз А.В., Капуткин Д.Е., Капуткина Л.М. и др. Влияние химического состава на кристаллическую решетку и физические свойства железомарганцевых сплавов с высоким содержанием алюминия // Металловедение и термическая обработка. 2013. № 12. С. 11 – 15.
- Kaputkina L.M., Prokoshkina V.G., Svyazhin A.G. etc. Structure and properties of stainless steel alloyed with nitrogen and copper // Metal Science and Heat Treatment. 2009. Vol. 51. No. 5 – 6. P. 286 – 291.
- Svyazhin A.G., Kaputkina L.M. Dissolution and precipitation of excess phases in high-nitrogen steels // Materials Science Forum. 2010. Vol. 638 – 642. P. 3026 – 3031.
- Svyazhin A.G., Kaputkina L.M. High Nitrogen Steels: Today and Tomorrow // Proceed. 11th Int. Conf. on High Nitrogen Steels and Interstitial Alloys. – Chennai. Printing House. 2013. P. 12 – 22.
- Kaputkina L.M., Prokoshkina V.G., Khadeev G.E. etc. Diagrams of the Hot and Warm Deformation and Strain Aging of Nitrogen-Bearing Austenitic Steels // Metal Science and Heat Treatment. 2013. Vol. 55. No. 5 – 6. P. 322 – 327.

© 2014 г. Бронз А.В., Капуткин Д.Е., Капуткина Л.М., Киндоп В.Э., Свяжин А.Г. Поступила 12 сентября 2014 г. IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA - FERROUS METALLURGY. 2014. VOL. 57. No. 11, pp. 43-47.

MECHANICAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF CAST Fe-Mn-Al-C-N ALLOYS

Bronz A.V.¹, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher (broalex@yandex.ru)

Kaputkin D.E.², Dr. Sci. (Eng.), Assist. Professor, Director of the Institute of Undergraduate Studies

Kaputkina L.M.², Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Chief Researcher of the Chair of Plastic deformation of special alloys

*Kindop V.E.*², *Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Deputy Head of Department of science*

*Svyazhin A.G.*², *Dr. Sci. (Eng.), Professor, Chief Researcher* of the Chair "Metallurgy of steel and ferroalloys"

¹ S.P. Korolev RSC «Energia» JSC (4A, Lenin Str., Korolev, Moscow Region, 141070, Russia)

² National Research Technological University «MISiS» (4, Leninsky pr., Moscow, 119049, Russia)

- Abstract. Cast Fe + (12.7–25.6) % Mn + (0–14.4) % Al + (0.02–2.18) % C alloys including microalloyed by nitrogen (0,001 – 0,135) % N with high specific strength are experimentally investigated and studied. It is shown that cast high-carbon Fe–Mn–Al–C alloys, well give in to a hot deformation, up to 40 – 50 % of reduction without a firecracking. At a warm strain in investigated alloys the high-tensile condition ($\sigma_{\rm B}$ to 1810 MPa) is realised at a toughness adequate supply (to 50 %). The Yield stress of high-carbon austenitic alloys (to 2.18 %) Fe–Mn–Al–C at room temperature attains 1200 MPa. Thermal capacity and thermal conduction decrease with increase at total alloying Al + C + N. Investigated alloys of iron with high contents of Mn and Al have high specific strength and can be used in cast and strain condition as high-strength with a toughness large supply, heatproof and wear-resistant.
- *Keywords*: iron-manganese-aluminum alloys; TRIPLEX alloys; microalloying by nitrogen, high-strength alloys; multiphase structure.

REFERENCES

 De Moor E., Gibbs P.J., Speer J.G. etc. Strategies for Third-Generation Advanced High-Strength Steel Development. *AIST Transactions, Iron and Steel Technology*. 2010. Vol. 7, no. 11, pp. 133–144.

- Frommeyer G., Brux U. Microstructures and Mechanical Properties of High-Strength Fe-Mn-Al-C Light-Weight TRIPLEX Steels. *Steel Research International*. 2006. Vol. 77, no. 9–10, pp. 627–633.
- Han K. H., Choo W. K. Phase Decomposition of Rapidly Solidified Fe-Mn-Al-C Austenitic Alloy. *Met. Trans. A.* 1989. Vol. 20A, pp. 205–214.
- Charles J., Berghezen A. Nickel-free austenitic steels for cryogenic applications: The Fe – 23 % Mn – 5 % Al – 0.2 % C alloys. *Cryogenics*. 1981. Vol. 21, no. 5, pp. 278–280.
- Vysokoprochnye nemagnitnye stali. Sbornik statei [High-strength non-magnetic steel. Collection of articles]. Bannykh O.A. ed. Moscow: Nauka. 1978, pp. 49–56. (In Russ.).
- Livshits B.G. *Fizicheskie svoistva metallov i splavov* [Physical properties of metals and alloys]. Moscow: Mashgiz, 1959. 368 p. (In Russ.).
- Bronz A.V., Kaputkina L.M., Kindop V.E., Prokoshkina V.G., Svyazhin A.G. Experimental study of high-strength alloys Fe-Mn-Al-C-N. *Problemy chernoi metallurgii i materialovedeniya*. 2012, no. 3, pp. 57–62. (In Russ.).
- Bronz A.V., Kaputkin D.E., Kaputkina L.M., Kindop V.E., Svyazhin A.G. Effect of chemical composition on the crystal lattice and physical properties of iron-manganese alloys with high content of aluminum. *Metal Science and Heat Treatment*. 2014, vol.55, no. 11–12, pp. 647–651.
- Kaputkina L.M., Prokoshkina V.G., Svyazhin A.G. etc. Structure and properties of stainless steel alloyed with nitrogen and copper. *Metal Science and Heat Treatment*. 2009. Vol. 51, no. 5–6, pp. 286–291.
- Svyazhin A.G., Kaputkina L.M. Dissolution and precipitation of excess phases in high-nitrogen steels. *Materials Science Forum*. 2010. Vol. 638–642, pp. 3026–3031.
- Svyazhin A.G., Kaputkina L.M. High Nitrogen Steels: Today and Tomorrow. Proceed. 11th Int. Conf. on High Nitrogen Steels and Interstitial Alloys. Chennai. Printing House. 2013, pp. 12–22.
- Kaputkina L.M., Prokoshkina V.G., Khadeev G.E. etc. Diagrams of the Hot and Warm Deformation and Strain Aging of Nitrogen-Bearing Austenitic Steels. *Metal Science and Heat Treatment*. 2013. Vol. 55, no. 5–6, pp. 322–327.
- Acknowledgements. The work was performed as part of the job of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation no. 11.1943.2014 / K.

Received September 12, 2014

УДК 620.179.152.1:5.39.319

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В СВАРНЫХ ТРУБАХ

Коликов А.П.¹, д.т.н., профессор кафедры технологии и оборудования трубного производства (apkolikov@mail.ru)

Лелётко А.С.¹, магистрант кафедры технологии и оборудования трубного производства

Матвеев Д.Б.¹, к.т.н., старший научный сотрудник кафедры технологии

и оборудования трубного производства

*Кулютин С.А.*², директор по качеству и технологии

Кадильников С.В.¹, аспирант кафедры технологии и оборудования трубного производства

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

(119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

² Московский трубный завод ОАО «ФИЛИТ»

(121087, Россия, Москва, ул. Барклая, 6)

- Аннотация. В последние годы вопросу распределения остаточных напряжений в сварных трубах уделяется большое внимание, поскольку как в процессе изготовления, так и при эксплуатации изделий, изготовленных из труб, одной из причин разрушения сварных труб являются остаточные напряжения. На каждой операции технологического процесса производства в сварных трубах отмечается появление остаточных напряжений о_{ост}, поскольку процессы пластического формоизменения происходят в холодном состоянии. В связи с этим, важно проведение экспериментальных исследований, которые позволят установить характер распределения остаточных напряжений в формуемой трубной заготовке с применением современных неразрушающих методов. В данной работе приведены результаты экспериментального исследования по измерению остаточных напряжений в различных точках по окружности наружной поверхности труб малого и большого диаметров портативным рентгеновским дифрактометром ДРП-РИКОР, работа которого основана на методе рентгеновской дифрактометрои.
- *Ключевые слова*: сварные трубы, пластическое формоизменение, гибка, распружинивание, остаточные напряжения, метод рентгеновской дифрактометрии.

В настоящее время объем мирового потребления трубной продукции приближается к 100 млн т, из которых более 60 % занимают сварные трубы: трубы большого диаметра (ТБД) диаметром 530 мм и более, трубы средних (114 – 529 мм) и малых (менее 114 мм) диаметров [1, 2].

За последние 10 – 15 лет ведущими зарубежными фирмами Германии, Японии, Австрии, Италии созданы трубоэлектросварочные агрегаты (ТЭСА) для производства труб диаметром до 630 мм с толщиной стенки до 22 мм из металла категории прочности до X80 с использованием высокочастотной сварки, которые применяются в нефтегазовой промышленности [1, 2], а также в специальных видах техники [3].

В последние десятилетия динамично развивается трубопроводный транспорт: в 2005 г. его протяженность достигла 2 млн км, в том числе протяженность нефтепроводов приближается к 500 тыс. км. По этой сети ежегодно прокачивается более 2 млрд т нефти и нефтепродуктов. Имеются многочисленные проекты строительства новых трубопроводов в мире для транспортировки нефти и газа, в том числе из России в Западную Европу и Китай [1, 2, 4].

В зарубежной и отечественной практике для строительства сухопутных и подводных морских участков трубопроводов преимущественно применяются сварные одношовные трубы диаметром 1220 и 1420 мм толщиной стенки от 7,0 до 48 мм, производство которых осуществляется с применением формовки листовой заготовки на прессах по схемам UOE и JUOE (JCO) или формовкой в вальцах [2] с последующими операциями сварки и калибровки (рис. 1). На каждой операции технологического процесса производства в сварных трубах отмечается появление остаточных напряжений σ_{ocr} , поскольку процессы пластического формоизменения происходят в холодном состоянии.

Следует заметить, что в последние годы вопросу распределения остаточных напряжений в сварных трубах уделяется большое внимание, поскольку как в процессе изготовления, так и при эксплуатации изделий, изготовленных из труб, одной из причин их разрушения, по мнению авторов работ [2, 4], являются именно остаточные напряжения. Поэтому, например, в сварных трубах малого диаметра, которые применяются в энергетике, величина σ_{oct} регламентируется на стадии их изготовления (ТУ 14-3P-19702001. Технические условия. Трубы бесшовные из коррозионностойких марок стали с повышенным качеством поверхности. Первоуральский новотрубный завод).

С позиций механики дан анализ напряженно-деформированного состояния формуемой листовой заготовки, из которого следует, что после снятия нагрузки происходит ее распружинивание и на наружной поверхности появляются сжимающие остаточные напряжения $-\sigma_{\theta}$, а на внутренней поверхности – растягивающие напряжения $+\sigma_{\theta}$ (рис. 2) [5, 6]



Рис. 1. Технологические операции производства сварных труб малого, среднего (*a*) и большого (*б*) диаметров и схема калибровки ТБД в механическом экспандере (*в*)

Однако, согласно аналитическому анализу, выполненному Ю.М. Матвеевым [7] при формовке трубной заготовки, было показано, что под действием усилия *P* металл претерпевает упругопластическую деформацию: наружные слои металла при гибке испытывают растяжение, а внутренние – сжатие (см. рис. 2).

В связи с этим, важно проведение экспериментальных исследований, которые позволят установить характер распределения остаточных напряжений в формуемой трубной заготовке с применением современных неразрушающих методов [8].

Известно, что процесс формовки листовой заготовки сопровождается неоднородностью распределения напряжений и дифференциальное уравнение равновесия элемента, выделенного в очаге деформации (см. рис. 2), имеет вид [5]

$$\frac{d\sigma_r}{dr} = \frac{\sigma_\theta - \sigma_r}{r},\tag{1}$$

а уравнение пластичности по гипотезе максимальных касательных напряжений для плоского деформированного состояния можно записать в виде

$$\sigma_{0} - \sigma_{\theta} = \pm \sigma_{s}, \qquad (2)$$

где знак плюс относится к зоне растяжения в тангенциальном направлении, знак минус – в зоне сжатия.



Рис. 2. Схема формовки листовой заготовки и эпюры распределения напряжений по толщине листа

При совместном решении этих уравнений и с учетом граничных условий: $\sigma_r = 0$ при r = a и r = b; $\sigma_z = 0,5(\sigma_r + \sigma_{\theta})$ А.Д. Томленовым [5] получены формулы распределения напряжений по толщине листа для чистого изгиба (см. рис. 2):

для зоны растяже	ения в наружном сло	$\mathbf{e} \ \mathbf{\sigma}_{\theta} - \mathbf{\sigma}_{r} = 2k = \mathbf{\sigma}_{s}$
$\sigma_r = \sigma_s \ln \frac{r}{b}$	$\sigma_{\theta} = \sigma_s \left(1 + \ln \frac{r}{b} \right)$	$\sigma_z = \sigma_s \left(0, 5 + \ln \frac{r}{b} \right)$
для зони	ы сжатия $\sigma_{\theta} - \sigma_r = -2$	$2k = -\sigma_s$
$\sigma_r = -\sigma_s \ln \frac{r}{a}$	$\sigma_{\theta} = -\sigma_s \left(1 + \ln \frac{r}{a} \right)$	$\sigma_z = -\sigma_s \left(0.5 + \ln \frac{r}{b} \right)$

При снятии внешней нагрузки происходит распружинивание листовой заготовки под действием остаточных напряжений, эпюра которых показана на рис. 2, и согласно расчетам А.Д. Томленова [5], который рассматривал деформацию бруса при упругопластическом изгибе, в наружном слое растягиваюцие напряжения $+\sigma_{\theta}$ сменились на сжимающие $-\sigma_{o}^{T}$. Однако еще в 1965 г. Ю.М. Матвеев [7] представил реальную эпюру остаточных напряжений в листовой заготовке после снятия нагрузки, согласно которой в наружном слое действуют растягивающие напряжения $+\sigma_{o}^{M}$ (рис. 3).

Рассмотрим растяжение стандартного образца и кривую $\sigma - \varepsilon$ реального металла листовой заготовки, формовка которого происходит в области упругопластической деформации в т. *В* (см. рис. 3). Величину σ_s упрочнения деформируемой заготовки со степенью деформации ε_{nn} в т. *В* можно определить по графику кривой второго порядка по уравнению [9]

$$\sigma_{s} = \frac{\sigma_{\rm B}}{\left(1 - \psi_{\rm m}\right)^{2}} \left(1 - 2\psi_{\rm m} + \psi\right). \tag{3}$$

Различие в принятых моделях упругопластической деформации Ю.М. Матвеева и А.Д. Томленова приводит к разной схеме распределения остаточных напряжений по толщине сформованной листовой заготовки, поскольку как в одном, так и в другом случае величина остаточных напряжений определяется как разность между растягивающими напряжениями в т. *В* и сжимающими напряжениями в т. *С*. Из этого следует, что в модели Ю.М. Матвеева $\sigma_0 = +\sigma_B - (-\sigma_c) > 0$, поскольку $|\sigma_B| > |\sigma_c|$, а в модели А.Д. Томленова $\sigma_0 = +\sigma_B - (-\sigma_c) < 0$, поскольку $|\sigma_b| < |\sigma_c|$, что хорошо показано на рис. 3.

Авторами проведены экспериментальные исследования по измерению остаточных напряжений в различных точках по окружности наружной поверхности труб портативным рентгеновским дифрактометром ДРП-РИКОР, работа которого основана на методе рентгеновской дифрактометрии [8].

На рис. 4 представлены общий вид прибора ДРП-РИКОР и схема измерения остаточных напряжений на образцах, взятых от труб после сварки, калибровки и термической обработки. Подготовка образцов для проведения экспериментальных исследований включала травление кислотой (50 % HCl и 10 % FeCl₃) и промывку слабым раствором пищевой соды.

Результаты измерения остаточных напряжений на поверхности сварных труб из нержавеющей стали типоразмера $D_{\rm T} \times S_{\rm T} = 40 \times 1,2$ мм после сварки током высокой частоты (ТВЧ) и после калибровочного стана в зоне сварного шва и на определенном расстоянии от сварного шва представлены в табл. 1, а труб размером $D_{\rm T} \times S_{\rm T} = 52 \times 2,5$ мм из стали 09Г2С после сварки ТВЧ и после калибровки и термической обработки – в табл. 2.

Анализ экспериментальных данных (см. табл. 1, 2) убедительно показывает, что в сварных трубах малого типоразмера при формовке, сварке и калибровке на наружной поверхности наблюдаются растягивающие на-



Рис. 3. Эпюры распределения напряжений при растяжении образца: *a* – реального металла σ – ε; *б* – в модели, принятой в работе [7]; *в* – в модели, принятой в работе [5]; *I* – нагрузка (линия *OAB*) и *2* – разгрузка (линия *OC*)



Рис. 4. Общий вид прибора ДРП-РИКОР и подготовленный темплет трубы для измерения остаточных напряжений: *I* – рентгеновская трубка в кожухе; *2* – образец; *3* – блок питания и электроники; *4* – скоба-основание; *5* – регулировочные винты скобы-основания; *6* – рукоятка наклона несущей дуги; *7* – рукоятка точной регулировки высоты; *8* – кронштейн; *9* – мини-штатив; *10* – рукоятка грубой регулировки высоты (рукоятка вертикального перемещения вдоль мини-штатива); *11* – регулировочные винты скобы-основания; *12* – несущая дуга; *13* – детектор

Таблица 1

Результаты измерения остаточных напряжений на трубах типоразмера $D_{T} \times S_{T} = 40 \times 1,2$ мм

Town wavapawa	Остаточные напряжения, МПа			
почки измерения – расстояние до сварного шва	труба после сварки	труба после калибровочного стана		
Т. 0 – в сварном шве	+145	+205		
Т. 1 – 10 мм от сварного шва	+70	+145		
Т. 2 – при повороте на 90° от сварного шва	+210	+130		
Т. 3 – при повороте на 180° от сварного шва	_	+130		

Таблица 2

Результаты измерения остаточных напряжений на трубах типоразмера $D_{\rm T} \times S_{\rm T} = 52 \times 2,5$ мм

Tourses and an a	Остаточные напряжения, МПа			
очки измерения – расстояние до сварного шва	труба после калибровочного стана	труба после термической обработки		
Т. 1 – в сварном шве	+245	- 30		
Т. 2 – 5 мм от сварного шва	+140	+30		
Т. 3 – 15 мм от сварного шва	+70	+35		
Т. 4 – 20 мм от сварного шва	+55	+35		
Т. 5 – 25 мм от сварного шва	+55	+30		
Т. 6 – 30 мм от сварного шва	+90	+30		
Т. 7 – при повороте на 90° от сварного шва	+75	+30		

пряжения, тогда как в исходном холоднокатаном листе из нержавеющей стали по ширине отмечены только сжимающие напряжения в интервале $\sigma_{ocr}^{\text{лист}} = 150 - 120 \text{ M}\Pi a$ и стали 09Г2С – $\sigma_{ocr}^{\text{лист}} = 30 - 60 \text{ M}\Pi a$.

Из труб большого диаметра, изготовленных по различным схемам формовки из стали 10Г2ФБЮ категории прочности К60, были взяты фрагменты – образцы и проведены замеры по этой же методике [8] (табл. 3). Следует отметить, что трубы диаметром 1420 мм были изготовлены по схеме JOE, а трубы диаметром 1020 мм - по схеме UOE [2], однако все они прошли операцию калибрования-раздачи по диаметру на механическом экспандере. Особенность процесса калибрования ТБД заключается в том, что сварной шов располагается в вертикальной плоскости так, что он не должен подвергаться деформации, как показано на рис. 1, в. Таким образом, в сварном шве сохраняются остаточные напряжения, полученные при сварке, а на остальных участках трубы растягивающие напряжения + σ_{ocr} частично снимаются и переходят в сжимающие – σ_{ocr} в результате экспандирования.

На втором этапе были проведены экспериментальные исследования осевых и тангенциальных остаточных напряжений в середине и на конце прямошовной трубы большого диаметра (табл. 4).

Данные исследования подтвердили наличие растягивающих остаточных напряжений, которые могут быть опасными и вызывать появление различных дефектов, способствующих усталостному разрушению металла при последующей эксплуатации трубопровода [4]. При этом, как отмечает Л.И. Эфрон [4], при длительной эксплуатации трубопроводов возможно разрушение даже при напряжениях, не превышающих максимально допустимые в результате действия всех нагрузок на поверхность труб, включая сварочные напряжения и остаточные напряжения, возникающие в процессе изготовления труб [4].

Выводы. Полученные результаты убедительно подтверждают вывод Ю.М. Матвеева о наличии растягивающих напряжений на поверхности сварных труб, которые появляются как в сварном шве, так и в металле сформованной листовой заготовки как в тангенциальном, так и в осевом направлениях. Такие исследования актуальны для прогнозирования разрушения нефтегазопроводных ТБД в процессе эксплуатации, а также при выборе труб малого диаметра для применения в специальных отраслях техники.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Стасовский Ю.Н., Сокуренко В.П., Степаненко А.Н., Угрюмов Ю.Д. Уровень техники и технологии в мире для производства трубной продукции: современное состояние, перспективы развития: Сб. научн. статей. – Днепропетровск: Акцент ПП, 2014. С. 195 – 203.
- Осадчий В.Я., Коликов А.П. Производство и качество стальных труб. – М.: Изд-во МГУПИ, 2012. – 370 с.
- **3.** Шимов Г.В., Серебряков Ал.В., Серебряков Ан.В. Апробация способа, совмещающего электроконтактную термообработку и

Таблица З

Типоразмер трубы L	$D_{_{\rm T}} \times S_{_{\rm T}} = 1420 \times 12 \text{ mm}$	Типоразмер трубы $D_{T} \times S_{T} = 1020 \times 26$ мм		
расстояние до сварного шва, мм	остаточные напряжения, МПа	расстояние до сварного шва, мм	остаточные напряжения, МПа	
Центр сварного шва	+220	Центр сварного шва	+150	
Т. 2 на расстоянии 24 мм	-40	Т. 2	+45	
Т. 4 – 37 мм	-70	T. 4	- 90	
Т. 5 – 50 мм	-70	Т. 5	- 100	
Т. 6 – 79 мм	-75	-	-	

Экспериментальные значения тангенциальных остаточных напряжений на образцах труб большого диаметра из стали 10Г2ФБЮ класса прочности К60

Таблица 4

Распределение остаточных напряжений в поперечных сечениях прямошовной сварной трубы большого диаметра

	Остаточные напряжения в поперечном сечении ТБД, МПа				
Точки	в сер	едине трубы	на конце трубы		
измерения о _{ост}	осевые	тангенциальные	осевые	тангенциальные	
Т. 1 – в районе сварного шва	+12	-5	+50	-25	
Т. 2 – при повороте на 90° от сварного шва	+80	+40	-20	-25	
Т. 3 – при повороте на 180° от сварного шва	+5	-60	+14	-5	

правку теплообменных труб парогенераторов: Сб. докл. науч.техн. конгресса «ОМД 2014. Фундаментальные проблемы. Инновационные материалы и технологии» Ч. 2. – М.: ООО «Белый ветер», 2014. С. 9 – 17.

- 4. Эфрон Л.Д. Металловедение в «большой металлургии». Трубные стали. – М.: Металлургия, 2012. – 696 с.
- Томленов А.Д. Теория пластического деформирования металлов. – М.: Металлургия, 1972. – 408 с.
- Шинкин В.Н. Механика сплошных сред для металлургов. М.: Изд. Дом МИСиС, 2014. – 628 с.
- Матвеев Ю.М., Каширин Н.А. Распределение остаточных напряжений в заготовке для производства труб большого диамет-

ра: Сб. статей ВНИТИ. Вып. 5. – М.: Металлургия, 1965. С. 6 – 10.

- Коликов А.П., Котелкин А.В., Звонков А.Д. и др. Применение метода рентгеновской дифрактометрии для исследования остаточных напряжений в деталях при холодной обработке давлением // Черные металлы. 2013. № 3. С. 20 – 24.
- Ильин Л.Н. Основы учения о пластической деформации. М.: Машиностроение, 1980. – 150 с.

© 2014 г. Коликов А.П., Лелётко А.С., Матвеев Д.Б., Кулютин С.А., Кадильников С.В. Поступила 23 октября 2014 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA - FERROUS METALLURGY. 2014. VOL. 57. No. 11, pp. 48-53.

INVESTIGATION OF RESIDUAL STRESSES IN WELDED PIPES

Kolikov A.P.¹, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair "Technology and equipment for pipe production" (apkolikov@mail.ru) Leletko A.S.¹, MA student of the Chair "Technology and equipment for pipe production" Matveev D.B.¹, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the

*Chair "Technology and equipment for pipe production" Kulyutin S.A.*², *Director of quality and technology Kadil'nikov S.V.*¹, *Graduate student of the Chair "Technology and equipment for pipe production"*

¹National University of Science and Technology «MISiS» (4, Leninskii pr., Moscow, 119049, Russia)

² Moscow Pipe Factory JSC «FILIT» (6, Barclay Str., Moscow, 121087, Russia)

- *Abstract*. The problem of residual stress distribution in welded tubes is paid a lot attention in recent years because of it is the one of the fracture reason of welded tubes both in production process and in service of products made of them. Since the plastic forming process is performed in cold condition the residual stress appearance (σ_{rs}) in welded tubes is found in the every operation of production process. In this regard it is important to carry out the experimental investigations that make possible the determination of the residual stress nature in the formable workpiece using modern nondestructive methods. This article describes the experimental results of residual stress measurement in the different points around circumference of the outer surface of both small-diameter and large-diameter tubes with the application of portable X-ray diffractometer "DRP-RIKOR" based on X-ray diffraction method.
- *Keywords*: welded pipes, plastic form change, bending, spring-back effect, residual stresses, X-ray diffraction method.

REFERENCES

1. Stasovskii Yu.N., Sokurenko V.P., Stepanenko A.N., Ugryumov Yu.D. Uroven' tekhniki i tekhnologii v mire dlya proizvodstva trubnoi produktsii: sovremennoe sostoyanie, perspektivy razvitiya [The level of equipment and technology in the world for the production of tubular products: current state and prospects of development]. In: *Sb. nauchnykh statei* [Compilation of scientific articles]. Dnepropetrovsk. Aktsent PP, 2014, pp.195–203. (In Russ.).

- Osadchii V.Ya., Kolikov A.P. *Proizvodstvo i kachestvo stal'nykh trub* [Production and quality of steel pipes]. Moscow: Izd-vo MGUPI, 2012. 370 p. (In Russ.).
- Shimov G.V., Serebryakov Al.V., Serebryakov An.V. Aprobatsiya sposoba sovmeshchayushchego elektrokontaktnuyu termoobrabotku i pravku teploobmennykh trub parogeneratorov [Testing method combines the electric-contact heat treatment and straightening of heat exchanger tubes of steam generators]. Sb. dokladov n/t kongressa «OMD 2014. Fundamental 'nye problemy. Innovatsionnye materialy i tekhnologii» Ch. 2. [Compilation reports s/t congress "OMD 2014. Fundamental problems. Innovative materials and technology" Part. 2]. Moscow: OOO «Belyi veter», 2014, pp. 9–17. (In Russ.).
- **4.** Efron L.D. *Metallovedenie v «bol'shoi metallurgii». Trubnye stali* [Metallurgical science in the "big steel". Tubular steel]. Moscow: Metallurgiya 2012. 696 p. (In Russ.).
- Tomlenov A.D. *Teoriya plasticheskogo deformirovaniya metallov* [Theory of plastic deformation of metals]. Moscow: Metallurgiya. 1972, 408 p. (In Russ.).
- Shinkin V.N. Mekhanika sploshnykh sred dlya metallurgov [Continuum mechanics for metallurgists]. Moscow: Izd. Dom MISiS, 2014. 628 p. (In Russ.).
- Matveev Yu.M., Kashirin N.A. Raspredelenie ostatochnykh napryazhenii v zagotovke dlya proizvodstva trub bol'shogo diametra [The distribution of residual stresses in the workpiece for the production of large diameter pipes]. In: Sb. statei VNITI [Compilation of articles VNITI]. Issue 5. Moscow: Metallurgiya 1965, pp. 6–10. (In Russ.).
- **8.** Kolikov A.P., Kotelkin A.V., Zvonkov A.D. etc. The application of method of X-ray diffraction for the investigation of residual stresses in detail by cold working pressure. *Chernye metally.* 2013, no. 3, pp. 20–24. (In Russ.).
- Il'in L.N. Osnovy ucheniya o plasticheskoi deformatsii [Fundamentals of plastic deformation]. Moscow: Mashinostroenie, 1980. 150 p. (In Russ.).

Received October 23, 2014

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

УДК 669.014

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В ЖЕЛЕЗОНИКЕЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ, СОДЕРЖАЩИХ ТИТАН^{*}

Александров А.А., к.т.н., старший научный сотрудник (a.a.aleksandrov@gmail.com) Дашевский В.Я., д.т.н., профессор, зав. лабораторией

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

(119991, Россия, Москва, Ленинский пр., 49)

- *Аннотация*. Экспериментально исследована растворимость кислорода в железоникелевых расплавах, содержащих титан, на примере сплава Fe 40 % Ni при 1873 K. Определены значение константы равновесия реакции взаимодействия титана и кислорода, растворенных в расплаве Fe 40 % Ni (lg $K_{(1)(Fe-40\% Ni)} = -15,17$), энергия Гиббса этой реакции ($\Delta G_{(1)(Fe-40\% Ni)}^{\circ} = 543\,360\,$ Дж/моль) и параметры взаимодействия, характеризующие эти растворы ($e_{Ti(Fe-40\% Ni)}^{O} = -1,420$; $e_{O(Fe-40\% Ni)}^{Ti} = -0,472$; $e_{Ti(Fe-40\% Ni)}^{Ti} = 0,116$). В широком диапазоне составов сплавов системы Fe–Ni рассчитаны при 1873 K константы равновесия реакции взаимодействия титана и кислорода, растворенных в расплаве, энергия Гиббса реакции взаимодействия, характеризующие эти растворы ($e_{Ti(Fe-40\% Ni)}^{O} = -1,420$; $e_{O(Fe-40\% Ni)}^{Ti} = -0,472$; $e_{Ti(Fe-40\% Ni)}^{Ti} = 0,116$). В широком диапазоне составов сплавов системы Fe–Ni рассчитаны при 1873 K константы равновесия реакции взаимодействия, характеризующие эти растворы. Определена растворимость кислорода в расплавах системы Fe–Ni различного состава, содержащих титан, при 1873 K. Раскислительная способность титана при увеличении содержания никеля до 40 % снижается, а затем резко возрастает по мере увеличения содержания никеля в расплаве. Это можно объяснить тем, что по мере возрастания содержания никеля, с одной стороны, существенно ослабевают силы связей атомов кислорода в расплаве ($\gamma_{O(Fe)}^{\circ} = 0,0103$; $\gamma_{O(Ni)}^{\circ} = 0,337$), с другой значительно возрастают силы связей атомов титана с основой ($\gamma_{Ti(s)(Fe)}^{\circ} = 0,00083$). Кривые растворимости кислорода в железоникелевых расплавах проходят через минимум, положение которого смещается в сторону более низких содержаний титана по мере увеличения содержания никеля.
- *Ключевые слова*: железоникелевые расплавы, растворимость кислорода, титан, экспериментальное исследование, термодинамический анализ, параметры взаимодействия.

Сплавы на основе системы Fe-Ni широко используются в современной технике. Содержащийся в этих сплавах кислород снижает их служебные свойства. Физико-химические свойства растворов кислорода в расплавах железа и никеля изучены достаточно подробно. Термодинамические параметры, характеризующие эти растворы, отражены в справочной литературе [1, 2]. Однако, поскольку не наблюдается аддитивности свойств растворов кислорода в расплавах системы Fe-Ni относительно чистых железа и никеля, изучение термодинамических параметров растворов кислорода в железоникелевых сплавах позволит оптимизировать процессы получения этих сплавов.

При производстве железоникелевых сплавов в качестве легирующего элемента используют титан. Этот элемент имеет более высокое сродство к кислороду, чем железо и никель. Если присаживать титан в нераскисленный расплав, значительная его часть может окислиться и быть потеряна. Следовательно исследование термодинамики растворов кислорода в железоникелевых расплавах, содержащих титан, представляет как научный, так и практический интерес.

Термодинамический анализ. В железоникелевых расплавах продуктом реакции взаимодействия титана и кислорода, растворенных в жидком металле, является

оксид Ti₃O₅. Реакция взаимодействия титана и кислорода, растворенных в жидком металле,

$$Ti_{3}O_{5}(TB) = 3[Ti]_{(Fe-Ni)} + 5[O]_{(Fe-Ni)},$$
(1)

$$K_{(1)} = \frac{\left([\%\text{Ti}]f_{\text{Ti}} \right)^{3} \left([\%\text{O}]f_{\text{O}} \right)^{3}}{a_{\text{Ti}_{3}\text{O}_{5}}}$$
(1*a*)

может быть представлена как сумма реакций

$$Ti_{3}O_{5}(TB) = 3Ti(TB) + 5/2O_{2}(\Gamma),$$
 (2)

$$\Delta G^{\circ}_{(2)} = 2\ 427\ 004 - 414, 41T, \ Дж/моль[3];$$

 $3\mathrm{Ti}(\mathrm{Tb}) = 3[\mathrm{Ti}]_{1\%(\mathrm{Fe}-\mathrm{Ni})},$

$$\Delta G_{(3)}^{\circ} = 3RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{Ti}(s)(\text{Fe}-\text{Ni})}^{\circ} M_{\text{Fe}-\text{Ni}}}{M_{\text{Ti}} 100} \right);$$

$$5/2 O_2(r) = 5[O]_{1\% (\text{Fe}-\text{Ni})},$$
(3)

$$\Delta G_{(4)}^{\circ} = 5RT \ln \left(\frac{\gamma_{O(Fe-Ni)}^{\circ} M_{Fe-Ni}}{M_{O} 100} \right).$$
⁽⁴⁾

Для реакции (1) энергия Гиббса рассчитывается по уравнению

$$\Delta G_{(1)}^{\circ} = \Delta G_{(2)}^{\circ} + \Delta G_{(3)}^{\circ} + \Delta G_{(4)}^{\circ}$$

Поскольку в настоящей работе термодинамические расчеты проведены для температуры 1873 К, при кото-

^{*} Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31682 мол а.

рой титан твердый ($T_{nn} = 1944$ К [4]), рассчитана величина $\gamma^{\circ}_{Ti(s)(Fe)}$.

Реакцию растворения твердого титана в железе

$$\operatorname{Ti}(\operatorname{TB}) = [\operatorname{Ti}]_{1\%(\operatorname{Fe})},$$
$$\Delta G_{(5)}^{\circ} = RT \ln \left(\frac{\gamma_{\operatorname{Ti}(s)(\operatorname{Fe})}^{\circ} M_{\operatorname{Fe}}}{M_{\operatorname{Ti}} 100} \right)$$
(5)

можно представить как сумму реакций

В работе [6] для растворов жидкого титана в железе приведено уравнение температурной зависимости величины $\gamma^{\circ}_{Ti(l)(Fe)}$

$$\ln \gamma^{\circ}_{\mathrm{Ti}(1)(\mathrm{Fe})} = -20\ 890/T + 6,228$$

Энергия Гиббса реакции (5) при 1873 К составляет $\Delta G_{(5)}^{\circ} = -143$ 930 Дж/моль, что позволяет рассчитать величину $\gamma_{\text{Ti}(s)(\text{Fe})}^{\circ}$ из уравнения

$$\ln \gamma^{\circ}_{\mathrm{Ti}(s)(\mathrm{Fe})} = \frac{\Delta G^{\circ}_{(5)}}{RT} + \ln \left(\frac{M_{\mathrm{Ti}} 100}{M_{\mathrm{Fe}}}\right)$$

при 1873 К $\gamma^{\circ}_{Ti(s)(Fe)} = 0,0083.$

Концентрацию кислорода в расплаве, равновесную с заданным содержанием титана, для реакции (1) можно рассчитать по уравнению

$$lg [\% O]_{Fe-Ni} = \frac{1}{5} \Big\{ lg K_{(1)} + lg a_{Ti_3O_5} - 3 lg [\% Ti] - \Big[3e_{Ti(Fe-Ni)}^{Ti} + 5e_{O(Fe-Ni)}^{Ti} \Big] [\% Ti] - \Big[5e_{O(Fe-Ni)}^{O} + 3e_{Ti(Fe-Ni)}^{O} \Big] [\% O] \Big\}.$$
(8)

Оксид Ti₃O₅ ($T_{nn} = 2050$ K [7]) при 1873 K твердый, поэтому $a_{Ti_3O_5} = 1$. Величину [% O] в правой части уравнения (8) в связи с ее малостью можно выразить через отношение ($K_{(1)}/[\% \text{ Ti}]^3$)^{1/5}, если принять в уравнении (1*a*), что $f_{Ti} \approx 1$ и $f_O \approx 1$. Такая замена не вносит заметной погрешности в расчеты [3]. Тогда уравнение (8) примет вид

$$lg[\% O]_{Fe-Ni} = \frac{1}{5} \left\{ lg K_{(1)} - 3lg[\% Ti] - \left[3e_{Ti(Fe-Ni)}^{Ti} + 5e_{O(Fe-Ni)}^{Ti} \right] \right] \left[\% Ti] - \left[5e_{O(Fe-Ni)}^{O} + 3e_{Ti(Fe-Ni)}^{O} \right] \left[\frac{K_{(1)}}{[\% Ti]^3} \right]^{1/5} \right\}. (8a)$$

или в общем виде

$$\lg [\% O]_{Fe-Ni} = A - \frac{3}{5} \lg [\% Ti] + B[\% Ti] + \frac{C}{[\% Ti]^{3/5}}.$$
 (9)

В данной работе исследована растворимость кислорода в железоникелевом расплаве, содержащем титан. В качестве объекта исследования выбран сплав Fe – 40 % Ni, широко используемый в современной технике.

Техника эксперимента и схема экспериментальной установки описаны ранее в работе [8]. В качестве шихты использовали карбонильное железо (99,99%), электролитический никель (99,99%) и иодидный титан (99,8%). Анализ проб металла на содержание кислорода проводился на газоанализаторе фирмы LECO модели TC-600 (точность определения $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ %), а содержание титана и никеля определяли на последовательном атомно-эмиссионном спектрометре с индукционной плазмой фирмы Horiba Jobin Yvon модели ULTIMA 2 (точность определения $\pm 0,001$ %).

Полученные экспериментальные результаты приведены в табл. 1 и на рис. 1. Штриховой линией на рис. 1 показана растворимость кислорода в расплаве Fe - 40 % Ni, при 1873 K [O]_(Fe - 40 % Ni) = 0,17 % [9].

Экспериментальные данные были обработаны по уравнению (9) методом регрессионного анализа с помощью программы Quattro Pro. Получены следующие значения коэффициентов в этом уравнении (коэффициент детерминации $R^2 = 0,70$):

$$lg[\% O]_{(Fe-40\% Ni)}^{3KCI} = -3,034 - \frac{3}{5} lg[\% Ti] + 0,402[\% Ti] + \frac{8,860 \cdot 10^{-4}}{[\% Ti]^{3/5}}.$$
 (10)

В уравнении (9)

$$A = \frac{1}{5} \lg K_{(1)}; \ B = -\frac{1}{5} \left[3e_{\text{Ti}\,(\text{Fe}-40\,\%\,\text{Ni})}^{\text{Ti}} + 5e_{\text{O}\,(\text{Fe}-40\,\%\,\text{Ni})}^{\text{Ti}} \right];$$
$$C = -\frac{1}{5} \left[5e_{\text{O}\,(\text{Fe}-40\,\%\,\text{Ni})}^{\text{O}} + 3e_{\text{Ti}\,(\text{Fe}-40\,\%\,\text{Ni})}^{\text{O}} \right] \left(K_{(1)} \right)^{1/5},$$

Таблица 1

Равновесные концентрации титана и кислорода в сплаве Fe – 40 % Ni при 1873 K, % (эксперимент)

[Ni]	[Ti]	[O]	[Ni]	[Ti]	[O]
42,3	0,01	0,0145	41,2	0,487	0,0019
42,0	0,015	0,0133	40,4	0,6	0,0025
40,4	0,038	0,0065	40,4	0,72	0,0031
42,1	0,107	0,0050	41,3	0,882	0,0028
41,6	0,153	0,0045	40,9	1,03	0,0027
42,1	0,158	0,0017	40,4	1,11	0,0018
41,6	0,249	0,0025	40,4	1,12	0,0020



Рис. 1. Зависимость концентрации кислорода в расплаве Fe – 40 % Ni от содержания титана при 1873 К

что дает возможность рассчитать, исходя из экспериментальных данных, величины параметров взаимодействия и константы равновесия реакции (1).

Расплавы системы Fe–Ni характеризуются незначительными отклонениями от идеального поведения [10], что позволяет, в первом приближении, для расчета величины параметров взаимодействия $\varepsilon_{i(\text{Fe-Ni})}^{j}$ (и, соответственно, $e_{i(\text{Fe-Ni})}^{j}$) принять соотношение [11]

$$\varepsilon_{i(\text{Fe}-\text{Ni})}^{j} = \varepsilon_{i(\text{Fe})}^{j} X_{\text{Fe}} + \varepsilon_{i(\text{Ni})}^{j} X_{\text{Ni}}.$$
 (11)

Зная величины $e_{O(Fe)}^{O} = -0,17$ [1] и $e_{O(Ni)}^{O} = 0$ [2] при 1873 К (табл. 2), по уравнению (11) определили $e_{O(Fe-40\% Ni)}^{O} = -0,106$. С учетом численных значений коэффициентов в уравнении (10) и значения $e_{O(Fe-40\% Ni)}^{O}$ для сплава Fe – 40 % Ni при 1873 K получили: $e_{\text{Ti}(\text{Fe}-40\% \text{Ni})}^{\text{O}} = -1,420; e_{\text{O}(\text{Fe}-40\% \text{Ni})}^{\text{Ti}} = -0,472; e_{\text{Ti}(\text{Fe}-40\% \text{Ni})}^{\text{Ti}} = 0,116; \text{ lg}K_{(1)(\text{Fe}-40\% \text{Ni})} = -15,17; K_{(1)(\text{Fe}-40\% \text{Ni})} = 6,761 \cdot 10^{-16};$ $\Delta G_{(1)(\text{Fe}-40\% \text{Ni})}^{\circ} = 543360 \text{Дж/моль}.$ На основании полученных значений рассчитаны величины параметров взаимодействия для сплавов системы Fe–Ni различного состава (см. табл. 2).

Для реакции (4) рассчитана при 1873 К величина $\Delta G^{\circ}_{(4)(\text{Fe}-40\% \text{ Ni})} = -559$ 136 Дж/моль. Значения молекулярной массы для расплавов системы Fe–Ni рассчитывали по уравнению [11]

$$M_{\rm Fe-Ni} = M_{\rm Fe} X_{\rm Fe} + M_{\rm Ni} X_{\rm Ni},$$

а коэффициента активности $\gamma_{i(Fe-Ni)}^{\circ}$ по формуле [12]

$$\ln\gamma_{i(Fe-Ni)}^{\circ} = X_{Fe} \ln\gamma_{i(Fe)}^{\circ} + X_{Ni} \ln\gamma_{i(Ni)}^{\circ} + X_{Fe} X_{Ni} \Big[X_{Ni} \Big(\ln\gamma_{i(Ni)}^{\circ} - \ln\gamma_{i(Fe)}^{\circ} + \varepsilon_{i(Ni)}^{Fe} \Big) + X_{Fe} \Big(\ln\gamma_{i(Fe)}^{\circ} - \ln\gamma_{i(Ni)}^{\circ} + \varepsilon_{i(Fe)}^{Ni} \Big) \Big].$$
(12)

В расчетах коэффициента активности $\gamma^{\circ}_{O(Fe-Ni)}$ использовали значения коэффициентов активности: $\gamma^{\circ}_{O(Fe)} = = 0,0103 \ [1]; \gamma^{\circ}_{O(Ni)} = 0,337 \ [2]$ (см. табл. 2) и параметров взаимодействия: $\varepsilon^{Ni}_{O(Fe)} = 0,270 \ [13]; \varepsilon^{Fe}_{O(Ni)} = -5,179 \ [13].$ Полученные результаты приведены в табл. 2.

Зная величины $\Delta G^{\circ}_{(1)(Fe-40\% Ni)}$, $\Delta G^{\circ}_{(4)(Fe-40\% Ni)}$ и рассчитав при 1873 К значения $\Delta G^{\circ}_{(2)(Fe-40\% Ni)} =$ = 1 650 814 Дж/моль, можно определить энергию Гиббса реакции (3), $\Delta G^{\circ}_{(3)(Fe-40\% Ni)} = -548$ 318 Дж/моль, что позволяет рассчитать величину $\gamma^{\circ}_{Ti(s)(Fe-40\% Ni)}$ по уравнению

Таблица 2

	Ni. %							
Параметр	0	20	40	60	80	100		
$\Delta G^{\circ}_{(1)}$, Дж/моль	601 471	559 428	543 360	554 108	593 874	664 140		
lgK ₍₁₎	-16,792	-15,619	-15,170	-15,470	-16,580	-18,542		
X _{Fe}	1,0	0,808	0,612	0,412	0,208	0		
X _{Ni}	0	0,192	0,388	0,588	0,792	1,0		
$M_{ m Fe-Ni}$	55,847	56,393	56,950	57,519	58,098	58,69		
$\gamma^{\circ}_{\mathrm{Ti}(s)}$	0,0083	0,00229	0,00067	0,00023	0,00011	0,000083		
γ°o	0,0103 [1]	0,0128	0,0214	0,0457	0,1171	0,337[2]		
$e_{\mathrm{O}}^{\mathrm{O}}$	-0,17 [1]	-0,139	-0,106	-0,072	-0,037	0 [2]		
$e_{ m Ti}^{ m Ti}$	0,041 [1]	0,078	0,116	0,156	0,197	0,240		
$e_{\mathrm{O}}^{\mathrm{Ti}}$	-0,34 [6]	-0,405	-0,472	-0,542	-0,615	-0,690		
$e_{ m Ti}^{ m O}$	-1,026 [6]	-1,219	-1,420	-1,629	-1,845	-2,071		

Константа равновесия реакции (1), коэффициенты активности и параметры взаимодействия в расплавах Fe–Ni при 1873 К

lg

1

$$\ln\gamma^{\circ}_{\text{Ti}(s)(\text{Fe}-40\%\,\text{Ni})} = \frac{\Delta G^{\circ}_{(3)}}{3RT} + \ln\left(\frac{M_{\text{Ti}}100}{M_{\text{Fe}-40\%\,\text{Ni}}}\right)$$

при 1873 К $\gamma_{Ti(s)(Fe-40\% Ni)}^{\circ} = 0,00067$. Зная величины $\gamma_{Ti(s)(Fe)}^{\circ} = 0,0083$ (см. табл. 2) и $\gamma_{Ti(s)(Fe-40\% Ni)}^{\circ}$, определили по формуле (12) коэффициент активности $\gamma_{Ti(s)(Fe-Ni)}^{\circ}$ для сплавов системы Fe-Ni различного состава (см. табл. 2). В расчетах использовали значение параметра взаимодействия $\varepsilon_{Ti(Fe)}^{Ni} = -6,17$ [14]. Значение параметра взаимодействия $\varepsilon_{Ti(Ni)}^{Fe}$ в справочной литературе отсутствует, оно принято равным нулю по аналогии с алюминием [15].

На основании полученных результатов для реакции (1) рассчитаны величины энергии Гиббса $\Delta G^{\circ}_{(1)}$ и константы равновесия этой реакции К₍₁₎ для сплавов системы Fe-Ni различного состава (см. табл. 2). Зависимость константы равновесия реакции (1) от содержания никеля показана на рис. 2 в сравнении с аналогичными данными для реакций раскисления расплавов системы Fe-Ni хромом [16], марганцем [17], ванадием [18], кремнием [17], углеродом [19] и алюминием [20]. Значения констант равновесия приведены для реакций взаимодействия раскислителя с одним атомом кислорода, растворенного в расплаве, что позволило сделать сравнение данных зависимостей более наглядным. Как видно из приведенных данных, в случае титана величина константы равновесия реакции (1) по мере увеличения в расплаве содержания никеля до ~40 % увеличивается, а затем снижается. Это можно объяснить тем, что по мере возрастания содержания никеля, с одной стороны, существенно ослабевают силы связей атомов



Рис. 2. Зависимости констант равновесия реакций раскисления расплавов системы Fe–Ni хромом (1), марганцем (2), ванадием (3), кремнием (4), углеродом (5), титаном (6) и алюминием (7) от содержания никеля при 1873 К

кислорода в расплаве ($\gamma^{\circ}_{O(Fe)} = 0,0103$; $\gamma^{\circ}_{O(Ni)} = 0,337$), с другой – значительно возрастают силы связей атомов титана с основой ($\gamma^{\circ}_{Ti(s)(Fe)} = 0,0083$; $\gamma^{\circ}_{Ti(s)(Ni)} = 0,00083$).

С учетом полученных значений константы равновесия реакции (1) и параметров взаимодействия (см. табл. 2) для сплавов различного состава при 1873 К уравнение (8*a*) примет вид:

$$lg[\% O]_{Fe} = -3,359 - \frac{3}{5} lg[\% Ti] + + 0,315[\% Ti] + \frac{3,441 \cdot 10^{-4}}{[\% Ti]^{3/5}};$$
(13*a*)

$$[\% O]_{(Fe-20\% Ni)} = -3,124 - \frac{3}{5} lg[\% Ti] + 0,358[\% Ti] + \frac{6,545 \cdot 10^{-4}}{[\% Ti]^{3/5}};$$
(136)

$$lg[\% O]_{(Fe-40\% Ni)} = -3,034 - \frac{3}{5} lg[\% Ti] + 0,402[\% Ti] + \frac{8,860 \cdot 10^{-4}}{[\% Ti]^{3/5}};$$
 (136)

$$lg[\% O]_{(Fe-60\% Ni)} = -3,094 - \frac{3}{5} lg[\% Ti] + 0,448[\% Ti] + \frac{8,450 \cdot 10^{-4}}{[\% Ti]^{3/5}};$$
(132)

$$g[\% O]_{(Fe-80\% Ni)} = -3,316 - \frac{3}{5} lg[\% Ti] + + 0,496[\% Ti] + \frac{5,525 \cdot 10^{-4}}{[\% Ti]^{3/5}};$$
(13*d*)

$$lg[\% O]_{Ni} = -3,708 - \frac{3}{5} lg[\% Ti] + + 0,546[\% Ti] + \frac{2,431 \cdot 10^{-4}}{[\% Ti]^{3/5}}.$$
 (13e)

Рассчитанные по уравнениям (13a) - (13e) зависимости равновесной концентрации кислорода от содержания титана и никеля в расплавах системы Fe–Ni при 1873 К приведены в табл. 3 и на рис. 3. Как следует из приведенных данных, раскислительная способность титана при увеличении содержания никеля до 40 % снижается, а затем резко возрастает по мере увеличения содержания никеля в расплаве. Кривые растворимости кислорода в железоникелевых расплавах проходят через минимум, положение которого смещается в сторону более низких содержаний титана по мере увеличения содержания никеля.

Содержания титана, которым соответствуют минимальные концентрации кислорода, могут быть определены по уравнению [21]

$$[\% R]' = -\frac{m}{2,3[me_{\rm R}^{\rm R} + ne_{\rm O}^{\rm R}]},$$
 (14)

Таблица З

[T]]	[O]							
[11]	Fe	Fe – 20 % Ni	Fe – 40 % Ni	Fe – 60 % Ni	Fe – 80 % Ni	Ni		
0,01	0,00708	0,01231	0,01532	0,01330	0,00790	0,00317		
0,02	0,00469	0,00812	0,01009	0,00877	0,00524	0,00211		
0,05	0,00275	0,00477	0,00593	0,00518	0,00311	0,00126		
0,1	0,00188	0,00327	0,00408	0,00358	0,00217	0,00089		
0,2	0,00133	0,00234	0,00295	0,00261	0,00160	0,00066		
0,5	0,00096	0,00173	0,00224	0,00205	0,00130	0,00056		
1,0	0,00091	0,00172	0,00235	0,00227	0,00152	0,00069		
2,0	0,00124	0,00258	0,00391	0,00420	0,00313	0,00160		

Равновесные концентрации титана и кислорода в расплавах Fe-Ni при 1873 К, % (расчет)



Рис. 3. Зависимости концентрации кислорода в расплавах Fe–Ni от содержания титана при 1873 К и Ni, %: *I* – 0; *2* – 20; *3* – 40; *4* – 60; *5* – 80; *6* – 100

где *m* и n – коэффициенты в формуле оксида $R_m O_n$. В случае оксида Ti_3O_5 уравнение (14) примет вид

$$[\% \text{ Ti}]' = -\frac{3}{2,3\left[3e_{\text{Ti}}^{\text{Ti}} + 5e_{\text{O}}^{\text{Ti}}\right]}.$$
 (14*a*)

Ниже приведены рассчитанные по уравнению (14*a*) значения содержаний титана в точках минимума и соответствующие им концентрации кислорода

Ni, %	0	20	40	60	80	100
[% Ti]′	0,827	0,729	0,648	0,582	0,526	0,478
[% O]	8,96.10-4	16,6.10-4	22,0.10-4	20,4.10-4	13,0.10-4	5,56.10-4

Выводы. Экспериментально исследована растворимость кислорода в железоникелевых расплавах, содержащих титан, на примере сплава Fe – 40 % Ni при 1873 К. Определены значение константы равновесия реакции взаимодействия титана и кислорода, растворенных в расплаве Fe – 40 % Ni $(lgK_{(1)(Fe-40\% Ni)} = -15,17)$, энергия Гиббса этой реакции $(\Delta G^{\circ}_{(1)(Fe-40\% Ni)} = 543\ 360\ Дж/моль)$ и параметры взаимодействия, характеризующие эти растворы $(e^{O}_{Ti(Fe-40\% Ni)} = -1,420; e^{Ti}_{O(Fe-40\% Ni)} = -0,472; e^{Ti}_{Ti(Fe-40\% Ni)} = 0,116).$

В широком диапазоне концентраций при 1873 К рассчитаны энергия Гиббса реакции взаимодействия титана и кислорода, растворенных в расплавах системы Fe–Ni, константа равновесия этой реакции и параметры взаимодействия, характеризующие эти растворы. Определена растворимость кислорода в расплавах системы Fe–Ni различного состава, содержащих титан, при 1873 К.

Раскислительная способность титана при увеличении содержания никеля в расплаве до 40 % снижается, а затем резко возрастает по мере увеличения содержания никеля. Это можно объяснить тем, что по мере возрастания содержания никеля, с одной стороны, существенно ослабевают силы связей атомов кислорода в расплаве ($\gamma^{\circ}_{O(Fe)} = 0,0103$; $\gamma^{\circ}_{O(Ni)} = 0,337$), с другой – значительно возрастают силы связей атомов титана с основой ($\gamma^{\circ}_{Ti(s)(Fe)} = 0,0083$; $\gamma^{\circ}_{Ti(s)(Ni)} = 0,00083$).

Кривые растворимости кислорода в железоникелевых расплавах проходят через минимум, положение которого смещается в сторону более низких содержаний титана по мере увеличения содержания никеля.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Steelmaking Data Soucebook. Gordon & Breach Science Publ. N.Y.–Tokyo. 1988. – 325 p.
- Sigworth G.K., Elliott J.F., Vaughn G., Geiger G.H. The thermodynamics of dilute liquid nickel alloys // Metallurgical Soc. CIM. 1977. Annual Volume. P. 104 – 110.
- Куликов И.С. Раскисление металлов. М.: Металлургия, 1975. – 504 с.
- Лякишев Н.П., Гасик М.И., Дашевский В.Я. Металлургия ферросплавов. Ч. 2. – М.: Учеба, 2006. – 152 с.
- Suzuki K., Omori Y., Sanbongi K. Deoxidation of Steel by Titanium // Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University. 1967. Vol. 23. P. 137 – 146.

- Cha W.Y., Miki T., Sasaki Y., Hino M. Temperature Dependence of Ti Deoxidation Equilibria of Liquid Iron in Coexistence with Ti₃O₅ and Ti₁O₃ // ISIJ International. 2008. Vol. 48. No. 6. P. 729 – 738.
- Куликов И.С. Термодинамика оксидов. М.: Металлургия, 1986. – 334 с.
- Александров А.А., Дашевский В.Я., Спрыгин Г.С., Леонтьев Л.И. Растворимость кислорода в железоникелевых расплавах, содержащих ниобий // Изв. вуз. Черная металлургия. 2014. № 7. С. 10 – 16.
- Дашевский В.Я., Макарова Н.Н., Григорович К.В., Кашин В.И. Термодинамика растворов кислорода в расплавах Fe-Ni // ДАН. 1997. Т. 357. № 6. С. 789 – 791.
- Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T. etc. Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys. Metals Park, Ohio: Amer. Soc. Metals. 1973. – 1435 p.
- Дашевский В.Я. Физико-химические основы раскисления железоникелевых сплавов. – М.: Физматлит, 2011. – 152 с.
- Frohberg M.G., Wang M. Thermodynamic properties of sulphur in liquid copper-antimony alloys at 1473 K // Z. Metallkd. 1990. Vol. 81. No. 7. P. 513 – 518.
- **13.** Chiang T., Chang Y.A. The activity coefficient of oxygen in binary liquid metal alloys // Metall. Trans. 1976. Vol. 7B. P. 453 457.
- Снитко Ю.П., Суровой Ю.Н., Лякишев Н.П. О связи параметров взаимодействия с атомными характеристиками компонентов // ДАН. 1983. Т. 286. № 5. С. 1154 1156.

- Cho S.W., Suito H. Aluminum deoxidation equilibrium in liquid Ni-Fe alloys equilibrated with CaO-A1₂O₃ slags // Steel Res. 1995. Vol. 66. No. 6. P. 237 – 243.
- Dashevskii V.Ya., Kanevskii A.G., Makarova N.N. etc. Deoxidation Equilibrium of Chromium in Liquid Iron-Nickel Alloys // ISIJ International. 2005. Vol. 45. No. 12. P. 1783 – 1788.
- Dashevskii V.Ya., Katsnelson A.M., Makarova N.N. etc. Deoxidation Equilibrium of Manganese and Silicon in Liquid Iron-Nickel Alloys // ISIJ International. 2003. Vol. 43. No. 10. P. 1487 – 1494.
- Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Kanevskii A.G., Makarov M.A. Deoxidation Equilibrium of Vanadium in the Iron-Nickel Melts // ISIJ International. 2009. Vol. 49. No. 2. P. 149 – 155.
- Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Kanevskii A.G., Makarov M.A. Solubility of Oxygen in Carbon-containing Fe–Ni Melts // Rare Metals. Vol. 28. Spec. Issue. October 2009. P. 383 – 387.
- Dashevskii V.Ya., Makarova N.N., Grigorovitch K.V. etc. Deoxidation Equilibrium of Aluminum and Silicon in the Liquid Iron-Nickel Alloys // ISIJ International. 2005. Vol. 45. No. 1. P. 8 – 11.
- Дашевский В.Я., Александров А.А., Леонтьев Л.И. Термодинамика растворов кислорода при комплексном раскислении расплавов системы Fe – Co // Изв. вуз. Черная металлургия. 2014. № 5. С. 33 – 41.

© 2014 г. Александров А.А., Дашевский В.Я. Поступила 16 мая 2014 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA - FERROUS METALLURGY. 2014. VOL. 57. NO. 11, pp. 54-60.

OXYGEN SOLUBILITY IN TITANIUM-CONTAINING Fe-Ni MELTS

Aleksandrov A.A., Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher (a.a.aleksandrov@gmail.com)

Dashevskii V.Ya., Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Laboratory

Institute of Metallurgy and Material Science named after Baikov A.A., RAS (49, Leninskii pr., Moscow, 119991, Russia)

- Abstract. The oxygen solubility in the titanium-containing ironnickel melts has been experimentally studied at 1873 K using the Fe - 40 % Ni alloy as an example. The equilibrium constant of interaction of titanium and oxygen dissolved in the $Fe-40\ \%\ Ni$ melt ($\lg K_{(1)(Fe-40\% Ni)} = -15,17$), the Gibbs energy of this reaction $(\Delta G^{\circ}_{(1)(\text{Fe}-40\% \text{Ni})} = 543$ 360 J/mol), and the interaction parameters characterizing these solutions $(e_{\text{Ti}(\text{Fe}-40\% \text{ Ni})}^{\text{O}} = -1,420; e_{\text{O}(\text{Fe}-40\% \text{ Ni})}^{\text{Ti}} = -0,472;$ $e_{\text{Ti}(\text{Fe}-40\% \text{ Ni})}^{\text{Ti}} = 0,116$) were determined. The equilibrium constant of interaction of titanium and oxygen dissolved in the melt, the Gibbs energy of reaction of titanium and oxygen interaction, and the interaction parameters characterizing these solutions were calculated in a wide range of Fe-Ni alloys compositions at 1873 K. Oxygen solubility in the various compositions titanium-containing Fe-Ni melts was determined at 1873 K. When the nickel content rises to 40 %, the deoxidation ability of titanium decreases but then it sharply rises with increasing nickel content in melt. This can be explained by the fact that although the bond strength of titanium in nickel is considerably stronger in comparison with iron ($\gamma^{\circ}_{Ti(s)(Fe)} = 0,0083$; $\gamma^{\circ}_{Ti(s)(Ni)} =$ 0,000083), but the bond strength of oxygen in nickel is appreciably weaker that in iron ($\gamma^{\circ}_{O(Fe)} = 0,0103$; $\gamma^{\circ}_{O(Ni)} = 0,337$). The oxygen solubility curves in Fe-Ni melts pass through a minimum whose position shifts to the lower titanium concentrations with an increase in the nickel content.
- *Keywords*: iron-nickel melts, oxygen solubility, titanium, experimental study, thermodynamic analysis, interaction parameters.

REFERENCES

- Steelmaking Data Soucebook, Gordon & Breach Science Publ., N.Y.-Tokyo (1988), 325 p.
- Sigworth G.K., Elliott J.F., Vaughn G., Geiger G.H. The thermodynamics of dilute liquid nickel alloys. *Metallurgical Soc. CIM*. 1977. Annual Volume, pp. 104–110.
- **3.** Kulikov I.S. *Raskislenie metallov* [Deoxidation of metals]. Moscow: Metallurgiya. 1975. 504 p. (In Russ.).
- Lyakishev N.P., Gasik M.I., Dashevskii V.Ya. *Metallurgiya ferro-splavov* [Metallurgy of ferroalloys]. Part. 2. Moscow: Ucheba. 2006. 152 p. (In Russ.).
- Suzuki K., Omori Y., Sanbongi K. Deoxidation of Steel by Titanium. Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University. 1967. Vol. 23, pp. 137–146.
- Cha W.Y., Miki T., Sasaki Y., Hino M. Temperature Dependence of Ti Deoxidation Equilibria of Liquid Iron in Coexistence with 'Ti₃O₅' and Ti₃O₃. *ISIJ International*. 2008. Vol. 48, no. 6, pp. 729–738.
- Kulikov I.S. *Termodinamika oksidov* [Thermodynamics of oxides]. Moscow: Metallurgiya. 1986. 334 p. (In Russ.).
- Aleksandrov A.A., Dashevskii V.Ya., Sprygin G.S., Leont'ev L.I. The solubility of oxygen in molten Fe–Ni melts, containing niobium. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 2014, no. 7, pp. 10–16. (In Russ.).
- Dashevskii V.Ya., Makarova N.N., Grigorovich K.V., Kashin V.I. Thermodynamics of oxygen solution in Ni-Cr. *Doklady Akademii Nayk.* 1998. Vol. 359, no. 2, pp. 212–213.
- Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T. etc. Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys. Metals Park, Ohio: Amer. Soc. Metals. 1973. 1435 p.
- Dashevskii V.Ya. Fiziko-khimicheskie osnovy raskisleniya zhelezonikelevykh splavov [Physico-chemical basics of deoxidation of iron-nickel alloys]. Moscow: Fizmatlit. 2011. 152 p. (In Russ.).

- Frohberg M.G., Wang M. Thermodynamic properties of sulphur in liquid copper-antimony alloys at 1473 K. Z. Metallkd 1990. Vol. 81, no. 7, pp. 513–518.
- **13.** Chiang T., Chang Y.A. The activity coefficient of oxygen in binary liquid metal alloys. *Metall. Trans.* 1976. Vol. 7B, pp. 453–457.
- Snitko Yu.P., Surovoi Yu.N., Lyakishev N.P. The connection of interaction parameters with the atomic characteristics of components. *DAN*. 1983. Vol. 286, no. 5, pp. 1154–1156. (In Russ.).
- Cho S.W., Suito H. Aluminum deoxidation equilibrium in liquid Ni-Fe alloys equilibrated with CaO-A1₂O₃ slags. *Steel Res.* 1995. Vol. 66, no. 6, pp. 237–243.
- Dashevskii V.Ya., Kanevskii A.G., Makarova N.N., Grigorovitch K.V., Kashin V.I. Deoxidation Equilibrium of Chromium in Liquid Iron-Nickel Alloys. *ISIJ International*. 2005. Vol. 45, no. 12, pp. 1783–1788.
- Dashevskii V.Ya., Katsnelson A.M., Makarova N.N., Grigorovitch K.V., Kashin V.I. Deoxidation Equilibrium of Manganese and Silicon in Liquid Iron-Nickel Alloys. *ISIJ International*. 2003. Vol. 43, no. 10, pp. 1487–1494.

- Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Kanevskii A.G., Makarov M.A. Deoxidation Equilibrium of Vanadium in the Iron-Nickel Melts. *ISIJ International*. 2009. Vol. 49, no. 2, pp. 149–155.
- Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Kanevskii A.G., Makarov M.A. Solubility of Oxygen in Carbon-containing Fe–Ni Melts. *Rare Metals*. Vol. 28. Spec. Issue. October 2009, pp. 383–387.
- Dashevskii V.Ya., Makarova N.N., Grigorovitch K.V., Kanevskii A.G., Kashin V.I. Deoxidation Equilibrium of Aluminum and Silicon in the Liquid Iron-Nickel Alloys. *ISIJ International*. 2005. Vol. 45, no. 1, pp. 8–11.
- Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Leont'ev L.I. Thermodynamics of oxygen solutions in complex deoxidation of Fe–Co melts. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 2014, no. 5, pp. 33–41. (In Russ.).
- Acknowledgements. The study was supported by RFBR under the research project no.14-03-31682 mol a.

Received May 16, 2014

УДК 541.11

ИДЕНТИФИКАЦИЯ АССОЦИАТОВ В ЖИДКИХ БИНАРНЫХ РАСТВОРАХ

Бердников В.И.^{1,2}, к.т.н., доцент, старший научный сотрудник (berdnikov-chel@mail.ru) Гудим Ю.А.^{1,2}, д.т.н., профессор, зам. директора ООО ПК «Технология металлов»

> ¹Южно-Уральский государственный университет (454080, Россия, Челябинск, пр. Ленина, 76)
> ²ООО Промышленная компания «Технология металлов» (454018, Россия, Челябинск, ул Косарева, 63, офис 486)

Аннотация. В рамках модели идеальных ассоциированных растворов использовалась новая методика идентификации двух-трех основных ассоциатов в жидких бинарных металлических растворах с отрицательными отклонениями от закона Рауля. Минимальная погрешность идентификации достигалась в случае определения констант равновесия между ассоциатами и мономерами при тех концентрациях компонентов растворов, при которых концентрации ассоциатов получают максимальные значения («пиковые» концентрации). Выполнены сравнения рассчитанных термодинамических свойств ассоциатов со справочными термодинамическими свойствами соответствующих интерметаллидов на сплавах Fe–Al и Fe–Si при 1873 К.

Ключевые слова: жидкий бинарный раствор, термодинамические свойства ассоциатов, термодинамические свойства интерметаллидов.

Термодинамические свойства жидких металлических сплавов с отрицательными отклонениями от закона Рауля можно рассчитывать по модели идеальных ассоциированных растворов, полагая, что термодинамические свойства ассоциатов, образующихся в сплавах, такие же, как у соответствующих интерметаллидных соединений этих сплавов [1, 2]. Однако справочной информации о подобных соединениях и их свойствах крайне мало, что существенно ограничивает применение этого метода. Поэтому представляет интерес решение обратной задачи – используя экспериментальные данные об активностях компонентов бинарных сплавов, определить наиболее вероятные типы образующихся ассоциатов и предсказать термодинамические характеристики соответствующих интерметаллидов.

Для анализа свойств бинарного ассоциированного раствора используем систему уравнений [2]:

$$a_A + a_B + \sum_{1}^{i} K_i a_A^{p_i} a_B^{q_i} \mathbf{v}^{p_i + q_i - 1} = 1;$$
(1.1)

$$a_A + \sum_{1}^{i} p_i K_i a_A^{p_i} a_B^{q_i} \nu^{p_i + q_i - 1} = (1 - X_B) \nu^{-1}; \qquad (1.2)$$

$$a_{B} + \sum_{1}^{i} q_{i} K_{i} a_{A}^{p_{i}} a_{B}^{q_{i}} \nu^{p_{i}+q_{i}-1} = X_{B} \nu^{-1}, \qquad (1.3)$$

где a_A , a_B – активности компонентов сплава A-B; i – номер ассоциата; p_i , q_i – стехиометрические коэффициенты ассоциатов типа $A_{p_i}B_{q_i}$; X_B – мольная доля компонента B в сплаве; v – характеристика ассоциации сплава; K_i – константы равновесия химических реакций образования ассоциатов из простых веществ

$$p_i A + q_i B = A_{p_i} B_{q_i}.$$
 (2)

Параметр v численно равен сумме молей мономеров и ассоциатов в растворе при условии, что в «чистых» жидкостях A и B, содержащих только мономеры, v = 1. Ассоциация мономеров в растворе приводит к уменьшению величины v. Вычисление этой величины не имеет прямого отношения к решаемой задаче, но оно необходимо по условиям расчетного алгоритма.

Таким образом, решение численным методом системы трех нелинейных уравнений (1) позволяет на основании данных об активностях компонентов a_A и a_B в каждой экспериментальной точке определить характеристику ассоциации v и только две константы равновесия K_i предполагаемых ассоциатов. Одновременный расчет большего числа констант K_i путем обработки при $X_B = 0 \dots 1$ всего массива опытных данных методом наименьших квадратов (МНК) невозможен, поскольку определяемая величина v(X_B) не является константой.

Напомним, что раньше идентификация ассоциатов осуществлялась исключительно посредством МНК при допущении v = const = 1. Но в результате находились эмпирические константы комплексообразования k_i , малопригодные для дальнейшего пользования. Связь между вычисляемыми константами k_i и K_i очевидна и определяется формулой

$$k_{i} = K_{i} \frac{\sum_{i=1}^{n} v(X_{B})^{p_{i}+q_{i}-1}}{n},$$
(3)

где n – число расчетных точек (обычно n = 9).

Численные значения констант комплексообразования k_i в среднем в 1,5 – 5 раз меньше, чем соответствующие значения констант равновесия K_i [1].

Для многих бинарных растворов характерно наличие ассоциатов трех типов – «центрального» AB и «периферийных» A_pB , и AB_q с константами равновесия K_1 , K_2 и K_3 соответственно. Наличие в растворе ассоциатов более сложного типа A_pB_q расчетами не подтверждается [1, 2]. Концентрационная область существования каждого периферийного ассоциата совпадает с областью существования центрального ассоциата, но практически не перекрывается областью существования другого периферийного ассоциата (рис. 1). Поэтому по уравнениям (1) при заданных значениях параметров p, q и переменных a_A, a_B можно с приемлемой точностью определять константы K_1, K_2 , а затем и константы K_1, K_3 . Минимальная погрешность вычислений достигается, если расчет выполняется для концентраций сплава

$$X_B^* = \frac{q_i}{p_i + q_i}.$$
(4)

В этом случае концентрации периферийных ассоциатов имеют максимальные («пиковые») значения. Нужные опытные значения пар $a_A^*(X_B^*)$, $a_B^*(X_B^*)$ могут отсутствовать, но они легко устанавливаются при



интерполировании концентрационных зависимостей $(a_A, a_B) = f(X_B)$.

Два вычисленных значения константы K_1 для центрального ассоциата несколько различаются по величине, поэтому окончательное значение этой константы уточняется по уравнениям (1) при заданных значениях констант периферийных ассоциатов K_2 , K_3 и значениях активностей $a_A^*(0,5)$, $a_B^*(0,5)$. Однако, поскольку при этом общее число определяемых величин сокращается до двух (v, K_1), уравнения (1.2) и (1.3) следует объединить:

$$a_{A} + a_{B} + \sum_{1}^{i} (p_{i} + q_{i}) K_{i} a_{A}^{p_{i}} a_{B}^{q_{i}} v^{p_{i} + q_{i} - 1} = v^{-1}.$$
 (5)

Проверка результатов расчетов проводится также по уравнениям (1), но теперь при всех найденных значениях констант K_i определяются расчетные значения активностей a_A и a_B . Средняя абсолютная погрешность аппроксимации исходных данных оценивается по формуле

$$\delta = \frac{\sum_{i=1}^{n} \left| a_{e, \text{ pacчer}} - a_{e, \text{ опыт}} \right|}{n}, \qquad (6)$$

где $a_e = 1 - a_A - a_B$ – избыточная активность раствора.

Далее указанный вычислительный процесс повторяется при других возможных значениях параметров *р* или *q* периферийных ассоциатов, после чего выявляется оптимальный вариант идентификации.

В качестве примера выполним анализ бинарной системы Fe–Al при 1873 К по данным работы [3]. Термодинамические активности этого сплава приведены в табл. 1, «пиковые» характеристики сплава – в табл. 2. В качестве ведущего компонента *В* был выбран алюминий, поэтому значения активностей железа проверялись и уточнялись по соотношению Гиббса–Дюгема.

Рассчитанные константы равновесия периферийных ассоциатов (см. табл. 2) позволили для различных комбинаций этих ассоциатов с центральным установить константы равновесия последнего (табл. 3). Выяснилось также, что достаточно было ограничиться рассмотрением ассоциатов четвертого порядка, поскольку включение в расчет ассоциатов пятого порядка уже не оказывало влияние на величину констант равновесия центрального ассоциата.

Из табл. 3 также следует, что наименышая погрешность аппроксимации опытных данных, равная 0,002, достигается при системе ассоциатов $Fe_3Al-FeAl-FeAl_3$, характеризуемой константами равновесия 18,5, 15,4 и 87,7 соответственно, а также расчетными значениями активностей компонентов и концентрациями ассоциатов x_i , приведенными в табл. 1 и на рис. 1. Попытки дальнейшего расширения системы ассоциатов путем

дополнительного включения в расчет одного-двух ассоциатов приводили к возрастанию погрешности аппроксимации. Также к возрастанию погрешности приводила замена простого ассоциата ассоциатом сложного типа. Так, для системы ассоциатов Fe₃Al–FeAl–Fe₂Al₅, характеризуемой константами равновесия 18,5, 20,2 и 23 250 соответственно, расчетная погрешность аппроксимации возросла до 0,023.

Аналогичный анализ был выполнен и для системы Fe–Al при 1873 К по опытным данным [4]. Была установлена та же самая система ассоциатов Fe₃Al–FeAl–FeAl₃, но с несколько отличающимися характеристиками погрешности аппроксимации и констант равновесия: $\delta = 0,003$; $K_i = 16,1$; 15,4; 95,7.

Изменение энергии Гиббса при образовании ассоциата по реакции (2) определяется формулой

$$\Delta G = -RT \ln K,\tag{7}$$

где *R* – универсальная газовая постоянная; *T* – температура.

Таблица 1

$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	
$ 0,1 0,878 0,009 0,113 0,880 0,006 0,114 0,045 0,069 1 \cdot 10^{-5} 0,83 \\ 0,2 0,721 0,028 0,251 0,725 0,023 0,252 0,063 0,189 3 \cdot 10^{-4} 0,720 \\ 0,3 0,550 0,064 0,386 0,555 0,058 0,387 0,054 0,330 0,003 0,660 \\ $	
0,2 0,721 0,028 0,251 0,725 0,023 0,252 0,063 0,189 3·10 ⁻⁴ 0,726 0,3 0,550 0,064 0,386 0,555 0,058 0,387 0,054 0,330 0,003 0,660	1
0,3 0,550 0,064 0,386 0,555 0,058 0,387 0,054 0,330 0,003 0,660	6
	6
0,4 0,388 0,122 0,490 0,394 0,116 0,490 0,033 0,444 0,014 0,632	2
0,5 0,249 0,209 0,542 0,257 0,202 0,541 0,014 0,485 0,042 0,602	5
0,6 0,142 0,331 0,527 0,150 0,323 0,527 0,004 0,435 0,088 0,584	4
0,7 0,069 0,488 0,443 0,071 0,485 0,444 6.10-4 0,306 0,138 0,58	1
0,8 0,026 0,673 0,301 0,022 0,680 0,298 3.10-5 0,146 0,151 0,62	5
0,9 0,006 0,859 0,135 0,004 0,869 0,127 3.10 ⁻⁷ 0,036 0,091 0,764	4

Термодинамические свойства системы Fe-Al при 1873 К

Таблица 2

Расчетные «пиковые» характеристики раствора и константы равновесия периферийных ассоциатов системы Fe–Al при 1873 К

Ассоциат	$X_{ m Al}^*$	$a_{\rm Fe}^*$	a_{Al}^{*}	$K_{\mathrm{Fe}_p\mathrm{Al}}$	K_{FeAl_q}
Fe ₅ Al	0,167	0,756	0,020	79,9	_
Fe ₄ Al	0,2	0,721	0,028	24,0	—
Fe ₃ Al	0,25	0,636	0,044	18,5	—
Fe ₂ Al	0,333	0,495	0,080	10,7	—
FeAl	0,5	0,249	0,209	—	—
FeAl ₂	0,667	0,090	0,433	—	38,8
FeAl ₃	0,75	0,044	0,578	—	87,7
FeAl ₄	0,8	0,026	0,673	—	149
FeAl ₅	0,833	0,017	0,736	—	224

0

Таблица З

Константы равновесия центральных ассоциатов (числитель) и погрешности аппроксимации систем трех ассоциатов (знаменатель) для сплава Fe–Al при 1873 К

Acco-	Ассоциаты FeAl					
циаты Fe _p Al	FeAl ₂	FeAl ₃	FeAl ₄	FeAl ₅		
Fe ₂ Al	11,8 / 0,015	14,5 / 0,005	15,0 / 0,008	15,0/-		
Fe ₃ Al	12,7 / 0,020	15,4 / 0,002	15,9 / 0,011	15,9/-		
Fe ₄ Al	12,8 / 0,020	15,6 / 0,004	16,1 / 0,004	16,1 / -		
Fe ₅ Al	12,8 / -	15,6 / -	16,1 / -	16,1 / -		

Изменение этой энергии при образовании соответствующего интерметаллида по той же реакции определяется как

$$\Delta G = \Delta G_{A_n B_n}(T) - p \Delta G_A(T) - q \Delta G_B(T).$$
(8)

Информация о составляющих правой части формулы (8) может быть найдена в различных базах данных или других справочных изданиях.

Сопоставление этих двух расчетных характеристик величины ΔG для сплава Fe–Al, приведенное в табл. 4, показало, что справочная информация [5, 6], полученная преимущественно расчетными методами, не согласуется как между собой, так и с результатами данной работы. Кроме того, допускается существование соединения FeAl₂, но игнорируется соединение Fe₃Al, хотя такое соединение также считается существующим [7, 8]. Поэтому необходимость в экспериментальных исследованиях термодинамических свойств алюминидов железа по-прежнему сохраняется.

Исходя из этого, был проведен аналогичный анализ более изученной бинарной системы Fe–Si при 1873 K, используя опытные данные [9]:

$X_{\rm Si}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
$a_{\rm Si}$	0,0011	0,0072	0,0275	0,0820	0,204
$a_{\rm Fe}$	0,838	0,607	0,386	0,215	0,103
$X_{\rm Si}$	0,6	0,7	0,8	0,9	
$a_{\rm Si}$	0,408	0,631	0,809	0,905	
$a_{\rm Fe}$	0,0445	0,0193	0,0096	0,0050	

Отмечается особенность этих данных – при $X_{\rm Si} = 0,8-0,9$ отклонения $a_{\rm Si}$ от закона Рауля становятся положительными.

Первичная обработка приведенной информации показала, что все «правосторонние» ассоциаты типа FeSi_q в растворе должны отсутствовать, так как вычисленные для них константы K_i принимают отрицательные значения. А для комбинаций «левосторонних» ассоциатов с «центральным» были получены следующие результаты:

Система	Fe Si_FeSi	Fe Si_FeSi	Fe Si_FeSi	Fe Si_FeSi
ассоциатов	10551-1051	10451-1051	10301-1001	10251-1051
$K_{\mathrm{Fe}_p\mathrm{Si}}/K_{\mathrm{FeSi}}$	11 344 / 234	2986 / 87,9	1182 / 56,9	396 / 38,4
δ	0,056	0,033	0,024	0,033

Попытки «улучшить» решения, включив в расчет третий ассоциат, к успеху не привели. Таким образом, оптимальное решение отвечает системе двух ассоциатов Fe₃Si–FeSi с константами равновесия 1182 и 56,9 соответственно. Достигнутая при этом погрешность аппроксимации $\delta = 0,024$ оказалась выше, чем для сплава Fe–Al, но рассчитанные энергетические характеристики намного лучше согласуются со справочными данными (табл. 5). График с рассчитанными активностями компонентов и концентрациями ассоциатов приведен на рис. 2. Из графика следует, что экспериментальный «дефект» в области $X_{si} = 0,8 - 0,9$ расчетом «устраняется».

Несмотря на то, что исследования термодинамических свойств сплава FeSi как опытными, так и расчетными методами выполнялись многократно, воспроизводимость результатов была невысока. Например, в работе [10] представлена в табличном виде концентрационная зависимость $a_{Si} = f(X_{Si})$, значительно отличающаяся от рассмотренной выше:

$X_{\rm Si}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
$a_{\rm Si}$	0,000059	0,0004	0,00189	0,01104	0,0525
X _{si}	0,6	0,7	0,8	0,9	
$a_{\rm Si}$	0,194	0,451	0,717	0,866	

Таблица 4

Изменение энергии Гиббса (-ΔG) при образовании ассоциатов и интерметаллидов в растворе Fe-Al при 1873 К, кДж/моль

Account	Расчет по	о данным	Справочные данные		
Ассоциат	[3]	[4]	[5]	[6]	
Fe ₃ Al	45,4	43,3	-		
FeAl	42,6	42,6	27,3	27,9	
FeAl ₂	_	_	23,8	10,2	
FeAl ₃	69,7	71,0	6,2	58,3	

Таблица 5

Изменение энергии Гиббса (–ΔG) при образовании ассоциатов и интерметаллидов в растворе Fe–Si при 1873 К, кДж/моль

Account	Расчет по	о данным	Справочные данные		
Ассоциат	[9]	[10]	[5]	[11]	
Fe ₃ Si	110,2	142,4	103,6	_	
FeSi	62,9	104,1	74,8	69,3	
FeSi ₂	_	100,3	58,8	_	



Рис. 2. Термодинамические характеристики сплава Fe–Si при 1873 К: $1 - a_{\rm Fe}$ [9]; $1' - a_{\rm Fe}$, расчет; $2 - a_{\rm Si}$ [9]; $2' - a_{\rm Si}$, расчет; $3 - x_{\rm Fe_3Si}$; $4 - x_{\rm FeSi}$; 5 - v

После нахождения концентрационной зависимости $a_{\rm Fe} = f(X_{\rm Si})$ по соотношению Гиббса-Дюгема и выполнения вышеописанных вычислительных процедур было установлено, что в данном случае оптимальное решение достигается для системы трех ассоциатов Fe₃Si-FeSi-FeSi₂ с константами равновесия 9350, 798 и 626 соответственно. При этом возникает повышенная погрешность аппроксимации $\delta = 0,038$ и существенное рассогласование энергетических характеристик ассоциатов и соответствующих интерметаллидов (см. табл. 5) (для интерметаллидов Fe₃Si и FeSi₂ информация в базе данных [11] указана лишь для низких температур и поэтому здесь не приводится).

Выводы. Предложенная методика идентификации ассоциатов в жидком бинарном растворе может рассматриваться как дополнительный расчетный метод, позволяющий прогнозировать термодинамические свойства соответствующих интерметаллидов. И наоборот, при наличии достоверных справочных данных о термодинамических свойствах интерметаллидов можно оценивать достоверность информации о свойствах самого раствора.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1. Бердников В.И., Гудим Ю.А. Термодинамические свойства бинарных металлических систем, содержащих интерметаллидные соединения. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2013. № 5. С. 37 41.
- Бердников В.И., Гудим Ю.А. Прогнозирование термодинамических свойств жидких интерметаллидных растворов. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2014. № 7. С. 34 – 37.
- Desai P.D. Thermodynamic Properties of Binary Aluminum Alloys.// J. Phys. Chem. Ref. Data. 1987. Vol. 16. No.1. P. 110 – 124.
- Баталин Г.И., Белобородова Е.А., Казимиров В.П. Термодинамика и строение жидких сплавов на основе алюминия. – М.: Металлургия, 1983. – 159 с.
- Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА.OWN). – Екатеринбург: УрО РАН, 1997. – 231 с.
- Ильиных Н.И., Моисеев Г.К., Куликова Т.В. и др. Температурные характеристики расплавов Fe-Al. // Изв. Челябинского научного центра. 2003. Вып. 2. (19). С. 32 – 36.
- Тюрин А.Г. Диаграммы химической и электрохимической устойчивости горячих металлических покрытий из низкоуглеродистой стали. // Вестник Челябинского ун-та. Сер. 4. Химия. Научный журнал. – Челябинск: ЧГУ, 1996. С. 81 – 92.
- Морачевский А.Г., Мокриевич А.Г., Майорова Е.А. Применение модели ассоциированного раствора к жидким металлическим системам с отрицательными отклонениями от закона Рауля. // Журнал прикладной химии. 1993. Т. 66. Вып. 7. С. 1441 – 1447.
- Баталин Г.И. Термодинамика жидких сплавов на основе железа. – Киев.: Вища школа, 1980. – 132 с.
- Зубов В.Л., Гасик М.И. Электрометаллургия ферросилиция. – Днепропетровск: Системные технологии, 2002. – 704 с.
- Электронный ресурс: «База данных HSC Chemistry 6» / Antti Roine – Pori (Finland): Outokumpu Research Oy, Information Service, 2006.

© 2014 г. Бердников В.И., Гудим Ю.А Поступила 9 сентября 2014 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA - FERROUS METALLURGY. 2014. VOL. 57. No. 11, pp. 60-65.

IDENTIFICATION OF ASSOCIATES IN LIQUID BINARY SOLUTIONS

Berdnikov V.I.^{1, 2}, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor, Senior Researcher (berdnikov-chel@mail.ru) **Gudim Yu.A.**^{1, 2}, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Deputy Director of LLC Industrial company "Technology of metals"

¹ South Ural State University (76, pr. Lenina, Chelyabinsk, 454080, Russia)
 ² LLC Industrial Company "Technology of metals" (office 486, 63, Kosareva str., Chelyabinsk, 454018, Russia)

Abstract. A new methodology for identification of two to three major associates in liquid binary metal solutions with negative deviations from Raoult's law was used in the model of ideal associated solutions. Minimum error identification was achieved in the case of determining the equilibrium constants between associates and monomers at the concentrations of the components of solutions in which the concentration of associates receive the maximum values ("peak" concentration). Calculated thermodynamic properties of associates were compared with standard thermodynamic properties of the respective intermetallides on alloys Fe–Al and Fe–Si at 1873 K.

Keywords: liquid binary solution, thermodynamic properties of associates, thermodynamic properties of intermetallides.

REFERENCES

- Berdnikov V.I., Gudim Yu.A. Thermodynamic properties of binary metallic systems containing intermetallic compounds. *Izvestiya VU-Zov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 2013, no. 5, pp. 37–41. (In Russ.).
- Berdnikov V.I., Gudim Yu.A. Forecasting of thermodynamic properties of liquid intermetallic solutions. *Izvestiya VUZov Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 2014, no. 7, pp. 34–37. (In Russ.).
- 3. Desai P.D. J. Phys. Chem. Ref. Data. Vol. 16, no. 1, 1987, pp. 110–124.
- Batalin G.I., Beloborodova E.A., Kazimirov V.P. *Termodinamika i* stroenie zhidkikh splavov na osnove alyuminiya [Thermodynamics and structure of liquid aluminum-based alloys]. Moscow: Metallurgiya. 1983. 159 p. (In Russ.).
- Moiseev G.K., Vatolin N.A., Marshuk L.A., Il'inykh N.I. Temperaturnye zavisimosti privedennoi energii Gibbsa nekotorykh neorganicheskikh veshchestv (al'ternativnyi bank dannykh ASTRA. OWN) [Temperature dependence of the reduced Gibbs energy of some inorganic substances (alternative database ASTRA.OWN)]. Ekaterinburg: UrO RAN. 1997. 231 p. (In Russ.).

- Il'inykh N.I., Moiseev G.K., Kulikova T.V., Shunyaev K.Yu., Leont'ev L.I., Lisin V.L. Thermodynamic characteristics of the Fe-Al melt. *Izv. Chelyabinskogo nauchnogo tsentra*. Issue 2. (19). 2003, pp. 32–36. (In Russ.).
- Tyurin A.G. Diagrams of chemical and electrochemical stability of hot metal coatings on low-carbon steel. *Vestnik Chelyabinskogo un-ta. Seriya 4. Khimiya. Nauchnyi zhurnal.* Chelyabinsk: ChGU. 1996, pp. 81–92. (In Russ.).
- Morachevskii A.G., Mokrievich A.G., Maiorova E.A. Application of the model of associated solution to liquid metal systems with negative deviations from Raoult's law. *Zhurnal prikladnoi khimii*. Vol. 66. Issue 7. 1993, pp. 1441–1447. (In Russ.).
- **9.** Batalin G.I. *Termodinamika zhidkikh splavov na osnove zheleza* [Thermodynamics of liquid iron-based alloys]. Kiev: Vishcha shkola. 1980. 132 p. (In Russ.).
- Zubov V.L., Gasik M.I. *Elektrometallurgiya ferrosilitsiya* [Electrometallurgy of ferrosilicon]. Dnepropetrovsk: Sistemnye tekhnologii. 2002. 704 p. (In Russ.).
- «HSC Chemistry». Antti Roine Pori (Finland): Outokumpu Research Oy, Information Service, 2006.

Received September 9, 2014

УДК 620.183+620.179.16

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА ЗЕРНА МЕТАЛЛА ПО АКУСТИЧЕСКИМ СТРУКТУРНЫМ ШУМАМ*

Муравьев В.В.¹, д. т. н., профессор, зав. кафедрой «Приборы и методы контроля качества» (vmuraviev@mail.ru) **Котоломов А.Ю.**², к.т.н., гл. сварщик

Байтеряков А.В.¹, аспирант кафедры «Приборы и методы контроля качества» Дедов А.И.¹, аспирант кафедры «Приборы и методы контроля качества»

¹ Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова (426069, Россия, Удмуртская Республика, Ижевск, ул. Студенческая, д. 7) ² ОАО «Газпром Трансгаз Чайковский» (617760, Россия, Пермский край, Чайковский, Приморский бульвар, 30)

Аннотация. В развитие ультразвуковой структуроскопии предложен новый подход к оценке структуры металла по значению интегрального уровня акустических структурных шумов. Дано определение акустическим структурным шумам металла, методика оценки которых обоснована с позиций выбора частотного диапазона, зоны контроля, опорного сигнала, алгоритма обработки сигнала. На примере стали 45 представлены экспериментальные результаты использования структурных шумов для определения размера зерен. Выявлена однозначная зависимость между величиной зерен в образцах исследуемой стали 45, полученных после различных видов термической обработки, и усредненной амплитудой структурных шумов. Полученная зависимость удовлетворительно согласуется с теоретическими представлениями.

Ключевые слова: акустические структурные шумы, структуроскопия, рассеяния ультразвуковых волн, размер зерна.

Большинство методов оценки структурного состояния металла основано на измерении скорости распространения и затухания ультразвуковых (УЗ) волн [1-3]. Использование электромагнитно-акустического метода возбуждения-приема УЗ волн увеличивает возможности структуроскопии [4-6]. Значительная часть работ посвящена исследованиям напряженно-деформированного состояния изделий и термического упрочнения металлов по параметрам УЗ волн [7-11].

Исследования влияния величины зерна на скорость распространения акустических волн в разных металлах и сплавах представлены в работах [1, 12]. Особый интерес представляют исследования влияния накопления усталостных повреждений на акустические характеристики [13 – 15].

В данной работе представлен новый подход к структуроскопии металла, основанный на использовании в качестве информативного параметра усредненного значения амплитуды структурных шумов.

Акустическая волна, распространяясь в поликристаллическом теле, порождает рассеянные волны, которые, распространяясь в произвольных направлениях

^{*} Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 12-У-2-1013), Программы стратегического развития ФГБОУ ВПО «ИжГТУ имени М.Т. Калашникова» на 2012 – 2016 гг. (проект ПСР/М2/Н2.5/МВВ).

«не поддерживают» основной волновой поток. Коэффициент затухания УЗ волны, вызванный рассеянием δ , зависит от соотношения между длиной волны λ и средним размером зерна D_g . Для большинства конструкционных материалов выполняется условие $D_g << \lambda$ $(D_g = 20 \div 100$ мкм, $\lambda = 0,5 \div 6$ мм в диапазоне частот от 1 до 5 МГц). Рассеяние в этой области называется рэлеевским и происходит на частицах размером меньше длины волны. При этом коэффициент δ оказывается пропорциональным третьей степени диаметра зерна D_g^3 и четвертой степени частоты f^4 .

В частности, для малоуглеродистой стали коэффициент затухания продольных волн δ может быть рассчитан по упрощенной формуле

$$\delta = 20 f^4 D_g^3,\tag{1}$$

где f – частота, МГц; D_{σ} – средний диаметр зерна, мм.

Импульсы, образовавшиеся в результате обратного рассеяния ультразвука на неоднородностях структуры, формируют структурный шум, имеющий вид отдельных близко расположенных пиков на индикаторе дефектоскопа. В зависимости от случайного соотношения фаз отдельных рассеянных импульсов они могут усилить или ослабить друг друга.

Используя формулы [12], можно рассчитать средний уровень структурных шумов U_{sn} в ближней (2) и дальней (3) зонах для совмещенного преобразователя:

$$U_{sn} = U_0 \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{\delta C \tau}{\pi S}} e^{-2\delta r}; \qquad (2)$$

$$U_{sn} = U_0 \frac{1}{2r} \sqrt{\frac{\delta C \tau S}{2\pi}} e^{-2\delta r}, \qquad (3)$$

где U_0 – амплитуда излученного сигнала; C – скорость УЗ волн в среде; τ – длительность УЗ импульса; S – площадь преобразователя; r – расстояние от преобразователя до области рассеяния.

Представленные формулы (1) – (3) позволяют исследовать влияние размеров зерна D_g и параметров преобразователя *f*, *S*, **τ** на уровень структурных шумов. С одной стороны, уровень структурных шумов пропорционален коэффициенту затухания: $U_{sn} \sim \sqrt{\delta} \sim \sqrt{D_g^3}$, с другой стороны, уровень структурных шумов уменьшается по экспоненциальному закону за счет затухания:

$$U_{sn} \sim \exp(-2\delta r) = \exp\left[-\left(0,12f + 20D_g^3 f^4\right)r\right].$$
 (4)

Амплитуда акустических структурных шумов, как правило, существенно меньше уровня донных сигналов, поэтому регистрация структурных шумов требует использования высоких коэффициентов усиления. Предлагается использование в качестве опорного сигнала амплитуды «пролаза» рэлеевской волны. В отличие от донного сигнала, сигнал «пролаза» рэллевской волны является наиболее стабильным при изменении качества контакта, шероховатости поверхности и не зависит от состояния донной поверхности [16].

В экспериментах использовали ультразвуковой дефектоскоп ДУК-66, РС преобразователь П112-5,0-Ø8. Для сохранения и дальнейшей обработки электрического сигнала структурных шумов, к выходу VideoSignal дефектоскопа ДУК-66 подключен цифровой осциллограф RIGOL DS1102C, синхронизированный с дефектоскопом через линию синхронизации.

Результаты регистрации донного импульса (ДИ) и «пролаза» рэлеевской волны представлены на рис. 1. Вид усиленных сигналов структурных шумов в зоне контроля между импульсом «пролаза» рэлеевской волны и ДИ иллюстрирует структурные шумы в исследуемом образце.

Ввиду того, что уровень структурных шумов является результатом интерференции волн, многократно рассеянных от зерен материала, оценивается интегральная характеристика структурного шума, определяемая как результат интегрирования структурного шума по всей рабочей зоне после интерполяции оцифрованного сигнала.

Для апробации разработанной методики исследования структурных шумов подготовлены образцы из круглого проката конструкционной стали 45 в виде дисков с различными режимами термической обработки, реализующими различные структуры с разным номером зерна. Основные характеристики образцов приведены в таблице.

Фотографии микроструктур шлифов плоской поверхности образцов после травления в 4 % -ном водном растворе HNO₃, полученные с помощью микроскопа Альтами MET 1M, представлены на рис. 2. Результаты металлографической оценки размеров зерна представлены в таблице.

На рис. 3 приведена зависимость отношения структурный шум U_{sn} – «пролаз» рэлеевской волны U_R от диаметра зерна для исследованных образцов. Зависимость отношения структурный шум U_{sn} – донный сигнал U_{bn} практически совпадает с приведенным графи-



Рис. 1. Осциллограмма импульсов на экране осциллографа: «пролаз», зона структурных шумов, донный импульс



Рис. 2. Металлография по номерам образцов к таблице: *а, в, г, д* – ×200; *б* – ×500; *е* – ×400

Характеристика образцов для исследований

Номер образца	Вид термической обработки	Температура нагрева под закалку, °С	Номер зерна <i>G /</i> средний диаметр зерна <i>D_g</i> , мкм	Структура
1	Поставка (нормализация)	850	5 / 62	Перлит + феррит
2	Закалка, вода	780	8 / 22	Мартенсит
3	Закалка, масло	850	7 / 31	Мартенсит + троостит
4	Закалка + улучшение	850 + 600	6 / 44	Сорбит
5	Поставка (нормализация)	850	5 / 62	Феррит + перлит
6	Перегрев под отжиг	1050	3 / 125	Крупнозернистый феррит + перлит

ком. Интервалы отклонений для экспериментальных точек по горизонтали соответствуют отклонениям от среднего значения диаметра зерна $D_{\rm g}$ в соответствии



Рис. 3. Зависимость структурного шума от диаметра зерна

с ГОСТ 5639-82. Интервалы отклонений по вертикали соответствуют отклонениям уровня структурных шумов в различных областях исследуемых образцов. Отметим, что отклонение уровня структурных шумов от среднего значения находится в пределах, соответствующих разбросам по величине зерна относительно среднего значения.

Наличие однозначной зависимости уровня структурных шумов от размера зерна свидетельствует о возможности использования разработанной методики для оценки структуры металла. При этом разброс в уровне структурных шумов свидетельствует о структурных различиях по областям образца.

Анализ результатов теоретических и экспериментальных исследований показывает, что амплитуда УЗ волн, отраженных от структурных элементов, прямо пропорциональна размеру зерен в термически обработанных образцах исследуемой стали 45. Полученная зависимость удовлетворительно согласуется с теоретическими представлениями. Разработанный алгоритм структуроскопии с помощью структурных шумов может быть автоматизирован и применен на этапе производства для выходного контроля качества металлических изделий, а также для контроля текущего состояния эксплуатируемых деталей.

Выводы. В развитие УЗ структуроскопии предложен новый подход к оценке структуры металла по значению интегрального уровня акустических структурных шумов.

Методика оценки акустических структурных шумов металла обоснована с позиций выбора частотного диапазона, зоны контроля, опорного сигнала («пролаз» рэлеевской волны), алгоритма обработки сигнала.

Выявлена однозначная зависимость между величиной зерен в образцах исследуемой стали 45, полученных после различных видов термической обработки, и усредненной амплитудой структурных шумов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Муравьев В.В., Бояркин Е.В. Неразрушающий контроль структурно-механического состояния рельсов текущего производства по скорости ультразвуковых волн // Дефектоскопия. 2003. № 3. С. 24 – 33.
- Муравьев В.В., Муравьева О.В., Кокорина Е.Н. Акустическая структуроскопия и дефектоскопия прутков из стали 60С2А при производстве пружин с наноразмерной структурой // Изв. вуз. Черная металлургия. 2013. № 4. С. 66 – 70.
- 3. Муравьев В.В., Коробейникова О.В., Платунов А.В. Влияние напряженно-деформированного и структурного состояния в проволоках на основные закономерности распространения стержневой волны Похгаммера // Изв. вуз. Черная металлургия. 2009. №. 10. С. 44 48.
- Муравьев В.В., Муравьева О.В., Платунов А.В. и др. Исследование акустоупругих характеристик стержневой волны в термически обработанных стальных проволоках электромагнитноакустическим методом // Дефектоскопия. 2012. № 8. С. 3 – 15.
- Муравьев В.В., Муравьева О.В., Кокорина Е.Н. Контроль качества термической обработки прутков из стали 60С2А электромагнитно-акустическим методом // Дефектоскопия. 2013. № 1. С. 20 – 32.

- 6. Муравьева О.В., Муравьев В.В., Кокорина Е.Н. и др. Оптимизация систем подмагничивания проходных электромагнитно-акустических преобразователей объемных волн для неразрушающего контроля пруткового проката // Датчики и системы. 2013. № 2. С. 2 9.
- Буденков Г.А., Муравьев В.В., Коробейникова О.В. Исследование напряженно-деформированного состояния ободьев цельнокатаных вагонных колес методом акустической тензометрии // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2009. Т. 6. № 3. С. 111 – 117.
- Муравьев В.В., Муравьева О.В., Стрижак В.А. и др. Оценка остаточных напряжений в ободьях вагонных колес электромагнитно-акустическим методом // Дефектоскопия. 2011. № 8. С. 16 – 28.
- 9. Муравьев В.В., Петров С.Ю., Платунов А.В. и др. Распределение остаточных напряжений при электроконтактном упрочнении бандажей локомотивных колес // Технология машиностроения. 2011. № 9. С. 42 45.
- Муравьев В.В., Волкова Л.В., Балобанов Е.Н. Оценка остаточных напряжений в бандажах локомотивных колес методом акустоупругости // Дефектоскопия. 2013. № 7. С. 22 – 28.
- Муравьев В.В., Волкова Л.В. Оценка величины натяга бандажей локомотивных колес методом акустоупругости // Дефектоскопия. 2013. № 9. С. 40 – 46.
- Муравьев В.В., Муравьева О.В., Байтеряков А.В. и др. Методика определения акустических структурных шумов металла // Интеллектуальные системы в производстве. 2013. № 1. С. 143 – 148.
- Зуев Л.Б., Целлермаер В.Я., Громов В.Е., Муравьев В.В. Ультразвуковой контроль накопления усталостных повреждений и восстановление ресурса деталей // Журнал технической физики. 1997. Т. 67. № 9. С. 123 – 125.
- Зуев Л.Б., Соснин О.В., Чиракадзе Д.З. и др. Акустический контроль долговечности стальных образцов и восстановление их ресурса // Прикладная механика и техническая физика. 1998. Т. 39. № 4. С. 180 – 183.
- 15. Зуев Л.Б., Муравьев В.В., Данилова Ю.С. О признаке усталостного разрушения сталей // Письма в «Журнал технической физики». 1999. Т. 25. № 9. С. 31 34.
- 16. Буденков Г.А., Недзвецкая О.В. К расчету преобразователей рэлеевских волн //Дефектоскопия. 1992. № 10. С. 76 – 81.

© 2014 г. Муравьев В.В., Котоломов А.Ю., Байтеряков А.В., Дедов А.И. Поступила 2 сентября 2014 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA - FERROUS METALLURGY. 2014. VOL. 57. No. 11, pp. 65-69.

THE METHODOLOGY OF DETERMINING THE GRAIN SIZE BY ACOUSTIC STRUCTURAL NOISE OF STEEL

Murav'ev V.V.¹, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Chair "Devices and methods for quality control" (vmuraviev@mail.ru) Kotolomov A.Yu.², Cand. Sci. (Eng.), Chief Welder Baiteryakov A.V.¹, Undergraduate Student Dedov A.I.¹, Postgraduate

¹**Izhevsk State Technical University** (7, Studencheskaya str., Izhevsk, Udmurtian Republic, 426069, Russia)

² JSC Gazprom Transgaz Tchaikovsky (30, Primorskii bul'var, Tchaikovsky, Perm Territory, 617760, Russia)

Abstract. A new approach to the evaluation of the metal structure based on the value of the integral structural level of acoustic

noise was found in the development of ultrasonic structuroscopy. There was made the definition of acoustic structural noise of metal. Methods of assessing structural acoustic noise were justified from the position of selection of the frequency range, the control zone, a reference signal and the signal processing algorithm. The experimental results of the use of structural noise to determine the size of the grains were shown on the example of steel 45. Revealed unambiguous relationship between grain size in the samples of investigated steel 45 obtained after the various types of heat treatment and the average amplitude of the structural noise. The obtained dependence is in satisfactory agreement with the theoretical concepts.

Keywords: ultrasound, structural noise, dispersion of ultrasound, grain size.

REFERENCES

- Murav'ev V.V., Boyarkin E.V. Nondestructive testing of the structural-mechanical state of currently produced rails on the basis of the ultrasonic wave velocity. *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 2003, no. 3 (39), pp. 187–197.
- 2. Murav'ev V.V., Murav'eva O.V., Kokorina E.N. Acoustic structural testing and nondestructive testing of steel rods (60C2A) 60Si2A in the production of nanoscaled structure springs. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya Ferrous Metallurgy*. 2013, no. 4, pp. 66–70. (In Russ.).
- Murav'ev V.V., Korobeinikova O.V., Platunov A.V. The impact of strain-deformed and structure state of wire on the main regularizes of Pohgammer's C-type wane propagation. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 2009, no. 10, pp. 44–48. (In Russ.).
- Murav'ev V.V., Murav'eva O.V., Platunov A.V., Zlobin, D.V. Investigations of acoustoelastic characteristics of rod waves in heat-treated steel wires using the electromagnetic-acoustic method. *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 2012, no. 8 (48), pp. 447–456.
- Murav'ev V.V., Murav'eva O.V., Kokorina E.N. Quality control of the heat treatment of rods of steel 60Si2A by electromagnetic acoustic method. *Defektoskopiya*. 2013, no. 1, pp. 20–32. (In Russ.).
- Murav'eva O.V., Murav'ev V.V., Kokorina E.N. Sterkhov V.D., Malyutin D.V. Optimization of bias-through electromagnetic acoustic transducer volumetric waves for nondestructive testing of bar stock. *Datchiki i sistemy*. 2013, no. 2, pp. 2–9. (In Russ.).
- Budenkov G.A., Murav'ev V.V., Korobeinikova O.V. Investigation of the stress-strain state of solid-rolled rims of wagon wheels by acoustic strain. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya*. 2009, vol.6, no. 3, pp. 111–117. (In Russ.).
- Murav'ev V.V., Murav'eva O.V., Strizhak V.A. Pryakhin A.V., Balobanov E.N., Volkova L.V. Evaluation of residual stresses in the rims of wagon wheels by electromagnetic-acoustic method. *Defektoskopiya*. 2011, no. 8, pp. 16–28. (In Russ.).

- Murav'ev V.V., Petrov S.Yu., Platunov A.V., Balobanov E.N. Distribution of residual stresses at electrocontact hardening of bandages of locomotive wheels. *Tekhnologiya mashinostroeniya*. 2011, no. 9, pp. 42–45. (In Russ.).
- Murav'ev V.V., Volkova L.V., Balobanov E.N. Estimation of residual stresses in locomotive wheel treads using the acoustoelasticity. *Russian Journal of Nondestructive Testing*. 2013. Vol. 49, no. 7, pp. 382–386.
- Murav'ev V.V., Volkova L.V. Evaluation of the interference value for the treads of locomotive wheels by the acoustic elasticity method. *Russian Journal of Nondestructive Testing*. 2013. Vol. 49, no. 9, pp. 524–529.
- **12.** Murav'ev V.V., Murav'eva O.V., Baiteryakov A.V., Dedov A.I. Method of determining the acoustic noise of structural metal. *Intellektual'nye sistemy v proizvodstve.* 2013, no. 1, pp. 143–148. (In Russ.).
- **13.** Zuev L.B., Tsellermaer V.Ya., Gromov V.E., Murav'ev V.V. Ultrasonic monitoring of the accumulation of aging damage and recovery of the useful lifetime of industrial parts. *Technical Physics*. 1997. Vol. 42, no. 9, pp. 1094–1096.
- Zuev L.B., Sosnin O.V., Chirakadze D.Z., Gromov V.E., Murav'ev V.V. Acoustic control of durability of steel samples and restore of their life time. *Prikladnaya mekhanika i tekhnicheskaya fizika*. 1998. Vol. 39, no. 4, pp. 180–183. (In Russ.).
- Zuev L.B., Murav'ev V.V., Danilova Yu.S. Criterion for fatigue failure in steels. *Technical Physics Letters*. 1999. Vol. 25, no. 5, pp. 352–353.
- Budenkov G.A., Nedzvetskaya O.V. On the calculation of the Rayleigh wave inverters. *Defektoskopiya*. 1992, no. 10, pp. 76–81. (In Russ.).
- Acknowledgements. This work was supported by the Basic Research Program of UB RAS (project no. 12-U-2-1013) and by the Program of strategic development of the VPO "Kalashnikov IzhSTU" for the period 2012 – 2016 (project PSR / M2 / N2.5 / MVV).

Received September 2, 2014

К 80-ЛЕТИЮ АНАТОЛИЯ ГРИГОРЬЕВИЧА СВЯЖИНА



Анатолий Григорьевич Свяжин – доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник кафедры металлургии стали и ферросплавов НИТУ «МИСиС», лауреат премии Совета Министров СССР, член Международных научных комитетов – крупный ученый, широко известный в стране и за рубежом.

Вся научная и педагогическая деятельность Анатолия Григорьевича с 1957 г. связана с МИСиС, в стенах которого он прошел путь от студента, аспиранта и младшего научного сотрудника до доктора технических наук, профессора, руководителя крупнейшей в отрасли лаборатории металлов и сплавов. В 1993 – 1999 гг. А.Г. Свяжин работал профессором в Ченстоховском техническом университете (Польша), в 2001 – 2003 гг. советником (главным технологом) на металлургическом комбинате EKO Stahl, г. Айзенхюттенштадт (ФРГ). В 2002 – 2008 гг. заведовал научно-исследовательской лабораторией технологии производства стали и сплавов.

Исследования А.Г. Свяжина в области теории и технологии процессов производства стали, в частности теории взаимодействия газов с жидкими металлами позволили получить ряд новых уникальных результатов, существенно изменяющих представления о механизме этих процессов. Разработанная термодинамическая модель растворимости азота в жидких чугунах и сталях для практически значимых интервалов температур и давлений и уравнение для константы равновесия азота в жидком железе, полученное А.Г. Свяжиным, широко используется в учебной и научной литературе.

А.Г. Свяжиным с сотрудниками выполнены уникальные исследования процессов взаимодействия кислорода с расплавами железа, образования и испарения его оксидов. Установлено, что при обезуглероживании железа в газовой фазе у поверхности металла существует избыточный химический потенциал азота вследствие неравновесности процессов образования и разложения соединений азота. Выявлена сильная турбулизация межфазной границы и накопление примесных газов у поверхности металла. Эти результаты совершенно изменяют представление о влиянии чистоты кислородного дутья на содержание газов в стали и о механизме окислительных процессов в реакционной зоне при выплавке стали.

На основе проведенных лабораторных и промышленных исследований разработан комплекс технологических мероприятий, обеспечивающий заданное содержание газов в готовом металле, который был реализован в промышленности на Новолипецком, Череповецком, Карагандинском металлургических комбинатах, металлургическом комбинате EKO Stahl (г. Айзенхюттенштадт, ФРГ). За разработку и внедрение на Новолипецком металлургическом комбинате технологии выплавки стали для автолиста с содержанием азота не более 0,004 %, позволившему обеспечить АвтоВАЗ отечественным листом для кузовных деталей, А.Г. Свяжину в соавторстве присуждена премия Совета Министров СССР 1987 г.

А.Г. Свяжин является автором 17 авторских свидетельств и патентов РФ. Часть изобретений использована в промышленности. Им опубликовано более 320 научных трудов, в том числе 110 в зарубежных изданиях. Под его научным руководством подготовлены и защищены 17 кандидатских диссертаций. Он консультировал подготовку пяти докторских диссертаций.

В разное время А.Г. Свяжин был членом научного совета по высокоазотистым сталям при ГКНТ СССР, членом Межведомственного научного совета по ресурсосбережению и переработке отходов в металлургии, членом секции по металлургии при комитете по премиям Правительства РФ.

Профессор А.Г. Свяжин широко известен за рубежом. Он является членом Международного научного комитета по высокоазотистым сталям (в 2006 – 2009 гг. возглавлял его), был членом оргкомитетов ряда международных конференций.

За интеллигентность, доброжелательность, высокий профессионализм, принципиальность и в высшей степени порядочность Анатолий Григорьевич снискал уважение коллег и студентов.

Коллеги, ученики и друзья из НИТУ «МИСиС» поздравляют Анатолия Григорьевича Свяжина с 80-летием и желают отличного здоровья и больших творческих успехов.

Редакционная коллегия журнала «Известия вузов. Черная металлургия» присоединяется к этим поздравлениям.

ПОЗДРАВЛЯЕМ С ЮБИЛЕЕМ АЛЕКСАНДРА ВАСИЛЬЕВИЧА ЗИНОВЬЕВА!



15 ноября исполняется 75 лет Александру Васильевичу Зиновьеву – известному специалисту в области обработки металлов давлением, доктору технических наук, профессору кафедры пластической деформации специальных сплавов Национального исследовательского технологического университета «МИСиС».

Александр Васильевич родился в Москве. После окончания средней школы в течение года работал в ЦНИИчермете, а 1957 г. поступил в Московский институт стали. В 1962 г., получив квалификацию инженераметаллурга по специальности обработка металлов давлением, он становится аспирантом МИСиС.

В 1965 г. А.В. Зиновьев защитил кандидатскую диссертацию на тему: «Комплексное исследование упругого сжатия валков и контактных напряжений при прокатке на стане кварто». В этом же году Александр Васильевич начал работать в МИСиС: сначала старшим научным сотрудником, старшим преподавателем, затем доцентом, профессором, а с 1993 по 2011 г. – заведующим кафедрой пластической деформации специальных сплавов.

В 1990 г. А.В. Зиновьев защитил докторскую диссертацию по специальности обработка металлов давлением на тему «Повышение эффективности производства листов, полос и лент цветных металлов и сплавов на основе исследования, разработки и внедрения технологических методов управления качеством продукции». В основе диссертации – результаты научных работ, выполненных в исследовательских лабораториях России, Великобритании, Казахстана и Египта, а также на металлургических предприятиях России, Украины, Казахстана.

Являясь высококвалифицированным педагогом, А.В. Зиновьев преподает курсы по теории процессов ОМД, технологии производства листового проката, математического моделирования и ряд других. Им подготовлено более 20 учебно-методических пособий, издан учебник для техникумов «Общая металлургия», а также учебник для вузов «Технология обработки давлением цветных металлов и сплавов». Разработаны и получены патенты более чем на 20 изобретений. За период работы в МИСиС А.В. Зиновьев являлся руководителем более чем 220 дипломных проектов и работ студентов.

Результаты выполненных научно-исследовательских работ под руководством А.В. Зиновьева успешно внедрены на заводах по обработке цветных металлов – Кировском, Кольчугинском, Московском, Орском, Гайском, Артемовском (Украина) и других, что существенно повысило эффективность их производства.

Под руководством Александра Васильевича осуществляется плодотворное сотрудничество НИТУ «МИСиС» с Институтом ОМД Фрайбергской горной академии в области научных исследований и подготовки дипломированных инженеров и кандидатов (докторов) наук, а так же налаживание творческого сотрудничества в области подготовки магистров кафедры ПДСС НИТУ «МИСиС» с институтом ОМД Аахенской Рейнско-Вестфальской технической школой (Германия).

Профессор А.В. Зиновьев за большие научные достижения и существенный вклад в развитие научнотехнических связей Украины и России в 2005 г. был избран почетным академиком Академии наук Высшей школы Украины, в 2007 г. – почетным профессором Запорожского национального технического университета, а в 2009 г. – почетным доктором Ченстоховского политехнического университета.

За плодотворную работу в области образования и науки Александр Васильевич имеет государственные награды: медали СССР (1970 г.) и России (1997 г.), почетную грамоту Президиума Верховного Совета РСФСР (1980 г.), награжден нагрудным знаком министерства образования «За отличные успехи в работе» (1985 г.).

За большие научные достижения А.В. Зиновьеву указом президента России в 2001 г. присвоено почетное звание – «Заслуженный деятель науки РФ». Приказом министра промышленности РФ в 2005 г. ему присвоено почетное звание – «Почетный металлург РФ».

В день юбилея сердечно поздравляем Александра Васильевича, желаем доброго здоровья, счастья и новых творческих успехов!

Над номером работали:

Юсфин Ю.С., главный редактор

Ивани Е.А., заместитель главного редактора

Потапова Е.Ю., заместитель главного редактора по развитию

Долицкая О.А., научный редактор

Расенець В.В., верстка, иллюстрации

Кузнецов А.А., системный администратор

Острогорская Г.Ю., менеджер по работе с клиентами

Попова Т.Е., младший редактор

Подписано в печать 03.12.2014. Формат 60×90 ¹/₈. Бум. офсетная № 1. Печать цифровая. Усл. печ. л. 9,0. Заказ 4400. Цена свободная.

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