

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

№ 7, 2014

Издается с января 1958 г. ежемесячно

Том 57

ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

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:

АСТАХОВ М.В.
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»
КУРНОСОВ В.В.
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»



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.
KOLOKOLTSEV V.M.
KOSIREV K.L., *Editor of the section "Metallur-*
gical 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.
PODGORODETSKIY G.S.
PYSHMINTSEV I.YU., *Editor of the section*
"High-strength Steel for Power Engineering"
SIMONYAN L.M., *Editor of the section*
"Metallurgical Technologies"
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"



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@sisu.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

РАЦИОНАЛЬНОЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЕ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

- Краснянская И.А., Подгородецкий Г.С., Падерин С.Н. Кинетический анализ процесса дефосфорации синтетических оксидных расплавов 5

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

- Александров А.А., Дашевский В.Я., Спрыгин Г.С., Леонтьев Л.И. Растворимость кислорода в железоникелевых расплавах, содержащих ниобий 10
- Анучкин С.Н., Бурцев В.Т., Самохин А.В. Особенности поведения олова, растворенного в жидком железе, при взаимодействии с экзогенными тугоплавкими наночастицами 16
- Явойский А.В., Хисамутдинов Н.Е., Белов В.В. Кислородно-конверторный процесс с комбинированным пульсирующим дутьем 20
- Татару А.С., Потёмкин В.К., Кавалла Р., Лукин А.С., Долгов А.В. Исследование возможности получения автолитовой двухфазной стали при одноступенчатом охлаждении на отводящем рольганге непрерывного широкополосного стана 2000 ОАО «НЛМК» 26
- Бердников В.И., Гудим Ю.А. Прогнозирование термодинамических свойств жидких интерметаллидных растворов 34

ИНЖИНИРИНГ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

- Жигулев Г.П., Самусев С.В., Фадеев В.А., Файзулаев Ф.Х. Расчет энергосиловых параметров процесса гибки на участке производства сварных труб для магистральных трубопроводов ... 39

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

- Капуткина Л.М., Медведев М.Г., Прокошкина В.Г., Смарикина И.В., Свяжигин А.Г. Влияние легирования азотом на упрочнение и стабильность аустенита стали типа X18Ni10 43
- Кекало И.Б., Могиляников П.С. Особенности влияния условий спиннингования на качество поверхности и магнитные свойства аморфных лент сплава $\text{Co}_{58}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$ с очень низкой магнитострикцией 51
- Гервасьев М.А., Маслова О.В., Илларионова С.М., Романова К.А., Жилин А.С. Кинетика бейнитного превращения в Cr-Ni-Mo сталях с добавлением алюминия и кремния 57

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И АВТОМАТИЗАЦИЯ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

- Еременко Ю.И., Поляченко Д.А., Глушенко А.И., Солодов С.В. Исследование эффективности применения нейросетевого оптимизатора параметров пид-регулятора при решении задач управления нагревательными объектами в металлургии 61

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Джимо С.О., Лозович А.В., Загайнов С.А. Исследование возможности управления тепловой работой периферийной зоны доменной печи 66
- Хижняк В.Г., Аршук М.В., Дацюк О.Э. Диффузионное титаноалюмосилицирование стали 12X18Ni10Ti в порошках при пониженном давлении 67
- К юбилею Юсфина Ю.С. 70

CONTENTS

THE RATIONAL USE OF NATURAL RESOURCES IN THE STEEL INDUSTRY

- Krasnyanskaya I.A., Podgorodetskiy G.S., Paderin S.N. Kinetic analysis of defosphoration process of synthetical oxide melts 5

METALLURGICAL TECHNOLOGIES

- Aleksandrov A.A., Dashevskii V.Ya., Sprygin G.S., Leont'ev L.I. Oxygen Solubility in a Niobium-Containing Fe-Ni Melts 10
- Anuchkin S.N., Burtsev V.T., Samokhin A.V. Features behavior of tin, dissolved in the liquid iron by reaction with exogenous refractory nanophase 16
- Yavoiskii A.V., Khisamutdinov N.E., Belov V.V. Basic oxygen converter process with pulsating top and bottom blowing 20
- Tataru A.S., Potemkin V.K., Kavalla R., Lukin A.S., Dolgov A.V. The production opportunities of the hot-rolled dual-phase steel with single-stage cooling on the runoff table of hot-rolling mill 2000 at JSC "NLMK" 26
- Berdnikov V.I., Gudim Yu.A. Forecasting of thermodynamic properties of liquid intermetallic solutions 34

ENGINEERING IN FERROUS METALLURGY

- Zhigulev G.P., Samusev S.V., Fadeev V.A., Faizulaev F.H. Calculation of energy-power parameters of bending process in production of welded pipes for gas pipelines 39

MATERIAL SCIENCE AND NANOTECHNOLOGIES

- Kaputkina L.M., Medvedev M.G., Prokoshkina V.G., Smarygina I.V., Svyazhin A.G. Influence of nitrogen alloying at strengthening and stability of austenite steel type Cr18Ni10 43
- Kekalo I.B., Mogil'nikov P.S. The influence of spinning conditions on the quality of surface and magnetic properties of amorphous alloy ribbons $\text{Co}_{58}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$ with low magnetostriction 51
- Gervas'ev M.A., Maslova O.V., Illarionova S.M., Romanova K.A., Zhilin A.S. Kinetics of bainite transformation of Cr-Ni-Mo steel with aluminum and silicon alloying 57

INFORMATION TECHNOLOGIES AND AUTOMATIC CONTROL IN FERROUS METALLURGY

- Eremenko Yu.I., Poleshchenko D.A., Glushchenko A.I., Solodov S.V. The appliance efficiency estimation of PID-regulator parameters of neural optimizer for solving of control problem of metallurgical heating plants 61

BRIEF COMMUNICATIONS

- Jimoh S.O., Lozovich A.V., Zagainov S.A. Investigation of control opportunities for thermal performance of the peripheral zone of blast furnace 66
- Khizhnyak V.G., Arshuk M.V., Datsyuk O.E. Diffusion powder Ti-Al-siliconizing of steel 12Cr18Ni10Ti under reduced pressure ... 67
- To the 80th anniversary of Yusfin Yu.S. 70

КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ДЕФОСФОРАЦИИ СИНТЕТИЧЕСКИХ ОКСИДНЫХ РАСПЛАВОВ

Краснянская И.А., инженер-программист (iakrasnyanskaya@gmail.com)

Подгородецкий Г.С., к.т.н., зав. каф. «Экстракция и рециклинг черных металлов»

*Падерин С.Н., д.т.н., профессор-консультант кафедры «Экстракции и рециклинга черных металлов»,
советник ген. директора по науке*

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

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

Аннотация. Проведено экспериментальное исследование поведения фосфора в оксидных расплавах системы $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$. Для определения факторов, влияющих на степень удаления оксида фосфора из оксидного расплава в газовую фазу, были проведены серии экспериментов с различной основностью (CaO/SiO_2) и продувкой с разным соотношением CO/CO_2 . Установлено, что максимальная степень удаления фосфора в газовую фазу достигается при основности расплава, равной 0,5. При большей основности газовая дефосфорация затруднена по термодинамическим причинам, при меньшей ей препятствует высокая вязкость расплава. Полученная в ходе кинетических расчетов величина кажущейся энергии активации процесса $E = 140 \pm 56$ кДж/моль позволяет предположить, что процесс лимитируется диффузионным массопереносом оксида фосфора в жидкой фазе.

Ключевые слова: оксидный расплав, лимитирующая стадия процесса, кинетическое уравнение, уравнение Аррениуса, кажущаяся энергия активации, диффузия в жидкой фазе, дефосфорация кислых шлаков.

В предыдущей работе авторы провели исследование поведения фосфора в оксидных расплавах системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ [1]. Было показано, что степень удаления фосфора главным образом зависит от основности: чем выше основность, тем меньше степень удаления фосфора. В настоящей работе поставлена цель изучить кинетику дефосфорации оксидного расплава системы $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$.

Эксперименты проводились в печи Таммана. В качестве исходного материала использовали доменный шлак предприятия ОАО «Тулачермет», в котором мало оксида фосфора, а концентрация оксида железа не превышает 0,34 %.

Для того, чтобы определить, возможен ли переход фосфора в газ в процессе нагрева материалов до образования расплава, провели эксперимент без добавления оксида кремния, т. е. на исходной основности шлака, и без продувки. Шлак высушивали в сушильном шкафу при температуре 110 °С в течение 1 ч. Затем добавляли фосфорный ангидрид до достижения массового содержания фосфора в смеси 1 % (в пересчете на фосфор). Полученную смесь перемешивали и засыпали в алундовый тигель. Тигель с приготовленной смесью ставили в печь Таммана и нагревали вместе с печью до температуры 1723 К в течение примерно 5 ч. После полного расплавления материалов тигель с расплавом выдерживали при данной температуре в течение 30 мин. Затем тигель вынимали из печи и расплав выливали в стальную изложницу. После остывания пробу измельчали, истирали в агатовой ступке и проводили химический анализ [спектральный атомно-эмиссионный анализ с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП)]. По результатам химического анализа содержание

фосфора в пробе осталось на уровне 1,0 % (ошибка ± 5 % отн.). Таким образом, был сделан вывод, что испарение оксида фосфора при нагревании материалов не происходит и он целиком переходит в расплав.

Для дальнейших экспериментов по дефосфорации оксидных расплавов в жидкофазных процессах в состав шихтовых материалов ввели оксид фосфора (P_2O_5), оксид железа (Fe_2O_3) и оксид кремния (SiO_2) до достижения в конечной шихте, % (по массе): 2,3 P_2O_5 ; 20 Fe_2O_3 ; до 55,8 SiO_2 (в зависимости от требуемой основности) (табл. 1).

Эксперименты проводили при температурах, К: 1673, 1723, 1773. После полного расплавления материала в тигле начинали продувку через фурмы, изготовленные из алундовых трубок и погружаемых в расплав. Расплавленный шлак продували в течение 15 – 20 мин смесью $\text{CO} + \text{CO}_2$ в различном соотношении при общем количестве подаваемого в расплав дутья 10 л/мин, что достаточно для осуществления барботажа.

Равновесие в газовой фазе, содержащей CO и CO_2 , описывается реакцией [2]



$$\Delta G^0 = -280,687 + 0,085T, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}};$$

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}^{1/2}}.$$

При температуре 1773 К найдем $K_p = 6,78 \cdot 10^3$. Таким образом, в условиях проведенных экспериментов

Таблица 1

Химический состав исходной шихтовой смеси

	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅
Основность, $B = 0,7$							
Концентрация, % (по массе)	0,29	20,00	26,31	3,90	39,68	3,47	2,29
Мольная доля, x_i	0,0029	0,0884	0,3322	0,0689	0,4677	0,0285	0,0114
Основность, $B = 0,5$							
Концентрация, % (по массе)	0,24	20,00	21,53	3,19	46,59	2,84	2,29
Мольная доля, x_i	0,0024	0,0881	0,2711	0,0562	0,5476	0,0233	0,0114
Основность, $B = 0,3$							
Концентрация, % (по массе)	0,17	20,00	15,12	2,24	55,86	1,99	2,29
Мольная доля, x_i	0,0016	0,0878	0,1896	0,0393	0,6540	0,0163	0,0113

(при изменении содержания СО в газовой смеси от 10 до 50 %) величина p_{O_2} составила $1,8 \cdot 10^{-6} - 1,8 \cdot 10^{-8}$.

По ходу продувки отбирали пробы стальным пробоотборником. В результате экспериментов были получены зависимости степени удаления фосфора от основности шлака (CaO/SiO₂) и температуры (табл. 2, рис. 1 – 3).

Из рис. 1 – 3 видно, что при очень низкой основности (0,3) степень удаления фосфора меньше, чем при основностях 0,5 и 0,7. Это можно объяснить большей вязкостью кислого шлакового расплава по сравнению с расплавом, имеющим более высокую основность. Перемешивание барботажным газом и взаимодействие компонентов в таком расплаве затруднены.

Для определения лимитирующей стадии процесса для условий экспериментов оценим кажущуюся энергию активации [3]. Данные, используемые в расчете, представлены в табл. 3.

Эксперименты показали, что концентрация оксида фосфора уменьшается прямолинейно со временем процесса. Скорость процесса не зависит от концентрации оксида фосфора в шлаке. Процесс дефосфорации можно описать кинетическим уравнением нулевого порядка [4] по концентрации оксида фосфора:

$$-\frac{\partial x_{P_2O_5}}{\partial \tau} = \alpha' \frac{S}{V} = \alpha = \text{const}, \quad (1)$$

Таблица 2

Условия проведения экспериментов по поведению фосфора в оксидных расплавах

Номер опыта	Основность, B	Температура, К	Содержание СО в газовой смеси, %
1	0,3	1673	10
2	0,5	1723	50
3		1773	10
4	0,7	1823	10

где α' – константа скорости процесса дефосфорации; S/V – относительная реакционная поверхность, м⁻¹; τ – время, кс.

Величина скорости процесса α для основностей шлаков 0,5 и 0,7 (см. рис. 1, 2) определена по наклону отрезков в координатах $x_{P_2O_5}$ и τ :

$$\alpha_{1673} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ кс}^{-1}; \alpha_{1723} = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ кс}^{-1};$$

$$\alpha_{1773} = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ кс}^{-1}.$$

Температурная зависимость константы скорости выражается уравнением Аррениуса

$$\alpha = A e^{-\frac{E}{RT}},$$

где A – предэкспоненциальный множитель, или

$$\ln \alpha = \ln A - \frac{E}{RT}.$$

Величина кажущейся энергии активации процесса E определена по наклону отрезка в координатах $\ln \alpha$ и $1/T$ (рис. 4).

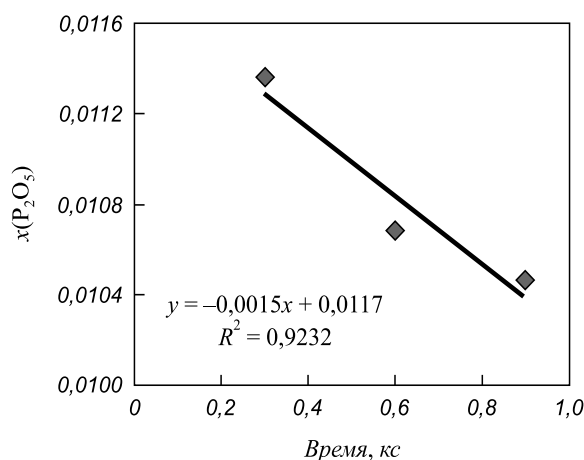


Рис. 1. Изменение мольной доли P₂O₅ от времени в оксидном расплаве с основностью $B = 0,3$ при температуре $T = 1673$ К

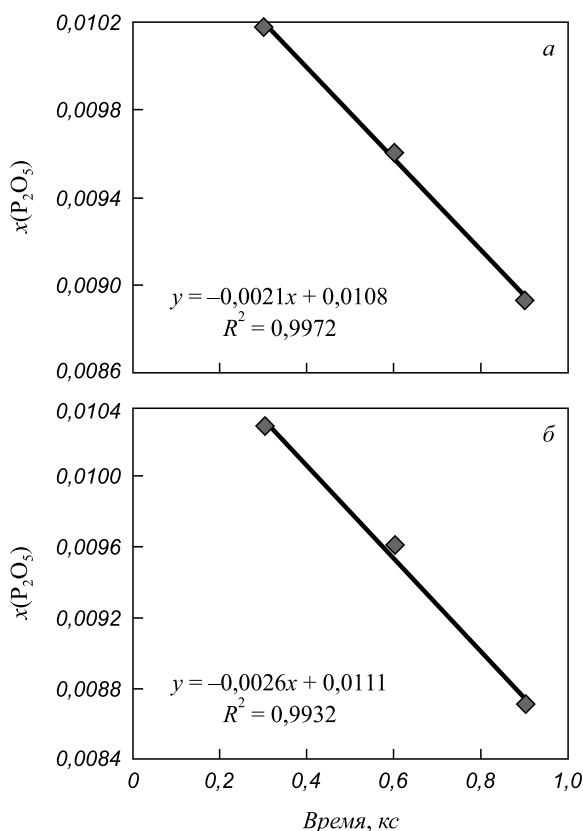


Рис. 2. Изменение мольной доли P_2O_5 от времени в окисидном расплаве с основностью $B = 0,5$ при температуре T , К: а – 1723; б – 1773

Тангенс угла наклона $\operatorname{tg} \varphi = 1,684 \cdot 10^4$. Величина кажущейся энергии активации $E = R \operatorname{tg} \varphi = 8,314 \cdot 1,684 \cdot 10^4 = 140\,000$ Дж/моль или 140 кДж/моль. По величине кажущейся энергии активации можно предположить, что лимитирующей стадией процесса может быть диффузионный массоперенос оксидов фосфора в жидкой фазе. При очень большой вязкости шлака (при основности $B = 0,3$) диффузия затруднена [5–7], и степень удаления фосфора меньше, хотя термодинамические условия способствуют удалению оксида фосфора. При повышенной основности вязкость шлака уменьшается и скорость удаления оксида фосфора увеличивается. При высокой основности ($B > 0,7$) дефосфорация шлака уменьшается по термодинамическим причинам [1]. Таким образом, наиболее эффективная газовая дефосфо-

Таблица 3

Экспериментальные данные, используемые в расчете константы скорости и энергии активации процесса

Время, кс	Мольная доля P_2O_5		
	$T = 1673$ К	$T = 1723$ К	$T = 1773$ К
0,3	0,0114	0,0102	0,0103
0,6	0,0107	0,0096	0,0097
0,9	0,0105	0,0089	0,0087

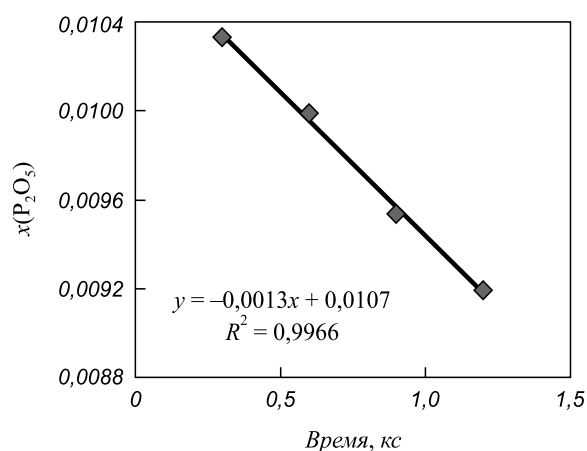


Рис. 3. Изменение мольной доли P_2O_5 от времени в окисидном расплаве с основностью $B = 0,7$ при температуре $T = 1773$ К

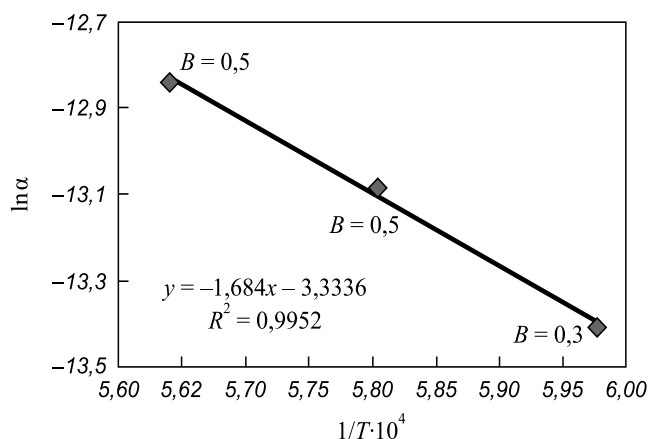


Рис. 4. Зависимость $\ln \alpha$ от $1/T$

рация оксидного расплава наблюдается при основности шлака $B = 0,5$.

После интегрирования кинетического уравнения (1):

$$\begin{aligned}
 -dx &= \alpha d\tau; \int_{x_0}^x dx = \alpha \int_{\tau_0}^{\tau} d\tau; \\
 -(x - x_0) &= \alpha(\tau - \tau_0); \alpha = \frac{x_0 - x}{\tau - \tau_0}; \\
 \ln \alpha &= \ln(x_0 - x) - \ln(\tau - \tau_0)
 \end{aligned}$$

систематическая ошибка скорости примет вид:

$$\begin{aligned}
 \delta a = \frac{\Delta a}{a} &= \sum \frac{\partial \ln a}{\partial y_i} \Delta y_i = \frac{\partial \ln(x_0 - x)}{\partial x} \Delta x + \\
 &+ \frac{\partial \ln(\tau_0 - \tau)}{\partial \tau} \Delta \tau = \frac{\Delta x}{x_0 - x} + \frac{\Delta \tau}{\tau_0 - \tau}.
 \end{aligned}$$

Для каждой из констант выберем значения x_0 равными мольной доле оксида фосфора в расплаве в начальный момент времени; $x_{P_2O_5}$ – конечное значение мольной доли оксида фосфора; $\Delta x_{P_2O_5}$ примем равным 1 % от максимальной величины $x_{P_2O_5}$; $\Delta \tau = 5$ с.

$$\delta\alpha_{1673\text{ К}} = \frac{1}{0,0114 - 0,0105} \cdot 10^{-4} + \frac{5}{(15-5) \cdot 60} = 0,12 \text{ с}^{-1};$$

$$\delta\alpha_{1773\text{ К}} = \frac{1}{0,0103 - 0,0087} \cdot 10^{-4} + \frac{5}{(15-5) \cdot 60} = 0,09 \text{ с}^{-1}.$$

Для определения систематической ошибки кажущейся энергии активации E запишем выражение для ее определения. Для T_1 и T_2 :

$$\ln\alpha_1 = \ln\alpha_0 - \frac{E}{RT_1}; \quad \ln\alpha_2 = \ln\alpha_0 - \frac{E}{RT_2}.$$

Отсюда

$$E = \frac{R \ln\left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1}\right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}};$$

$$\ln E = \ln R + \ln \left[\ln\left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1}\right) \right] - \ln[T_2 - T_1] + \ln T_1 T_2.$$

Тогда

$$\delta E = \frac{\Delta E}{E} = \frac{1}{\ln\left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1}\right)} \frac{\Delta\alpha_2}{\alpha_2} + \frac{1}{\ln\left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1}\right)} \frac{\Delta\alpha_1}{\alpha_1} + \frac{T_1 \Delta T_2}{T_2(T_2 - T_1)} + \frac{T_2 \Delta T_1}{T_1(T_2 - T_1)}.$$

После преобразований получим

$$\delta E = \frac{1}{\ln\left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1}\right)} \left(\frac{\Delta\alpha_1}{\alpha_1} + \frac{\Delta\alpha_2}{\alpha_2} \right) + \frac{T_1^2 + T_2^2}{(T_2 - T_1)T_1 T_2} \Delta T.$$

Для $T_1 = 1673 \text{ К}$, $T_2 = 1773 \text{ К}$ и $\Delta T = 1$:

$$\delta E = 0,4 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}; \quad \Delta E = 140 \cdot 0,4 = 56 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Тогда $E = 140 \pm 56 \text{ кДж/моль}$.

Кажущаяся энергия активации порядка 100 кДж/моль характерна для диффузионного массопереноса компонента в жидкой фазе. Кажущаяся энергия активации процесса в газовой фазе находится в пределах $10 - 20 \text{ кДж/моль}$,

химической реакции – $300 - 500 \text{ кДж/моль}$ [8, 9]. Таким образом, по величине кажущейся энергии активации можно предположить, что процесс лимитируется диффузионным массопереносом оксида фосфора в жидкой фазе.

Выводы. Экспериментально определены скорости процесса дефосфорации шлаковых расплавов при различных температурах 1673, 1723, 1773 К и разных основностях шлака (0,3; 0,5 и 0,7). Парциальное давление кислорода в условиях эксперимента, рассчитанное по равновесию газовой фазы, состоящей из смеси $\text{CO} + \text{CO}_2$, составляло порядка $1,8 \cdot 10^{-6} - 1,8 \cdot 10^{-8} \text{ атм}$.

Экспериментально показано, что процесс дефосфорации описывается кинетическим уравнением нулевого порядка по концентрации P_2O_5 в оксидном расплаве.

Рассчитанная кажущаяся энергия активации $E = 140 \pm 56 \text{ кДж/моль}$ позволяет предположить, что процесс лимитируется диффузионным массопереносом оксида фосфора в жидкой фазе.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Краснянская И.А., Подгородецкий Г.С. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2014. № 5. С. 41 – 46.
2. Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов: Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1985. – 344 с.
3. Расчеты металлургических процессов на ЭВМ: Учеб. пособие для вузов / Д.И. Рыжонков, С.Н. Падерин, Г.В. Серов и др. – М.: Металлургия, 1987. – 231 с.
4. Физическая химия. В 2-х книгах. Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: Учеб. для вузов / К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев и др. / Под ред. К.С. Краснова. 3-е изд., испр. – М.: Высшая школа, 2001. – 319 с.
5. Monaghan B.J., Pomfret R.J., Coley K.S. // Metallurgical and material transactions B. 1998. Vol. 29B. P. 111 – 118.
6. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От паровых двигателей до диссипативных структур: Пер. с англ. – М.: Мир, 2002. – 461 с.
7. Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Теория пирометаллургических процессов: Учеб. для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1993. – 384 с.
8. Падерин С.Н., Филиппов В.В. Теория и расчеты металлургических систем и процессов: Учеб. пособие для вузов. – М.: МИСиС, 2002. – 334 с.
9. Франк-Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике: Учебник-монография. 4-е изд. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2008. – 408 с.

© 2014 г. Краснянская И.А.,
Подгородецкий Г.С., Падерин С.Н.
Поступила 30 мая 2014 г.

KINETIC ANALYSIS OF DEFOSPHORATION PROCESS OF SYNTHETICAL OXIDE MELTS

Krasnyanskaya I.A., Software Engineer

(iakrasnyanskaya@gmail.com)

Podgorodetskii G.S., Cand. Sci. (Eng.), Head of the Chair
“Extraction and recycling of ferrous metals”

Paderin S.N., Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Chair “Extraction and recycling of ferrous metals”, Science Advisor of General Director

National Research Technological University MISIS (Leninskiy pr., 4, Moscow, 119049, Russia)

Abstract. The distribution of phosphorus between gaseous phase and liquid oxide melt was investigated in order to determine the ability of gaseous dephosphorization of oxide melts $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$. The influence of different factors, such as basicity (CaO/SiO_2) and CO/CO_2 ratio in the barbotage gas, on the distribution of phosphorus between gaseous phase and liquid oxide melt was clarified during the experiments. It was carried out, that the most effective evaporation of phosphorus is observed under condition of basicity $B = 0,5$. Under the higher basicity the phosphorus evaporation meets difficulties connected with thermodynamics, and when basicity is low (less than 0.5) the oxide melt is too viscous. The calculation of activation energy was carried out. It was obtained empirically as 140 kJ/mol, which corresponds with liquid phase diffusion as a limit stage of process.

Keywords: oxide melt, limit stage of process, Arrhenius equation, apparent activation energy, liquid phase diffusion, dephosphorization of acid slags.

REFERENCES

1. Krasnyanskaya I.A., Podgorodetskii G.S. Experimental study of the mechanism of phosphorus removal from oxide melts system $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ into the gas phase. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 2014. No. 5, pp. 41–46. (In Russ.).
2. Turkdogan E.T. *Fizicheskaya khimiya vysokotemperaturnykh protsessov* [Physical Chemistry of high-temperature processes]. Moscow: Metallurgiya, 1985, 344 p. (In Russ.).
3. Ryzhonkov D.I., Paderin S.N., Serov G.V. etc. *Raschety metallurgicheskikh protsessov na EVM* [Computer calculations of metallurgical processes]. Moscow: Metallurgiya, 1987, 231 p. (In Russ.).
4. Krasnov K.S., Vorob'ev N.K., Godnev I.N. etc. *Fizicheskaya khimiya*. Vol. 2. [Physical chemistry]. Moscow: Vysshaya shkola, 2001, 319 p. (In Russ.).
5. Monaghan B.J., Pomfret R.J., Coley K.S. The kinetics of dephosphorization of carbon-saturated iron using an oxidizing slag. *Metallurgical and material transactions B*. 1998. Vol. 29B, pp. 111–118.
6. Prigozhin I., Kondepudi D. *Sovremennaya termodinamika. Ot parovykh dvigatelei do dissipativnykh struktur* [Modern Thermodynamics. From steam engines to dissipative structures]. Moscow: Mir, 2002, 461 p. (In Russ.).
7. Vanyukov A.V., Zaitsev V.Ya. *Teoriya pirometallurgicheskikh protsessov* [Theory of pyrometallurgical processes]. Moscow: Metallurgiya, 1993, 384 p. (In Russ.).
8. Paderin S.N., Filippov V.V. *Teoriya i raschety metallurgicheskikh sistem i protsessov* [Theory and calculations of metallurgical systems and processes]. Moscow: MISIS, 2002, 334 p. (In Russ.).
9. Frank-Kamenetskii D.A. *Osnovy makrokinetiki. Diffuziya i teploperedacha v khimicheskoi kinetike* [Diffusion and heat transfer in chemical kinetics]. Dolgoprudnyi: Izdatel'skii Dom «Intellect», 2008, 408 p. (In Russ.).

Received May 30, 2014

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В ЖЕЛЕЗНИКЕЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ, СОДЕРЖАЩИХ НИОБИЙ*

Александров А.А., к.т.н., старший научный сотрудник (a.a.aleksandrov@gmail.com)

Дашевский В.Я., д.т.н., заведующий лабораторией

Спрыгин Г.С., к.т.н., научный сотрудник

Леонтьев Л.И., академик РАН, главный научный сотрудник

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

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

Аннотация. Экспериментально исследована растворимость кислорода в железоникелевых сплавах, содержащих ниобий, на примере сплава Fe–40 % Ni при 1823 К. Показано, что ниобий снижает растворимость кислорода в этом расплаве. Определены значение константы равновесия реакции взаимодействия ниобия и кислорода, растворенных в расплаве Fe–40 % Ni ($\lg K_{(1)(\text{Fe}-40\% \text{ Ni})} = -4,619$), энергия Гиббса этой реакции ($\Delta G_{(1)(\text{Fe}-40\% \text{ Ni})}^\circ = 161\,210$ Дж/моль) и параметры взаимодействия, характеризующие эти растворы ($e_{\text{O}(\text{Fe}-40\% \text{ Ni})}^{\text{Nb}} = -0,105$; $e_{\text{Nb}(\text{Fe}-40\% \text{ Ni})}^{\text{Nb}} = 0,010$). В широком диапазоне концентраций рассчитаны энергия Гиббса реакции взаимодействия ниобия и кислорода, растворенных в расплавах системы Fe–Ni, константы равновесия этой реакции и параметры взаимодействия, характеризующие эти растворы при 1823 К. Определена растворимость кислорода в расплавах системы Fe–Ni различного состава, содержащих ниобий, при 1823 К. При повышении содержания никеля в расплавах системы Fe–Ni сродство ниобия к кислороду существенно возрастает. Это связано с тем, что по мере увеличения содержания никеля в расплаве ослабевают силы связей кислорода ($\gamma_{\text{O}(\text{Fe})}^\circ = 0,0084$; $\gamma_{\text{O}(\text{Ni})}^\circ = 0,297$).

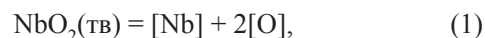
Ключевые слова: железоникелевые расплавы, растворимость кислорода, ниобий, экспериментальные исследования, термодинамический анализ.

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, следует изучать термодинамические параметры растворов кислорода в железоникелевых сплавах, что позволит оптимизировать процессы получения этих сплавов.

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

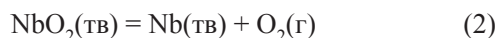
В железоникелевых расплавах продуктом реакции взаимодействия ниобия и кислорода, растворенных в

жидком металле, является оксид NbO_2 . Реакция взаимодействия ниобия и кислорода, растворенных в жидком металле,

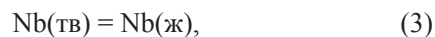


$$K_{(1)} = \frac{([\% \text{Nb}] f_{\text{Nb}})([\% \text{O}] f_{\text{O}})^2}{a_{\text{NbO}_2}} \quad (1a)$$

может быть представлена как сумма реакций



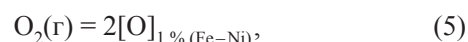
$$\Delta G_{(2)}^\circ = 773\,302 - 160,15T, \text{ Дж/моль } [3];$$



$$\Delta G_{(3)}^\circ = 26\,921 - 9,8T, \text{ Дж/моль } [4];$$



$$\Delta G_{(4)}^\circ = RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{Nb}(\text{Fe}-\text{Ni})}^\circ M_{\text{Fe}-\text{Ni}}}{100 M_{\text{Nb}}} \right);$$



$$\Delta G_{(5)}^\circ = 2RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{O}(\text{Fe}-\text{Ni})}^\circ M_{\text{Fe}-\text{Ni}}}{100 M_{\text{O}}} \right).$$

* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31682 мол_а.

Концентрации кислорода в расплаве, равновесные с заданным содержанием ниобия, для реакции (1) можно рассчитать по уравнению

$$\lg[\%O]_{\text{Fe-Ni}} = \frac{1}{2} \left\{ \lg K_{(1)} + \lg a_{\text{NbO}_2} - \lg[\%Nb] - \right. \\ \left. - \left[e_{\text{Nb(Fe-Ni)}}^{\text{Nb}} + 2e_{\text{O(Fe-Ni)}}^{\text{Nb}} \right] [\%Nb] - \right. \\ \left. - \left[2e_{\text{O(Fe-Ni)}}^{\text{O}} + e_{\text{Nb(Fe-Ni)}}^{\text{O}} \right] [\%O] \right\}. \quad (6)$$

Оксид NbO_2 ($T_{\text{пл}} = 2270 \text{ K}$ [5]) при 1823 K твердый, поэтому $a_{\text{NbO}_2} = 1$. Величину $[\%O]$ в правой части уравнения (6) в связи с ее малостью можно выразить через отношение $(K_{(1)}/[\%Nb])^{1/2}$, если принять в уравнении (1a), что $f_{\text{Nb}} \approx 1$ и $f_{\text{O}} \approx 1$. Такая замена не вносит заметной погрешности в расчеты [3]. Тогда уравнение (6) примет вид

$$\lg[\%O]_{\text{Fe-Ni}} = \frac{1}{2} \left\{ \lg K_{(1)} - \lg[\%Nb] - \right. \\ \left. - \left[e_{\text{Nb(Fe-Ni)}}^{\text{Nb}} + 2e_{\text{O(Fe-Ni)}}^{\text{Nb}} \right] [\%Nb] - \right. \\ \left. - \left[2e_{\text{O(Fe-Ni)}}^{\text{O}} + e_{\text{Nb(Fe-Ni)}}^{\text{O}} \right] \left(\frac{K_{(1)}}{[\%Nb]} \right)^{1/2} \right\} \quad (6a)$$

или в общем виде

$$\lg[\%O]_{\text{Fe-40\%Ni}} = A + \frac{1}{2} \lg[\%Nb] + \\ + B[\%Nb] + \frac{C}{[\%Nb]^{1/2}}. \quad (7)$$

В данной работе впервые исследована растворимость кислорода в железоникелевых расплавах, содержащих ниобий. В качестве объекта исследования выбран сплав $\text{Fe-40\%Ni}$, широко используемый в современной технике.

Эксперименты проводили в печи с индукционным нагревом, питаемой от высокочастотного генератора (400 кГц) мощностью 10 кВт. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. В качестве шихты использовали карбонильное железо (99,99%), электролитический никель (99,99%) и алюминотермический ниобий (99,9%). Масса шихты составляла ~100 г. Навеску металла, содержащую компоненты в соотношении, отвечающему по составу исследуемому сплаву, помещали в тигель из Al_2O_3 , который устанавливали во внешний защитный тигель из Al_2O_3 . Шихту загружали в плавильную камеру и расплавляли в атмосфере Ar-H_2 . Водород и аргон предварительно проходили систему очистки от примесей кислорода,

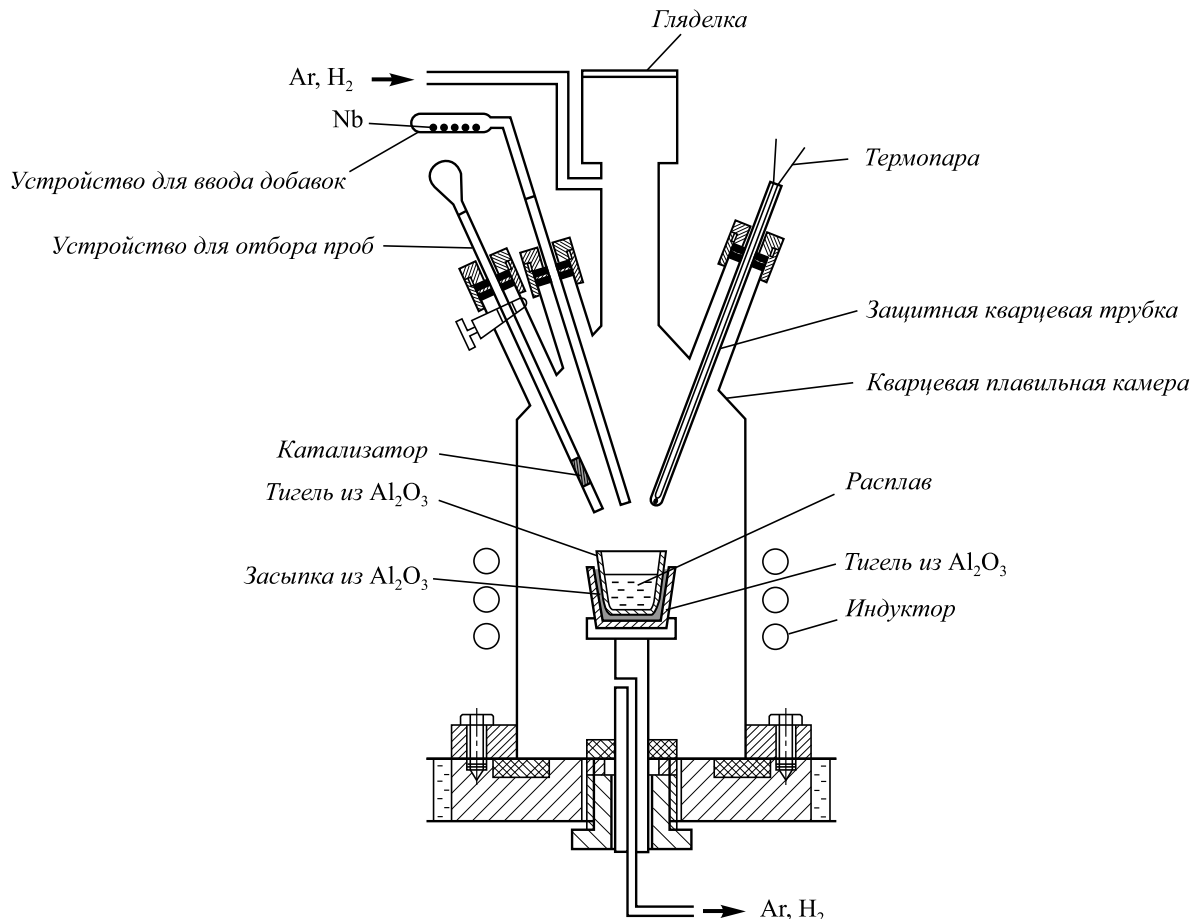


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

водяного пара, сернистых соединений, органики, механических и других примесей. Расход аргона составлял 150 мл/мин, водорода – 50 мл/мин. После расплавления металла подачу водорода прекращали и плавку вели в атмосфере аргона (расход 150 мл/мин) при температуре 1823 К. Добавки ниобия вводили в жидкий металл без нарушения герметичности печи, затем расплав выдерживали при заданной температуре до равновесия в атмосфере Ar. Температуру замеряли термопарой Pt–6 % Rh/Pt–30 % Rh.

При проведении предварительных экспериментов путем отбора проб через каждые 5 мин, которые анализировали на содержание ниобия и кислорода, было показано, что система выходит на состояние равновесия через 18 – 20 мин после введения добавки ниобия. В последующих экспериментах для надежности достижения состояния равновесия время выдержки расплава после ввода добавки ниобия составляло ~30 мин. После достижения состояния равновесия из расплава

отбирали пробу, которую анализировали на содержание компонентов.

Анализ проб металла на содержание кислорода проводился на газоанализаторе фирмы LECO модели TC-600 (точность определения $\pm 5 \cdot 10^{-5} \%$), на содержание ниобия и никеля – 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. 2. Штриховой линией на рис. 2 показана растворимость кислорода в расплаве Fe–40 % Ni, рассчитанная по методике, описанной в работе [6], при 1823 К $[O]_{(Fe-40\%Ni)} = 0,144 \%$.

Экспериментальные данные были обработаны по уравнению (7) методом регрессионного анализа с помощью программы Quattro Pro. Получены следующие значения коэффициентов в этом уравнении (коэффициент детерминации $R^2 = 0,91$)

Таблица 1

Равновесные концентрации ниобия и кислорода в расплаве Fe–40 % Ni при 1823 К, % (эксперимент)

[Ni]	[Nb]	[O]	$\lg K_{(1)}^{\text{эксп}}$	[Ni]	[Nb]	[O]	$\lg K_{(1)}^{\text{эксп}}$
40,3	0,070	0,0230	–4,467	39,8	1,23	0,0065	–4,531
38,3	0,223	0,0080	–4,895	39,5	2,22	0,0063	–4,502
38,3	0,319	0,0076	–4,804	38,8	2,24	0,0053	–4,655
39,2	0,336	0,0094	–4,601	40,7	3,01	0,0080	–4,325
38,8	0,715	0,0082	–4,469	39,2	4,74	0,0054	–4,817
39,9	0,783	0,0059	–4,720	38,3	6,72	0,0080	–4,716
41,1	0,822	0,0063	–4,658	38,3	8,17	0,0119	–4,583

Таблица 2

Константа равновесия реакции (1), коэффициенты активности и параметры взаимодействия в расплавах системы Fe–Ni при 1823 К

Параметр	Ni, %					
	0	20	40	60	80	100
$\Delta G_{(1)}^\circ$, Дж/моль	139 519	142 015	161 210	190 738	223 607	251 777
$\lg K_{(1)}$	–4,002	–4,074	–4,619	–5,471	–6,414	–7,222
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_{Fe-Ni}	55,847	56,393	56,950	57,519	58,098	58,69
γ_{Nb}°	0,171 [3]	0,120	0,150	0,231	0,293	0,194
γ_O°	0,0084 [1]	0,0107	0,0178	0,0375	0,0969	0,297 ²⁾
e_O^O	–0,2 [1]	–0,1631	–0,1248	–0,0849	–0,0433	0 [2]
e_{Nb}^{Nb}	0 [1]	0,0049	0,0100	0,0153	0,0208	0,0266
e_O^{Nb}	–0,17 [1]	–0,1381	–0,105	–0,0705	–0,0346	0
e_{Nb}^O	–1 [1]	–0,8187	–0,630	–0,4336	–0,2290	–0,0161

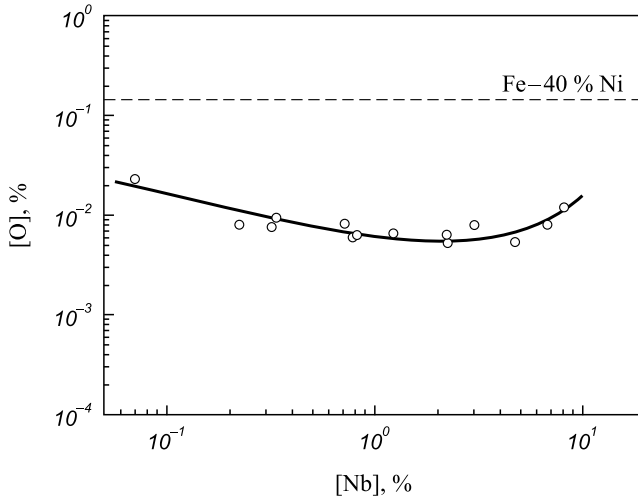


Рис. 2. Зависимость концентрации кислорода от содержания ниобия в расплаве Fe–40 % Ni при 1823 К

$$\lg [\% \text{O}]_{\text{Fe-40 \% Ni}} = -2,310 - 0,5 \lg [\% \text{Nb}] + 0,100 [\% \text{Nb}] + \frac{2,156 \cdot 10^{-3}}{[\% \text{Nb}]^{1/2}}. \quad (8)$$

В уравнении (7) $A = \frac{1}{2} \lg K_{(1)}$;

$$B = -\frac{1}{2} [e_{\text{Nb(Fe-40 \% Ni)}}^{\text{Nb}} + 2e_{\text{O(Fe-40 \% Ni)}}^{\text{Nb}}];$$

$$C = -\frac{1}{2} [2e_{\text{O(Fe-40 \% Ni)}}^{\text{O}} + e_{\text{Nb(Fe-40 \% Ni)}}^{\text{O}}] (K_{(1)})^{1/2},$$

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

Расплавы системы Fe–Ni характеризуются незначительными отклонениями от идеального поведения [7], что позволяет, в первом приближении, для расчета величины параметров взаимодействия $\varepsilon_{i(\text{Fe-Ni})}^j$ (и соответственно $\varepsilon_{i(\text{Fe-Ni})}^j$) принять соотношение [8]

$$\varepsilon_{i(\text{Fe-Ni})}^j = \varepsilon_{i(\text{Fe})}^j X_{\text{Fe}} + \varepsilon_{i(\text{Ni})}^j X_{\text{Ni}}. \quad (9)$$

Зная величины $e_{\text{O(Fe)}}^{\text{O}} = -0,2$ [1] и $e_{\text{O(Ni)}}^{\text{O}} = 0$ [2] при 1823 К (табл. 2), по уравнению (9) определили $e_{\text{O(Fe-40 \% Ni)}}^{\text{O}} = -0,1248$. С учетом численных значений коэффициентов в уравнении (8) и значения $e_{\text{O(Fe-40 \% Ni)}}^{\text{O}}$ для сплава Fe–40 % Ni при 1823 К, получили: $e_{\text{Nb(Fe-40 \% Ni)}}^{\text{Nb}} = -0,630$; $e_{\text{O(Fe-40 \% Ni)}}^{\text{Nb}} = -0,105$; $e_{\text{Nb(Fe-40 \% Ni)}}^{\text{O}} = 0,010$; $\lg K_{(1)(\text{Fe-40 \% Ni})} = -4,619$; $K_{(1)(\text{Fe-40 \% Ni})} = 2,404 \cdot 10^{-5}$; $\Delta G_{(1)(\text{Fe-40 \% Ni})}^{\circ} = 161\,210$ Дж/моль. На основании полученных значений рассчитаны величины параметров взаимодействия для сплавов системы Fe–Ni различного состава (табл. 2). Значения величины $\lg K_{(1)}^{\text{эксп}}$ для каждого эксперимента, приведенные в табл. 1, вычислены по уравнению (1а) с использованием рассчитанных значений параметров взаимодействия.

По уравнению (5) вычислена при 1823 К величина $\Delta G_{(5)(\text{Fe-40 \% Ni})}^{\circ} = -223\,261$ Дж/моль. Значения молекулярной массы для расплавов системы Fe–Ni рассчитывали по уравнению

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

а коэффициента активности $\gamma_{i(\text{Fe-Ni})}^{\circ}$ по формуле [9]

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{i(\text{Fe-Ni})}^{\circ} &= X_{\text{Fe}} \ln \gamma_{i(\text{Fe})}^{\circ} + X_{\text{Ni}} \ln \gamma_{i(\text{Ni})}^{\circ} + \\ &+ X_{\text{Fe}} X_{\text{Ni}} \left[X_{\text{Ni}} (\ln \gamma_{i(\text{Ni})}^{\circ} - \ln \gamma_{i(\text{Fe})}^{\circ} + \varepsilon_{i(\text{Ni})}^{\text{Fe}}) + \right. \\ &\left. + X_{\text{Fe}} (\ln \gamma_{i(\text{Fe})}^{\circ} - \ln \gamma_{i(\text{Ni})}^{\circ} + \varepsilon_{i(\text{Fe})}^{\text{Ni}}) \right]. \end{aligned} \quad (10)$$

В расчетах коэффициента активности $\gamma_{\text{O(Fe-Ni)}}^{\circ}$ использовали значения коэффициентов активности $\gamma_{\text{O(Fe)}}^{\circ} = 0,0084$ [1], $\gamma_{\text{O(Ni)}}^{\circ} = 0,297$ [2] (см. табл. 2) и параметров взаимодействия $\varepsilon_{\text{O(Fe)}}^{\text{Ni}} = 0,538$ [10], $\varepsilon_{\text{O(Ni)}}^{\text{Fe}} = -5,667$ [10]. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Зная величины $\Delta G_{(1)(\text{Fe-40 \% Ni})}^{\circ}$, $\Delta G_{(5)(\text{Fe-40 \% Ni})}^{\circ}$ и рассчитав при 1823 К значения $\Delta G_{(2)(\text{Fe-40 \% Ni})}^{\circ} = 481\,349$ Дж/моль и $\Delta G_{(3)(\text{Fe-40 \% Ni})}^{\circ} = 9056$ Дж/моль, можно определить энергию Гиббса реакции (4), $\Delta G_{(4)(\text{Fe-40 \% Ni})}^{\circ} = -105\,934$ Дж/моль, что позволяет рассчитать величину коэффициента активности $\gamma_{\text{Nb(Fe-40 \% Ni)}}^{\circ}$ по уравнению

$$\ln \gamma_{\text{Nb(Fe-40 \% Ni)}}^{\circ} = \frac{\Delta G_{(4)}^{\circ}}{RT} + \ln \left(\frac{100 M_{\text{Nb}}}{M_{\text{Fe-40 \% Ni}}} \right),$$

при 1823 К $\gamma_{\text{Nb(Fe-40 \% Ni)}}^{\circ} = 0,150$. Зная величины $\gamma_{\text{Nb(Fe)}}^{\circ} = 0,171$ [3] (см. табл. 2) и $\gamma_{\text{Nb(Fe-40 \% Ni)}}^{\circ}$, определили по формуле (10) коэффициент активности $\gamma_{\text{Nb(Ni)}}^{\circ}$, а затем коэффициент активности $\gamma_{\text{Nb(Fe-40 \% Ni)}}^{\circ}$ для сплавов системы Fe–Ni различного состава (см. табл. 2). В расчетах использовали значения параметров взаимодействия $\varepsilon_{\text{Nb(Fe)}}^{\text{Ni}} = -3,91$ [11]; $\varepsilon_{\text{Nb(Fe)}}^{\text{Fe}} = 4,29$ [12].

На основании полученных результатов рассчитаны величины энергии Гиббса реакции (1) $\Delta G_{(1)}^{\circ}$ и константы равновесия этой реакции $K_{(1)}$ для сплавов системы Fe–Ni различного состава (см. табл. 2). Зависимость константы равновесия реакции (1) от содержания никеля приведена на рис. 3. Как видно из приведенных данных, константа равновесия по мере увеличения в расплаве содержания никеля существенно уменьшается, что связано с ослаблением сил связей кислорода по мере увеличения содержания никеля в расплаве ($\gamma_{\text{O(Fe)}}^{\circ} = 0,0084$; $\gamma_{\text{O(Ni)}}^{\circ} = 0,297$).

С учетом полученных значений константы равновесия реакции (1) и параметров взаимодействия (см. табл. 2) для сплавов различного состава при 1823 К уравнение (6а) примет вид:

$$\begin{aligned} \lg [\% \text{O}]_{\text{Fe}} &= -2,001 - 0,5 \lg [\% \text{Nb}] + \\ &+ 0,170 [\% \text{Nb}] + \frac{6,984 \cdot 10^{-3}}{[\% \text{Nb}]^{1/2}}; \end{aligned} \quad (11а)$$

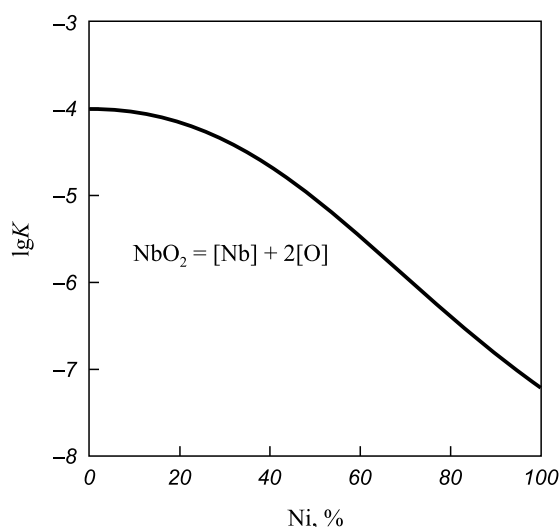


Рис. 3. Зависимость константы равновесия реакции взаимодействия ниобия и кислорода, растворенных в расплавах системы Fe–Ni при 1823 К

$$\lg [\% \text{O}]_{(\text{Fe}-20 \% \text{Ni})} = -2,037 - 0,5 \lg [\% \text{Nb}] + 0,136 [\% \text{Nb}] + \frac{5,260 \cdot 10^{-3}}{[\% \text{Nb}]^{1/2}}; \quad (11б)$$

$$\lg [\% \text{O}]_{(\text{Fe}-40 \% \text{Ni})} = -2,310 - 0,5 \lg [\% \text{Nb}] + 0,100 [\% \text{Nb}] + \frac{2,156 \cdot 10^{-3}}{[\% \text{Nb}]^{1/2}}; \quad (11в)$$

$$\lg [\% \text{O}]_{(\text{Fe}-60 \% \text{Ni})} = -2,736 - 0,5 \lg [\% \text{Nb}] + 0,063 [\% \text{Nb}] + \frac{5,545 \cdot 10^{-4}}{[\% \text{Nb}]^{1/2}}; \quad (11г)$$

$$\lg [\% \text{O}]_{(\text{Fe}-80 \% \text{Ni})} = -3,207 - 0,5 \lg [\% \text{Nb}] + 0,024 [\% \text{Nb}] + \frac{9,797 \cdot 10^{-5}}{[\% \text{Nb}]^{1/2}}; \quad (11д)$$

$$\lg [\% \text{O}]_{\text{Ni}} = -3,611 - 0,5 \lg [\% \text{Nb}] - 0,013 [\% \text{Nb}] + \frac{1,967 \cdot 10^{-6}}{[\% \text{Nb}]^{1/2}}. \quad (11е)$$

Рассчитанная по уравнениям (11а)–(11е) зависимость равновесной концентрации кислорода от содержания в расплаве ниобия и никеля в расплавах системы Fe–Ni при 1823 К приведена в табл. 3 и на рис. 4. Как следует из приведенных данных, сродство ниобия к кислороду, как отмечено выше, существенно возрастает по мере увеличения содержания никеля. Кривые растворимости кислорода в железоникелевых расплавах проходят через минимум, положение которого смещается в сторону более высоких содержаний ниобия по мере увеличения содержания никеля. В чистом никеле в пределах рассмотренных содержаний ниобия минимума не наблюдается.

Содержания ниобия, которым соответствуют минимальные концентрации кислорода, могут быть определены по уравнению [13]

$$[\% R]' = -\frac{m}{2,3 \left[me_R^R + ne_O^R \right]}, \quad (12)$$

где m и n – коэффициенты в формуле оксида $R_m O_n$. В случае оксида NbO_2 уравнение (12) примет вид

$$[\% \text{Nb}]' = -\frac{1}{2,3 \left[e_{\text{Nb}}^{\text{Nb}} + 2e_{\text{O}}^{\text{Nb}} \right]}. \quad (12а)$$

Ниже приведены рассчитанные по уравнению (11а) значения содержаний ниобия в точках минимума и соответствующие им концентрации кислорода

Ni, %	0	20	40	60	80
$[\% \text{Ni}]'$	1,279	1,602	2,174	3,459	9,000
$[\% \text{O}]_{\text{мин}}$	0,0148	0,0121	0,0055	0,0016	$3,4 \cdot 10^{-4}$

Выводы. Экспериментально исследована растворимость кислорода в железоникелевых сплавах, содержащих ниобий, на примере сплава Fe–40 % Ni при 1823 К. Показано, что ниобий снижает растворимость кислорода в этом расплаве. Определены значение константы равновесия реакции взаимодействия ниобия

Таблица 3

Равновесные концентрации ниобия и кислорода в расплавах системы Fe–Ni при 1823 К, % (расчет)

[Nb]	[O]					
	Fe	Fe–20 % Ni	Fe–40 % Ni	Fe–60 % Ni	Fe–80 % Ni	Ni
0,1	0,0345	0,0311	0,0161	$5,92 \cdot 10^{-3}$	$1,98 \cdot 10^{-3}$	$7,7 \cdot 10^{-4}$
0,2	0,0250	0,0225	0,0116	$4,24 \cdot 10^{-3}$	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$
0,5	0,0176	0,0155	0,0078	$2,80 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$
1,0	0,0150	0,0127	0,0062	$2,13 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
2,0	0,0156	0,0122	0,0055	$1,74 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
5,0	0,0318	0,0197	0,0069	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-5}$
10,0	0,1589	0,0663	0,0155	$2,47 \cdot 10^{-3}$	$3,42 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$

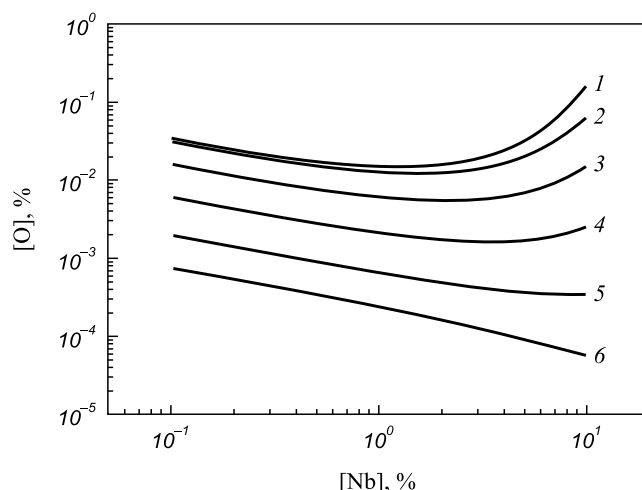


Рис. 4. Зависимость концентрации кислорода от содержания ниобия и никеля в расплавах системы Fe–Ni при 1823 К при Ni, %: 1 – 0; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60; 5 – 80; 6 – 100

и кислорода, растворенных в расплаве Fe–40 % Ni ($\lg K_{(1)(\text{Fe}-40\% \text{ Ni})} = -4,619$), энергия Гиббса этой реакции ($\Delta G_{(1)(\text{Fe}-40\% \text{ Ni})} = 161\,210$ Дж/моль) и параметры взаимодействия, характеризующие эти растворы ($e_{\text{Nb}(\text{Fe}-40\% \text{ Ni})}^{\text{O}} = -0,630$; $e_{\text{O}(\text{Fe}-40\% \text{ Ni})}^{\text{Nb}} = -0,105$; $e_{\text{Nb}(\text{Fe}-40\% \text{ Ni})}^{\text{Nb}} = 0,010$).

В широком диапазоне концентраций рассчитаны энергия Гиббса реакции взаимодействия ниобия и кислорода, растворенных в расплавах системы Fe–Ni, константы равновесия этой реакции и параметры взаимодействия, характеризующие эти растворы при 1823 К. Определена растворимость кислорода в расплавах системы Fe–Ni различного состава, содержащих ниобий, при 1823 К.

При повышении содержания никеля в расплавах системы Fe–Ni сродство ниобия к кислороду существенно возрастает. Это связано с тем, что по мере увеличения содержания никеля ослабевают силы связей кислорода в расплаве ($\gamma_{\text{O}(\text{Fe})}^{\circ} = 0,0084$; $\gamma_{\text{O}(\text{Ni})}^{\circ} = 0,297$).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Steelmaking Data Sourcebook*, Gordon & Breach Science Publ., N.Y.–Tokyo. 1988. – 325 p.
2. Sigworth G.K., Elliott J.F., Vaughn G., Geiger G.H. // *Metallurgical Soc. CIM*. 1977. Annual Volume. P. 104 – 110.
3. Куликов И.С. Раскисление металлов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.
4. Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов. – М.: Металлургия, 1985. – 344 с.
5. Куликов И.С. Термодинамика оксидов. – М.: Металлургия, 1986. – 334 с.
6. Дашевский В.Я., Макарова Н.Н., Григорович К.В., Кашин В.И. // ДАН. 1997. Т. 357. № 6. С. 789 – 791.
7. 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.
8. Дашевский В.Я. Физико-химические основы раскисления железоникелевых сплавов. – М.: Физматлит, 2011. – 152 с.
9. Froberg M.G., Wang M. // *Z. Metallkd* 1990. Vol. 81. H. 7. S. 513 – 518.
10. Chiang T., Chang Y.A. // *Metall. Trans*. 1976. Vol. 7B. P. 453 – 457.
11. Снитко Ю.П., Суровой Ю.Н., Лякишев Н.П. // ДАН. 1983. Т. 286. № 5. С. 1154 – 1156.
12. Белянчиков Л.Н. // *Электromеталлургия*. 2009. № 2. С. 29 – 38.
13. Дашевский В.Я., Александров А.А., Леонтьев Л.И. // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2014. № 5.

© 2014 г. Александров А.А., Дашевский В.Я.,
Спрыгин Г.С., Леонтьев Л.И.
Поступила 21 апреля 2014 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA – FERROUS METALLURGY. 2014. No. 7. Vol. 57, pp. 10–16.

OXYGEN SOLUBILITY IN A NIOBIUM-CONTAINING Fe–Ni MELTS

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

Dashevskii V.Ya., Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair
“Extraction and Recycling of Ferrous Metals”

Sprygin G.S., Acting Junior Researcher

Leont'ev L.I., Dr. Sci. (Eng.), Professor

Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian
Academy of Sciences (Leninskii pr., 49, 119991, Moscow, Russia)

Abstract. The oxygen solubility in the niobium-containing iron-nickel melts has been experimentally studied at 1823 K using the Fe–40 % Ni alloy as an example. It was shown that niobium decreases the oxygen solubility in this melt. The equilibrium constant of interaction of niobium and oxygen dissolved in the Fe–40 % Ni melt ($\lg K_{(1)(\text{Fe}-40\% \text{ Ni})} = -4,619$), the Gibbs energy of this reaction ($\Delta G_{(1)(\text{Fe}-40\% \text{ Ni})}^{\circ} = 161,210$ J/mol), and the interaction parameters characterizing these solutions ($e_{\text{Nb}(\text{Fe}-40\% \text{ Ni})}^{\text{O}} = -0,630$; $e_{\text{O}(\text{Fe}-40\% \text{ Ni})}^{\text{Nb}} = -0,105$; $e_{\text{Nb}(\text{Fe}-40\% \text{ Ni})}^{\text{Nb}} = 0,010$) were determined. The equilibrium constant of interaction of niobium and oxygen dissolved in the Fe–Ni melts, the Gibbs energy of reaction of niobium and oxygen interaction, and the interaction parameters

characterizing these solutions were calculated in a wide range of concentrations at 1823 K. Oxygen solubility in the various compositions niobium-containing Fe–Ni melts was determined at 1823 K. With an increase of the nickel content in melt the affinity of niobium to oxygen increases substantially. This is due to the fact that, when the nickel content in melt increases, the bond strengths of oxygen with the melt base weakens ($\gamma_{\text{O}(\text{Fe})}^{\circ} = 0,0084$; $\gamma_{\text{O}(\text{Ni})}^{\circ} = 0,297$).

Keywords: iron-nickel melts, oxygen solubility, niobium, experimental study, thermodynamic analysis.

REFERENCES

1. *Steelmaking Data Sourcebook*, Gordon & Breach Science Publ., N.Y.–Tokyo, 1988. 325 p.
2. 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.).
4. Turkdogan E.T. *Fizicheskaya khimiya vysokotemperaturnykh protsessov* [Physical chemistry of high temperature processes]. Moscow: Metallurgiya. 1985. 344 p. (In Russ.).

5. Kulikov I.S. *Termodinamika oksidov* [Thermodynamics of oxides]. Moscow: Metallurgiya. 1986. 334 p.
6. Dashevskii V.Ya., Makarova N.N., Grigorovich K.V., Kashin V.I. Thermodynamics of solutions of oxygen in molten Fe–Ni. *DAN*. 1997. Vol. 357, No. 6, pp. 789–791. (In Russ.).
7. 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.
8. Dashevskii V.Ya. *Fiziko-khimicheskie osnovy raskisleniya zhelezonikelevykh splavov* [Physico-chemical basis deoxidation of iron-nickel alloys]. Moscow: Fizmatlit. 2011. 152 p. (In Russ.).
9. Froberg M.G., Wang M. Thermodynamic properties of sulphur in liquid copper-antimony alloys at 1473 K. *Z. Metallkd.* 1990. Vol. 81. H. 7. Pp. 513–518.
10. Chiang T., Chang Y.A. The activity coefficient of oxygen in binary liquid metal alloys. *Metall. Trans.* 1976. Vol. 7B. Pp. 453–457.
11. Snitko Yu.P., Surovoi Yu.N., Lyakishev N.P. The connection of parameters of the interaction with the atomic characteristics of components. *DAN*. 1983. Vol. 286, No. 5, pp. 1154–1156. (In Russ.).
12. Belyanchikov L.N. Universal method of recalculating the values of the interaction parameters of elements from one basis to another with help of the theory of quasi-regular solutions. *Elektrometallurgiya* [Electrometallurgy]. 2009, No. 2, pp. 29–38. (In Russ.).
13. Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Leont'ev L.I. Thermodynamics of solutions of oxygen in complex deoxidation Fe–Co melts. *Izv. VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 2014, No. 5, pp. 33–41. (In Russ.).

Received April 21, 2014

УДК 621.7

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ОЛОВА, РАСТВОРЕННОГО В ЖИДКОМ ЖЕЛЕЗЕ, ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ЭКЗОГЕННЫМИ ТУГОПЛАВКИМИ НАНОФАЗАМИ*

Анучкин С.Н., и.о. младшего научного сотрудника (ANC2@yandex.ru)

Бурцев В.Т., д.т.н., ведущий научный сотрудник

Самохин А.В., к.т.н., старший научный сотрудник

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

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

Аннотация. Проведена термодинамическая оценка выбора наноразмерных частиц тугоплавких фаз Al_2O_3 и MgO для введения их в модельный расплав Fe–Sn. Усовершенствована методика приготовления композиционного материала, состоящего из смеси микропорошка железа и нанопорошков оксидов с дальнейшим получением прессованного композита, твердофазным рафинированием, введением композиционного материала в расплав. Изучены процессы взаимодействия наночастиц с поверхностно-активным Sn и установлено гетерофазное взаимодействие Al_2O_3 и MgO с Sn. Показано, что степень удаления Sn в системе Fe–Sn– Al_2O_3 составляет 17,1 – 22,8 % (отн.), в системе Fe–Sn– MgO – 19,8 – 24,6 % (отн.) в зависимости от времени изотермической выдержки (5 – 20 мин) и доли наночастиц в расплаве [0,06 – 0,18 %, (по массе)].

Ключевые слова: наночастицы, Fe–Sn, поверхностно-активные вещества, рафинирование, примеси цветных металлов.

Известно, что в связи с ростом доли металлического лома в шихте дуговых сталеплавильных печей и конверторов происходит увеличение содержания вредных примесей цветных металлов в ответственных марках сталей и сплавов, что негативно влияет на служебные свойства изделий. Эффективные и экономически оправданные способы рафинирования металла от указанных примесей в настоящее время только разрабатываются и поэтому проблема их удаления является актуальной. Сложность ее решения требует нестандартного подхода для решения этой задачи. Для этого был предложен и экспериментально подтвержден следующий механизм удаления поверхностно-активных веществ (ПАВ) – примесей цветных металлов: при введении в жидкий металл экзогенных наноразмерных частиц тугоплавких фаз (НЧТФ) на образовавшейся межфазной границе частица–расплав происходит пе-

рераспределение ПАВ и их адсорбция на поверхности наночастиц, в результате которой образуются ансамбли Me –(НЧТФ + ПАВ). Из-за градиента ПАВ происходит перемещение ансамблей в расплаве, их объединение в агрегаты и дальнейшее удаление под влиянием сил адсорбционной природы на границы раздела фаз Me –футеровка, Me –шлак, Me –газ, т.е. реализуется процесс рафинирования металла от вредных ПАВ. В работе [1] исследовано гетерофазное взаимодействие НЧТФ Al_2O_3 , TiN с ПАВ-примесью – серой в модельной системе Ni–S (0,0775 – 0,1750 %**) и доказано, что введение НЧТФ приводит к уменьшению содержания серы в системе от 12 до 30 % (отн.) в зависимости от размерных факторов. Теоретически рассчитано влияние сил адсорбционной природы на скорость движения частиц в зависимости от их размера и показано, что для наноразмерных частиц скорость, обусловленная адсорбционными силами, превосходит гравитационную и увеличивается с уменьшением размера частицы. В работе [2] изучено введение гидрофильных наночас-

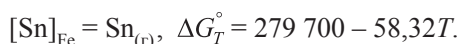
* Работа поддержана грантом РФФИ 12-08-00608-а.

** Здесь и далее % (по массе)

тиц SiO_2 в муллитокорундовую матрицу и показано увеличение срока службы керамических монокристаллических изделий на 25 – 30 %. В работе [3] исследовано влияние инокулятора карбонитрида титана со средним размером 100 нм и активирующих добавок Ti и Y на карбиды и гамма-штрих фазу сложнелегированного сплава никеля и показано, что за счет изменения в топографии и морфологии упрочняющих фаз и тонкой структуры происходит повышение жаропрочности в 2,5 – 2,8 раза и жаростойкости в 2,3 – 2,5 раза. Однако влияния НЧТФ на рафинирование металла обнаружено не было.

Ранее [4] исследовано гетерофазное взаимодействие НЧТФ Al_2O_3 [d_{cp} (БЭТ) = 57 нм] и TiN [d_{cp} (БЭТ) = 32 нм] в модельном сплаве Fe–Sn (0,0561 %) и показано, что введение в расплав НЧТФ различного размера в течение изотермической выдержки приводит к удалению Sn. Изучено влияние типа (Al_2O_3 и TiN), размера НЧТФ (25 – 115 нм), времени пребывания НЧТФ в расплаве (5 – 20 мин) и их концентрации (0,05 – 0,25 %) на гетерофазное взаимодействие НЧТФ с ПАВ и показано, что степень удаления Sn составляет от 7 до 21 % (отн.) в зависимости от указанных факторов. Настоящая работа является продолжением проведенных исследований.

Выбранная в данной работе для исследования система модельных расплавов Fe–Sn хорошо изучена. Исследования давления насыщенного пара Sn над расплавом Fe–Sn показали, что расплавы Fe–Sn, в отличие от Ni–Sn, характеризуются значительными положительными отклонениями от идеальности [5]. В расплавах Fe–Sn олово поверхностно-активно и с ростом температуры понижает поверхностное натяжение [6]. Проведена оценка возможности удаления олова за счет процесса испарения, представленного в виде суммарной реакции [7, 8]:



По уравнению зависимости константы равновесия реакции от температуры определено парциальное давление насыщенного пара P_{Sn} , которое при $[\text{Sn}] = 0,051$ % и 1873 К равно $8,76 \cdot 10^{-2}$ Па. Очевидно, что в условиях эксперимента количество Sn, перешедшее из расплава в газовую фазу, пренебрежимо мало.

Термодинамический анализ выбора НЧТФ Al_2O_3 и MgO был основан на существующих термодинамических, кинетических, межфазных и других свойствах взаимодействия вещества в стандартных условиях с расплавами железа. Для выбранных частиц рассчитана стандартная энергия Гиббса реакции диссоциации в расплавах железа по суммарной реакции [7, 8]:



Произведена оценка характеристики смачиваемости, результаты представлены в таблице. Анализ данных таблицы показал, что оксиды являются термодинамически стабильными в расплавах железа и они лиофобны по отношению к нему.

Цель настоящего исследования состояла, во-первых, в исследовании поведения Sn в модельных расплавах Fe–Sn при введении в расплав НЧТФ Al_2O_3 [d_{cp} (БЭТ) = 41 нм] и MgO [d_{cp} (БЭТ) = 28 нм] и изучении влияния размерных факторов на гетерофазное взаимодействие НЧТФ с Sn и, во-вторых, в изучении влияния природы НЧТФ на поведение Sn при всех прочих равных условиях эксперимента.

Анализ нанопорошков Al_2O_3 и MgO, полученных плазмохимическим методом [10], показал, что они полидисперсны и распределение частиц по размерам близко к логарифмически нормальному. Дисперсный состав (анализатор Mastersizer 2000, Malvern) счетного распределения наночастиц характеризовался следующим составом: для Al_2O_3 : $d_{10} = 25$ нм; $d_{50} = 51$ нм; $d_{90} = 83$ нм, для MgO: $d_{10} = 23$ нм; $d_{50} = 36$ нм; $d_{90} = 62$ нм, где $d_{(x)}$ – размер, ниже которого располагается x % частиц. Удельную поверхность анализировали методом БЭТ на анализаторе Micrometrics TriStar 3000. Для Al_2O_3 она была равна $36,4 \text{ м}^2/\text{г}$, для MgO – $59,5 \text{ м}^2/\text{г}$. Форма частиц Al_2O_3 сферическая, форма частиц MgO кубическая. Состав НЧТФ Al_2O_3 характеризовался присутствием δ (50 – 60 %), θ (10 – 20 %) и γ фаз (10 – 20 %), а MgO – однофазный с присутствием незначительного количества Mg.

Прямое введение НЧТФ в жидкий металл проблематично, так как при нагреве они достаточно легко агломерируют, интенсивно взаимодействуют с адсорбированными газами и плохо смачиваются жидким металлом. Для введения НЧТФ в модельный расплав Fe–Sn была усовершенствована методика приготовления композиционного материала, содержащего микронные частицы Fe с внедренными в них НЧТФ и проведено исследование распределения НЧТФ в матрице Fe. Композиционный материал Fe + НЧТФ (2,5 %) готовили в планетарной мельнице в атмосфере Ar в течение 1 ч. После обработки смесь порошков подвергалась одноосному прессованию при давлении 35 МПа и дегазации в атмосфере Ar при 300 °C и в вакууме при 300 °C с последующим хранением в вакууме при 25 °C.

Распределение и внедрение НЧТФ в матрицу Fe были подтверждены анализом удельной поверхности компакта – 20-кратное уменьшение удельной

Значения ΔG° (Дж/моль) и θ (град) соединений в расплаве железа при 1823 К

Соединение	$T_{\text{пл}}$ К	ΔG	$\ln K_p$	θ
Al_2O_3	2327	479 309	–30,79	141 [9]
MgO	3098	225 269	–14,47	130 [9]

поверхности после обработки в планетарной мельнице (для Al_2O_3 с 1,27 до 0,06 $\text{м}^2/\text{г}$, для MgO с 1,35 до 0,08 $\text{м}^2/\text{г}$). Аналогичные зависимости наблюдали в работе [11], где изучали равномерность распределения НЧТФ в матрице Ni на растровом электронном микроскопе Quanta 3D FEG.

Рентгенофазовый (дифрактометр Rigaku Ultima 4) и химический анализ (атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой фирмы Jobin Yvon, модель «Ultima 2») показал, что при незначительном времени обработки в планетарной мельнице (до 60 мин) на рентгенограммах пики остаются неизменными, величина намола не превышает 0,05 %, а образование интерметаллидов и других химических соединений обнаружено лишь на уровне следовых концентраций.

Модельный сплав Fe–Sn (Fe марки ОСЧ 6-2) выплавливали в вакуумной печи сопротивления с графитовым нагревателем в корундизовом тигле емкостью 200 г при $P_{\text{He} + 10\% \text{H}_2} = 0,1$ МПа с введением в расплав без нарушения герметичности добавки чистого олова марки ОВЧ-000 и с 20-мин изотермической выдержкой и кристаллизацией металла в тигле.

Опыты по изучению гетерофазного взаимодействия НЧТФ с Sn проводили в вакуумной индукционной печи, которая имеет специальный корзиночный индуктор, обеспечивающий концентрированный ввод в рас-

плав ВЧ энергии и интенсивное перемешивание металла с НЧТФ как на поверхности, так и внутри расплава. Плавки проводили при $P_{\text{He} + 10\% \text{H}_2} = 0,2$ МПа. Нагрев и плавление металла контролировали оптическим пирометром ЭОП-66 с обработкой данных ПО «Экохром». Введение композиционного материала осуществляли без нарушения герметичности с последующей изотермической выдержкой (1660 °С) от 5 до 20 мин в зависимости от опыта. После окончания эксперимента определяли содержание Sn на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой с чувствительностью определения 0,001 %.

Всего было проведено 25 опытов с тремя типами сплавов: Fe–Sn (0,0561 %); Fe–Sn– Al_2O_3 (25–83 нм) и Fe–Sn–MgO (23–62 нм), результаты представлены в виде степени удаления олова $\alpha = [([\text{Sn}]_{\text{исх}} - [\text{Sn}]_{\text{кон}})/[\text{Sn}]_{\text{исх}}]$, отн. %. На рис. 1, 2 показаны экспериментальные результаты гетерофазного взаимодействия НЧТФ с Sn, где на рис. 1, а и 2, а представлены зависимости $[\text{Sn}] = f(\tau)$ при доли НЧТФ в расплаве 0,12 %, а на рис. 1, б и 2, б зависимости $[\text{Sn}] = f(\% \text{НЧТФ})$, где время выдержки металла было равно 600 с.

Анализ результатов доказал, что введение НЧТФ Al_2O_3 , MgO при изотермической выдержке 300–1200 с привело к снижению содержания Sn. Степень удаления олова α для системы Fe–Sn– Al_2O_3 состави-

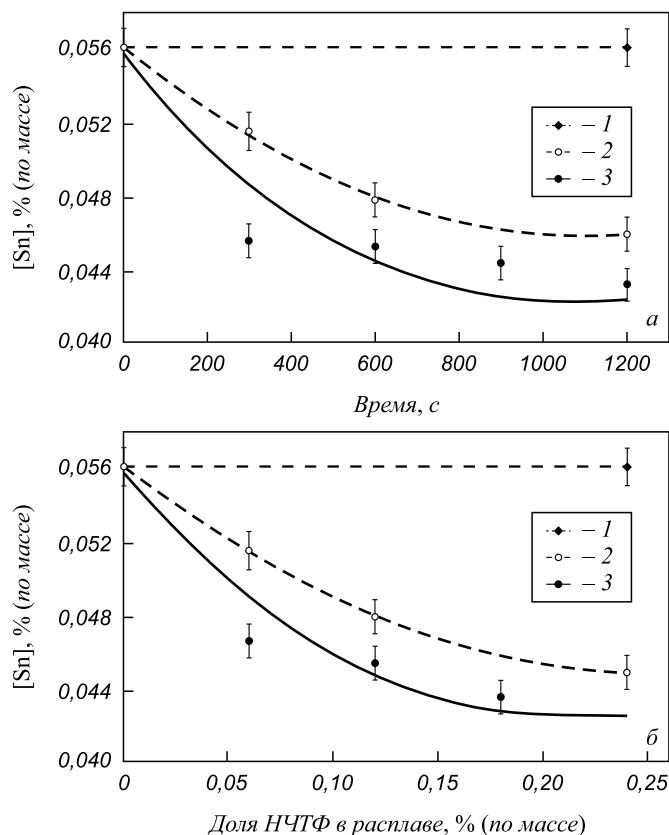


Рис. 1. Зависимость содержания олова в системе Fe–Sn от времени изотермической выдержки (а) и доли НЧТФ в расплаве (б):
1 – Fe–Sn; 2 – Fe–Sn– Al_2O_3 (34–115 нм) [4];
3 – Fe–Sn– Al_2O_3 (25–83 нм)

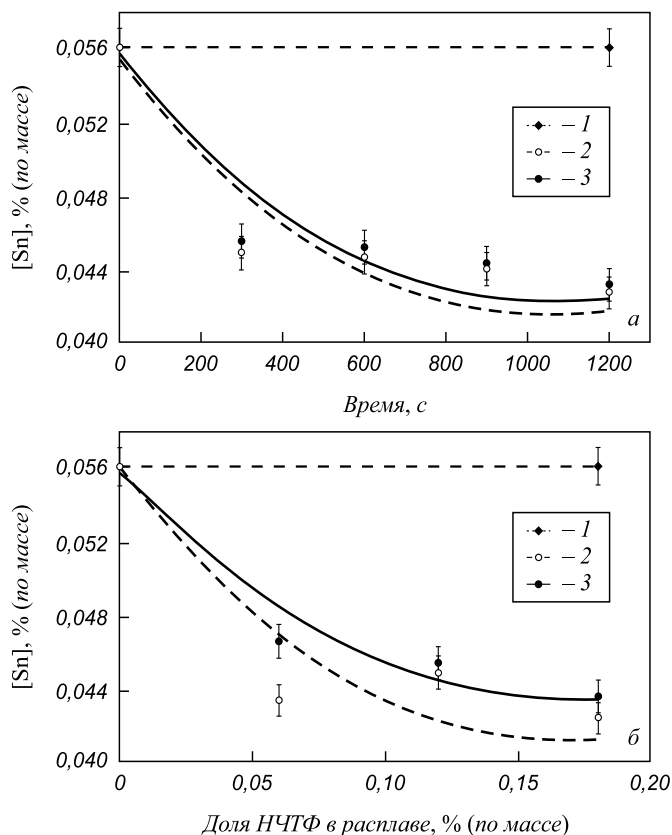


Рис. 2. Зависимость содержания олова в системе Fe–Sn от времени изотермической выдержки (а) и доли НЧТФ в расплаве (б):
1 – Fe–Sn; 2 – Fe–Sn– Al_2O_3 (25–83 нм);
3 – Fe–Sn–MgO (23–62 нм)

ла 17–23 % (отн.), а для системы Fe–Sn–MgO – 20–25 % (отн.). Термодинамический анализ процессов удаления Sn показал, что испарение Sn не может значимо повлиять на снижение его содержания в металле, что подтверждается опытом без введения НЧТФ. Поэтому можно сделать вывод об удалении Sn как примеси цветного металла, проявляющего поверхностно-активные свойства, по адсорбционному механизму.

Для изучения влияния размера наночастиц на адсорбционное удаление Sn на рис. 1 приведены зависимости изменения содержания Sn от времени изотермической выдержки (см. рис. 1, а) и доли НЧТФ в расплаве (см. рис. 1, б) систем Fe–Sn–Al₂O₃ (34–115 нм) [4] и Fe–Sn–Al₂O₃ (25–83 нм). Видно, что $\alpha_{\text{ср}}$ возрастала от 14 до 20 % (отн.) с уменьшением размера частиц ($d_{\text{ср}}$ БЭТ) от 57 до 41 нм. Эти данные подтвердили, что эффективность действия мелких фракций более значительная по сравнению с крупной фракцией и что для адсорбционного механизма удаления ПАВ важную роль играет размер и кривизна поверхности наночастиц.

Сравнение зависимостей $[\text{Sn}, \%] = f(\tau)$ после введения НЧТФ Al₂O₃ и MgO (см. рис. 2) показывает, что, во-первых, введение MgO приводит к незначительно более высокой степени удаления Sn [$\alpha(\text{Al}_2\text{O}_3) - 17 - 23$ % (отн.), $\alpha(\text{MgO}) - 20 - 25$ % (отн.)], во-вторых, подтверждена зависимость влияния размера наночастиц ($d_{\text{ср}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 41$ нм и $d_{\text{ср}}(\text{MgO}) = 28$ нм) на процесс рафинирования и, в-третьих, меньшая лиофобность MgO существенно не влияет на процесс удаления ансамблей Fe–(MgO + Sn) из расплава.

Выводы. Исследовано гетерофазное взаимодействие наночастиц тугоплавких соединений Al₂O₃ (25–83 нм) и MgO (23–62 нм) с ПАВ – оловом в модельной системе Fe–Sn. Показано, что с учетом термодинамического анализа и опыта без введения НЧТФ удаление олова

происходит в результате гетерофазного взаимодействия НЧТФ с ПАВ с образованием ансамблей и их удалением на границу раздела фаз *Me*–газ, *Me*–шлак или *Me*–футеровка.

Подтверждена большая эффективность удаления ПАВ с помощью мелких фракций НЧТФ по сравнению с крупными фракциями, что соответствует общему правилу о важной роли размера и кривизны НЧТФ при адсорбционном механизме удаления ПАВ из жидкого металла.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Анучкин С.Н., Бурцев В.Т., Самохин А.В., Гвоздков И.А. // Металлы. 2012. № 2. С. 11–19.
2. Kuznetsov D.V., Kostitsyn M.A., Konyukhov Yu.V. // Refractories and industrial ceramics. 2012. Vol. 53. No. 1. P. 54–58.
3. Eremin E.N., Filippov Yu.O., Eremin A.E. // Russian Metallurgy (Metally) 2010. No. 12. P. 1131–1135.
4. Анучкин С.Н., Бурцев В.Т., Самохин А.В. Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 75 лет: Сб. научных трудов. – М.: Интерконтакт Наука, 2013. С. 73–94.
5. Зайцев А.И., Зайцева Н.Е., Шахпазов Е.Х., Могутнов Б.М. // Журнал физической химии. 2002. Т. 76. № 12. С. 2129–2136.
6. Nogi K., Chung W.B., McLean A. etc. // Materials Transactions JIM. 1991. Vol. 32. No. 2. P. 164–168.
7. Buzek. Z. Fundamental Thermodynamic Data on Metallurgical Reactions and Interactions of Elements in System Significant for Metallurgical Theory and Practice. – Ostrava: Vyzkumny ustav hutnictvi zeleza, 1979. – 110 с.
8. Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов. – М.: Металлургия, 1985. – 344 с.
9. Найдич Ю.В. Контактные явления в металлических расплавах – Киев: Наукова думка, 1972. – 196 с.
10. Цветков Ю.В. Самохин А.В. // Автоматическая сварка. 2008. № 11. С. 171–175.
11. Анучкин. С.Н., Гвоздков И.А., Самохин А.В и др. // Физика и химия обработки материалов. 2011. № 2. С. 71–78.

© 2014 г. Анучкин С.Н., Бурцев В.Т., Самохин А.В.

Поступила 8 апреля 2014 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA – FERROUS METALLURGY. 2014. No. 7. Vol. 57, pp. 16–20.

FEATURES BEHAVIOR OF TIN, DISSOLVED IN THE LIQUID IRON BY REACTION WITH EXOGENOUS REFRACTORY NANOPHASE

*Anuchkin S.N., Acting Junior Researcher (AHC2@yandex.ru)
Burtsev V.T., Dr. Sci. (Eng.), Leading Researcher
Samokhin A.V., Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher*

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

Abstract. Thermodynamic option pricing nanoscale particles of refractory phases of Al₂O₃ and MgO were spent for their introduction into the melt model of Fe–Sn. Preparing technique of a composite material consisting of a mixture of micropowder iron and oxide nanopowders were improved with further obtain extruded composite solid-refining by introducing the composite to the melt. The authors studied the interactions of nanoparticles with a surfactant Sn and investigated heterophase interaction Al₂O₃ and MgO with Sn. It was found that the degree of removal of Sn in the Fe–Sn–Al₂O₃ system was 17.1–22.8 rel. %, and in the Fe–Sn–MgO sys-

tem – 19.8–24.6 %. It depends on the time of isothermal aging (5–20 min) and the concentration of nanoparticles in the melt (0.06–0.18 wt. %).

Keywords: nanoparticles, Fe–Sn, surfactants, refining nonferrous metal impurities.

REFERENCES

1. Anuchkin. S.N., Burtsev V.T., Samokhin A.V., Gvozdkov I.A. Influence of the size factors on heterophase interaction of exogenous nanoparticles of refractory compounds with sulfur in the model of nickel melt. *Metally – Russian Metallurgy (Metally)*. 2012. No. 2, pp.11–19. (In Russ.).
2. Kuznetsov D.V., Kostitsyn M.A., Konyukhov Yu.V. Development of a procedure for modifying nanomaterials of mullite-corundum mixes in equipment with a high-intensity rotating electromagnetic field. *Refractories and industrial ceramics*. 2012. Vol. 53. No. 1, pp. 54–58.

3. Eremin, E.N. Filippov Yu.O., Eremin A.E. Promising Method of Producing Cast Billets from. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2010. No. 12, pp. 1131–1135.
4. Anuchkin S.N., Burtsev V.T., Samokhin A.V. Physico-metal model of nickel and iron melts, containing surfactant and exogenous refractory nanophase. *Institut metallurgii i materialovedeniya im. A.A. Baikova RAN – 75 let, Sb. nauchnykh trudov* [Institute of Metallurgy and Material Science named after Baykov A.A., RAS – 75th Anniversary, References], Moscow: Interkontakt Nauka, 2013, pp. 73–94. (In Russ.).
5. Zaitsev A.I., Zaitseva N.E., Shakhpazov E.Kh., Mogutnov B.M. Thermodynamic characteristics of evaporation of liquid iron alloys with tin. *Zhurnal fizicheskoi khimii – Russian Journal of Physical Chemistry (A)*. 2002. Vol. 76. No.12, pp. 2129–2136. (In Russ.).
6. Nogi K., Chung W.B., McLean A. etc. Surface tension of liquid Fe–(Cu, Sn, Cr) and Ni–(Cu, Sn) binary alloys. *Materials Transactions JIM*. 1991. Vol. 32. No. 2, pp. 164–168.
7. Buzek. Z. *Fundamental Thermodynamic Data on Metallurgical Reactions and Interactions of Elements in System Significant for Metallurgical Theory and Practice*. Ostrava: Vyzkumny ustav hutnictvi zezeza. 1979. 110 p.
8. Turkdogan E.T. *Fizicheskaya khimiya vysokotemperaturnykh protsessov* [Physical chemistry of high temperature processes]. Moscow: Metallurgiya, 1985. 344 p. (In Russ.).
9. Naidich Yu.B. *Kontaktnye yavleniya v metallicheskih rasplavakh* [Contact phenomena in metallic melts]. Kiev: Naukova dumka, 1972. 196 p. (In Russ.).
10. Tsvetkov Yu.V. Samokhin A.V. Plasma Nanopowder Metallurgy. *Avtomaticeskaya svarka*. 2008. No. 11, pp. 171–175. (In Russ.).
11. Anuchkin. S.N., Gvozdkov I.A., Samokhin A.V., Serov G.V., Burtsev V.T. Properties of composite nanomaterial Al_2O_3/Ni , obtained by mechanochemistry. *Fizika i khimiya obrabotki materialov – Inorganic Materials: Applied Research*. 2011. No. 2, pp. 71–78. (In Russ.).

Received April 8, 2014

УДК 6.69.184.14

КИСЛОРОДНО-КОНВЕРТОРНЫЙ ПРОЦЕСС С КОМБИНИРОВАННЫМ ПУЛЬСИРУЮЩИМ ДУТЬЕМ

Явойский А.В., д.т.н., профессор кафедры «Металлургия стали и ферросплавов» (msif.misis@isis.ru)

Хисамутдинов Н.Е., д.т.н., профессор

Белов В.В.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

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

Аннотация. Проанализированы способы управления технологическим режимом плавки в конвертерах с комбинированным дутьем. Наиболее перспективным из них является продувка сталеплавильной ванны нестационарными (пульсирующими) газовыми струями. Рассмотрены протекающие в сталеплавильной ванне процессы, которыми можно управлять с помощью нестационарного режима комбинированной продувки при соответствующем подборе амплитудно–частотных характеристик (АЧХ) газовых струй. Приведены результаты опытно–промышленных испытаний нестационарного (пульсирующего) комбинированного дутья в 160-т конвертерах. Разработаны конструкции газодинамических модулей, обеспечивающих расширение регулируемого диапазона АЧХ пульсаций дутья, предназначенные для оснащения донных фурм. Фурмы предлагаемой конструкции позволят увеличить возможности управления технологическим процессом в конвертере с комбинированным дутьем.

Ключевые слова: конвертор, фурма, сопло, пульсации, амплитудно-частотные характеристики (АЧХ), газодинамический модуль (ГДМ).

В настоящее время, когда около 70 % всей стали выплавляется в конвертерах, металлургам-сталеплавильщикам приходится одновременно решать, на первый взгляд, взаимоисключающие задачи: повышение производительности сталеплавильных агрегатов, прежде всего кислородных конверторов; увеличение доли перерабатываемого лома в составе металлошихты, в первую очередь в кислородных конвертерах; обеспечение потребителей качественным металлическим полупродуктом с минимально возможными отклонениями по химическому составу, загрязненности неметаллическими включениями и содержаниями серы и фосфора. С этой целью было разработано около 30 разновидностей процессов с комбинированной продувкой конверторной ванны, предусматривающих, наряду с верхней кислородной продувкой, вдувание через днище нейтрального или инертного газа [1–3]. Несмотря на различия в способах комбинированной продувки по составу дутья,

конструкциям применяемых продувочных устройств, общим для них является получение стали с низким содержанием вредных примесей, высокий выход годного и благоприятные условия службы огнеупоров футеровки. Эти преимущества обеспечиваются благодаря улучшению перемешивания сталеплавильной ванны, что открывает широкие перспективы перед кислородно-конвертерным процессом с комбинированным дутьем.

Хотя комбинированный кислородно-конверторный процесс активно эксплуатируется в течении 25 лет, он до сих пор недостаточно изучен. Сведения о характере направленной циркуляции расплава для условий комбинированной продувки ограничены. Противоречивы данные о целесообразных приемах улучшения перемешивания ванны. Нет надежных сведений относительно расхода нейтрального (или инертного) газа через днище, выбора рациональной высоты расположения верхней кислородной фурмы, а также вариантов разме-

щения относительно друг друга сопел донных и верхних дутьевых устройств. Однозначно не решена задача выбора оптимальных соотношений расхода кислорода, хотя общепризнанно, что для повышения энергосберегающей эффективности конверторного процесса целесообразно внедрять новые рациональные режимы продувки с увеличением степени дожига CO до CO_2 .

Таким образом, необходимо дальнейшее исследование аэро- и гидрадинамических закономерностей донной и комбинированной продувки конверторной ванны для изыскания эффективных способов управления технологическим режимом плавки, мер борьбы с выбросами и выносами, а также предотвращения интенсивного волнообразования, приводящего к значительным колебаниям корпуса конвертора.

Обобщенная схема реакций в системе $\text{Fe}-\text{O}-\text{C}$ для различных зон рабочего пространства конвертора с продувкой кислородом сверху и нейтральным (или инертным) газом через донные фурмы представлена на рис. 1 и в табл. 1, где индексы обозначают: С – зона струи; РЗ – реакционная зона; Ш – зона шлака; М – зона металла; К – корольки. Для повышения эффективности продувки и дожига CO до CO_2 с условием максимального упрощения технологии и оборудования конверторного процесса и предотвращения чрезмерного износа верхней части футеровки агрегата целесообразно организовать дожигание отходящих газов ниже уровня расплава в пределах специально создаваемых

реакционных зон воздействия кислородного дутья на ванну и на пути движения конверторных газов через вспененный слой шлако-металлической эмульсии с передачей выделяющегося тепла непосредственно ванне без воздействия образующегося высокотемпературного факела на футеровку конвертора.

Для повышения эффективности дожига следует продувать ванну снизу пучками сверхзвуковых и дозвуковых струй. Сверхзвуковые струи обеспечат создание нескольких отдельных зон или одну обобщенную зону интенсивного образования окиси углерода, а дозвуковые кислородные струи осуществят дожигание в верхней части этих зон со «свищевым» канальным выходом газообразных продуктов реакций во вспененном слое шлако-металлической эмульсии без тесного контакта с металлической и шлаковой фазами. При комбинированной продувке конверторной ванны такое прохождение нейтрального (или инертного) перемешивающего газа обеспечит подачу снизу через донные фурмы.

Таблица 1

Реакции в системе $\text{Fe}-\text{O}-\text{C}$ при комбинированной продувке конверторной ванны кислородом и нейтральным газом

Номер реакции	Зона протекания реакции	Реакция
1	РЗ	$1/2 \{\text{O}_2\}_c = [\text{O}]$
2		$\{\text{CO}_2\}_c = [\text{O}] + \{\text{CO}\}_{\text{pz}}$
3		$[\text{Fe}] + 1/2 \{\text{O}_2\}_c = (\text{FeO})_{\text{pz}}$
4		$[\text{Fe}] + \{\text{CO}_2\}_c = (\text{FeO})_{\text{pz}} + \{\text{CO}\}_{\text{pz}}$
5		$(\text{FeO})_{\text{pz}} = [\text{Fe}] + [\text{O}]$
6		$[\text{C}] + 1/2 \{\text{O}_2\}_c = \{\text{CO}\}_{\text{pz}}$
7		$[\text{C}] + \{\text{O}_2\}_c = \{\text{CO}_2\}_{\text{pz}}$
8		$[\text{C}] + (\text{FeO})_{\text{pz}} = \{\text{CO}\}_{\text{pz}} + [\text{Fe}]$
9		$[\text{C}] + \{\text{CO}_2\}_c = 2\{\text{CO}\}_{\text{pz}}$
10		$[\text{C}] + [\text{O}] = \{\text{CO}\}_m$
11		$[\text{C}] + 2[\text{O}] = \{\text{CO}_2\}_m$
12	М	$\{\text{CO}\}_m + [\text{O}] = \{\text{CO}_2\}_m$
13		$2[\text{C}] + \{\text{O}_2\}_m = 2\{\text{CO}\}_m$
14		$2(\text{FeO})_{\text{ш}} + 1/2 \{\text{O}_2\}_c = (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{ш}}$
15		$2(\text{FeO})_{\text{ш}} + \{\text{CO}_2\}_c = (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{ш}} + \{\text{CO}\}_{\text{ш}}$
16		$(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{ш}} = [\text{O}] + 2(\text{FeO})_{\text{ш}}$
17		$(\text{FeO})_{\text{ш}} = [\text{O}] + [\text{Fe}]$
18	Ш	$(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{ш}} + [\text{Fe}] = 3(\text{FeO})_{\text{ш}}$
19		$[\text{C}]_{\text{к}} + (\text{FeO})_{\text{ш}} = \{\text{CO}\}_{\text{ш}} + [\text{Fe}]$
20		$\{\text{CO}\}_{\text{ш}} + (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{ш}} = \{\text{CO}_2\}_{\text{ш}} + 2(\text{FeO})_{\text{ш}}$
21		$\{\text{CO}\}_m + (\text{FeO})_{\text{ш}} = \{\text{CO}_2\}_{\text{ш}} + [\text{Fe}]$
22		$\{\text{CO}_2\}_m + 2(\text{FeO})_{\text{ш}} = \{\text{CO}\}_{\text{ш}} + (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{ш}}$
23	С	$\{\text{CO}\}_{\text{pz}} + 1/2 \{\text{O}_2\}_c = \{\text{CO}_2\}_{\text{pz}}$

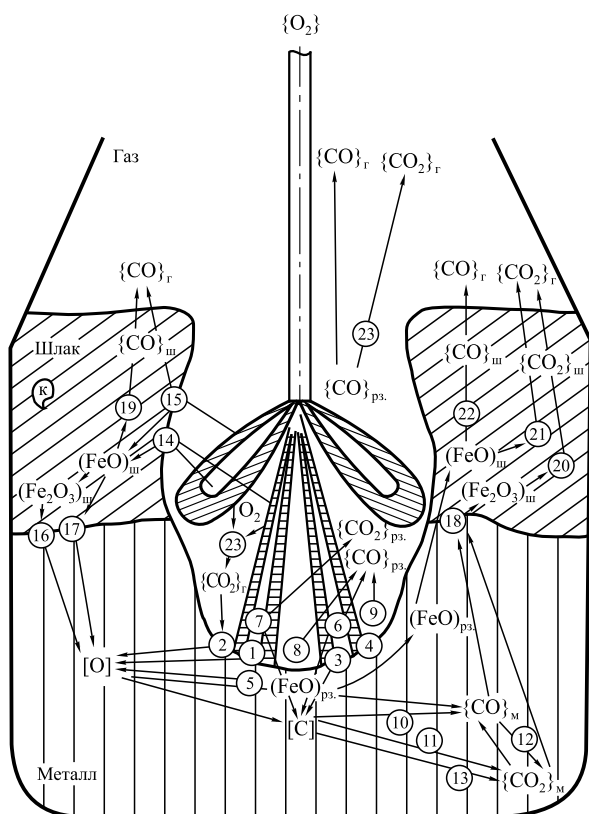


Рис. 1. Схема реакций в системе $\text{Fe}-\text{O}-\text{C}$ при комбинированной продувке конверторной ванны кислородом и нейтральным газом

В качестве управляющих воздействий на эти процессы наиболее перспективными являются:

- продувка ванны струями кислорода и нейтрального (инертного) газа, пульсирующими с определенными амплитудно-частотными характеристиками (АЧХ);
- продувка сверху пучками струй, состоящими из независимо регулируемых сверхзвуковых и дозвуковых потоков кислорода.

Применение пульсирующего (нестационарного) дутья основано на концепции, согласно которой акустические и пульсационные явления в той или иной степени присущи всем сталеплавильным процессам, т.е. каждый из них характеризуется собственной частотой колебаний [4 – 6]. Таким образом, оказывая на сталеплавильную ванну внешнее знакопеременное воздействие с соответствующим образом подобранными АЧХ колебаний, можно эффективно управлять технологическим режимом плавки, ускоряя, т.е. вводя в резонанс желательные процессы и тормозя нежелательные, исключив их собственные частоты из спектра АЧХ. В условиях конвертерного процесса в качестве такого внешнего воздействия, вносящего энергию в эту колебательную систему, наиболее реальными являются газовые струи как сверхзвуковые, так и дозвуковые. Установлено, что при продувке ванны сверху расплаву передается до 7 % кинетической энергии газовой струи, а при донной продувке – до 12 %. При правильном выборе спектра АЧХ пульсаций газовых струй этого вполне достаточно для управления технологическим режимом плавки [4, 7]. В качестве механизма управления параметрами течения газа и формирования струйных потоков с требуемым АЧХ используется процесс распространения сверхзвуковых струй в ступенчатых каналах фурм, который в широком диапазоне изменения определяющих параметров (геометрия канала, давление и расход дутья) имеет неустойчивый характер, сопровождается пульсациями давления и волновой структурой. Для практической реализации этого способа управления течением струй газа, возбуждения и стабилизации струи были разработаны универсальные газодинамические модули (ГДМ), установка которых в газовых трактах или выполнение самих газовых трактов (сопел) в виде модулей позволяет получать струи с требуемыми параметрами. С этой целью разработаны конструкции сопел, представляющие собой модульные генераторы пульсирующих струй, которыми оснащались кислородные фурмы конверторов с верхним дутьем. Такие фурмы позволили провести промышленные испытания и внедрить пульсирующее (нестационарное) кислородное дутье в технологическую практику конвертерного производства стали на металлургических заводах [8 – 10].

Для реализации такого варианта подвода кислородного дутья к ванне, чтобы при минимальном количестве образуемых реакционных зон взаимодействия струй с ванной обеспечивались более эффективная передача тепла расплаву при дожигании в конвертере, а также

высокая стойкость футеровки агрегата, были сконструированы специальные двухъярусные и двухконтурные фурмы с дополнительными соплами для подачи дозвукового кислородного дутья.

Предлагаемые способы интенсификации и управления комбинированным кислородно-конвертерным процессом прошли промышленные испытания в кислородно-конвертерном цехе (ККЦ) № 1 Западно-Сибирского металлургического комбината (ЗСМК). В 160-т конвертерах кислород подавался сверху с расходом 400 м³/мин через двухконтурную фурму разработанной конструкции и донном перемешивании ванны нейтральным газом с расходом 6 – 18 м³/мин. В сравнительных плавках стационарная донная продувка осуществлялась азотом через семь донных фурм диаметром 10 мм. В опытных плавках пульсирующую донную продувку проводили через пять 12-мм фурм с серповидным каналом в поперечном сечении. При истечении из таких сопел создаются неустойчивые, быстро распадающиеся струи газа, совершающие крутильные колебания с частотой 200 – 300 Гц, которые в свою очередь генерируют колебания образующихся газовых пузырьков и в слоях металлического расплава, непосредственно примыкающих к области барботажа ванны.

Технологические показатели переработки низкомарганцовистого чугуна в 160-т конвертере с комбинированным дутьем в ККЦ № 1 ЗСМК представлены в табл. 2.

При донной пульсирующей продувке процесс протекал спокойно, без выбросов и выноса металла, с образованием однородного гомогенного шлака. Стойкость огнеупорной футеровки днища практически не снижалась. Температура металла на опытных плавках, несмотря на более низкую температуру чугуна (1332 против 1349 °С) была такой же, как и на плавках базового варианта (1607 и 1608 °С). Это является результатом более эффективного усвоения металлом кислорода верхнего дутья при одновременной продувке снизу пульсирующим потоком нейтрального газа. Таким образом, создаются реальные предпосылки для дожигания СО в полости конвертера и создания реального резерва теплосодержания конвертерной ванны, что, в свою очередь, предопределяет возможность снижения расхода чугуна.

Следует отметить, что при донной продувке колебания с частотами в сотни герц, т.е. в дозвуковом диапазоне, распространяются лишь в области барботажа ванны газовыми пузырями: расплав за ее пределами эти колебания не ощущает. В конвертерах емкостью до 200 т это не имеет значения, поскольку здесь практически вся ванна перемешивается барботирующими пузырьками нейтрального (инертного) газа. Однако в более крупных конвертерах, емкость которых увеличивается в основном за счет увеличения диаметра ванны, вне области перемешивания может оказаться до половины всего объема расплавленного металла. В резуль-

Таблица 2

**Технологические показатели переработки
низкомарганцовистого чугуна в 160-т конверторе
с комбинированным дутьем в ККЦ № 1 ЗСМК**

Вид донной продувки	Пульсирующая	Стационарная
Число плавов	63	62
Химический состав чугуна, % (по массе):		
Mn	0,64	0,69
Si	0,61	0,60
S	0,02	0,02
P	0,19	0,20
Температура чугуна, °С	1332	1346
Расход металлошихты, т	162,7	160,0
Цикл плавки, мин	43,16	45,02
Химический состав металла после продувки, % (по массе):		
C	0,10	0,16
Mn	0,17	0,16
S	0,013	0,014
P	0,010	0,011
Температура металла после продувки, °С	1607	1608
Химический состав шлака, % (по массе):		
CaO	50,7	51,18
FeO	18,9	20,65
MgO	2,5	3,5
SiO ₂	16,22	15,01
Степень десульфурации, %	40,55	37,55
Число плавов без додувок	62	55

тате конвертерный процесс может лишиться своего главного преимущества перед другими сталеплавильными процессами.

Проблему перемешивания всего объема ванны можно решить путем донной продувки газовыми струями, пульсирующими с частотами до 10 Гц, т.е. в инфразвуковом диапазоне. С этой целью был сконструирован специальный ГДМ типа «сопло-диафрагма», представленный на рис. 2. Формирование в нем сверхзвуковой газовой струи, пульсирующей с частотой в диапазоне 300 – 500 Гц, при соосном расположении сопла Лавала и диафрагмы представлено на рис. 3, а. Амплитудно-частотные характеристики пульсации истекающей газовой струи представлены на рис. 4. При смещении осей сопла и диафрагмы на пульсации в звуковом диапазоне накладываются рыскающие колебания газовой струи в инфразвуковом диапазоне, формирование которых схематически представлено на рис. 3, б. Такие крутильно-рыскающие колебания с частотами не более 10 Гц распространяются на гораздо большие расстояния по сравнению с колебаниями в звуковом диапазоне. Установлено, что максимальная величина коэффициента массопереноса в ванне достигается при пульсациях газового потока с частотами 1,5 – 2,5 Гц, когда он в 3,0 – 3,5 раза возрастает по сравнению с продувкой стационарным газовым потоком [11, 12]. Такие частоты рыскающих колебаний достигаются при смещении в ГДМ осей сопла Лавала и диафрагмы на 0,5 критического диаметра сопла. В результате при подаче нейтрального газа через донную фурму, выполненную в виде ГДМ «сопло-диафрагма» со смещенными осями, во-первых, интенсифицируется перемешивание во всем объеме сталеплавильной ванны и, во-вторых,

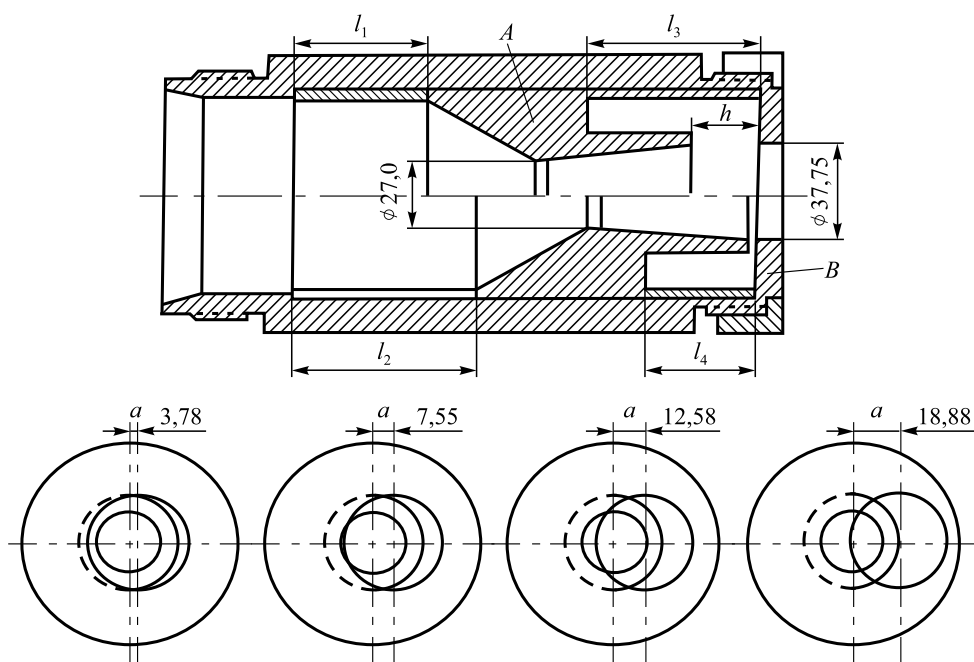


Рис. 2. Газодинамический модуль типа «сопло–диафрагма»:
А – сопло лавала, В – диафрагма

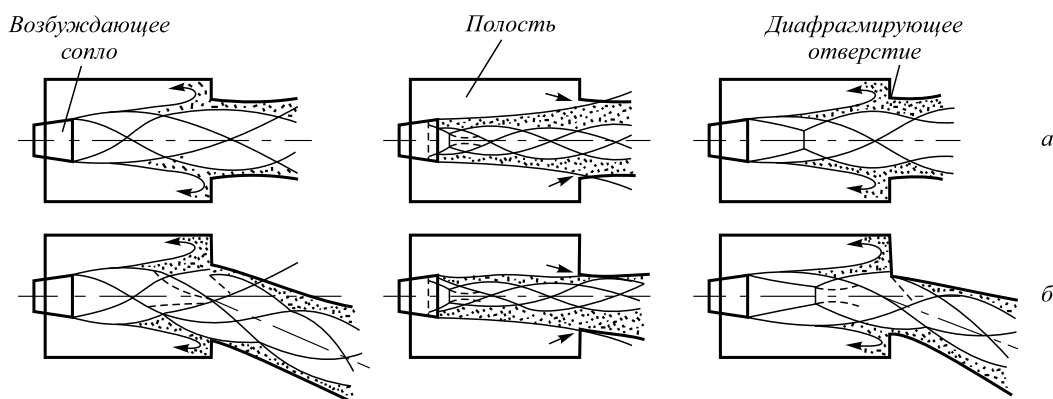


Рис. 3. Схема колебаний волновой структуры в диафрагмированной трубе при соосном расположении сопла и диафрагмы (а); схема образования модулированных колебаний при смещении осей сопла Лаваля и диафрагмы (б)

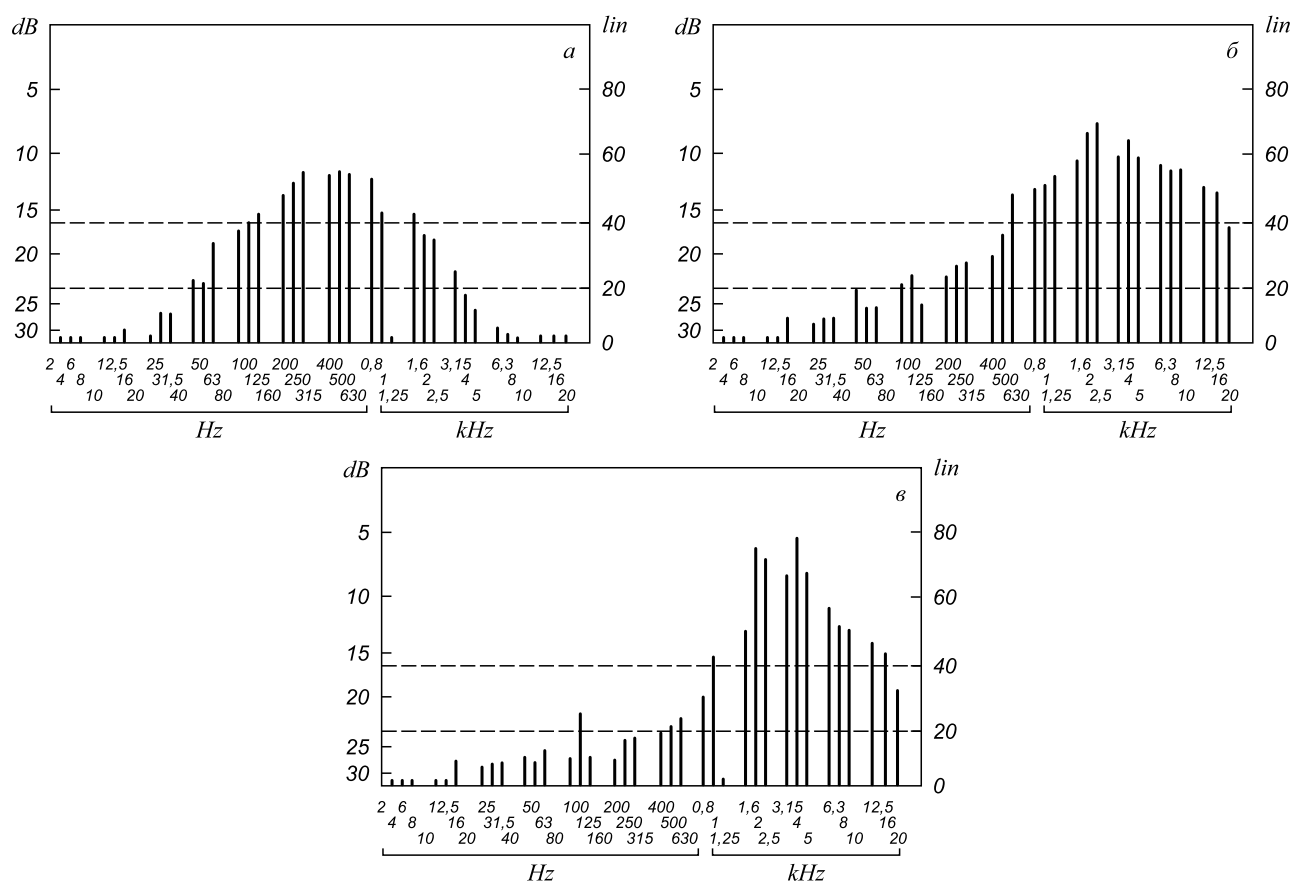


Рис. 4. Амплитудно-частотные характеристики спектра пульсации газовой струи, истекающей из модуля типа «сопло–диафрагма» ($a = 0,33 d_{кр}$, $h = 0,5 d_{кр}$). Давление на входе в сопло $7,84 \cdot 10^5$ Па (8 ат.)

повышается эффективность перемешивания ванны в зоне продувки барботирующими газовыми пузырьками вследствие рыскающих колебаний истекающей струи.

Для эффективного управления технологическим процессом разработана конструкция универсальной многорежимной кислородной фурмы верхней продувки, которая сочетает в себе регулируемую пульсирующую (нестационарную) подачу дутья с дожиганием отходящих газов непосредственно над поверхностью расплава с эффективной передачей тепла сталеплавильной ванне.

Таким образом, разработаны устройства и необходимые рекомендации для управления технологическими режимами плавки в комбинированном конвертерном процессе путем целенаправленного регулирования амплитудно-частотных характеристик продувки кислородом сверху и нейтральным (инертным) газом через днище агрегата.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Арсентьев П.П., Яковлев В.В., Комаров С.В. Конвертерный процесс с комбинированным дутьем. – М.: Металлургия, 1991. – 176 с.

2. Бойченко Б.М., Поляков В.Ф., Бочка С.В. Изв. вуз. Черная металлургия. 1999. № 4. С. 56 – 56.
3. Протопопов Е.В., Чернятевич А.Г., Мастеровенко Е.А. // Изв. вуз. Черная металлургия. 1996. № 2. С. 1 – 5.
4. Явойский В.И., Явойский А.В., Сизов А.И. Применение пульсирующего дутья при производстве стали. – М.: Металлургия, 1985. – 176 с.
5. Явойский А.В., Тарновский Г.А., Куличев Л.А. и др. // Изв. вуз. Черная металлургия. 1986. № 7. С. 37 – 41.
6. Капранов А.Н., Явойский А.В., Тарновский Г.А. и др. // Изв. вуз. Черная металлургия. 1990. № 7. С. 21 – 23.
7. Сизов М.А., Сизов А.М. // Черные металлы. 2006. № 3. С. 30 – 36.
8. Явойский А.В., Третьяков М.А., Куличев Л.А. и др. // Сталь. 1986. № 12. С. 32 – 34.
9. Явойский А.В., Айзатулов Р.С., Тарновский Г.А. и др. // Сталь. 1989. № 8. С. 22 – 25.
10. Явойский В.И., Явойский А.В., Рыбалов Г.В. и др. // Изв. вуз. Черная металлургия. 1983. № 11. С. 37 – 40.
11. Пирумов У.Г., Росляков Г.С. Газовая динамика сопел. – М.: Наука, 1990. – 308 с.
12. Явойский А.В., Куличев Л.А., Носков А.С. и др. // Изв. вуз. Черная металлургия. 1986. № 9. С. 18 – 21.

© 2014 г. Явойский А.В., Хисамутдинов Н.Е., Белов В.В.

Поступила 21 апреля 2014 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA – FERROUS METALLURGY. 2014. No. 7. Vol. 57, pp. 20–25.

BASIC OXYGEN CONVERTER PROCESS WITH PULSATING TOP AND BOTTOM BLOWING

Yavoiskii A.V., Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair “Metallurgy of steel and ferroalloys” (msif.misis@misis.ru)

Khisamutdinov N.E.

Belov V.V.

Novotroitsk branch of the National University of Science and Technology “MISIS” (8, Frunze str., Novotroitsk, Orenburg region, 426359, Russia)

Abstract. The article considers the peculiarities of the steel refining processes in top and bottom blown converter. Converter operation technology perfection and thermal balance improvement problems are discussed. The authors proposed two out-look versions of control actions: pre-assigned amplitude-frequency characteristics of pulsating gas jets in steelmaking with gas blowing and waste gases post combustion just above metal surface for effective chemical reaction heat transfer. Special blast designs are proposed for implementation of these assignments.

Keywords: combined-blown converter, lance, nozzle, pulsations, amplitude-frequency characteristics (AFCh), gas dynamics module (GDM).

REFERENCES

1. Arsent'ev P.P., Yakovlev V.V., Komarov S.V. *Konvertornyi protsess s kombinirovannym dui'em* [Basic oxygen converter process with top and bottom blowing]. Moscow: Metallurgiya, 1991, 176 p. (In Russ.).
2. Boichenko B.M., Polyakov V.F., Bochka S.V. Theory and practice of LD-process. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 1999, No. 4, pp. 53–56. (In Russ.).
3. Protopopov E.V., Chernyatevich A.G., Masterovenko E.A. On improvement of the efficiency of bath blast with afterburners in converter cavity. *Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 1996, No. 2, pp. 1–5. (In Russ.).
4. Yavoiskii V.I., Yavoiskii A.V. *Primenenie pul'siruyushchego dui'ya pri proizvodstve stali* [The application of pulsing blast in steel production]. Moscow: Metallurgiya, 1985, 176 p. (In Russ.).
5. Yavoiskii A.V., Tarnovskii G.A., Kulichev L.A., Khisamutdinov N.E., Deryabina L.L. Factors, determining the optimum frequency of pulsating blast in oxygen converters. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 1986, No. 7, pp. 37–41. (In Russ.).
6. Kapranov A.N., Yavoiskii A.V., Tarnovskii G.A., Shcheblykin G.V., Savina N.M. Intensification of oxidation and mass transfer processes into the converter bath with the impact of converting pulsating oxygen jet. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 1990, No. 7, pp. 21–23. (In Russ.).
7. Sizov A.I., Sizov A.M. The application of pulsing blast in steel production. *Chernye metally*, 2006, No. 3, pp. 30–36. (In Russ.).
8. Yavoiskii A.V., Tret'yakov M.A., Kulichev L.A., Smirnov L.A., Chervyakov B.D., Tarnovskii G.A., Sizov A.M., Zhigach S.I. Conversion of vanadium iron in converters with pulsating blast. *Stal' = Steel in Translation*, 1986, No. 12, pp. 32–34. (In Russ.).
9. Yavoiskii A.V., Aizatulov R.S., Tarnovskii G.A., Kapranov A.N., Gal'perin G.S., Bulochik G.D., Khisamutdinov N.E., Sizov A.M., Zhigach S.I., Savina N.M. Lance IGDS processing of low-manganese hot metal in heavy converters. *Stal' = Steel in Translation*, 1989, No. 8, pp. 22–25. (In Russ.).
10. Yavoiskii V.I., Yavoiskii A.V., Rybalov G.V., Mel'nik S.G., Kharakhulakh V.S., Gnedash A.V. Work of oxygen lances in various designs with intensity of blowing 1300–1500 m³/min. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 1983, No. 11, pp. 37–40. (In Russ.).
11. Pirumov U.G., Roslyakov G.S. *Gazovaya dinamika sopel* [Gas dynamics of nozzles]. Moscow: Nauka, Gl. red. fiz. mat. lit. 1990. 308 p. (In Russ.).
12. Yavoiskii A.V., Kulichev L.A., Noskov A.S., Belov B.T., Chervyakov B.D., Isupov Yu.D. The mass transfer processes of blowing of the liquid bath with pulsating gas flow. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 1986, No. 9, pp. 18–21. (In Russ.).

Received April 21, 2014

УДК 621.771.237

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ АВТОЛИСТОВОЙ ДВУХФАЗНОЙ СТАЛИ ПРИ ОДНОСТУПЕНЧАТОМ ОХЛАЖДЕНИИ НА ОТВОДЯЩЕМ РОЛЬГАНГЕ НЕПРЕРЫВНОГО ШИРОКОПОЛОСНОГО СТАНА 2000 ОАО «НЛМК»

Татару А.С.¹, аспирант кафедры «Пластическая деформация специальных сталей и сплавов» (tataru_as@list.ru)

Потёмкин В.К.¹, к.т.н., профессор кафедры «Пластическая деформация специальных сталей и сплавов»

Кавалла Р.¹, к.т.н., профессор кафедры «Пластическая деформация специальных сталей и сплавов»

Лукин А.С.², к.т.н., начальник отдела прокатных технологий Технического центра

Долгов А.В.², начальник лаборатории технологий горячей прокатки Технического центра

¹ **Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»**

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

² **ОАО «Новолипецкий металлургический комбинат»**

(Россия, 398040, г. Липецк, пл. Металлургов, д. 2)

Аннотация. Целью данных исследований являлся поиск возможности обеспечения механических свойств горячекатаной двухфазной стали в диапазоне класса прочности DP 450 – 600 в условиях Новолипецкого металлургического комбината (НЛМК). При этом решающую роль в процессе формирования конечной структуры и свойств приобретает одноступенчатая стратегия охлаждения полосы на отводящем рольганге непрерывного широкополосного стана (НШПС) 2000. Проведены лабораторные исследования влияния параметров горячей прокатки на формирование структуры и механических свойств стали SPRC440R, используемой на НЛМК в качестве горячего подката при производстве холоднокатаных двухфазных сталей. С целью проведения опытной прокатки, на математической модели рассчитаны температурно-скоростные параметры ускоренного охлаждения на отводящем рольганге НШПС 2000 НЛМК. Полученные результаты лабораторных исследований и проведенных расчетов использованы при разработке и реализации режимов опытно-промышленной прокатки. В данной работе авторы дают рекомендации по возможности обеспечения механических свойств горячекатаной двухфазной стали в диапазоне класса прочности DP 450 – 600.

Ключевые слова: горячая прокатка, автолист, двухфазная сталь, одноступенчатая стратегия охлаждения, структурообразование, механические свойства.

В последние годы прогресс мирового автомобилестроения ставит новые задачи перед автомобилестроителями и, соответственно, перед металлургами. Расширение применения сталей повышенной прочности является одной из главных тенденций в данной области [1]. Большое внимание уделяется освоению технологии производства автолистовых двухфазных феррито-мартенситных сталей (ДФМС). Практический интерес к ДФМС обусловлен возможностью сочетания высокой прочности и достаточно высокой пластичности. Это позволяет эффективно применять ДФМС для изготовления деталей автомобиля методами холодной штамповки. [2]. Микроструктура ДФМС состоит из двух основных фаз: ферритной мягкой и пластичной, которая определяет относительно невысокий предел текучести, и мартенситной твердой, придающей этой стали необходимую прочность. В структуре стали также возможно наличие бейнитной составляющей, следов остаточного аустенита с ТРИП-эффектом и следов феррита с повышенным содержанием углерода, обеспечивающего ВН-эффект [3].

Производство холоднокатаной листовой ДФМС в полной мере освоено на ряде отечественных металлургических предприятий и не требует существенных

изменений в технологии. При этом в настоящее время возникла необходимость в разработке технологии производства горячекатаных ДФМС, которая позволит расширить сортамент данного типа сталей и повысить энергоэффективность их производства. Таким образом, тема настоящих исследований стала актуальной для Новолипецкого металлургического комбината (НЛМК).

Получение штампуемых горячекатаных ДФМС осуществляется на непрерывных широкополосных станах (НШПС). Подход к выбору составов и режимов прокатки при получении горячекатаной ДФМС, содержащей 15 – 20 % мартенсита, основывается на совмещении термокинетической диаграммы анизотермического превращения аустенита данной стали с реальными параметрами охлаждения после горячей прокатки на НШПС [4, 5].

В большинстве опубликованных работ предлагается двухступенчатая схема охлаждения на отводящем рольганге широкополосных станов, включающая дополнительную воздушную паузу в области ферритного превращения. Конструктивные особенности отводящего рольганга НШПС 2000 НЛМК не позволяют реализовать двухступенчатый режим охлаждения, поэтому в настоящей работе рассматривается возможность про-

изводства горячекатаных ДФМС при одноступенчатой схеме охлаждения (см. рис. 1).

Работа состоит из трех частей:

- предварительный выбор химического состава;
- физическое моделирование процессов структурообразования;
- проведение опытно-промышленных исследований в производственных условиях стана 2000.

Предварительный выбор химического состава

В первой части произведен обзор открытой литературы на предмет используемых в мире программ легирования, позволяющих обеспечить при определенных температурно-скоростных условиях горячей прокатки структуру и свойства ДФМС. Состав стали для получения горячекатаной ДФМС должен иметь такие параметры превращения γ -фазы, которые соответствуют термокинетическим диаграммам сразу двух сталей: низколегированной с ранним началом ферритного превращения и высокоуглеродистой с температурным

зазором между перлитным и бейнитным превращением [4]. В табл. 1 приведен состав ДФМС, производимых с прокатного нагрева [6 – 10].

Отличительной особенностью химического состава приведенных сталей является низкое содержание углерода (0,1 – 0,06 %), однако любой предлагаемый в литературе химический состав для получения ДФМС, в особенности из тех, что были разработаны на зарубежных промышленных комплексах, необходимо корректировать с учетом технологических и конструктивных особенностей отечественных НШПС, в частности НШПС 2000 НЛМК.

Особое внимание необходимо обратить на стратегию охлаждения после чистовой прокатки при производстве горячекатаных двухфазных сталей. Изменение интенсивности охлаждения и температуры смотки дает возможность управлять изменением структуры во время превращения в широком диапазоне. Для двухфазных сталей скорость охлаждения на первом этапе должна быть достаточно низкой, чтобы обеспечить превращение около 80 % аустенита в феррит, что связано с обогащением аустенита углеродом. На втором этапе необходима высокая скорость охлаждения, чтобы предотвратить образование перлита, не допустить значительного выделения бейнита и обеспечить формирование мартенсита при низкой температуре смотки около 250 – 350 °С.

В работе [11] проведены расчеты с использованием разработанной в НИТУ «МИСиС» математической модели структурообразования [12] по влиянию параметров режима ускоренного охлаждения на формирование структуры и механические свойства низколегированной стали 06ХГС. Выбранному химическому составу стали 06ХГС соответствовал состав стали SPRC440R, используемой для производства холоднокатаной ДФМС в условиях НЛМК.

Проведенные расчеты позволили выявить основные параметры управления процессом структурообразования и их взаимосвязь с механическими свойствами. Такими параметрами являются: температура конца

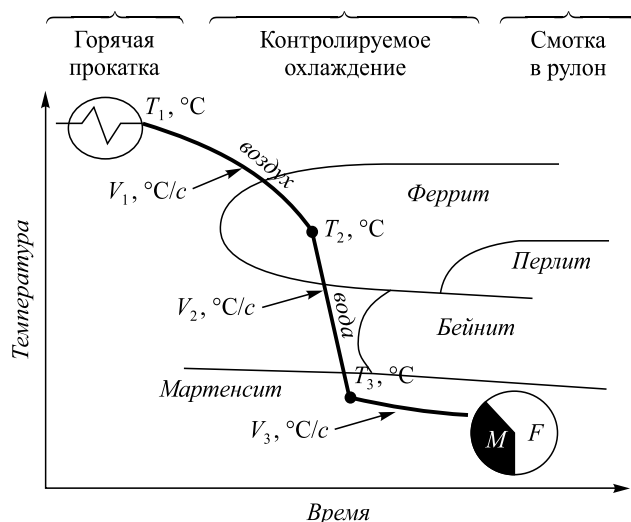


Рис. 1. Технология получения горячекатаной ДФМС по одноступенчатой схеме охлаждения

Таблица 1

Химический состав горячекатаных ДФМС, % (по массе)

Источник	C	Si	Mn	Al	Cr + Mo	P	S	Ti + Nb	N
[6]	0,06 – 0,09	–	0,6 – 1,4	0,02 – 0,06	0,2 – 0,8	<0,04	<0,01	<0,03	<0,006
	0,07 – 0,10	–	0,8 – 1,6	0,02 – 0,06	0,4 – 1,0	<0,06	<0,01	<0,03	<0,006
	0,06 – 0,09	–	0,8 – 1,6	0,02 – 0,06	0,4 – 1,0	<0,04	<0,01	<0,03	<0,006
	0,07 – 0,10	–	1,0 – 1,8	0,02 – 0,06	0,6 – 1,2	<0,06	<0,01	<0,03	<0,006
[7]	≤0,14	≤2,0	≤2,0	≤0,015	≤1,0	≤0,08	≤0,015	–	–
[8]	0,10	0,2	0,7	0,04	–	0,05	0,01	–	0,0045
[9]	0,12	0,4	1,5	–	–	–	–	0,02 Nb	–
[10]	0,07 – 0,10	<0,2	0,8 – 1,6	–	0,4 – 1,0	–	–	–	–
	0,06 – 0,09	<0,2	0,8 – 1,6	–	0,4 – 1,0	–	–	–	–

прокатки, время выдержки перед началом ускоренного охлаждения, температура смотки, скорость охлаждения и скорость прокатки в последней клетке. Варьирование этих параметров при ступенчатом охлаждении позволяет в широком диапазоне изменять соотношение ферритной и бейнито-мартенситной структур.

Химический состав стали SPRC440R был выбран для проведения последующих лабораторных и промышленных исследований.

Физическое моделирование процессов структурообразования

Во второй части выполняемой работы для проведения лабораторных исследований были отобраны карты металла, прокатанного на стане 2000 НЛМК из стали SPRC440R.

Методика дилатометрических исследований включала: нагрев цилиндрического образца со скоростью $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ до температуры $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$, выдержка 5 мин при данной температуре, последующее охлаждение до температуры $920\text{ }^{\circ}\text{C}$, деформация 40 % и последующее охлаждение со скоростями 0,5; 1; 3; 5; 10; 20; $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ до комнатной температуры.

Термокинетическая диаграмма (ТКД) фазовых и структурных превращений стали SPRC440R построена на основании анализа полученных дилатометрических кривых, металлографических исследований структуры, а также результатов измерения микротвердости каждого из испытанных образцов (см. рис. 2).

На основании проведенных исследований необходимо отметить следующие особенности фазовых и структурных превращений, протекающих в стали SPRC440R:

- с увеличением скорости охлаждения уменьшается количество перлита и феррита, при этом увеличивается количество бейнита;

- появление бейнита и прекращение образования перлита происходит при скоростях охлаждения выше $3 - 5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$;

- при повышении скорости охлаждения от $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ и выше прослеживается значительное увеличение бейнита в стали, что подтверждается возрастанием микротвердости от 127 (феррито-перлитная структура) до 245 (бейнитная структура) ед по Викерсу.

Судя по результатам анализа дилатограмм и металлографии, реакция мартенситного превращения протекает неоднозначно в рассмотренном диапазоне скоростей охлаждения (не была определена линия M_n на ТКД) и в незначительной степени (объемная доля мартенсита не превышает 5 %).

Исследование с использованием комплекса физического моделирования Gleeble 3800 включало следующие этапы: имитацию термомеханических условий горячей прокатки в линии стана 2000 НЛМК; металлографический анализ с использованием нескольких технологий травления для выявления в структуре мартенсита и феррита; измерение микротвердости.

Согласно выбранной схеме термомеханической обработки осуществлялось моделирование наиболее важных этапов деформационного режима на стадиях черновой (первая ступень при температуре $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$) и чистовой (вторая и третья ступень при температуре 920 , 880 , $850\text{ }^{\circ}\text{C}$) прокатки. Температуру конца прокатки и время паузы перед включением секций душирования на отводящем рольганге реального НШПС варьировали путем изменения температуры ($T_{\text{кл}}$) перед началом охлаждения и воздушной паузы (τ_n) после заключительного обжатия. Режим ступенчатого охлаждения после заключительного обжатия образца представляет собой произвольное охлаждение на воздухе, затем ускоренное охлаждение образца посредством подачи сжатого воздуха под давлением.

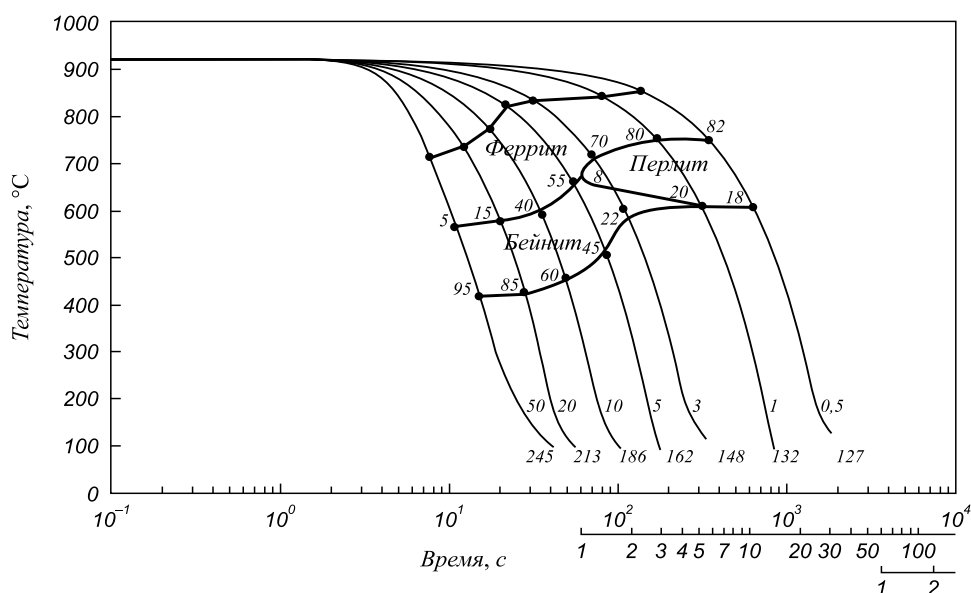


Рис. 2. Термокинетическая диаграмма стали SPRC440R

ем из имеющихся в камере форсунок до температуры 210 – 250 °С, после которой форсунки отключаются и образец продолжает охлаждаться в воздушной среде до комнатной температуры.

В результате проведенных исследований на комплексе Gleeble 3800 выявлены следующие основные закономерности:

- увеличение воздушной паузы (τ_n) приводит к увеличению образования объемной доли феррита (v_ϕ) за счет уменьшения доли бейнитной составляющей (табл. 2);

- объемная доля мартенсита (v_m) во всем интервале изменения воздушной паузы (τ_n) и температуры конца деформации ($T_{кп}$) не превышает 7 %, либо находится в пределах ошибки (рис. 3);

- с увеличением температуры конца деформации (T_3) объемная доля феррита (v_ϕ) в стали уменьшается, при этом прослеживается увеличение твердости;

- максимальное количество феррита зафиксировано при $T_{кп} = 850$ °С и $\tau_n = 20$ с (см. табл. 2 и рис. 3).

По результатам проведенных лабораторных исследований были сформулированы рекомендации для проведения производственного эксперимента на стане 2000 НЛМК. Для достижения оптимально возможного соотношения ферритной и бейнито-мартенситной структур в исследуемой стали в производственных условиях необходимо обеспечить температуру конца прокатки 840 (± 10) °С, при этом температура начала ускоренного охлаждения и температура смотки не должны превышать 730 (± 10) и 300 (± 20) °С соответственно.

Проведение опытно-промышленных исследований в производственных условиях стана 2000

В третьей части исследований стояла задача воспроизвести температурно-скоростные условия лабора-

торных исследований при прокатке на промышленном оборудовании стана 2000. Для этого были выполнены расчеты с использованием математической модели [13] по определению скорости транспортировки полосы по отводящему рольгангу, которая должна обеспечить необходимую скорость ступенчатого охлаждения и температуру смотки. При этом определяли количество и последовательность включения секций душирующей установки.

Варьировались следующие параметры прокатки: время паузы перед началом ускоренного охлаждения (τ_n) в интервале от 5 до 20 с и соответственно температура смотки ($T_{см}$), тогда как температура конца прокатки ($T_{кп}$) была постоянной и составляла 840 °С.

При расчетах на математической модели параметров, описывающих условия ускоренного охлаждения полосы заданного типоразмера 6×1500 мм, предусматривалось использование трех значений скорости транспортировки в качестве базовых: 4, 5 и 6 м/с. Различные температуры смотки обеспечивались путем изменения числа включенных секций.

По результатам совместного анализа рассчитанных кривых и термокинетической диаграммы стали SPRC440R (см. рис. 2) установлено, что наибольшей степенью свободы с точки зрения возможностей варьирования параметров τ_n и $T_{см}$ обладает скорость транспортировки 4 м/с. Уменьшение скорости транспортировки для достижения более низких значений параметров $T_{см}$ и τ_n не представлялось возможным вследствие соответствующего изменения температуры конца прокатки.

Последовательность производственного эксперимента включала два этапа:

- на первом этапе обеспечивается максимальное время паузы $\tau_n^{\max} = 15 - 20$ с при верхней границе температуры смотки $T_{см} = 400 - 450$ °С;

Таблица 2

Обобщенные результаты анализа влияния параметров ускоренного охлаждения на формирование структуры и свойств исследуемой стали

T_3 , °С	τ_n , с	$T_{нуо}$, °С	v_ϕ , %	v_m , %	HV , ед
850	5	794	50	≤ 5	160_{157}^{163}
	10	750	55	7	155_{153}^{156}
	15	730	60	7	153_{150}^{156}
	20	704	68	7	148_{146}^{150}
880	5	827	47	≤ 5	162_{155}^{168}
	10	767	52	≤ 5	160_{157}^{162}
	15	738	56	≤ 5	158_{156}^{159}
	20	716	66	6	156_{153}^{158}
920	5	848	43	≤ 5	167_{165}^{169}
	10	792	48	≤ 5	163_{160}^{165}
	15	756	53	6	160_{157}^{162}

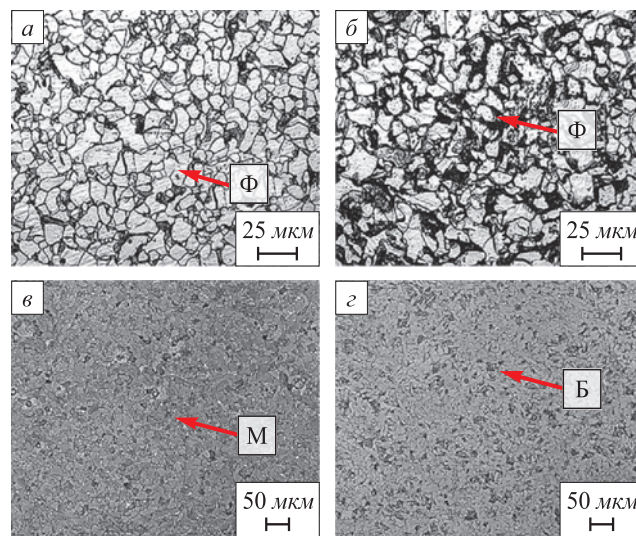


Рис. 3. Металлографические снимки, полученные по двум технологиям травления на феррит (а, б) и мартенсит (в, з).

а, в: $T_3 = 850$ °С, $\tau_n = 20$; б, з: $T_3 = 850$ °С, $\tau_n = 5$.

Ф – феррит, Б – бейнит, М – мартенсит

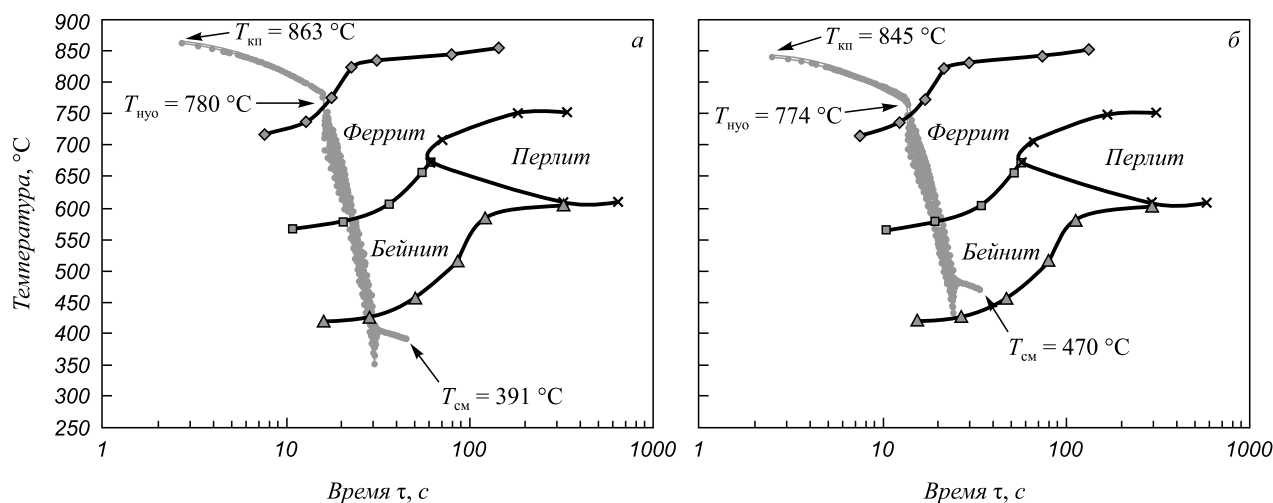


Рис. 4. Сопоставительный анализ кривых охлаждения в головной (а) и хвостовой (б) части полосы с ТКД: $T_{кп}$ – температура конца прокатки; $T_{нюо}$ – температура начала ускоренного охлаждения; $T_{см}$ – температура смотки

– на втором этапе обеспечивается минимальное время паузы $\tau_{п}^{min} = 5 - 10$ с при нижней границе температуры смотки $T_{см} = 200 - 250$ °С.

Всего на проведение опытно-промышленной прокатки было отобрано два слэба, поэтому заведомо ожидалось нестабильное распределение температуры по длине полосы во время охлаждения на отводящем рольганге (нестандартные режимы охлаждения для системы автоматики стана требуют большего количества экспериментов). Но именно нестабильность распределения температуры позволила комплексно исследовать влияние параметров ступенчатого охлаждения на структуру и свойства ДФМС по длине полосы.

Фактический режим ступенчатого охлаждения, полученный на первом этапе производственного эксперимента с наложением на термокинетическую диаграмму

в головной и хвостовой части полосы, представлен на рис. 4.

Металлографический анализ указывает на наличие в стали по всей длине полосы ферритно-бейнитной структуры (рис. 5), мартенсит не обнаружен. При этом количество феррита не превышает 50 % (± 5), доля бейнита в стали возрастает от головы к хвосту, что связано с повышением температуры смотки с 391 до 470 °С и последующим остыванием рулона в области бейнитного превращения (см. рис. 4, 5).

Измеренная твердость по длине полосы показана в табл. 3. Особенность полученных результатов объясняется согласно изменению по длине полосы температуры начала ускоренного охлаждения ($T_{нюо}$). Значения $T_{нюо}$ от головной части (№ 1, 2) к середине (№ 3) полосы уменьшаются, что способствует образованию феррита в стали, а значит понижению твердости. От середины к хвостовой части (№ 4, 5) полосы значения параметра $T_{нюо}$ вновь повышаются, тем самым обеспечивая рост твердости стали в хвостовой части полосы.

Таблица 3

Результаты измерения твердости по Виккерсу, $HV^{1кН}$, образцов, отобранных по длине полосы

Номер образца*	$T_{нюо}, ^\circ\text{C}$	Направление прокатки		Среднее HV , ед
		вдоль HV , ед	поперек HV , ед	
1	780	155	158	157
2		178	172	175
3	767	156	159	158
4	774	159	162	161
5		167	170	169

* Нумерация образцов велась, начиная от головной части полосы и заканчивая хвостовой частью полосы.

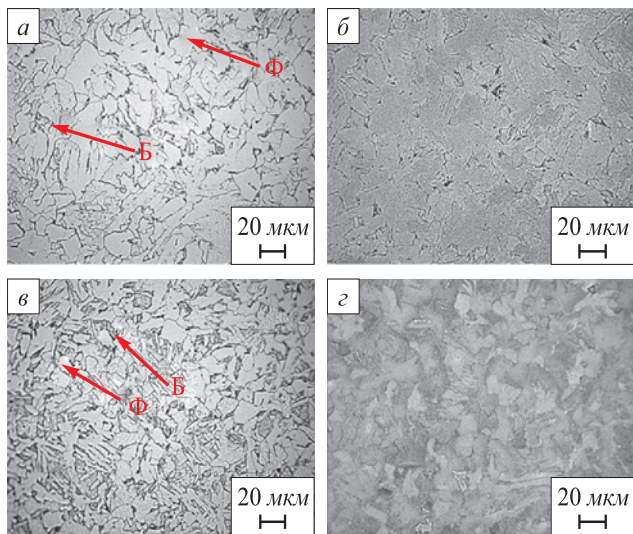


Рис. 5. Металлографические снимки, полученные по двум технологиям травления на феррит (а, в) и мартенсит (б, г): а, б – головная часть рулона; в, г – хвостовая часть рулона; Ф – феррит, Б – бейнит

Испытания механических свойств проката были проведены в хвостовой части полосы, полученные результаты ($\sigma_T = 304 - 315$ МПа, $\sigma_B = 440$ МПа, $\delta = 41$ %) удовлетворяют требованиям, предъявляемым техническими условиями стандарта [14] для стали НСТ450Х, за небольшим отклонением по пределу прочности (σ_B), который должен составлять 450 МПа.

Фактические результаты параметров ступенчатого охлаждения по длине полосы на втором этапе производственного эксперимента представлены в табл. 4. Видно, что в средней части полосы был реализован режим, наиболее близкий к ранее рекомендованному.

На рис. 6 показаны режимы одноступенчатого охлаждения для средней и хвостовой частей полосы, наложенные на ТКД исследуемой марки стали. Значительное снижение температуры конца ускоренного охлаждения и снижение температуры смотки полосы в рулон относительно нижней границы бейнитной области (см. рис. 6, а) послужит увеличению в структуре стали объемной доли полигонального феррита и появлению островков мартенсита.

Результаты металлографического анализа для средней части полосы представлены на рис. 7. Структура

проката, помимо ферритной матрицы (65 ± 5 %), включает бейнитные пакеты (25 ± 5 %), а также островки мартенсита (7 ± 5 %). Такой структурный состав и соотношение компонентов можно считать удовлетворительными. Результаты механических свойств металла (табл. 5), отобранного из середины полосы, подтверждают количественную оценку структурных компонентов. Механические свойства проката соответствуют стали НДТ580Х согласно стандарту [Горячекатаный и холоднокатаный прокат без покрытия из многофазной стали для холодной штамповки. Технические условия поставки. 2008.] для горячекатаной продукции по всем показателям, за исключением предела прочности (фактическое значение находится в среднем ниже требуемой на 20 МПа). Для увеличения предела прочности при сохранении остальных показателей в норме необходимо увеличить объемную долю мартенсита в структуре стали на 7 – 8 % вместо бейнитной составляющей. Результаты механических испытаний в хвостовой части полосы, которые также приведены в табл. 5, свидетельствуют об анизотропии свойств. Значения прочностных характеристик и пластичности оказались в 1,5 – 2 раза ниже предъявляемых для стали НДТ580Х.

Таблица 4

Параметры ступенчатого охлаждения по длине полосы

Участок по длине полосы	Параметры ступенчатого охлаждения				
	температура, °С			скорость прокатки за 12-й клетью, м/с	время воздушной выдержки, с
	конца прокатки	начала ускоренного охлаждения	смотки		
Головной	824	773	100	3,8	12
Середина	810	765	197	4,0	11
Хвостовой	801	761	360	4,2	10

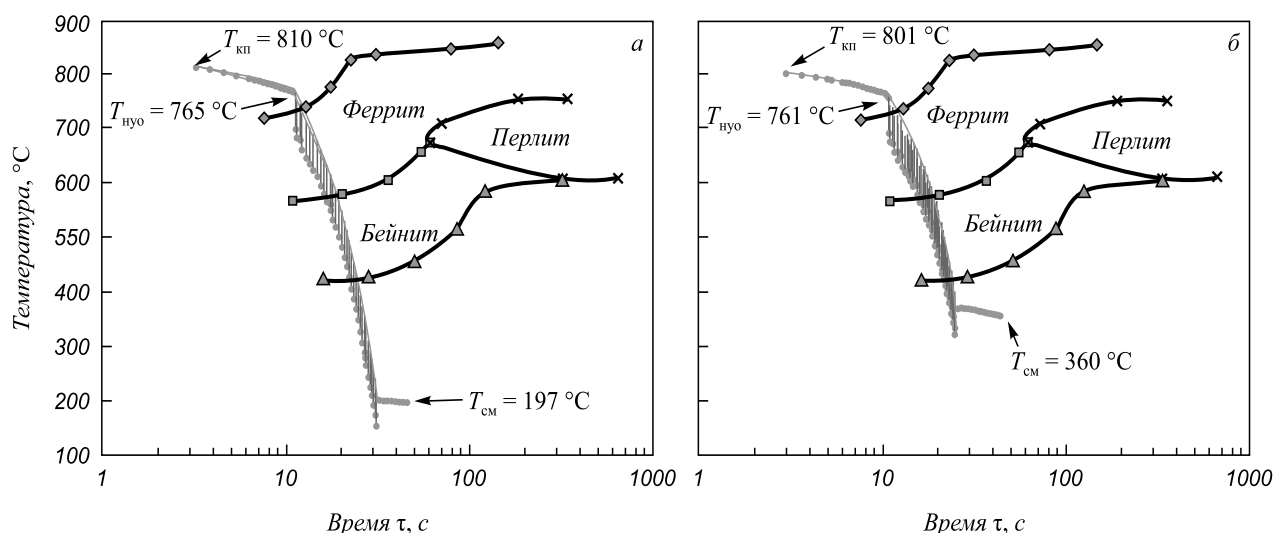


Рис. 6. Сопоставительный анализ кривых охлаждения в средней (а) и хвостовой (б) части полосы с ТКД: T_{kp} – температура конца прокатки; $T_{нуо}$ – температура начала ускоренного охлаждения; $T_{см}$ – температура смотки

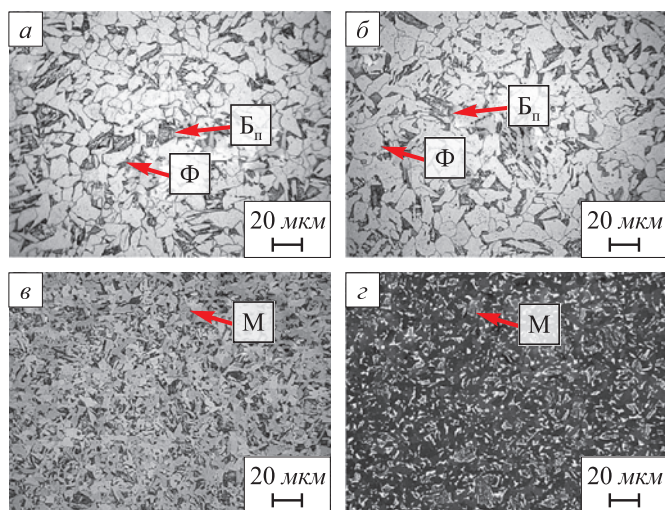


Рис. 7. Металлографические снимки, полученные по двум технологиям травления на феррит (а, б) и мартенсит (в, з): а, в – вдоль направления прокатки; б, з – поперек направления прокатки. Ф – феррит, Б – бейнит, М – мартенсит

Как показал производственный эксперимент, при определенных температурно-скоростных условиях горячей прокатки стратегия одноступенчатого охлаждения на отводящем рольганге НШПС 2000 НЛМК позволяет обеспечить уровень механических свойств, предъявляемый в стандарте для холоднокатаной двухфазной стали НСТ450Х и горячекатаной двухфазной стали НДТ580Х.

Разрешение задачи получения двухфазной структуры с исследованным химическим составом (SPRC440R) заключается в следующем: во-первых, необходимо увеличивать время паузы для получения нужного количества феррита; во-вторых, необходимо снижать температуру скотки, т. е. увеличивать количество включенных секций для получения нужного объема бейнито-мартенситной структуры. Проблема состоит в том, что первая и вторая рекомендации противоречат друг другу, т.е. увеличение длительности паузы снижает количество включенных секций, тем самым повышая температуру скотки. Это противоречие можно разрешить добавкой в сталь легирующих (Si, Al, Cr, Mn), либо микролегирующих (Nb, P, Ti, C) элементов, способных сдвинуть на термокинетической диаграмме исследуемого химического состава

ферритный «нос» вверх и влево, а начало мартенситного превращения вверх, при этом не допустив увеличения перлитной и бейнитной областей. Тем самым (на начальном этапе охлаждения) можно добиться увеличения длительности пребывания в ферритной области и при повышенных температурах (350 – 400 °С) обеспечить попадание в мартенситную область на момент скотки полосы в рулон.

Выводы. Полученные результаты производственного эксперимента в первую очередь подтверждают корректность выбранной стратегии одноступенчатого охлаждения в условиях стана 2000 НЛМК. Во-вторых, указывают на правильность выполненных ранее лабораторных исследований. В-третьих, определяют необходимость лишь корректировки выбранного химического состава с целью повышения технологичности процесса охлаждения, который позволит получить стабильный комплекс свойств по всей длине полосы из заданного диапазона класса прочности DP 450-600. Комплекс лабораторных и полупромышленных исследований позволил разработать технологию производства горячекатаной двухфазной стали НДТ580Х по одноступенчатой стратегии охлаждения для ее последующей отработки в промышленных масштабах НЛМК.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шахпазов Е.Х. и др. // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2007. № 1. С. 47 – 52.
2. Колбасников Н.Г., Безобразов Ю.А., Наумов А.А. // Сталь. 2013 № 7. С. 73 – 77.
3. Беляковский М.А., Масленников В.А. Автолистовая сталь и тонкий лист. Череповец.: Изд. дом «Череповец», 2007. – 640 с.
4. Голованенко С.А., Фонштейн Н.М. Двухфазные низколегированные стали. – М.: Металлургия, 1986. – 207 с.
5. Bleck W., Phiu-On K. Microalloying for New Steel Processes and Applications. Switzerland, 2005. P. 97 – 114.
6. Pichler. A. etc. // 40th Mechanical working and steel processing. Pittsburgh, 25 – 28.10.1998. P. 259 – 274.
7. Papamantellos K. // Dissertation RWTH. Aachen, Shaker Verlag. 1999.
8. Bleck W. etc. // Anforderungen an Karosseriewerkstoffe Stahl und Eisen. 1 – 15.04.1995. P. 55 – 63.
9. Hulka K. // 41st Mechanical Working and Steel Processing Conference Proceedings. Vol. XXXVII. Baltimore, 24 – 27.10.1999.
10. Traint S., Werner E., Pichler A., Stiaszny P. // 41st Mechanical Working and Steel Processing Conference Proceedings. Vol. XXXVII. Baltimore, 24 – 27.10.1999.

Таблица 5

Результаты механических испытаний для среднего и хвостового участков полосы

Место отбора проб по длине полосы	Механические свойства						Твердость	
	σ_T , МПа		σ_B , МПа		δ , %		HV, ед	
	вдоль	поперек	вдоль	поперек	вдоль	поперек	вдоль	поперек
Средняя часть	372 – 374	382 – 384	561 – 575	551 – 552	31 – 36	31 – 34	167	166
Хвостовая часть	326 – 329	342 – 346	447 – 448	448 – 452	25 – 27	14 – 15	133	131
НДТ580Х (EN10338)	330 – 460		580		19		–	

11. Потемкин В.К., Татару А.С., Хлыбов О.С. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2011. № 11. С. 43 – 49.
12. Хлыбов О. С. Разработка и применение математической модели прогнозирования механических свойств стали для назначения технологических режимов широкополосовой горячей прокатки. Дис... канд. техн. наук. – М, 1995.
13. Макаров Е. Исследование и разработка режимов горячей прокатки полос с применением систем принудительного охлаждения. Дисс. . . канд. техн. наук. – М, 2013.

© 2014 г. Татару А.С., Потёмкин В.К.,
Кавалла Р., Лукин А.С., Долгов А.В.
Поступила 30 апреля 2014 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA – FERROUS METALLURGY. 2014. No. 7. Vol. 57, pp. 26–33.

THE PRODUCTION OPPORTUNITIES OF THE HOT-ROLLED DUAL-PHASE STEEL WITH SINGLE-STAGE COOLING ON THE RUNOFF TABLE OF HOT-ROLLING MILL 2000 AT JSC “NLMK”

Tataru A.S.¹, *Postgraduate of the Chair of Plastic deformation of special alloys (tataru_as@list.ru)*

Potemkin V.K.¹, *Cand. Sci. (Eng.), Prof. of the Chair of Plastic deformation of special alloys*

Kavalla R.¹, *Cand. Sci. (Eng.), Prof. of the Chair of Plastic deformation of special alloys*

Lukin A.S.², *Cand. Sci. (Eng.), Head of Rolling Technology Department of the Technical Center*

Dolgov A.V.², *Head of the Laboratory of Hot Rolling Technology of the Technical Center*

¹ National Research Technological University MISIS (Leninskii pr., 4, Moscow, 119049, Russia)

² JSC “Novolipetskii Metallurgical Plant” (Metallurgov sq., 2, Lipetsk, 398040, Russia)

Abstract. The purpose of these studies was to find opportunities to provide the mechanical properties of hot-rolled dual-phase steel in the range of strength class DP 450–600 at “NLMK”. In this case decisive role in the formation of the final structure and properties acquires a one-stage cooling strip strategy on the run-out table in the conditions of hot rolling mill 2000 at “NLMK”. The laboratory investigations have been conducted on the influence of hot rolling parameters on the structure and mechanical properties of steel grade SPRC440R, used by “NLMK” for the production of cold-rolled dual-phase steels. The temperature-speed parameters of accelerated cooling on the run-out table of hot-rolling mill 2000 at “NLMK” were calculated by mathematical model in order to realize the rolling experiment. The results of laboratory investigations and the carried out calculations were used for the development and implementation at experimental-industrial rolling conditions. In this article authors give recommendations for the possibility of providing the mechanical properties of hot-rolled dual-phase steel in the range of strength class DP 450–600.

Keywords: hot rolling, automobile body sheet, dual-phase steel, one-stage cooling strategy, structuring, mechanical properties.

REFERENCES

1. Shakhpazov E.Kh. etc. Development of high-strength rolled products for the automotive industry. *Problemy Chernoi metallurgii i materialovedeniya*. 2007. No.1, pp. 47–52. (In Russ.).
2. Kolbasnikov N.G., Bezobrazov Yu.A., Naumov A.A.. Evolution of the structure of high-strength dual-phase steel during hot rolling. *Stal' - Steel in Translation*. 2013. No.7, pp. 73–79. (In Russ.).
3. Benyakovskii M.A., Maslennikov V.A. *Avtolistovaya stal' i tonkii list* [Automobile body steel and thin sheet]. Cherepovets: Izd. dom «Cherepovets», 2007. 640 p. (In Russ.).
4. Golovanenko S.A., Fonshtein N.M. *Dvukhfaznye nizkolegirovannye stali* [Two-phase low-alloyed steels]. Moscow: Metallurgiya, 1986, 207 p. (In Russ.).
5. Bleck W., Phiu-On K. Microalloying of Cold-Formable Multi Phase Steel Grades, in *Microalloying for New Steel Processes and Applications*. Switzerland. 2005, pp.97-114.
6. Pichler A. etc. TRIP Steels with Reduced Si content Iron and steel society. *Conference: 40th Mechanical working and steel processing, Pittsburgh 25–28.10.1998*, pp. 259–274.
7. Papamantellos K. Umwandlungsverhalten und mechanisch-technologische Eigenschaften von niedriglegierten TRIP-Stählen. *Dissertation RWTH Aachen*, Shaker Verlag. 1999.
8. Bleck W. etc. Anforderungen an Karosseriewerkstoffe. *Stahl und Eisen*. 1–15.04.1995, pp. 55–63.
9. Hulka K. Relationship Between Heat Treatment Conditions, Microstructure and Properties of Niobium Microalloyed TRIP Steel. *41st Mechanical Working and Steel Processing Conference Proceedings*. Vol. XXXVII, Baltimore 24–27.10.1999.
10. Taint S., Werner E.A., Pichler A., Stiaszny P. Microstructure-Property Relationship for Dual-Phase and Multiphase Steel Strip. *41st Mechanical Working and Steel Processing Conference Proceedings*. Vol. XXXVII, Baltimore 24–27.10.1999.
11. Potemkin V.K., Tataru A.S., Khlybov O.S. Study of the formation of structure and properties of dual phase steel with stepwise cooling after hot rolling strip mill 2000 “Severstal”. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 2011, No. 11, pp. 43–49. (In Russ.).
12. Khlybov O.S. *Razrabotka i primeneniye matematicheskoi modeli prognozirovaniya mekhanicheskikh svoystv stali dlya naznacheniya tekhnologicheskikh rezhimov shirokopolosovoi goryachei prokatki. Dissert. na soiskanie uchenoi stepeni kand. tekhn. nauk* [Development and application of a mathematical model for prediction of mechanical properties of steel for the purpose of technological regimes of hot strip rolling. Cand. Tech. Sci. diss.]. Moscow: 1995. (In Russ.).
13. Makarov E. *Issledovanie i razrabotka rezhimov goryachei prokatki polos s primeneniem sistem prinudit' nogo okhlazhdeniya. Dissert. na soiskanie uchenoi stepeni kand. tekhn. nauk*. [Research and development modes of hot strip rolling using forced cooling systems . Cand. Tech. Sci. diss.]. Moscow: 2013. (In Russ.).

Received April 30, 2014

УДК 541.11

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКИХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ РАСТВОРОВ

Бердников В.И.¹, 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»

¹ Южно-Уральский государственный университет

(454080, Россия, г. Челябинск, пр. Ленина, 76)

² ООО Промышленная компания «Технология металлов»

(Россия, 454018 г. Челябинск, ул. Косарева 63, офис 486)

Аннотация. Расчет по модели идеальных ассоциированных растворов термодинамической активности компонентов системы, содержащей интерметаллидные химические соединения, можно с приемлемой точностью выполнять, полагая, что химический состав и термодинамические свойства ассоциатов такие же, как у интерметаллидов.

Ключевые слова: интерметаллидные соединения, ассоциированные растворы, термодинамическая активность.

Под жидким интерметаллидным раствором понимается раствор, у которого соответствующий твердый раствор содержит явно выраженные интерметаллидные фазы. Предполагается, что в процессе плавления твердые интерметаллидные соединения будут трансформироваться в жидкие ассоциированные соединения аналогичного состава (ассоциаты), которые будут частично распадаться с образованием атомарных металлов (мономеров).

Принципиальная возможность использования модели идеальных ассоциированных растворов (ИАР) для прогнозирования термодинамических свойств бинарных растворов на основании справочной информации о свойствах жидких интерметаллидов была обоснована в работе [1]. В данной работе рассматриваются вопросы, связанные с использованием этого метода также и применительно к анализу термодинамических свойств многокомпонентных металлических сплавов.

Полагаем, что бинарный раствор $A-B$ содержит мономеры A и B , а также i ассоциатов типа $A_{p_i}B_{q_i}$. Общее число молей этих составляющих раствора n удовлетворяет равенству

$$n_A + n_B + \sum_1^i n_{A_{p_i}B_{q_i}} = n. \quad (1)$$

При этом молярные балансовые содержания компонентов раствора N_A и N_B определяются формулами

$$n_A + \sum_1^i p_i n_{A_{p_i}B_{q_i}} = N_A; \quad (2)$$

$$n_B + \sum_1^i q_i n_{A_{p_i}B_{q_i}} = N_B. \quad (3)$$

Принимаем нормировку

$$N_A + N_B = 1. \quad (4)$$

В этом случае справедливо

$$X_B = N_B; X_A = 1 - X_B; v = n, \quad (5)$$

где X_B – молярная доля компонента B в растворе; v – характеристика ассоциации раствора. В «чистых» жидкостях и идеальных растворах будет иметь место $v = 1$, а в ассоциированных растворах – $v < 1$. При этом, чем выше степень ассоциации раствора, тем меньшее значение будет иметь величина v .

Химическая связь мономеров с ассоциатами определяется в соответствие с реакциями образования бинарных соединений из простых веществ

$$p_i n_A + q_i n_B = n_{A_{p_i}B_{q_i}} \quad (6)$$

по формулам

$$K_i = \frac{n_{A_{p_i}B_{q_i}}}{n_A^{p_i} n_B^{q_i}}; \quad (7)$$

$$\Delta G_i = -RT \lg K_i, \quad (8)$$

где K_i – константы равновесия реакций типа (6); ΔG_i – изменения энергии Гиббса; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Согласно модели ИАР термодинамические активности компонентов раствора равны молярным долям мономеров:

$$a_A = n_A/n; a_B = n_B/n. \quad (9)$$

Таким образом, уравнения (1) – (3) с учетом определений (5), (7) и (9) получают вид:

$$a_A + a_B + \sum_1^i K_i v^{p_i+q_i-1} a_A^{p_i} a_B^{q_i} = 1; \quad (10)$$

$$a_A v + \sum_1^i p_i K_i v^{p_i+q_i} a_A^{p_i} a_B^{q_i} = 1 - X_B; \quad (11)$$

$$a_B v + \sum_1^i q_i K_i v^{p_i+q_i} a_A^{p_i} a_B^{q_i} = X_B. \quad (12)$$

Если вид и термодинамические свойства ассоциатов известны, то будут известны и численные значения величин p_i , q_i и K_i . Тогда по трем нелинейным уравнениям (10) – (12) можно при каждом заданном значении X_B численным методом установить значения переменных a_A , a_B , v и определить, таким образом, концентрационные зависимости $a_A = f(X_B)$, $a_B = f(X_B)$ и $v = f(X_B)$. Можно также приближенно определить концентрационную зависимость молярного объема раствора $V = f(X_B)$, полагая, что нелинейный характер такой зависимости вызван исключительно ассоциацией компонентов раствора:

$$V = V_A + (V_B - V_A) X_B v(X_B), \quad (13)$$

где $V_A = M_A/\rho_A$, $V_B = M_B/\rho_B$.

Здесь M_i , ρ_i – молекулярные массы и плотности компонентов, соответственно.

Одновременно можно определить и среднюю величину характеристики ассоциации раствора

$$\bar{v} = \frac{\sum_1^k v(X_B)}{k}, \quad (14)$$

где k – число измерений (обычно $k = 9$).

Анализ многокомпонентных термодинамических систем не отличается принципиально от сказанного. В этом случае к исходной системе уравнений (10) – (12) добавляются балансовые уравнения по новым компо-

нентам раствора $C, D, \dots$ и т.д., а все уравнения этой системы пополняются информацией о вновь включаемых в расчет ассоциатах.

В качестве примера выполним анализ термодинамической системы Ni–Ti–Si при 1873 К. Система содержит три подсистемы Ni–Ti, Ni–Si и Ti–Si, характеристики ассоциации $\bar{v}$ которых имеют близкие значения 0,63, 0,59 и 0,59 соответственно. В табл. 1 и на рис. 1 приведены результаты расчета термодинамических свойств системы Ni–Ti при 1800 К. При этом использовались опытные [5] и следующие справочные данные:

Компонент, ассоциат	Ni	Ti	Ni ₃ Ti	NiTi	NiTi ₂
K			1865 [2]	73,1 [2]	34,7 [3]
ρ , г/см ³	7,9 [4]	11,1 [4]			

Очевидно, что опытные данные по активности компонентов вполне удовлетворительно согласуются с расчетными (сплошные и штриховые линии на рис. 1 соответственно). При этом абсолютная погрешность аппроксимации, рассчитанная по формуле

$$\Delta = \frac{\sum_1^k |a_{\text{опыт}}^E - a_{\text{расчет}}^E|}{k} \quad (15)$$

составила 0,023 (здесь $a_i^E = 1 - a_A - a_B$ – избыточная активность компонентов системы). Аналогичный расчет для системы Ni–Si при температуре 1873 К по опытным [6] и справочным данным, приведенным в табл. 2, показал несколько большую погрешность $\Delta = 0,056$. Информацией об опытных данных для системы Ti–Si авторы не располагают.

Таблица 1

Термодинамические свойства системы Ni–Ti при 1800 К

X_{Ti}	Опытные данные [5]		Расчет			
	a_{Ni}	a_{Ti}	a_{Ni}	a_{Ti}	v	V , см ³ /моль
0	1	0	1	0	1	7,90
0,1	0,834	0,0010	0,861	0,0003	0,719	8,13
0,2	0,599	0,0070	0,613	0,0046	0,518	8,23
0,3	0,378	0,0281	0,364	0,0278	0,470	8,35
0,4	0,214	0,0808	0,202	0,0772	0,495	8,53
0,5	0,110	0,182	0,0995	0,168	0,538	8,76
0,6	0,0525	0,336	0,0385	0,338	0,591	9,03
0,7	0,0230	0,524	0,0138	0,551	0,666	9,39
0,8	0,0091	0,717	0,0493	0,738	0,762	9,85
0,9	0,0028	0,878	0,0146	0,886	0,875	10,4
1,0	0	1	0	1	1	11,1

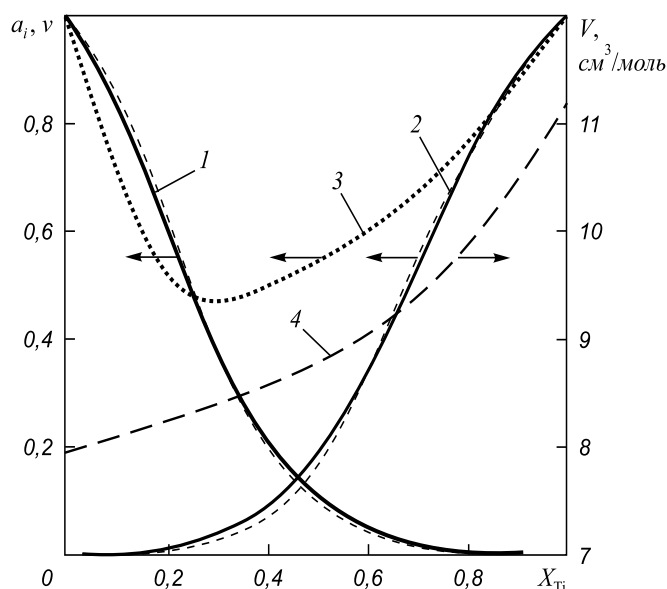


Рис. 1. Термодинамические характеристики бинарного сплава Ni–Ti при 1800 К:
1 – a_{Ni} ; 2 – a_{Ti} ; 3 – v ; 4 – V

Для полной системы Ni–Ti–Si имеется исходная информация по 17-ти интерметаллидам (см. табл. 2). Но из них только компоненты 1 – 11 могут быть включены в расчет. Как показал опыт использования модели ИАР, условиям расчетов удовлетворяют исключительно «простые» бинарные ассоциаты, а именно: «цент-

ральные» ассоциаты типа AB , «левосторонние» ассоциаты типа A_pB и «правосторонние» ассоциаты типа AB_q . Ассоциаты общего типа A_pB_q со стехиометрическими коэффициентами обоих элементов, большими единицы, оказываются по результатам расчетов либо незначимыми, либо вызывают неудовлетворительную аппроксимацию опытных данных.

Кроме того, из данных, приведенных в табл. 2, видно, что для включенных в расчет компонентов 1 – 11 значения величин K и ΔG ниже, чем для остальных компонентов. Исходя из этого, можно предположить, что энергия активации реакций образования ассоциатов составляет 200 – 300 кДж/моль, и поэтому ассоциаты просто не могут образовываться из компонентов 12 – 17. Это же подтверждают и другие наблюдения, например: «В большинстве случаев энергия активации химических реакций между нейтральными молекулами составляет от 80 до 240 кДж/моль» [8].

Следует также учесть, что справочная информация о термодинамических свойствах интерметаллидов часто ограничивается оценкой их твердого состояния. Так, например, верхний предел расчетной температуры в работе [2] указан как 1373 К, а в работе [3] – 1250 К. Экстраполяция таких данных в область высоких температур может внести небольшую расчетную погрешность порядка 3 – 5 %.

На рис. 2 приведен график расчетной активности титана в системе Ni–Ti–Si при 1873 К, а на рис. 3 – гра-

Таблица 2

Термодинамические свойства интерметаллидов системы Ni–Ti–Si при 1873 К

Номер	Система	Интерметаллиды		K	$-\Delta G$, кДж/моль	Библиографический источник
		ассоциируемые	неассоциируемые			
1	Ni–Ti	Ni ₃ Ti		1211	111	[2]
2		NiTi		58,8	63	[2]
3		NiTi ₂		26,0	51	[3]
4	Ni–Si	Ni ₃ Si		25 590	158	[2]
5		Ni ₂ Si		3897	129	[3]
6		NiSi		382	93	[3]
7		NiSi ₂		419	94	[3]
8	Ti–Si	Ti ₃ Si		75 720	175	[2]
9		TiSi		2189	120	[7]
10		TiSi ₂		4858	132	[7]
11	Ni–Ti–Si	NiTiSi		630 100	208	[2]
12	Ni–Si		Ni ₇ Si ₁₃	$2,9 \cdot 10^{12}$	447	[3]
13	Ti–Si		Ti ₅ Si ₃	$1,9 \cdot 10^{14}$	512	[7]
14			Ti ₅ Si ₄	$9,1 \cdot 10^{16}$	608	[2]
15	Ni–Ti–Si		Ni ₃ Ti ₂ Si	$3,5 \cdot 10^9$	342	[2]
16			NiTi ₄ Si ₄	$2,7 \cdot 10^{17}$	625	[2]
17			Ni ₄ Ti ₄ Si ₇	$3,0 \cdot 10^{28}$	1021	[2]

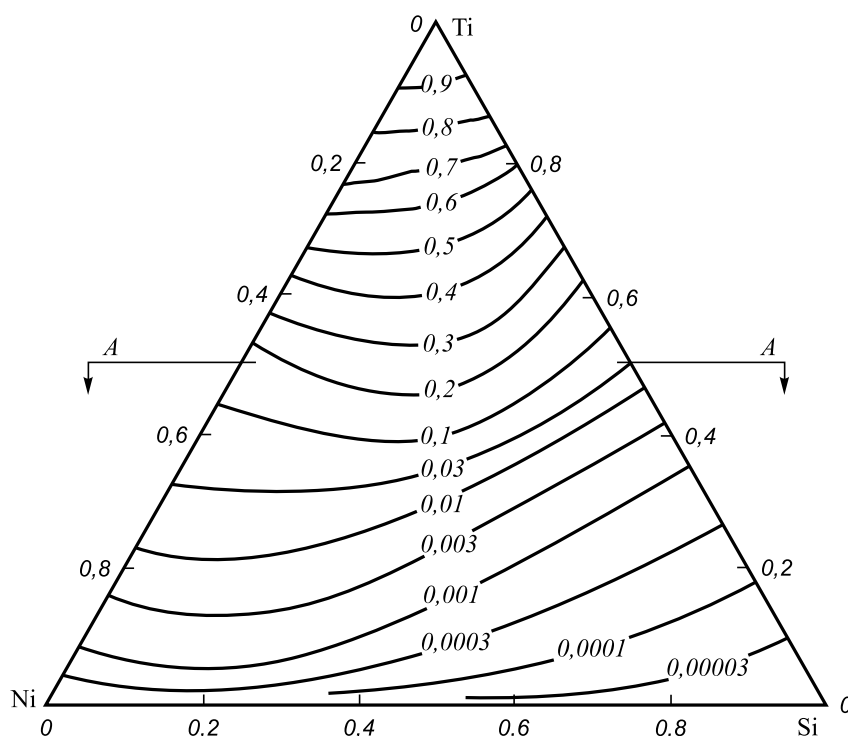


Рис. 2. Изотермы активности титана в системе Ni–Ti–Si при 1873 К

фик концентраций ассоциатов в этой системе при постоянном содержании титана ($X_{\text{Ti}} = 0,5$) и переменных содержаниях кремния и никеля в сплаве (этот графический вариант соответствует разрезу по A–A на рис. 2). Из рис. 3 следует, что основной вклад в общую массу ассоциатов вносят простейшие «центральные» ассоциаты TiSi, NiTi и NiSiTi. А факт значительной концентра-

ции ассоциата NiSiTi в растворе указывает на важность учета тройных взаимодействий между компонентами сплава.

Выводы. Расчет по модели идеальных ассоциированных растворов термодинамической активности компонентов системы, содержащей интерметаллидные химические соединения, можно с приемлемой точностью выполнять, полагая, что химический состав и термодинамические свойства ассоциатов такие же, как у интерметаллидов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бердников В.И., Гудим Ю.А. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2013. № 5. С. 37–41.
2. Tokunaga T., Hashima K., Ohtani H., Hasebe M. // Materials Transactions. 2004. Vol. 45. No. 5. P. 1507–1514.
3. База данных HSC Chemistry. Antti Roine – Pori (Finland): Outokumpu Research Oy, Information Service, 2002.
4. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: Справочник. – М.: Металлургия, 1989. – 384 с.
5. Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов. / Григорян В.А., Стомахин А.Я., Пономаренко А.Г. и др. – М.: Металлургия, 1989. – 288 с.
6. Алпатов А.В., Падерин С.Н. Расчет параметров взаимодействия через энергию смешения. http://steelcast.ru/interaction_coefficients_calculation_02, 2011.
7. Трусов Б.Г. База данных и программный комплекс Terra. – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2013.
8. Мануйлов А.В., Родионов В.И. Основы химии. Книга 2-я. – Новосибирск, 2013. <http://www.hemi.nsu.ru/ucheb213.htm>.

© 2014 г. Бердников В.И., Гудим Ю.А.
Поступила 26 февраля 2014 г.

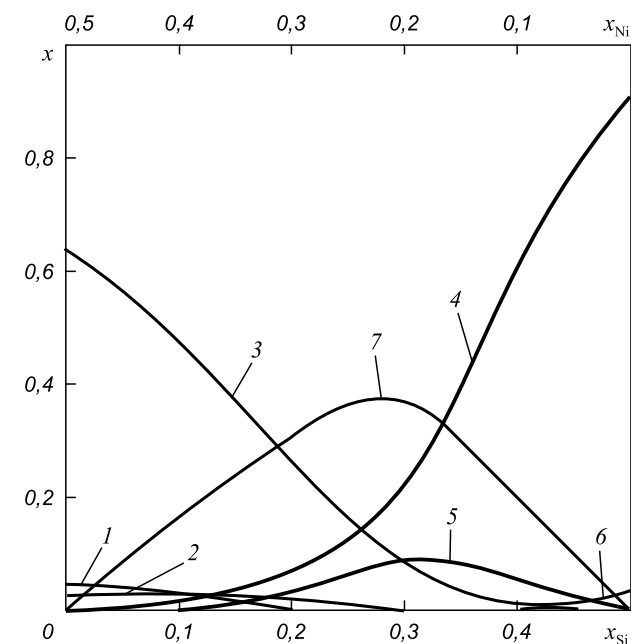


Рис. 3. Концентрации ассоциатов в системе Ni–Ti–Si (1873 К) при $X_{\text{Ti}} = 0,5$:
1 – Ni₃Ti; 2 – NiTi₂; 3 – NiTi; 4 – TiSi; 5 – Ti₃Si; 6 – TiSi₂; 7 – NiTiSi

FORECASTING OF THERMODYNAMIC PROPERTIES OF LIQUID INTERMETALLIC SOLUTIONS

Berdnikov V.I.¹, *Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor, Senior Researcher* (berdnikov-chel@mail.ru)

Gudim Yu.A.^{1,2}, *Dr. Sci. (Eng.), Professor, Deputy Director*

¹ **South Ural State University** (pr. Lenina, 76, 454080, Chelyabinsk, Russia)

² **LLC Industrial company “Technology of metals”** (Kosareva str., 63, room 486, 454018, Chelyabinsk, Russia)

Abstract. Calculations of the thermodynamic activity of system components that contains intermetallic chemical compounds according to the model of ideal associated solutions, can be made with the acceptable accuracy on the assumption that the chemical composition and thermodynamic properties of associated compounds are the same as in intermetallic compounds.

Keywords: intermetallic compounds, associated solutions, thermodynamic activity.

REFERENCES

1. Berdnikov V.I., Gudim Yu.A. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 2013. No. 5, pp. 37–41. (In Russ.).
2. Tokunaga T., Hashima K., Ohtani H., Hasebe M. *Materials Transactions*, 2004, Vol. 45, No. 5, pp. 1507–1514.
3. «HSC Chemistry». Antti Roine – Pori (Finland): Outokumpu Research Oy, Information Service, 2002.
4. Zinov'ev V.E. *Teplofizicheskie svoystva metallov pri vysokikh temperaturakh* [Thermophysical properties of metals at high temperatures]. Moscow: Metallurgiya, 1989. 384 p. (In Russ.).
5. Grigoryan V.A., Stomakhin A.Ya., Ponomarenko A.G. etc. *Fiziko-khimicheskie raschety elektrostaleplavil'nykh protsessov* [Physico-chemical calculations of the EAF process]. Moscow: Metallurgiya, 1989. 288 p. (In Russ.).
6. Alpatov A.V., Paderin S.N. *Raschet parametrov vzaimodeistviya cherez energiyu smesheniya* [Calculation of the interaction parameters of mixing energy]. Available at URL: http://steelcast.ru/interaction_coefficients_calculation_02, 2011. (In Russ.).
7. Trusov B.G. *Baza dannykh i programmnyi kompleks Terra* [The database and software package Terra]. Moscow: MGTU im. N.E. Bauman, 2013. (In Russ.).
8. Manuilov A.V., Rodionov V.I. *Osnovy khimii* [Basics of Chemistry]. Book 2. Novosibirsk, 2013. Available at URL: <http://www.hemi.nsu.ru/ucheb213.htm>. (In Russ.).

Received February 26, 2014

РАСЧЕТ ЭНЕРГОСИЛОВЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ГИБКИ НА УЧАСТКЕ ПРОИЗВОДСТВА СВАРНЫХ ТРУБ ДЛЯ МАГИСТРАЛЬНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ

Жигулев Г.П., к.т.н., доцент

Самусев С.В., д.т.н., профессор

Фадеев В.А., инженер (fdv_viktor@mail.ru)

Файзулаев Ф.Х., магистрант

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

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

Аннотация. Предложена методика учета полей скоростей и контактного взаимодействия в расчетах энергосиловых параметров на примере анализа процесса подгибки кромок листовых заготовок на прессах. По результатам расчета максимальных усилий гибки показана возможность использования формул для инженерных расчетов.

Ключевые слова: трубы, кромка, подгибка, усилия, деформация.

Современные способы производства сварных труб для магистральных трубопроводов включают следующие производственные участки с оборудованием: прессы для подгибки кромок листовой заготовки; прессы для пошаговой формовки участков заданных размеров по ширине до получения готового шелевого профиля; сборочно-сварочные станы для сборки профиля с заданной овальностью под сварку; гидромеханические экспандеры для пошагового формоизменения входящей овальной заготовки до готового размера трубы.

В основу всех деформационных процессов формоизменения листовой заготовки на производственных участках действующих линий ТЭСА заложены разнообразные процессы гибки. Многообразию технологических возможностей процессов гибки соответствует высокопроизводительное оборудование участков, реализующих фиксированную поэтапную гибку – формовку в профилированных валках – штампах или свободную гибку на специализированных прессах.

В данной работе использован метод верхней оценки, основанный на построении кинематически возможных полей скоростей, который относится к числу вариационных методов. Исходные предпосылки метода, основные расчетные уравнения и принципы построения кинематически возможных полей скоростей в различных условиях деформации представлены в работах [1, 2].

Применение вышеуказанного метода для участка подгибки кромок линии ТЭСА позволяет учитывать особенности кинематики частиц и контактного взаимодействия трубной заготовки с деформирующим инструментом в процессе подгибки. В противном случае происходит резкое завышение результатов расчета.

Согласно этому методу предварительно очаг деформации разбивается на жесткие блоки в соответствии с известными картинами макротечения. Принимается, что деформация в очаге происходит только за счет сдвигов по контактными поверхностям смежных жестких блоков.

Кроме условия несжимаемости, в данном методе применяется принцип минимума мощности пластической деформации. После составления уравнения мощности пластической деформации, в которое входят неизвестные или варьируемые параметры, их значения определяются в результате поиска минимума функционала мощности. К таким неизвестным параметрам могут относиться как параметры, связанные с направлениями или значениями скоростей, а так и любые геометрические параметры, связанные с формой очага деформации. После минимизации мощности и нахождения неизвестных значений варьируемых параметров, которые соответствуют минимуму мощности, можно считать, что полученные решения приближаются к действительным, что способствует повышению точности результатов.

Мощность внешних сил W или энергия, вносимая инструментом в деформируемую заготовку, расходуется на преодоление внутренних сил W_i , определяемых сопротивлением пластической деформации заготовки, и сил трения $W_{тр}$:

$$W = W_i + W_{тр}.$$

При поступательном движении инструмента со скоростью V_0 и усилием P мощность внешних сил W равна

$$W = PV_0.$$

Мощность внутренних сил и сил трения определяет-ся полем скоростей в очаге деформации в общем случае по уравнениям:

$$W_i = \int_v \tau_b S_b dV + \int_{fij} \tau_s V_{i,j} df_{i,j};$$

$$W_{тр} = \int_{i,k} \tau_{i,k} V_{i,k} df_{i,k},$$

где τ_b , S_b – интенсивности касательных напряжений и скорости деформации сдвига; $V_{i,j}$, $V_{i,k}$ – скорости относительного перемещения на поверхностях разрыва внутри заготовки $f_{i,j}$ и на поверхности инструмента $f_{i,k}$; τ_s , $\tau_{i,k}$ – касательные напряжения на поверхностях $f_{i,j}$, $f_{i,k}$ соответственно.

Для идеально жесткопластического материала без упрочнения [1]

$$\tau_e = \tau_r = 0,5\sigma_s = \text{const},$$

где τ_e – интенсивность касательных напряжений; τ_r – касательные напряжения на контактных поверхностях смежных жестких блоков; σ_s – предел текучести материала заготовки.

Контактное напряжение $\tau_{i,k}$ приближенно можно определить через коэффициент пластического трения $\mu_{i,k}$, который изменяется в пределах 0 – 0,5:

$$\tau_{i,k} = 2\mu_{i,k}\sigma_s.$$

Для расчета усилия P получим следующее уравнение:

$$P = \frac{\tau_b}{V_0} \left(\int_v S_b dV + \int_{f_{i,j}} V_{i,j} df_{i,j} + \int_{f_{i,k}} 2\mu_{i,k} V_{i,k} df_{i,k} \right).$$

Для полей скоростей из жестких блоков при условии, что деформация осуществляется за счет сдвигов между блоками, в которых однородное поле скоростей, характерна простота расчетов. Поскольку на любой поверхности сдвигов $f_{i,j}$ разность касательных составляющих скоростей $V_{i,j}$ по всей поверхности $f_{i,j}$ имеет постоянное значение, первый интеграл превращается в ноль, а два других могут быть заменены на суммы:

$$P = \frac{\tau_b}{V_0} \left(\sum_{i,j} f_{i,j} V_{i,j} + \sum_{i,k} 2\mu_{i,k} f_{i,k} V_{i,k} \right). \quad (1)$$

Суммирование в правой части уравнения должно быть произведено по всем поверхностям разрыва скорости.

Как показывает уравнение (1), при определении мощности и усилий внешних сил необходимо определить кинематически возможное поле скоростей из жестких блоков. Затем определить сумму произведений

площадей контакта смежных блоков на скорости их относительного перемещения (разрывы скоростей). В общем случае поверхности разрыва скоростей могут быть не только плоскими, но и криволинейными, например, цилиндрическими.

Модель процесса подгибки на кромкогибочном прессе (КГП) кромки листовой заготовки сечением $f_0 = Bh$ (B – шаг подачи на КГП, h – толщина трубной заготовки) может быть представлена множеством последовательных локальных гибов за счет изгибающего момента $M_{и}$, возникающего при движении нижнего инструмента со скоростью V_m (рис. 1, 2).

Производственные эксперименты [3, 4], а также моделирование в среде DEFORM [5] показали (см. рис. 2), что такое предположение вполне обосновано, так как нижний подвижный инструмент (матрица) в течение всего времени движения имеет контакт с заготовкой, близкий к точечному в месте приложения силы (точке A). В процессе нагружения при подгибке кромки на расстоянии $(0,25 - 0,30)L_{кр}$ от зоны прижима заготовка начинает отрываться от поверхности пуансона и имеет изменяющейся точечный контакт с его поверхностью. При этом точка контакта перемещается вдоль поверхности пуансона при дальнейшем нагружении.

В конце нагружения по видам износа [4] поверхность контактного взаимодействия верхнего неподвижного инструмента (пуансона) с заготовкой состоит из трех участков. Первый контактный участок длиной $(0,25 - 0,30)L_{кр}$ примыкает к плите прижима. Второй участок с менее изношенной рабочей поверхностью пуансона длиной $(0,5 - 0,6)L_{кр}$ не контактирует с заготовкой. Заготовка на этом участке во время локального изгиба отрывается от поверхности пуансона. Об этом свидетельствует поле скоростей V_y [5]. Отрыв заготовки от пуансона находится на участке, где векторы скоростей V_y направлены вниз (см. рис. 2). Размер плоского контактного участка в конце нагружения составляет $(2,1 - 2,5)h$.

При изгибе листовой заготовки процесс можно рассматривать как локальные вращения жесткой зоны 2 (см. рис. 1) относительно деформированной зоны 1 за счет появления пластического шарнира. Такая модель позволяет сравнительно просто найти мощность деформации, а затем и усилия в зависимости от длины остающейся недеформированной части заготовки.

Мгновенные кинематически возможные поля скоростей при локальных гibaх трубной заготовки вдоль рабочей поверхности верхнего инструмента можно представить состоящими из двух зон: подвижной (2) и неподвижной (1). Подвижная зона (2) поворачивается относительно зоны (1) с угловой скоростью ω по цилиндрической поверхности предполагаемого пластического шарнира с радиусом R . На рис. 1 показана дуга CB длиной L_d пластического шарнира, а координаты центра шарнира лежат на нейтральной (серединной) линии сечения изгибаемой кромки. В этом случае размер B ,

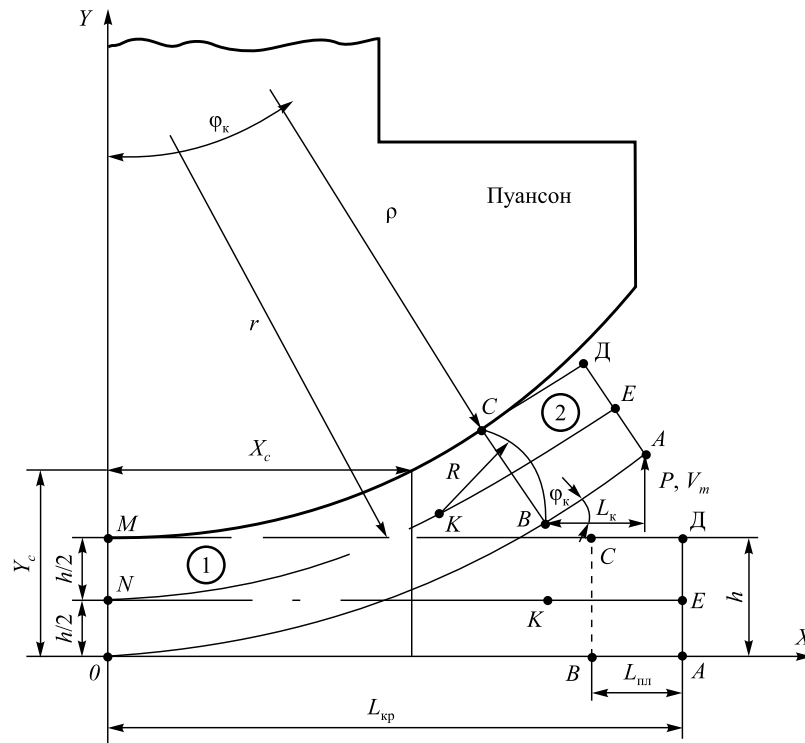
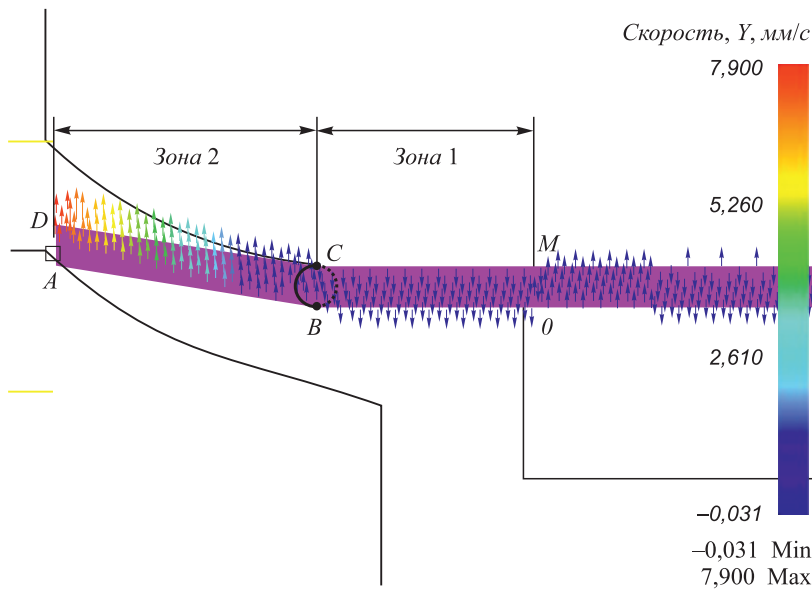


Рис. 1. Схема подгибки кромки на прессе

Рис. 2. Мгновенное поле скоростей V_y при подгибки кромки [5]

перпендикулярный плоскости рисунка, равен шагу подгибки, и тогда площадь пластического шарнира $f_{1,2} = BL_d$.

Длина дуги окружности пластического шарнира $L_d = 2R \arcsin(h/2R)$. Мгновенные скорости перемещения частиц на поверхности пластического шарнира $V_{1,2} = \omega R$. Из условия равенства мощности внешних и внутренних сил получим следующее уравнение:

$$M_n \omega = \tau_t f_{1,2} V_{1,2} = 2\tau_t \omega B R^2 \arcsin\left(\frac{h}{2R}\right). \quad (3)$$

Для плоской деформации интенсивность касательных напряжений $\tau_e = \tau_t / \sqrt{3}$. Значение R может быть определено из условия экстремума $dM_n/dR = 0$, откуда $R = 0,55h$.

С учетом найденного значения R величина изгибающего момента при локальных гibaх вдоль профиля верхнего инструмента постоянна при движении нижнего инструмента и $M_n = 0,66\tau_t B h^2$.

С другой стороны $M_n = P_i L_x$, где L_x — длина плеча приложения силы. Для определения промежуточных значений величины усилия P_i , развиваемого на нижнем

инструменте при подгибке кромки, необходимо определить после разгрузки величину плеча L_x для текущего значения угла изгиба φ_i .

Производственные эксперименты показали, что при подгибке кромки на КГП всегда после разгрузки на кромке появляется плоский участок, который деформируется упруго и длина которого равна приблизительно $L_{пл} = (2,1 - 2,5)h_0$. Поэтому максимальное усилие подгибки рассчитывается для конечного этапа, когда $L_x = L_k$, а значение $P_{max} = M_{и}/L_k$.

Для конечной стадии подгибки при расчете усилия можно принять, что $L_k = L_{пл} \cos \varphi_k$. Значение конечного угла подгибки φ_k определяется для нейтральной линии заготовки:

$$\varphi_k = \frac{L_{кр} - L_{пл}}{R_p + 0,5h}. \quad (4)$$

Проверочные расчеты представлены для трубы 1420×45 при значениях $\sigma_t = 580$ Н/мм², длине кромки $L_{кр} = 435$ мм, шаге подачи $B = 3590$ мм, скорости нижнего инструмента $V_0 = 8$ м/с, величине радиуса верхнего инструмента $R_p = 665$ мм. Результаты расчета: $M_{и} = 1,391$ МН·м. При длине плеча $L_x = 117$ мм, усилие $P = 11,8$ МН. При $L_x = 88,4$ мм $P = 15,75$ МН. При $L_x = 76$ мм усилие $P = 18,3$ МН.

Для определения максимального усилия подгибки расчет необходимо остановить при $L_x = L_k = 88,4$ мм. В этом случае усилие подгибки кромки составит $P = 15,75$ МН. Длина плоского участка заготовки после разгрузки кромки будет равна $L_{пл} = 100$ мм. Общая формула расчета P_{max} :

$$P_{max} = 0,66 \tau_t \frac{Bh^2}{L_{пл} \cos \left(\frac{L_{кр} - L_{пл}}{R_p + 0,5h} \right)}. \quad (5)$$

Предварительно, например для корректировки значения τ_e , необходимо определить величину деформации в наружных и внутренних волокнах, которые должны быть выше деформаций, соответствующих σ_t (0,22 %) на кривой упрочнения металла трубной заготовки. Для рассматриваемого случая (труба 1420×45) деформации в поверхностных волокнах при подгибке кромки трубной заготовки примерно равны 3,273 % > 0,22 %. Поэтому разработанную по методу верхней оценки модель деформации для жестко-пластической среды можно применять для процесса подгибки кромок на кромкогибочном прессе на длине участка заготовки, равной разности значений $L_{кр} - L_{пл}$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Джонсон В., Кудо Х. Механика процесса выдавливания металла. – М.: Металлургия, 1985.
2. Алюшин Ю.А. Метод верхней оценки и его применение при решении задач обработки металлов давлением. – Ростов-на-Дону: РИСХМ, 1977. – 75 с.
3. Самусев С.В., Люскин А.В., Романцов А.И. и др. // Изв. вуз. Черная металлургия. № 3. 2013. С. 20 – 22.
4. Самусев С.В., Товмасын М.А., Хлыбов О.С. и др. // Производство проката. 2014. № 2. С. 40 – 42.
5. Самусев С.В., Жигулев Г.П., Романцов А.И., и др. // Тр. Междунар. форума «Инженерные системы – 2012». Инжиниринговая компания «ТЕСИС». – М.: Макс Пресс, 2012. С. 209 – 213.

© 2014 г. Жигулев Г.П., Самусев С.В.,
Фадеев В.А., Файзулаев Ф.Х.
Поступила 23 апреля 2014 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA – FERROUS METALLURGY. 2014. No. 7. Vol. 57, pp. 39–42.

CALCULATION OF ENERGY-POWER PARAMETERS OF BENDING PROCESS IN PRODUCTION OF WELDED PIPES FOR GAS PIPELINES

Zhigulev G.P., Cand. Eng., Assist. Professor
Samusev S.V., Dr. Eng., Professor
Fadeev V.A., Engineer (fdv_viktor@mail.ru)
Faizulaev F.H., Master student

National Research Technological University MISIS (Leninskii pr., 4, Moscow, 119049, Russia)

Abstract. The authors suggested the technique of application of velocity fields and contact interaction in the calculation of energy-power parameters based on the analysis of the process of hemming the edges of sheet blanks on presses. The calculation of maximum bending efforts demonstrates the ability to use formulas for engineering calculations.

Keywords: pipes, edge, bending, efforts, deformation.

REFERENCES

1. Johnson W., Kudo H. *The mechanics of metal extrusion*. Manchester University Press, 1962, 226 p. (Russ. ed.: Johnson W., Kudo H. *Mekhanika protsessa vydavlivaniya metalla*. Moscow: Metallurgiya, 1985).

2. Alyushin Yu.A. *Metod verkhnei otsenki i ego primeneniye pri reshenii zadach obrabotki metallov davleniem* [Upper bound method and its application in solving the problems of metal forming]. Rostov-on-Don, RISKhM, 1977. P.75. (In Russ.).
3. Samusev S.V., Lyuskin A.V., Romantsov A.I. etc. Development of the methodology for calculating the parameters of the instrument to unify groups of welded pipe at section of edge bending press. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. No. 3, 2013. Pp. 20–22. (In Russ.).
4. Samusev S.V., Tovmasyan M.A., Khlybov O.S. etc. Application of photogrammetry and laser scanning for 3D-profile measuring of instrument for edge bending press line TESA 1420. “Vyksa Steel Works”. *Proizvodstvo prokata*. No. 2, 2014, pp. 40–42. (In Russ.).
5. Samusev S.V., Zhigulev G.P., Romantsov A.I. etc. Kinematic parameters of elastoplastic deformation in bending the marginal portions of plates based on modeling system DEFORM 2D-3D. *Trudy Mezhdunarodnogo foruma “Inzhenernye sistemy – 2012”. Inzhiniringovaya kompaniya “TESIS”* [Proceedings of the International Forum “Engineering Systems -2012”, Engineering company “Tesis”]. Moscow: Maks Press, 2012. Pp. 209–213. (In Russ.).

Received April 23, 2014

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ АЗОТОМ НА УПРОЧНЕНИЕ И СТАБИЛЬНОСТЬ АУСТЕНИТА СТАЛИ ТИПА X18H10*

Капуткина Л.М.¹, д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник (kaputkina@mail.ru)

Медведев М.Г.², к.т.н., старший научный сотрудник

Прокошкина В.Г.¹, к.т.н., старший научный сотрудник, доцент

Смарыгина И.В.¹, к.т.н., доцент

Свяжин А.Г.¹, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

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

² ОАО НПО «ЦНИТМАШ»

(Россия, 115088, Москва, Шарикоподшипниковская ул., 4)

Аннотация. Исследовано упрочнение и изменение стабильности аустенита в результате легирования азотом стали типа X18H10 в интервале температур, обычном для применения таких сталей в качестве коррозионностойких конструкционных теплостойких и/или криогенных. Показано, что легирование азотом перспективно для упрочнения и повышения стабильности аустенитных нержавеющих сталей. Дополнительное упрочнение за счет предварительного холодного или теплого наклепа повышает склонность к образованию мартенсита под нагрузкой, что ограничивает рабочую температуру таких сталей. Высокопрочные немагнитные азотистые стали на базе X18AH10 с содержанием азота до 0,22 % в качестве криогенных пригодны для недеформируемых изделий. В противном случае при температурах ниже -70°C в них будет всегда образовываться мартенсит деформации. Одновременно высокая прочность, пластичность и вязкость для таких сталей могут быть достигнуты только за счет трип-эффекта или мелкого зерна. Азот эффективно упрочняет твердый раствор в высокотемпературном состоянии. Комбинирование горячей и теплой деформации может быть использовано для дополнительного упрочнения сталей при термомеханической обработке, в том числе и за счет протекания деформационного старения, что эффективно для применения таких сталей в качестве теплостойких.

Ключевые слова: аустенитная сталь, криогенная сталь, коррозионная стойкость, теплостойкость, легирование азотом, термическая стабильность, термомеханическое упрочнение.

Аустенитные стали типа X18H10 широко применяются как коррозионностойкие, жаропрочные (теплостойкие), криогенные. Легирование сталей азотом, используемое в последнее время, оказалось эффективным для повышения стабильности, прочности и коррозионной стойкости таких аустенитных сталей [1 – 7].

Однако в виду сложности и многофакторности влияния азота до сих пор нет четких критериев выбора рационального содержания азота и получаемой структуры для сталей различного назначения.

Азот расширяет аустенитную область и тем самым стабилизирует аустенит сильнее, чем углерод, давая возможность уменьшить содержание никеля.

Азот, как и углерод, обеспечивает твердорастворное упрочнение стали, являясь элементом внедрения, и дисперсионное упрочнение за счет образования нитридов и карбонитридов. При этом азот, имея несколько меньший диаметр атома, по сравнению с углеродом, оказывает более сильное влияние на твердорастворное упрочнение. Азот способствует большему деформационному упрочнению, снижая энергию дефектов упаковки аустенита, проявляет тенденцию к упорядочению

твердого раствора, имеет большую энергию взаимодействия с дислокациями.

Нитриды в хромоникелевых сталях более дисперсны и равномерно распределены, чем карбиды, что позволяет получать одновременно высокие характеристики прочности, пластичности и вязкости.

Эффективно также зернограничное упрочнение азотистых сталей за счет выделения дисперсных нитридов и карбонитридов по границам и субграницам и получения при термической обработке более мелкого зерна.

Азот снижает температуру начала мартенситного превращения при охлаждении, но может увеличить склонность к образованию мартенсита деформации благодаря снижению энергии дефектов упаковки.

Стабильные хромоникелевые и хромомарганцевые аустенитные стали, легированные азотом, часто упрочняют холодной пластической деформацией и старением.

Повышение содержания N и N + C из-за большего пересыщения твердого раствора может увеличить эффект старения во время и после деформации, что может проявиться в снижении температуры распада аустенита. Это, в свою очередь, приведет к уменьшению легированности твердого раствора, снижению стабильности аустенита и соответственно к изменению процессов структурообразования (в том числе рекристаллизации)

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

и ухудшению коррозионных и других специальных свойств. В частности, возможно снижение длительной прочности в результате выделения нитридов и карбонитридов $\text{Cr}_{23}(\text{CN})_6$, $\text{Cr}_2(\text{CN})$. В таком случае для сохранения свойств необходимо корректировать легирование стали: уменьшать содержание азота, либо вводить дополнительно другие легирующие элементы.

Применение термомеханической обработки при рациональных режимах для азотсодержащих аустенитных сталей эффективно. Учитывая, что прочность и другие свойства определяются составом и структурой аустенита, а также фазами, выделяющимися в процессе деформации и старения, диапазон регулируемых параметров для азотистых сталей может быть расширен.

Легирование азотом повышает сопротивление горячей деформации, но тормозит процессы динамической рекристаллизации, поэтому температуры нагрева при высокотемпературной термомеханической обработке могут быть выше по сравнению с безазотистыми сталями.

Легирование сталей азотом повышает стойкость к локальным видам коррозии и межкристаллитной коррозии [6, 7]. Однако коррозионная стойкость чувствительна к структурному состоянию сталей, поэтому при термомеханическом упрочнении азотсодержащих сталей также требуется более четкий выбор регламентированных параметров структуры и более строгое соблюдение технологии выплавки и обработки.

Таким образом, в связи с изменением процессов структурообразования и формирования свойств при введении в сталь даже небольшого количества азота необходимо достаточно строго контролировать химический состав, корректировать режимы термической и термомеханической обработки (температуру, степень деформации, продолжительность) и последующих условий охлаждения и старения в зависимости от областей применения стали. В частности, необходимо учитывать конкретные температуры выделения и растворения нитридов, которые можно оценить по термодинамическим расчетам, напри-

мер, используя диаграммы фазовых равновесий. Изменение стабильности аустенита под нагрузкой и в ее отсутствие можно оценить только экспериментально.

Целью настоящей работы являлось исследование упрочнения и изменение стабильности аустенита в результате легирования азотом стали типа X18H10 в интервале температур, обычном для применения таких сталей в качестве коррозионностойких конструкционных теплостойких и/или криогенных.

В качестве материала исследований были взяты стали типа X18H10 с различным содержанием азота: от обычного для примеси (менее 0,01 %) до 0,22 % для специально легированных азотом с применением традиционных технологий выплавки коррозионностойких хромоникелевых сталей. Химический состав сталей приведен в табл. 1.

Исследуемые стали получены и предварительно обработаны следующим образом. Сталь № 2 (12X18H10T) промышленной выплавки в горячекатаном состоянии.

Легированные азотом стали выплавлены в лабораторных условиях с использованием компонентов шихты различной чистоты по примесям. Стали № 3 и 4 (08X18AH10) получены в индукционной печи переплавом безазотистой стали близкого химического состава с добавлением до требуемого состава чистых шихтовых компонентов. При этом использовали феррохром азотированный с содержанием азота 9,4 %, феррохром безуглеродистый марки 9X005, марганец металлический марки Mn965, никель электролитический марки Н1, железо типа «армко» с содержанием углерода до 0,01 % и титан марки ВТ-1. Полученные слитки массой 12,5 кг были подвергнуты ковке в диапазоне температур 1160 – 820 °С со степенью общей деформации 80 % и охлаждены на воздухе.

Сталь № 5 (X18AH10) выплавлена в индукционной вакуумной печи, в качестве шихты использовали чистые материалы: техническое железо марки 008ЖР, электролитический никель Н1, электролитический

Таблица 1

Химический состав исследуемых сталей

Номер стали	Марка стали	Содержание легирующих элементов, % (по массе)*								
		C	Cr	Ni	Mn	Mo	S	P	Al	N
1	08X18H10 (требования ГОСТ 5632-72)	<0,080	17,0 – 19,0	9,0 – 11,0	<2,00	–	<0,020	<0,035	–	–
2	12X18H10T	0,100	17,7	9,5	1,19	0,10	0,007	0,027	0,11	<0,01
3	X18AH10 (N = 0,135 %)	0,050	18,0	10,3	1,04	–	0,015	0,023	0,10	0,135
4	X18AH10 (N = 0,186 %)	0,050	18,1	9,6	0,82	<0,10	0,018	0,025	0,12	0,186
5	X18AH10 (чистая, N = 0,220 %)	0,007	19,1	9,3	1,42	0,012	0,004	0,002	0,035	0,220

* Остальное Fe, % (по массе)

марганец Мн998, чистый хром Х99, азотированный феррохром ФХН8, алюминий гранулированный. Слиток массой 10,8 кг ковали в температурном интервале 1070 – 1000 °С с суммарной степенью обжатия 75 % и охлаждали на воздухе. Далее поковки повергали горячей прокатке при 1070 – 1000 °С с суммарной степенью обжатия 45 % и охлаждали на воздухе.

Заключительными обработками являлись

– закалка на твердый раствор с температуры 1050 °С в воде либо на воздухе;

– термомеханическая обработка по схеме ВТМО, включающая горячую многопроходную продольную прокатку (температура нагрева 1070 °С) со степенью обжатия $\epsilon = 35, 50$ и 80 % и охлаждение с температуры конца прокатки в воде или на воздухе.

Изучены структура, фазовый состав и механические свойства сталей после различных схем термической и термомеханической обработки, а также их механическое поведение в условиях горячей и теплой деформации.

Качественный анализ микроструктуры проведен с использованием световой микроскопии. Фазовый состав и период решетки аустенита изучены методом рентгенографического анализа. Съемка проведена на дифрактометре ДРОН-4 с использованием $\text{Co}_{K\alpha}$ излучения и графитового монохроматора.

Твердость HV, механические свойства при испытаниях на растяжение и ударный изгиб определены для всех сталей при комнатной температуре (+20 °С), а для стали № 5 (X18AH10) и при температуре –163 °С. В исходном состоянии и после испытаний на растяжение и ударный изгиб образцы исследованы на наличие ферромагнитной фазы с помощью ферритометра МФ-51НЦ.

Соппротивление горячей и теплой деформации изучено при испытаниях на сжатие с помощью дилатометра-пластометра типа 805 A/D или комплекса «Gleeble System 3800».

Все исследуемые стали при комнатной температуре являются аустенитными, что соответствует их положению на диаграмме Шеффлера (рис. 1), они немагнитны, рентгенографически α -фазы также не обнаружено.

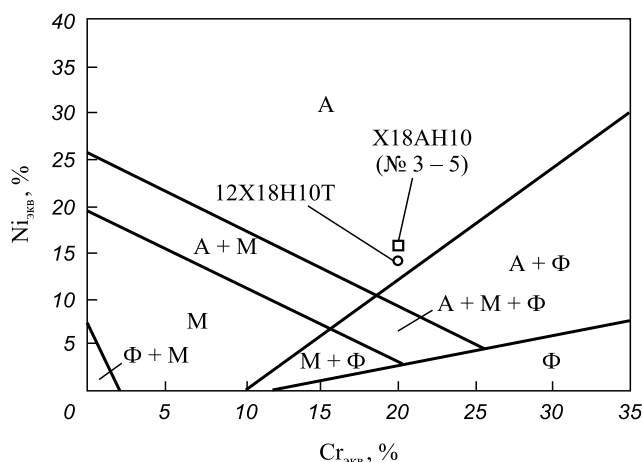


Рис. 1. Положение исследуемых сталей на диаграмме Шеффлера

Оцененные температуры начала мартенситного превращения сталей по формуле, учитывающей только собственно химический состав [8]

$$M_H = 500 - 25(\text{Ni} + 0,8\text{Cr} + 1,2\text{Mn} - 8) - 12,5\text{Mo} - 29,4\text{Ti} - 35\text{Nb} - 32,6\text{Cu} - 8,4\text{Co} - 254(\text{C} + \text{N}),$$

представлены в табл. 2. Величины M_H находятся в интервале +23 °С [сталь № 2 (12X18H10T)] ÷ 17 °С [сталь № 1 (X18H10)].

Построенное по программе Thermo-Calc на основе термодинамической базы TCFe6 политермическое сечение диаграмм фазовых равновесий при содержании легирующих элементов, соответствующем составам стали (см. табл. 1), и содержании азота от 0 до 1 % представлено на рис. 2. Видно, что температуры горячей деформации и нагрева под закалку соответствуют аустенитной области, т. е. при полном растворении избыточных фаз ни δ -феррита, ни мартенсита в исследуемых сталях быть не должно.

Механические свойства исследуемых сталей представлены в табл. 3, результаты для сталей № 2 – 4 приведены по данным работы [9]. Значения твердости у всех исследованных сталей близки и характерны для аустенитных сталей.

При испытаниях на растяжение при 20 °С все азотистые стали обнаружили типичное для аустенитных сталей поведение, характерное для стабильных высокопластичных материалов при плюсовых температурах. Диаграммы деформации плавные, без зубчатости, за исключением стали № 5 (X18AH10), отличающейся высокой пластичностью, для которой при деформации выше 30 – 40 % на диаграмме обнаружена слабо заметная зубчатость (с малой величиной зубцов). После испытаний образцы этой стали были слабомагнитными (табл. 4), что говорит о том, что в них образовалось небольшое количество мартенсита деформации

Таблица 2

Оценки температур M_H , M_{d30} и $Ni_{\text{экв}}$ для M_{d30}

Номер стали	Марка стали	M_H , °С	M_{d30} , °С	$Ni_{\text{экв}} (M_{d30})^*$
1	08X18H10**	–17	–15	25
2	12X18H10T	23	–1	24
3	X18AH10 (N = 0,135 %)	–14	–54	26
4	X18AH10 (N = 0,186 %)	–7	–66	25
5	X18AH10 (чистая, N = 0,220 %)	–15	–71	26

* Рассчитано без учета азота

** Рассчитано по верхнему пределу содержания легирующих элементов в соответствии с ГОСТ 5632-72

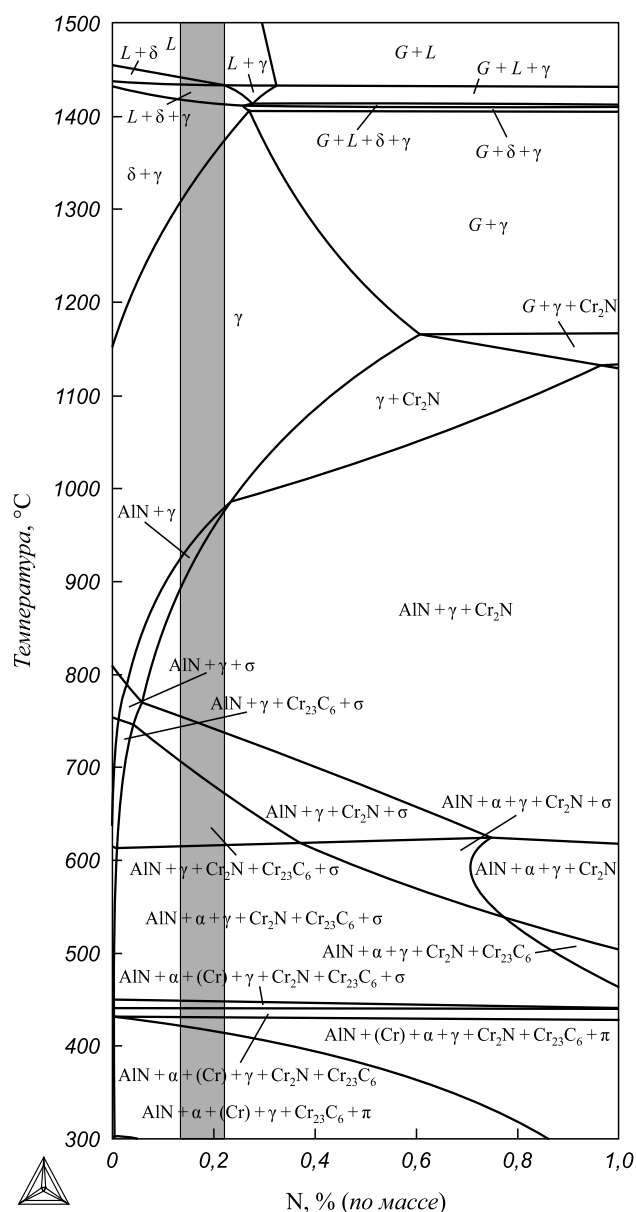


Рис. 2. Диаграмма фазовых равновесий стали X18AH10 (выделена область 0,135 – 0,220 % N)

(α -мартенсита). Остальные стали в области равномерной деформации и после растяжения до разрушения при комнатной температуре оставались немагнитными. После растяжения при -163°C сталь № 5 (X18AH10) стала сильно магнитной (см. табл. 4), что свидетельствует о достаточно большом количестве образовавшегося в ней мартенсита.

Показатели прочности сталей растут по мере увеличения содержания азота в сталях № 2 – 5 (см. табл. 3), причем в большей степени повышается сопротивление малой пластической деформации $\sigma_{0,2}$. Характеристики прочности при температуре -163°C естественно выше, чем при комнатной температуре.

Оценки склонности к образованию мартенсита деформации по температуре M_{d30} , при которой 50 % мартенсита образуется под воздействием деформации в 30 %, по формуле Т. Гладмена, Дж. Хаммонда, Ф. Марша [10]

$$M_{d30} = 497 - 462(C + N) - 9,2Si - 8,1Mn - 13,7Cr - 20Ni - 18,5Mo$$

и никелевый эквивалент для M_{d30} , рассчитанный по формуле [11]

$$Ni_{\text{эKB}}(M_{d30}) = Ni + 0,65Cr + 0,98Mo + 1,05Mn + 0,35Si + 12,5C,$$

в целом отражают влияние состава стали (см. табл. 2) после заключительной обработки на твердый раствор. Реальные конкретные цифры могут быть другими, поскольку здесь, как и при оценке M_H , также не учтены ни различия в структурном состоянии сталей, ни условия деформации. Значение M_H сталей может быть снижено за счет измельчения зерна до 10 мкм при предварительной обработке, M_{d30} при этом практически не изменяется [12].

Таблица 3

Механические свойства исследуемых сталей

Номер стали	Марка стали	Обработка	$T, ^\circ\text{C}$	HV, МПа	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\delta/\delta_p^*, \%$	$\psi, \%$	KCU (KCV), МДж/м ²
2	12X18H10T	Закалка, воздух	+20	210	515	230	47	51	(2,2)
		ВТМО 80 %, воздух	+20	310	700	440	26	54	(0,9)
3	X18AH10 (N = 0,135 %)	Закалка, вода	+20	255	530	315	29	63	(2,2)
		ВТМО 50 %, вода	+20	260	670	370	42	71	(1,9)
4	X18AH10 (N = 0,186 %)	Закалка, вода	+20	240	715	355	25	67	(1,7)
		ВТМО 50 %, вода	+20	255	690	345	27	74	(1,3)
5	X18AH10 (чистая, N = 0,220 %)	ВТМО 35 %, вода	+20	240	750	400	63/44	84	3,9
			-163	—	1065	645	39/31	78	2,5

* δ_p – относительное удлинение, соответствующее равномерной деформации.

Оценки стабильности аустенита при механических испытаниях стали № 5 (X18АН10)

$T_{\text{исп}}, ^\circ\text{C}$	Испытания на растяжение			Испытания на ударный изгиб		
	$\delta_p, \%$	магнитность в области равномерной деформации	магнитность в шейке	магнитность вдали от области разрушения	магнитность в области излома	количество аустенита*, %
+20	44	Слабо магнитный	Слабо магнитный	Немагнитный	Немагнитный	100
-163	31	Сильно магнитный	Сильно магнитный	Слабо магнитный	Средне магнитный	96

* Количество аустенита в недеформированных образцах, определенное рентгенографически.

Все стали при растяжении при комнатной температуре имеют высокие характеристики пластичности: δ от 26 до 63 %, ψ от 51 до 84 % (см. табл. 3). Больше пластичностью обладает чистая сталь № 5 (X18АН10) с наибольшим содержанием азота среди рассматриваемых сталей, имеющая меньшую стабильность при деформации и высокие значения прочности. Можно отметить и достаточно высокую пластичность данной стали при температуре -163°C : $\delta = 39\%$, $\psi = 78\%$ за счет трип-эффекта.

На диаграммах деформации при испытаниях при температуре -163°C у стали № 5 (X18АН10) также появилась зубчатость уже при деформации более 10 %.

Интенсивное образование мартенсита деформации в азотистых сталях типа X18АН10 ведет к их сильно-му деформационному упрочнению и при сохранении высокой пластичности обуславливает высокий уровень отношения $\sigma_B/\sigma_{0,2}$.

Испытания при комнатной и отрицательной температурах показали хорошую воспроизводимость результатов и весьма малый разброс абсолютных значений всех характеристик прочности и пластичности, что отражает стабильность механического поведения всех исследованных сталей.

Результаты испытаний на ударную вязкость показали высокие значения этой величины и для сталей с азотом при комнатной температуре: $KCU_{+20^\circ\text{C}} = 1,7 - 3,9 \text{ МДж/м}^2$, максимальное значение ударной вязкости имеет чистая сталь № 5 (X18АН10).

Ударная вязкость при температуре испытаний -163°C для стали № 5 (X18АН10) также достаточно высокая – $2,5 \text{ МДж/м}^2$. В зоне пластической деформации и разрушения стали № 5 (X18АН10) обнаружен α -мартенсит: вблизи зоны разрушения сплав стал магнитным (см. табл. 4). Это свидетельствует о том, что даже при таких высоких скоростях нагружения ($\sim 10 \text{ м/с}$) развивается достаточно большая пластическая деформация за счет реализации трип-эффекта.

Таким образом, легированные азотом стали типа X18АН10 могут быть использованы как криогенные с повышенной прочностью при отсутствии жестких требований по немагнитности и/или малой допустимой деформации, особенно при низких температурах.

Для исследования механического поведения в условиях горячей деформации аустенитных сталей с азотом были получены диаграммы горячей деформации сжатием при температурах 1050, 1100 $^\circ\text{C}$ и скоростях деформации $\dot{\epsilon} = 0,1, 1 \text{ и } 10 \text{ с}^{-1}$. На рис. 3 приведены при-

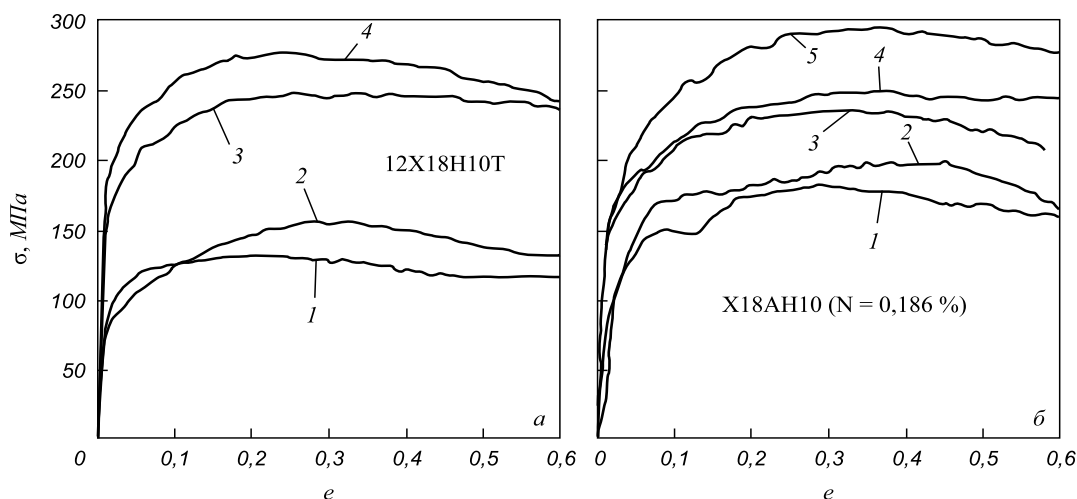


Рис. 3. Диаграммы горячей деформации сжатием сталей № 4 (X18АН10, $N = 0,186\%$) и № 2 (12X18H10T):
 а – 1 – (1050°C , $\dot{\epsilon} = 0,1 \text{ с}^{-1}$); 2 – (1050°C , $\dot{\epsilon} = 1 \text{ с}^{-1}$); 3 – (1100°C , $\dot{\epsilon} = 10 \text{ с}^{-1}$); 4 – (1050°C , $\dot{\epsilon} = 10 \text{ с}^{-1}$);
 б – 1 – (1100°C , $\dot{\epsilon} = 1 \text{ с}^{-1}$); 2 – (1050°C , $\dot{\epsilon} = 0,1 \text{ с}^{-1}$); 3 – (1050°C , $\dot{\epsilon} = 1 \text{ с}^{-1}$); 4 – (1100°C , $\dot{\epsilon} = 10 \text{ с}^{-1}$); 5 – (1050°C , $\dot{\epsilon} = 10 \text{ с}^{-1}$)

меры диаграмм горячей деформации для сталей № 4 (X18АН10) и № 2 (12Х18Н10Т), в табл. 5 – параметры диаграмм горячей деформации.

На основании анализа диаграмм горячей деформации можно отметить следующее. Диаграммы носят обычный характер. Качественный характер диаграмм горячей деформации изменяется в зависимости от температуры и скоростных условий деформации примерно одинаково для всех сталей, т.е. с ростом температуры и понижением скорости деформации сопротивление деформации уменьшается.

На диаграммах горячей деформации сталей, легированных азотом, при температуре 1050 °С и скорости деформации 0,1 с⁻¹ появляется площадка текучести. При горячей деформации и еще более вероятно при теплой деформации в азотистых аустенитных сталях могут наблюдаться эффекты старения, как отмечалось в работе [13]. Повышение содержания азота в сталях типа Х18АН10 может сместить температурный интервал выделения карбонитридов к более низким температурам по сравнению со сталями базового состава Х18Н10. В работе [13] с помощью калориметрического анализа наблюдали небольшие тепловые эффекты в сталях с азотом в интервале температур 340 – 450 °С которые, возможно, связаны с выделением нитридных и карбонитридных фаз.

При одинаковых условиях деформации на сопротивление горячей деформации аустенитных азотсодержащих сталей влияет главным образом их состав. Легирование азотом за счет эффективного упрочнения твердого раствора при равных скоростях и температурах деформации повышает сопротивление деформации и смещает процесс разупрочнения к меньшим

степеням деформации. Однако эти соотношения могут изменяться для разных условий деформации и составов стали, поскольку они определяются конкуренцией процессов упрочнения и разупрочнения, в первую очередь динамической рекристаллизацией. Так, при температуре 1050 °С и скоростях деформации 1 – 10 с⁻¹ сталь с 0,186 % азота имеет максимальное напряжение $\sigma_{\max}$ на 15 – 90 МПа и соответствующую ему степень деформации $\varepsilon_{\max}$ на 5 – 15 % выше, чем сталь без азота (см. табл. 5). Как и показано в более ранних работах [14], исходная структура влияет на процессы разупрочнения опосредовано, через влияние размера зерна на процесс рекристаллизации. Конечная структура и свойства горячедеформированного с большой степенью аустенита определяются только условиями горячей деформации.

Теплую деформацию аустенитных сталей проводили при температуре максимального проявления эффекта старения – 410 °С. Наибольшее упрочнение при этом достигнуто при обработке по схеме горячая деформация → теплая деформация.

Так, теплая деформация стали № 3 (Х18АН10) при 410 °С сжатием до истинной степени $e = 0,08$ со скоростью 0,01 с⁻¹ в вакууме после горячего сжатия при температуре 1050 °С до $e = 0,27$ со скоростью 1 с⁻¹ и быстрого охлаждения до температуры 410 °С привела к дополнительному упрочнению на ~170 МПа. Сопротивление деформации при $e = 0,08$ (близко к установившейся стадии) достигло 436 МПа. Совмещенная диаграмма горячей и теплой деформации стали № 3 (Х18АН10) приведена на рис. 4.

Диаграммы теплой деформации имеют обычный вид, явной зубчатости не выявлено. Средняя величина

Таблица 5

Параметры диаграмм горячей деформации и зеренной структуры*

Номер стали	Марка стали	$T, ^\circ\text{C}$	$\dot{\varepsilon}, \text{c}^{-1}$	$\varepsilon_{\max}$	$\sigma_{\max}, \text{МПа}$	$V_R, \%$	$D_{\text{ср}}, \text{мкм}$
2	12Х18Н10Т	1050	0,1	0,21	133	100	4,4
			1,0	0,27	156	100	3,6
			10	0,24	277	–	–
		1100	10	0,25	249	–	–
3	Х18АН10 (N = 0,135 %)	1050	1,0	0,32	208	80	4,0
			10	0,39	269	95	2,3
		1100	0,1	0,31	100	100	3,8
			1,0	0,44	193	100	4,3
4	Х18АН10 (N = 0,186 %)	1050	0,1	0,40	197	45	4,0
			1,0	0,30	242	95	3,4
			10	0,37	294	–	–
		1100	1,0	0,28	195	–	–
			10	0,36	245	–	–

* $\sigma_{\max}, \varepsilon_{\max}$ – максимальное напряжение и соответствующая ему степень деформации; V_R – объемная доля рекристаллизованных зерен; $D_{\text{ср}}$ – средний размер зерна

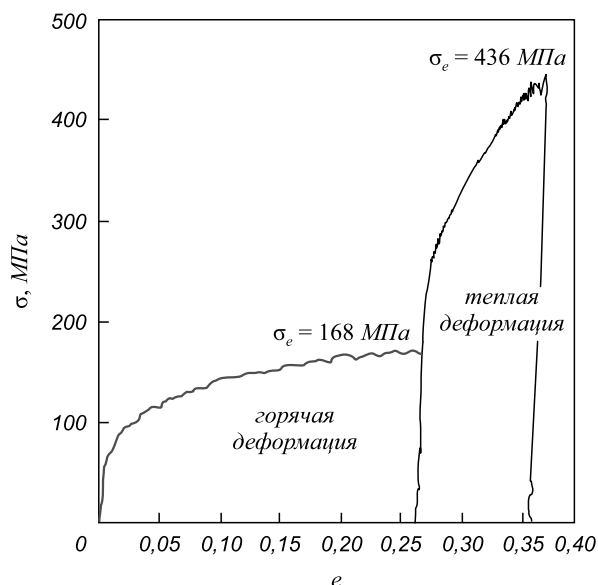


Рис. 4. Совмещенная диаграмма горячей (1050 °C, $\dot{\epsilon} = 1 \text{ с}^{-1}$) и теплой (410 °C, $\dot{\epsilon} = 0,01 \text{ с}^{-1}$) деформации сжатием стали № 3 (X18АН10, N = 0,135 %)

аустенитного зерна в процессе теплой деформации не изменяется. Сопротивление теплой деформации определяется как составом стали, так и структурой горячедеформированного аустенита, т. е. зависит от режимов горячей деформации каждой стали. Добавка азота существенно повышает сопротивление малым ($\sigma_{0,2}$) и большим (σ_e) степеням теплой деформации. Мелкое зерно усиливает эффект повышения сопротивления большим деформациям.

После охлаждения до комнатной температуры все стали оставались аустенитными. Твердость заметно возросла. Например, для стали № 3 (X18АН10) — до 260 HV по сравнению с 245 HV для горячедеформированного и 200 HV для недеформированного состояния.

Выводы. Легирование азотом перспективно для упрочнения и повышения стабильности аустенитных нержавеющих сталей, применяемых в качестве теплоустойчивых и криогенных.

Прочность и термическая стабильность аустенита растут с повышением содержания азота. Дополнительное упрочнение за счет предварительного холодного или теплого наклепа, обычно применяемое для аустенитных сталей, повышает склонность к образованию мартенсита под нагрузкой, особенно вблизи и ниже M_H , т.е. ограничивает рабочую температуру таких сталей.

В качестве криогенных высокопрочных немагнитных азотистые стали на базе X18АН10 с содержанием азота до 0,22 % пригодны для недеформируемых изделий, в противном случае при температурах ниже –70 °C в них всегда будет образовываться мартенсит деформации. Одновременно высокая прочность, пластичность и вязкость (особенно в случае повышенной чистоты

по вредным примесям) для таких сталей могут быть достигнуты только за счет трип-эффекта или мелкого зерна.

Азот эффективно упрочняет твердый раствор в высокотемпературном состоянии, при этом сопротивление горячей деформации азотсодержащих сталей возрастает с увеличением скорости и уменьшением температуры деформации тем в большей степени, чем больше в этой стали содержание азота в твердом растворе.

Комбинирование горячей и теплой деформации может быть использовано для дополнительного упрочнения сталей при термомеханической обработке, в том числе и за счет протекания деформационного старения, что эффективно для применения таких сталей в качестве теплоустойчивых, а также в качестве высокопрочных хладостойких и криогенных при отсутствии специальных требований по немагнитности.

Вместе с тем повышение содержания азота в хромоникелевых аустенитных сталях, усиливая эффекты деформационного старения при горячей и теплой деформации, может изменить их коррозионную стойкость и термическую стабильность.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Солнцев Ю.П. Хладостойкие стали и сплавы. — СПб.: Химиздат, 2005. — 480 с.
2. Солнцев Ю.П., Ермаков Б.С., Слепцов О.И. Материалы для низких и криогенных температур: Энциклопедический справочник. — СПб.: Химиздат, 2008. — 768 с.
3. Химушин Ф.Ф. Нержавеющие стали. — М.: Металлургия, 1967. — 800 с.
4. Syvazhin A.G., Kaputkina L.M., Prokoshkina V.G. // Proceed. 10th Int. Conf. on High Nitrogen Steels. — Moscow: MISiS, 2009. P. 77–82.
5. Syvazhin A.G., Siwka J., Kaputkina L.M. // Proceed. of Int. Conf. Advanced Steels. China. Beijing. Metallurgical Industry Press. 2010. P. 352–356.
6. Speidel M.O., Speidel H.J. // Proceed. 10th Int. Conf. on High Nitrogen Steels. — Moscow: MISiS, 2009. P. 121–128.
7. Мушников С.Ю., Легостаев Ю.Л., Харьков А.А. и др. // Вопросы материаловедения. 2004. № 2 (38). С. 126–135.
8. Бирман С.Р. Экономнолегированные мартенситностареющие стали. — М.: Металлургия, 1974. — 208 с.
9. Ложников Ю.И., Капуткина Л.М. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2004. № 5. С. 50–54.
10. Пикеринг Ф.Б. Физическое материаловедение и разработка сталей. — М.: Металлургия, 1982. — 184 с.
11. Hirayama T., Ogirima M. // J. Japan. Inst. Metals. 1970. Vol. 34. P. 507–516.
12. Matsuoka Y., Iwasaki T., Nakada N. etc. // ISIJ International. 2013. Vol. 53. No. 7. P. 1224–1230.
13. Капуткина Л.М., Прокошкина В.Г., Хадеев Г.Е. и др. // МиТОМ. 2013. № 6. С. 38–43.
14. Диаграммы горячей деформации, структура и свойства сталей. / М.Л. Бернштейн, С.В. Добаткин, Л.М. Капуткина и др. — М.: Металлургия, 1989. — 544 с.

© 2014 г. Капуткина Л.М., Медведев М.Г.,
Прокошкина В.Г., Смарикина И.В., Свяжин А.Г.
Поступила 23 мая 2014 г.

INFLUENCE OF NITROGEN ALLOYING AT STRENGTHENING AND STABILITY OF AUSTENITE STEEL TYPE Cr18Ni10

Kaputkina L.M.¹, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof. of the Chair
of Plastic deformation of special alloys

(kaputkina@mail.ru)

Medvedev M.G.², Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher

Prokoshkina V.G.¹, Cand. Sci. (Eng.), Prof., Senior Re-
searcher of the Chair of Plastic deformation of special
alloys

Smargina I.V.¹, Cand. Sci. (Eng.), Assoc. Prof. of the Chair
of Plastic deformation of special alloys

Svyazhin A.G.¹, Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher, Prof. of
the Chair “Metallurgy of steel and ferroalloys”

¹ National Research Technological University MISIS (Lenins-
kii pr., 4, Moscow, 119049, Russia)

² OJSC Russian State Research Center “CNITMASH” (Shariko-
podshnikovskaya ul., 4, Moscow, 115088, Russia)

Abstract. The hardening and austenite stability as a result of nitro-
gen alloying steel type Cr18Ni10 in the temperature range, which
is usual for the application of such steels as corrosion-resistant
structural heat-resistant and/or cryogenic ones was studied. It is
shown that the nitrogen alloying is perspective for strengthening
and increasing of stability of austenitic stainless steels. Additional
strengthening due to the preliminary cold or warm deformation
hardening increases a tendency to the martensite formation un-
der load, which limits the operating temperature of these steels.
High-strength non-magnetic nitrogen-alloyed steels on the base
of Cr18Ni10 steels containing up to 0.22 % of nitrogen are suit-
able for cryogenic application of non-deformed articles only.
Otherwise, a strain-induced martensite will always be formed in
them at temperatures below –70 °C. High strength, ductility and
toughness of these steels can be achieved simultaneously only as
a result of the trip-effect or fine-grained structure formation. Ni-
trogen effectively strengthens solid solution in a high-temperature
condition. The combination of hot and warm deformation can be
used for additional hardening of steels during at thermomechan-
ical treatment, including strain-aging process, which is effective
for applications of such steels as heat resistant ones.

Keywords: fustenitic steel, cryogenic steel, corrosion resistance, heat re-
sistance, alloying by nitrogen, thermal stability, thermomechanical
strengthening.

REFERENCES

1. Solntsev Yu.P. *Khladoostoiokie stali i splavy* [Cold-resistant steels and alloys]. St. Petersburg: Khimizdat, 2005. 480 p. (In Russ.).
2. Solntsev Yu.P., Ermakov B.S., Sleptsov O.I. *Materialy dlya nizkikh i kriogenykh temperatur: Entsiklopedicheskii spravochnik* [Materials for low and cryogenic temperatures: An Encyclopedic Reference]. St. Petersburg: Khimizdat, 2008. 768 p. (In Russ.).
3. Khimushin F.F. *Nerzhavayushchie stali* [Stainless steels]. Moscow: Metallurgiya, 1967. 800 p.
4. Svyazhin A.G., Kaputkina L.M., Prokoshkina V.G. Effect of nitro-
gen on structure and properties of thermomechanically strengthened
steels. *Proceed. of 10th Int. Conf. on High Nitrogen Steels*. Moscow:
MISiS. 2009. pp. 77–82.
5. Svyazhin A.G., Siwka J., Kaputkina L.M. High-nitrogen steels –
The current state and development trends. *Proceed. of Int. Conf. Ad-
vanced Steels*. China, Beijing. Metallurgical Industry Press. 2010.
Pp. 352–356.
6. Speidel M.O., Speidel H.J. Commercial low-nickel and high nitro-
gen steels. *Proceed. of 10th Int. Conf. on High Nitrogen Steels*. Mos-
cow: MISiS. 2009. Pp. 121–128.
7. Mushnikova S.Yu., Legostaev Yu.L., Khar'kov A.A. etc. *Voprosy
materialovedeniya*. 2004. No. 2 (38). Pp. 126–135. (In Russ.).
8. Birman S.R. *Ekonomnolegirovannye martensitnostareyushchie
stali* [Economically alloyed maraging steel]. Moscow: Metallurgiya,
1974. 208 p. (In Russ.).
9. Lozhnikov Yu.I., Kaputkina L.M. *Izvestiya VUZov. Chernaya met-
allurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 2004. No. 5. Pp. 50–54.
(In Russ.).
10. Pikering F.B. *Fizicheskoe metallovedenie i razrabotka staley* [Physi-
cal metallurgy and development of steels]. Moscow: Metallurgiya,
1982. 184 p. (In Russ.).
11. Hirayama T., Ogirima M. *J. Japan. Inst. Metals*. 1970. Vol. 34.
Pp. 507–516.
12. Matsuoka Y., Iwasaki T., Nakada N. etc. *ISIJ International*. 2013.
Vol. 53. No 7. Pp. 1224–1230.
13. Kaputkina L.M., Prokoshkina V.G., Khadeev G.E., Elantsev S.N.,
Karpukhina I.V. Diagrams and other hot and warm deformation and
strain aging of nitrogen-containing austenitic steels. *MiTOM = Met-
al Science and Heat Treatment*. 2013. No. 6. Pp. 38–43. (In Russ.).
14. Bernshtein M.L., Dobatkin S.V., Kaputkina L.M. etc. *Diagrammy
goryachei deformatsii, struktura i svoistva staley* [Diagrams of hot
deformation, the structure and properties of steels]. Moscow: Metal-
lurgiya, 1989. 544 p. (In Russ.).

Received May 23, 2014

УДК 669.018.539.213.537.662

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СПИННИНГОВАНИЯ НА КАЧЕСТВО ПОВЕРХНОСТИ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ ЛЕНТ СПЛАВА $\text{Co}_{58}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$ С ОЧЕНЬ НИЗКОЙ МАГНИТОСТРИКЦИЕЙ*

*Кекало И.Б., к.т.н., профессор кафедры физического материаловедения, ведущий эксперт
Могильников П.С., аспирант кафедры физического материаловедения (pavel_mog@mail.ru)*

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

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

Аннотация. Изучено влияние условий закалки из жидкого состояния на гистерезисные магнитные свойства (ГМС) и качество поверхности аморфных лент сплава $\text{Co}_{58}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$, обладающего чрезвычайно низкой магнитострикцией. Установлено, что скорость закалки и температура разлива практически не влияют на ГМС, а также на величину временного спада начальной проницаемости, обусловленного направленным упорядочением. Однако при этом качество аморфных лент заметно зависит от изученных параметров: с увеличением скорости закалки качество лент улучшается, а с увеличением температуры разлива – ухудшается. Дана интерпретация обнаруженным закономерностям. Сделан вывод, что в изученном сплаве «поверхностный» пиннинг границ доменов, обусловленный внутренними напряжениями, которые порождаются поверхностными дефектами, из-за малости магнитострикции не определяют уровень ГМС. В данном случае эти свойства определяются «объемным» пиннингом границ доменов.

Ключевые слова: гистерезисные магнитные свойства (ГМС), магнитострикция, скорость закалки, температура разлива, пиннинг границ доменов.

При спиннинговании струи расплава на контактной («матовой») поверхности аморфных лент формируется сильно выраженный микрорельеф в виде вытянутых вдоль оси ленты бороздок («газовые строчки», «воздушные карманы»), каверн и ямок (рис. 1). Появление микрорельефа обусловлено рядом причин [1]: взаимодействием граничного газового слоя на поверхности диска с лужицей расплава, эффектом захвата газовых пузырьков из окружающего пространства, а также образованием пузырьков газа, выделяющегося из расплава в момент его закалки на диске.

Поверхностные дефекты, являясь концентраторами внутренних напряжений, должны влиять на гистерезисные магнитные свойства (ГМС) аморфных лент. На примере сплавов на основе Fe и Fe–Ni, обладающих сравнительно высокой магнитострикцией насыщения λ_s , была выявлена связь между ГМС и характером микрорельефа на контактной поверхности лент [2 – 4, 7 – 9].

Большой интерес представляют данные о влиянии условий спиннингования, а именно скорости и температуры закалки расплава на качество поверхности и, соответственно, на магнитные свойства аморфных сплавов. Такие данные, как отмечалось выше, были в основном получены на «магнитострикционных» сплавах (аморфные сплавы на основе Fe и Fe–Ni), обладающих значениями λ_s примерно в пределах от $10 \cdot 10^{-6}$ до $40 \cdot 10^{-6}$. Лишь в единичных работах [3 – 6] рассматривалось влияние условий спиннингования на качество поверхности (шероховатость) и на ГМС аморфных

сплавов на основе кобальта с близкой к нулю магнитострикцией, т.е. сплавов, у которых энергия магнитоупругой анизотропии

$$K_\sigma = 3/2 \lambda_s \sigma_i \quad (1)$$

относительно мала, а, следовательно, роль внутренних напряжений σ_i любого происхождения должна проявляться слабее, чем в магнитострикционных сплавах. Следует отметить, что в работах изучались безметаллоидные аморфные сплавы с близкой к нулю магнитострикцией [5, 6].



Рис. 1. Микрорельеф на контактной поверхности аморфной ленты сплава на основе железа, $\times 400$

* Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки России НИТУ «МИСиС» в 2013 г., проект № 3.3447.2011.

Целью данной работы было выявление закономерностей влияния скорости и температуры закалки (температуры разливки) на качество поверхности и ГМС аморфного сплава состава $\text{Co}_{58}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$, обладающего чрезвычайно низкой магнитострикцией ($|\lambda_s| < 10^{-7}$). В зависимости от условий спиннингования определяли также точку Кюри T_c и величину относительно временного спада начальной проницаемости $\Delta\mu/\mu_i = 15$ с (далее $\Delta\mu/\mu$) за период 30 мин после разматывания ($\Delta\mu = \mu_{t=15\text{ с}} - \mu_{t=30\text{ мин}}$).

Ленты шириной около 1,5 мм получали разливкой из круглого сопла диаметром 1,0 мм на медный диск диаметром 180 мм. Скорость закалки варьировали изменением линейной скорости вращения диска V_d (от 17,5 до 27 м/с). Температуру разливки T_p изменяли от 1250 до 1680 °С. В качестве параметра качества ленты служило отношение $\Delta S/S_0$, где ΔS – площадь, занятая дефектами на участке S_0 (величину ΔS определяли методом секущих с помощью микроскопа «Эпиквант»). Начальную проницаемость μ_a измеряли в поле 0,2 А/м при частоте 1 кГц с помощью моста Максвелла. Точку Кюри T_c оценивали по пику Гопкинсона (точность не превышала 2 °С). Измерения ГМС проводили на тороидальных образцах с внутренним диаметром $D = 15$ мм.¹

Весьма важным методическим моментом является то, что охлаждение после отжига при температурах T_a , превышающих точку Кюри, проводили в воде с целью подавления влияния стабилизации границ доменов (ГД) вследствие направленного упорядочения на ГМС, ибо только в этом случае можно выявить «в чистом виде» влияние условий спиннингования и гомогенизации аморфной фазы в результате отжига на эти свойства [10].

Влияние скорости закалки (скорости вращения диска V_d) на комплекс свойств и толщину ленты h рассматриваемого сплава иллюстрирует рис. 2. Видно, что в изученном интервале скоростей закалки наблюдается существенное улучшение качества ленты – с увеличением скорости V_d параметр $\Delta S/S_0$ значительно уменьшается. Одновременно наблюдается утонение ленты (от 40 до 20 мкм). Однако, как следует из представленных данных, ГМС (коэрцитивная сила H_c , начальная проницаемость μ_a и коэффициент прямоугольности петли гистерезиса K_n) тороидальных образцов практически не зависят от скорости закалки.

Эту закономерность очевидно можно понять, если считать, что из-за малой величины λ_s магнитоупругая энергия K_σ столь мала, что даже при разной дефектности лент (их шероховатости), а, следовательно, при разной величине и пространственном распределении внутренних напряжений σ_i , обусловленных поверхностными дефектами, подвижность ГД не

контролируется в заметной степени этими факторами. Другими словами можно сказать, что рассмотренному сплаву с очень низкой магнитострикцией как бы присущ эффект нивелировки влияния уровня внутренних напряжений, порождаемых различными поверхностными дефектами, на подвижность ГД и, соответственно, на ГМС.

Заслуживают внимания данные по временному спаду начальной проницаемости (ВСП). Видно, что скорость закалки практически не влияет на величину временного спада начальной проницаемости $\Delta\mu/\mu$.

Явление ВСП в аморфных сплавах объясняют атомными перестройками в специфических локальных центрах релаксации, происходящими вследствие направленного упорядочения. Эти перестройки в центрах релаксации обуславливают стабилизацию ГД и, соответственно, деградацию ГМС (H_c и μ_a).

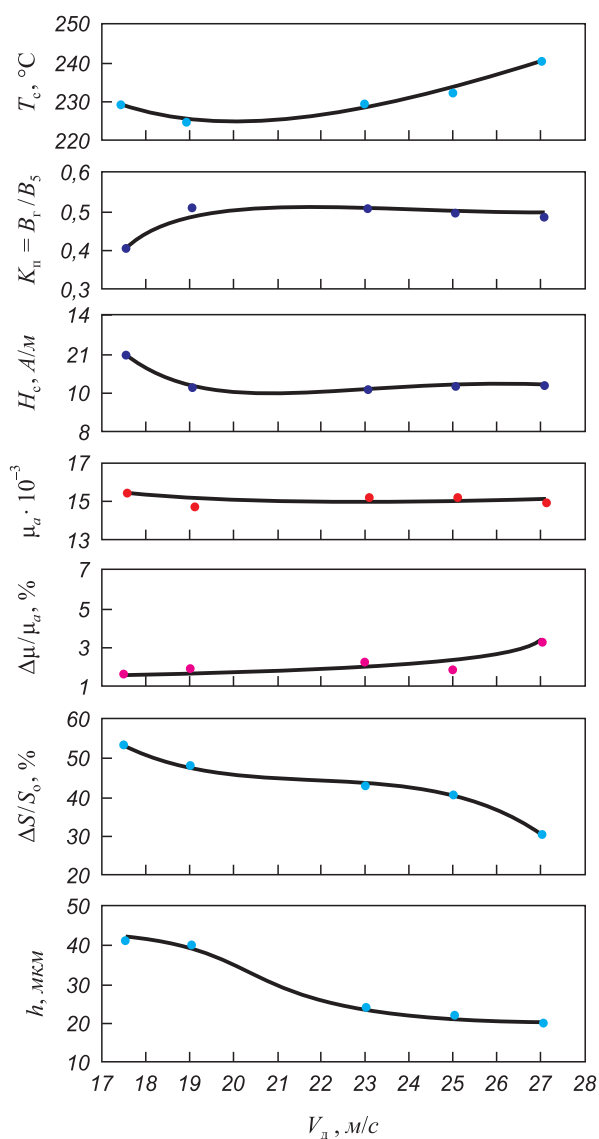


Рис. 2. Влияние линейной скорости вращения закалочного диска V_d на качество контактной поверхности ленты (параметр $\Delta S/S_0$), ее толщину h и магнитные свойства тороидальных образцов сплава $\text{Fe}_5\text{Co}_{58}\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$. Температура разливки $T_p = 1300$ °С

¹ Величину напряжений на поверхности ленты толщиной h при ее свертывании в тороид диаметром D можно рассчитать по формуле: $\sigma = hE/D$, где E – модуль упругости

Таковыми локальными центрами релаксации, по Кронмюллеру [11, 12], являются двухуровневые системы, формирующиеся в областях аморфной фазы с повышенной концентрацией свободного объема. Кроме того, направленное упорядочение, по Эгами [13, 14], может развиваться в центрах релаксации сдвигового типа, получивших название дефектов τ -типа.

Тот факт, что величина ВСП не зависит от скорости закалки, можно интерпретировать, во-первых, как результат того, что высокие изгибные напряжения ($D = 15$ мм) нивелируют влияние скорости закалки на величину $\Delta\mu/\mu$ и, во-вторых, как результат слабого влияния этого фактора на концентрацию центров релаксации, обеспечивающих развитие направленного упорядочения и, соответственно, стабилизацию ГД.

Кроме того, как показано в работе [15], при анализе закономерностей, связанных с ВСП, необходимо учитывать, что величина $\Delta\mu/\mu$ зависит от характера магнитной анизотропии. Для выяснения этого вопроса необходимо проведение специального исследования.

Из приведенных данных также следует, что точка Кюри, как и ГМС, практически не зависит от скорости закалки. Можно лишь говорить о некоторой тенденции к ее росту с увеличением скорости закалки (скорости диска V_d). Такое поведение точки Кюри изученного сплава отличает его от сплавов на основе железа и Fe–Ni (магнотрикционные сплавы), в которых, как правило, точка Кюри отчетливо демонстрирует свою зависимость от этого параметра спиннингования [2, 4, 16]. Как правило точка Кюри этих сплавов уменьшается с увеличением скорости закалки.

Роль напряжений, связанных с поверхностными дефектами, может быть дополнительно прояснена опытами на отожженных образцах (рис. 3). Видно, что хотя отжиг (400°C , 1 ч) и привел к улучшению ГМС (H_c , μ_a), однако, как и в случае исходных образцов, фиксируется отсутствие сколь-либо существенной зависимости магнитных свойств (H_c , μ_a и $\Delta\mu/\mu$) от скорости закалки. Также видно, что степень дефектности лент, которая не изменилась в результате отжига по отношению к исходным образцам, не сказывается на ГМС. Следует отметить, что в ряде работ [7, 8], выполненных на магнотрикционных аморфных сплавах на основе Fe, также отмечалось, что в результате высокотемпературного отжига значительно уменьшаются различия в ГМС и точками Кюри, вызванные способом изготовления лент из этих сплавов.

Рассмотрим влияние температуры разлива T_p на качество поверхности аморфных лент изученного сплава и их магнитные свойства. Для сравнения отметим, что в случае магнотрикционных сплавов (сплавы на основе Fe и Fe–Ni) повышение температуры T_p обычно приводит к некоторому улучшению ГМС [8, 9].

Закономерности, связанные с влиянием температуры разлива T_p на свойства изученного сплава, приве-

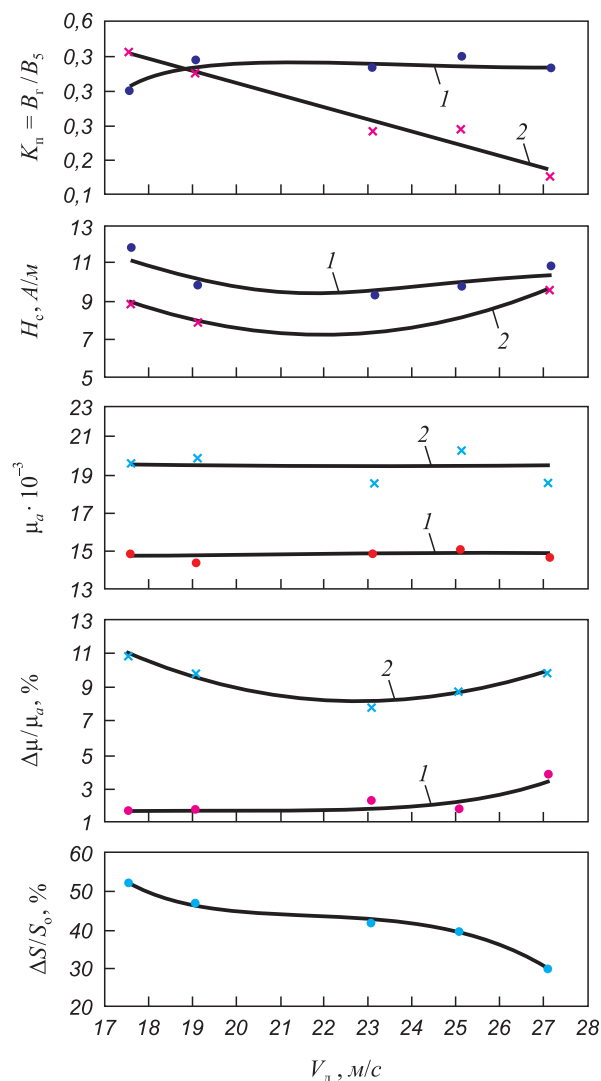


Рис. 3. Влияние линейной скорости вращения закалочного диска V_d на магнитные свойства тороидальных образцов ($D = 15$ мм) сплава $\text{Fe}_5\text{Co}_{58}\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$, прошедших отжиг при 400°C (1 ч) с последующим охлаждением в воде:

1 – образцы в исходном состоянии; 2 – после отжига

дены на рис. 4. Обсудим некоторые закономерности. В первую очередь отметим то обстоятельство, что с увеличением температуры T_p в изученном интервале ее изменения (от 1250 до 1680°C) качество контактной поверхности лент ухудшается (параметр $\Delta S/S_0$ растет), хотя изменение величины $\Delta S/S_0$ в данном случае не очень велико – от 40 (при $T_p \approx 300^\circ\text{C}$) до 46, когда $T_p = 1680^\circ\text{C}$ (сравнить с данными, приведенными на рис. 2). Однако ГМС как исходных, так и образцов, прошедших отжиг при 400°C в течение 1 ч в заметной степени не изменяются. Также очень слабо изменяются значения точки Кюри. Следует отметить, что весьма слабая зависимость точки Кюри от температуры расплава T_p характерна также для некоторых аморфных сплавов на основе Fe и Fe–Ni [8].

Нельзя не отметить наблюдающийся некоторый рост μ_a с увеличением температуры разлива T_p в отожженных образцах, который происходит наряду

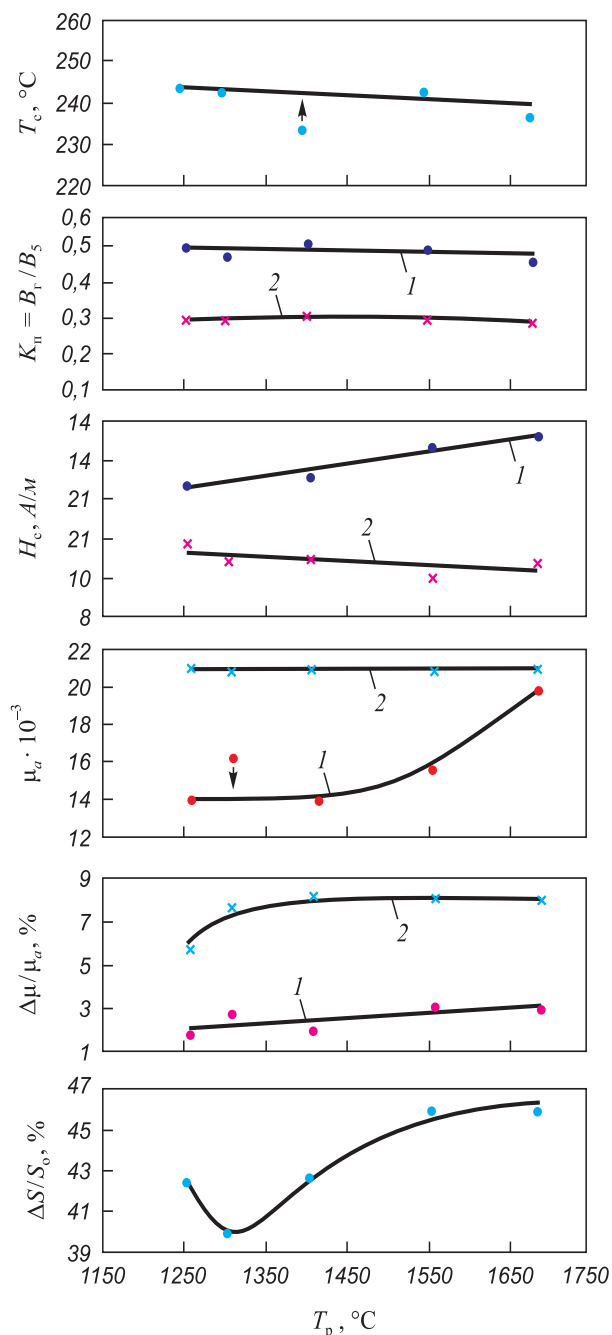


Рис. 4. Влияние температуры разливки на качество ленты (параметр $\Delta S/S_0$) и магнитные свойства тороидальных образцов ($D = 15$ мм) сплава $\text{Fe}_5\text{Co}_{58}\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$:
1 – образцы в исходном состоянии; 2 – после отжига при 400°C (1 ч) с последующим охлаждением в воде.
Скорость вращения диска $V_d = 23$ м/с

с ухудшением качества аморфных лент. Этот экспериментальный результат еще раз указывает на то, что в изученном сплаве подвижность ГД, а, следовательно, и уровень ГМС (H_c , μ_a) контролируются не столько шероховатостью ленты («поверхностным пиннингом»), сколько объемными дефектами аморфной структуры («объемным пиннингом»), разновидности которых на разных пространственных уровнях описаны в работе [20].

В пользу такого взгляда свидетельствуют также данные, полученные в работе [4]. Оказалось, что утонение (сглаживание) лент путем электрополировки сплава на основе кобальта с близкой к нулю магнитострикцией не сказывается на величине H_c .

Известно [15], что начальная проницаемость μ_a зависит не только от пиннинга границ доменов, но и от их удельной площади S , поскольку

$$\mu_a \sim \frac{I_s^2 S}{a}, \quad (2)$$

где $a = \left(\frac{d^2 y}{dx^2} \right)_{x_0}$ – так называемый коэффициент жесткости, определяющий сопротивление смещению ГД из положения равновесия x_0 (дна потенциальной ямы). В случае аморфных сплавов с близкой к нулю магнитострикцией S – фактор, зависящий от характера магнитной текстуры, который, как правило, проявляет себя в формировании величины μ_a значительно сильнее, чем a – фактор (фактор пиннинга ГД). Тот факт, что скорость закалки очень слабо сказывается на величине коэффициента K_n (см. рис. 3) свидетельствует о том, что этот параметр спиннингования не оказывает заметного влияния не только на поверхностный и объемный пиннинг ГД, но и на удельную площадь ГД.

Аналогичное заключение можно сделать в отношении закономерностей ГМС, обусловленных варьированием температуры разливки T_p . Основанием для этого служат данные по влиянию температуры T_a на такие ГМС, как H_c и K_n . Эти свойства практически не зависят от параметра T_p .

Как известно, точка Кюри весьма чувствительна к локальному топологическому и композиционному ближнему порядку вокруг «магнитного» атома: число, тип ближайших соседей и расстояния между ними, а также степень выраженности флуктуаций ближнего порядка в данной аморфной фазе оказывают влияние на ее величину. Влияние условий спиннингования на точку Кюри в изученном сплаве выражено весьма слабо (см. рис. 2, 4). С учетом точности ее измерения можно говорить только о слабо выраженной тенденции к росту точки Кюри с увеличением скорости закалки и о такой же тенденции к ее уменьшению с увеличением температуры разливки T_p .

Основываясь на ряде работ [17 – 19], посвященных выяснению того, какие фазы реально конкурируют в термодинамическом отношении с аморфной фазой в предверии ее стеклования (вблизи температуры стеклования T_g), можно с большой оправданностью стать на точку зрения, что при закалке расплава аморфная фаза наследует в основном ту структуру неупорядоченного состояния, которая присуща переохлажденному расплаву вблизи температуры T_g , а не структуру расплава, отвечающую температуре разливки T_p . Другими слова-

ми, при аморфизации (стекловании) «замораживается» структура расплава не в перегретом, а в переохлажденном состоянии.

Экспериментальные данные по влиянию условий спиннингования на точку Кюри позволяют высказать предположение, что варьирование технологических параметров V_d и T_p при спиннинговании расплава излученного сплава во-первых, не сказывается на строении (структурном состоянии) предельно переохлажденного расплава в предверии его затвердевания и, во-вторых, в заметной степени не отражается на характере ближнего порядка в аморфной фазе, а, следовательно, на его магнитных свойствах.

Выводы. Показано, что возможны случаи, когда в аморфных сплавах на основе кобальта с очень низкой магнитострикцией варьирование скорости заковки расплава или температуры разлива T_p весьма слабо сказывается на уровне ГМС, величине временного спада начальной проницаемости и точки Кюри. Это происходит одновременно с тем, что дефектность контактной поверхности аморфных лент зависит от указанных параметров спиннингования: с увеличением скорости заковки качество лент улучшается, а с ростом температуры разлива ухудшается.

Обнаруженные закономерности интерпретируются в рамках модели о преобладающем влиянии в изученном сплаве «объемного» пиннинга границ доменов. «Поверхностный» пиннинг ГД – пиннинг, который определяется напряжениями, порождаемыми поверхностными дефектами, выражен в сплаве относительно слабо. Отсутствие заметного влияния параметров спиннингования на точку Кюри рассматривается как результат того, что в изученном сплаве условия спиннингования не влияют в заметной степени на характер композиционного–топологического ближнего порядка в аморфной фазе.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кекало И.Б. Аморфные магнитные материалы. Ч. I. – М.: МИСиС, 2001. – 276 с.
2. Mizoguchi T., Hattata S., Kato M. etc. // IEEE Trans. Magn. 1980. No. 5. P. 1147 – 1149.
3. Gröger B., Beck W., Dong X. – Z., Mozer N. Kronmüller H. // J. Magn. Magn. Mater., 1982. Vol. 26. No. 3. P. 264 – 266.
4. Wang Y., Kronmüller H. // Phys. Status solidi. 1988. A70. No. 2. P. 415 – 421.
5. Кекало И.Б., Введенский В.Ю., Тараничев В.Е. и др. // Физика металлов и материаловедение. 1989. Т. 68. № 3. С. 492 – 498.
6. Кекало И.Б., Клычева В.А., Тараничев В.Е. // Физика металлов и материаловедение. 1989. Т. 67. № 4. С. 700 – 707.
7. Luborsky F., Huang Shyh-Chin, Fiedler H. // IEEE Trans. Magn. 1981. Vol. 7. No. 6. P. 3463 – 3466.
8. Luborsky F., Libermann H. // Mater. sci. 1981. Vol. 49. No. 3. P. 257 – 261.
9. Novák L., Potocký I., Lovac A., Kisdi-Koszó E. // J. Magn. and Magn. Mater. 1980. Vol. 19. P. 149 – 151.
10. Кекало И.Б., Цветков В.Ю. // Физика металлов и материаловедение, 1985. Т. 59. № 3. С. 473 – 489.
11. Kronmüller H., Monser N., Rettenmeier F. // IEEE Trans. Magn. 1984. Vol. MAG-20. No. 5. P. 1388 – 1390.
12. Kronmüller H. // Phys. Stat. Sol. (b). 1985. Vol. 127. P. 531 – 541.
13. Egami T., Vitek V. // J. Non-Cryst. Sol. 1984. Vol. 62. No. 4. P. 499 – 510.
14. Эгами Т. – В кн.: Аморфные металлические сплавы. – М.: Металлургия, 1987. С. 92 – 106.
15. Введенский В.Ю., Кекало И.Б. // Физика металлов и материаловедение. 1997. Т. 83. № 4. С. 41 – 50.
16. Martis R. J.J., Nathasigh D.M // J. Appl. Phys. 1984. Vol. 55. P. 1787 – 1789.
17. Скаков Ю.А., Дьяконова Н.П., Савин В.В. и др. // Изв. вуз. Черная металлургия. 1984. № 5. С. 85 – 90.
18. Скаков Ю.А., Дьяконова Н.П., Савин В.В. – В кн.: Стабильные и метастабильные фазовые равновесия в металлических системах. – М.: Наука, 1985. С. 176 – 181.
19. Скаков Ю.А. – В кн.: Научные школы МИСиС. – М.: МИСиС, 1997. С. 401 – 406.
20. Кекало И.Б. Атомная структура аморфных сплавов и ее эволюция. – М.: МИСиС, 2006. С. 275 – 295.

© 2014 г. Кекало И.Б., Могильников П.С.
Поступила 17 марта 2014 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA – FERROUS METALLURGY. 2014. No. 7. Vol. 57, pp. 51–56.

THE INFLUENCE OF SPINNING CONDITIONS ON THE QUALITY OF SURFACE AND MAGNETIC PROPERTIES OF AMORPHOUS ALLOY RIBBONS $\text{Co}_{58}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$ WITH LOW MAGNETOSTRICTION

Kekalo I.B., Cand. Sci. (Eng.), Prof. of the Chair of Physical Materials, Leading Expert

Mogil'nikov P.S., Postgraduate of the Chair of Physical Materials (pavel_mog@mail.ru)

National Research Technological University MISIS (Leninskii pr., 4, Moscow, 119049, Russia)

Abstract. The authors studied the influence of the peculiarities of fabrication technique by rapid solidification of metallic alloy from the melt on the hysteresis magnetic properties (HMP) and the quality of the surface for nearly-zero magnetostrictive amorphous ribbons with composition $\text{Co}_{58}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$. It was found that the quenching rate (the linear

velocity of quenching disk V) and the cast temperature T_p practically don't affect on the HMP and on the magnitude of temporary recession of the initial permeability caused by the directional ordering. However, the quality of amorphous ribbons significantly changes: it improves by increasing of quenching rate (velocity V), and quality of ribbons deteriorates by increasing of cast temperature T_p . The authors gave the interpretation of discovered regularities. The conclusion is drawn that in the studied alloy, a "superficial" pinning of domain walls, caused by the internal tension which are generated by superficial defects, don't define the HMP level because of a nearly-zero magnetostriction. In this case these properties are defined by a pinning of domain walls inside the ribbon.

Keywords: the hysteresis magnetic properties (HMP), magnetostrictive, quenching rate, cast temperature T_p , pinning of domain walls.

REFERENCES

1. Kekalo I.B. *Amorfnye magnitnye materialy* [Amorphous magnetic materials]. Part. I. Moscow: Izd. MISiS, 2001, 276 p. (In Russ.).
2. Mizoguchi T., Hatta S., Kato M., etc. Effect of annealing and fabrication condition on the magnetic properties of amorphous ferromagnetic alloys. *IEEE Trans./Magn.* 1980. No. 5, pp. 1147–1149.
3. Gröger B., Beck W., Dong X. – Z., Mozer N. Kronmüller H. Analysis of coercivity of amorphous ferromagnetic alloys. *J. Magn. and Magn. Mater.* 1982. Vol. 26. No. 3, pp. 264–266.
4. Wang Y., Kronmüller H. The influence of the surface conditions on the magnetic properties in amorphous alloys $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Be}_{20}$ and $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$. *Phys. Status Solidi.* 1988. A70. No. 2, pp. 415–421.
5. Kekalo I.B., Vvedenskii V.Yu., Taranichev V.E., Klycheva V.A., Tsvetkov V.Yu., Chernov V.S. Influence of the initial state of the amorphous alloy Co–Cr–Zr with near zero magnetostriction on the nature of the change of magnetic properties during annealing. *FMM – Physics of Metals and Metallography*, 1989. Vol. 68. No. 3, pp. 492–498. (In Russ.).
6. Kekalo I.B., Klycheva V.A., Taranichev V.E. Formation of toroidal magnetic properties of amorphous alloy samples with very low $\text{Co}_{77}\text{Cr}_{12}\text{Zr}_{11}$ magnetostriction. *FMM – Physics of Metals and Metallography*, 1989. Vol. 67. No. 4, pp. 700–707. (In Russ.).
7. Luborsky F., Huang Shyh-Chin, Fiedler H. Effect of surface features of amorphous alloys on magnetic behavior. *IEEE Trans. Magn.* 1981. Vol. 7. No. 6, pp. 3463–3466.
8. Luborsky F., Libermann H. Effect of melt temperature on some properties of $\text{Fe}_{80.5}\text{Co}_{0.5}\text{B}_{15}\text{Si}_4$ and $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ amorphous alloys. *Mater. sci.* 1981. Vol. 49. No. 3, pp. 257–261.
9. Novák L., Potocký I., Lovac A., Kisdi-Koszó E., Takács J. Influence of the melt overheating and the cooling rate on the magnetic properties of $\text{Fe}_{83.4}\text{B}_{16.6}$ amorphous alloys. *J. Magn. Magn. Mater.* 1980. Vol. 19, pp. 149–151.
10. Kekalo I.B., Tsvetkov V.Yu. Features of the formation of magnetic properties upon annealing and temperature-time stability in the amorphous alloy $\text{Fe}_5\text{Co}_{58}\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$. *FMM – Physics of Metals and Metallography*, 1985. Vol. 59. No. 3, pp. 473–489. (In Russ.).
11. Kronmüller H., Monser N., Rettenmeier F. Micromagnetic analysis of magnetic after-effect in amorphous alloys by two-level systems. *IEEE Trans. Magn.* 1984. Vol. MAG-20. No. 5, pp. 1388–1390.
12. Kronmüller H. The rôle of two-level systems in amorphous metallic alloys. Micromagnetic theory of magnetic after-effects in amorphous ferromagnets. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1985. Vol. 127, pp. 531–541.
13. Egami T., Vitek V. Local structural fluctuations and defects in metallic glass. *J. Non-Cryst. Sol.*, 1984. Vol. 62. No. 4, pp. 499–510.
14. Egami T. Atomic short-range order in amorphous metal alloys. In: *Amorfnye metallicheskie splavy* [Amorphous metal alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1987. pp. 92–106. (In Russ.).
15. Vvedenskii V.Yu., Kekalo I.B. Theoretical analysis of the influence of magnetic anisotropy on a temporary ramp initial permeability in amorphous alloys due to directional ordering. *FMM = Physics of Metals and Metallography*, 1997. Vol. 83. No. 4, pp. 41–50. (In Russ.).
16. Martis R. J.J., Nathasigh D.M. Dependence of some properties on thickness of smooth amorphous alloy ribbons. *J. Appl. Phys.*, 1984. No. 55, pp. 1787–1789.
17. Skakov Yu.A., D'yakonova N.P., Savin V.V. etc. The cooling rate of the melt phase into the structure of the system Fe–Co–Nb and Fe–Ni–Nb. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 1984. No. 5, pp. 85–90. (In Russ.).
18. Skakov Yu.A., N.P., Savin V.V. Phase states in a system with Fe–Nb, and Ni–Fe–Nb upon solidification under ultrafast subsequent heating and cooling. In: *Stabil'nye i metastabil'nye fazovye ravновесiya v metallicheskih sistemakh* [Stable and metastable phase equilibria in metallic systems]. Moscow: Nauka, 1985. pp. 176–181. (In Russ.).
19. Skakov Yu.A. The structure of amorphous metal alloys. In: *Nauchnye shkoly MISiS* [Science schools MISiS]. Moscow: MISiS, 1997. pp. 401–406. (In Russ.).
20. Kekalo I.B. *Atomnaya struktura amorfnykh splavov i ee evolyutsiya* [Atomic structure of amorphous alloys and its evolution]. Moscow: Izd. «Ucheba» MISiS, 2006. pp. 275–295. (In Russ.).

Received March 17, 2014

УДК 669.017.7:621.78-976

КИНЕТИКА БЕЙНИТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В Cr–Ni–Mo СТАЛЯХ С ДОБАВЛЕНИЕМ АЛЮМИНИЯ И КРЕМНИЯ

Гервасьев М.А., д.т.н., проф., зав. кафедрой металловедения

Маслова О.В., ст. преподаватель кафедры металловедения

Илларионова С.М., зав. лабораторией кафедры термообработки и физики металлов

Романова К.А., магистр кафедры металловедения

Жилин А.С., к.т.н., доцент кафедры металловедения (zh-al@yandex.ru)

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина
(620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19)

Аннотация. В работе проанализировано влияние легирования алюминием и кремнием Cr–Ni–Mo сталей (25X2HM, 25X2HMIЮ2, 25X2HMC). Магнитометрическим методом получены количественные данные о распаде переохлажденного аустенита в температурном интервале бейнитного превращения. Для анализа кинетики бейнитного превращения использовано уравнение Аврами. Показано, что кремний понижает температурный интервал бейнитного превращения с одновременным повышением устойчивости переохлажденного аустенита. Однако при длительных выдержках может происходить распад остаточного аустенита по перлитному механизму. Алюминий в анализируемых сплавах смещает область протекания бейнитного превращения в область более высоких температур с резким уменьшением инкубационного периода протекания бейнитного превращения. На основании этих данных сделан вывод о нецелесообразном легировании алюминием сталей для крупногабаритных изделий, так как при непрерывном охлаждении это приводит к уменьшению дисперсности бейнита и ухудшению свойств бейнитных сталей.

Ключевые слова: кинетика бейнитного превращения, хромоникельмолибденовая сталь, легирование, алюминий, кремний.

В последние годы бейнитные стали широко применяются при производстве различных металлоконструкций, труб различного диаметра и назначения, горнодобывающей и транспортной техники.

Кроме того, из многочисленных экспериментальных и расчетных исследований температурных полей крупногабаритных изделий известно, что в процессе их термообработки разные части изделий длительное время находятся в температурном интервале промежуточного превращения переохлажденного аустенита. И как показали экспериментальные исследования структуры крупных заготовок [1], бейнитная структура является основной структурой стали.

Свойства сталей с бейнитной структурой в большой степени зависят от температурно-временных условий протекания распада переохлажденного аустенита [2].

В ряде работ было показано, что легирование Cr–Ni–Mo сталей кремнием позволяет получать малоуглеродистый бейнитный феррит и сохранять обогащенный углеродом остаточный аустенит [3]. Эффект стабилизации аустенита достигается также в сталях, легированных алюминием [4]. Для достижения нужного

эффекта необходимо контролировать по температуре и времени распад аустенита по второй ступени. Поэтому в настоящей работе ставилась задача получения количественных данных по кинетике бейнитного превращения в комплекснолегированных сталях для крупных заготовок, дополнительно легированных Si и Al.

В данном исследовании использовались хромоникельмолибденовые стали с добавлением алюминия и кремния. Химический состав сталей приведен в табл. 1.

Исследованные стали выплавляли в индукционной печи с объемом загрузки 90 кг и разливали в слитки весом 16 кг. Ковку проводили с обжатием более 90 % на прутки квадратного сечения со стороной 14 мм. Затем отжигали для получения равновесной структуры и далее в холодную прокатывали на круг диам. 5 мм. Из прутка вырезали образцы длиной 60 мм для магнитометрических исследований.

Кинетику бейнитного превращения изучали с помощью магнитометра Штейнберга [5]. Проведенные исследования позволили определить как интервал бейнитного превращения, так и степень превращения при определенных изотермических выдержках.

Таблица 1

Химический состав сталей, % (по массе)

Марка стали	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Al	Fe
25X2HM	0,28	0,23	0,16	2,43	0,80	0,24	0,02	95,84
25X2HMIЮ2	0,25	0,26	0,20	2,21	0,73	0,25	2,80	93,30
25X2HMC	0,29	1,64	0,69	2,05	0,75	0,23	0,03	94,32

Температуры начала мартенситного и бейнитного превращения (Мн и Бн), определенные экспериментально, сравнивались с температурами Мн и Бн, рассчитанными по формулам, приведенным в работах [6, 7] (табл. 2).

Расчетные и экспериментальные данные хорошо согласуются для базовой стали и стали с кремнием. Для

стали с алюминием в литературе нет надежных данных о температурах Мн и Бн.

Кривые процентного содержания продуктов распада для образцов заданной стали от времени выдержки в изотермических условиях при температуре переохлаждения представлены на рис. 1.

Если стали 25X2НМ и 25X2НМЮ2 характеризуются равномерным повышением степени распада переохлажденного аустенита от времени выдержки, то для стали 25X2НМС наблюдается ярко выраженный перегиб, где можно выделить две стадии распада. Это может быть связано с образованием на первой стадии бескарбидного бейнита и распадом обогащенного аустенита на второй стадии.

Главной особенностью представленных на рис. 1 кинетических кривых образования бейнита является незавершенность превращения в изотермических условиях. С повышением температуры изотермической выдержки увеличивается содержание остаточного аустенита. Процентное содержание остаточного аустенита приведено в табл. 3.

По данным магнитометрических испытаний были построены С-образные кривые бейнитного превращения (рис. 2). Видно, что алюминий и кремний резко меняют кинетику бейнитного превращения.

Кремний понижает температурный интервал бейнитного превращения и повышает устойчивость переохлажденного аустенита в этом температурном интервале.

Таблица 2

Температура начала мартенситного и бейнитного превращений, °С

Показатель	Марка стали		
	25X2НМ	25X2НМЮ2	25X2НМС
Мн ^{теор}	330	395	305
Мн ^{эксп}	325	375	305
Бн ^{теор}	520	540	500
Бн ^{эксп}	510	520	480

Таблица 3

Процентное содержание остаточного аустенита

Сталь 25X2НМ				
Температура, °С	350	380	400	440
A _{ост} , %	6	12	18	48
Сталь 25X2НМЮ2				
Температура, °С	380	400	420	
A _{ост} , %	10	25	35	
Сталь 25X2НМС				
Температура, °С	320	340	360	380
A _{ост} , %	12	18	27	64

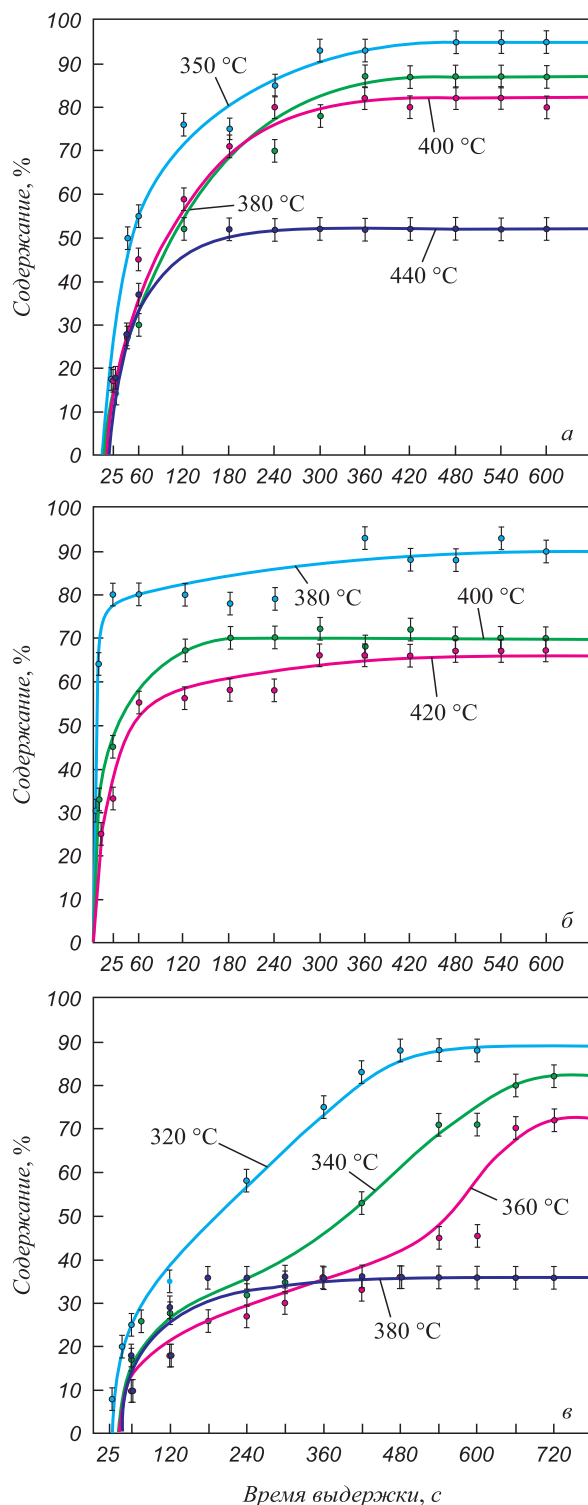


Рис. 1. Содержание продуктов распада от времени выдержки для стали:
а – 25X2НМ; б – 25X2НМЮ2; в – 25X2НМС

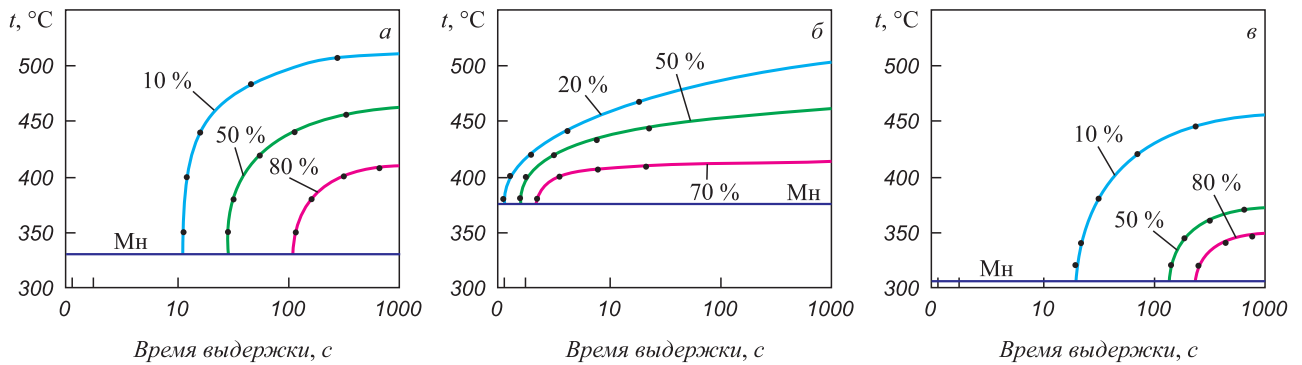


Рис. 2. С-образная кривая бейнитного превращения для стали 25X2NM (а), 25X2NMЮ2 (б) и 25X2HMC (в)

Алюминий смещает область протекания бейнитного превращения в область более высоких температур, при этом резко уменьшается инкубационный период протекания бейнитного превращения.

Анализируя данные для сталей с алюминием, необходимо учитывать, что такие стали в процессе термообработки интенсивно обезуглероживаются, что может существенно влиять на кинетику превращения.

Для количественного описания кинетики бейнитного превращения в работе было использовано уравнение Аврами

$$f = 1 - \exp(-A\tau^n).$$

Чтобы определить параметры этого уравнения, были построены графики зависимости $\ln \ln \frac{1}{1-f}$ от $\ln \tau$ (рис. 3).

Из рис. 3 видно, что графики для бейнитного превращения представляют собой зависимости, близкие к линейным, наклон которых определяется значением параметра n . Значения параметра n при разных температурах колеблются в некотором интервале, средние значения этого параметра для исследованных сталей при разных температурах приведены в табл. 4. Смена значений n связана со сменой механизма превращения. Параметру n , равному 1–2, соответствует бейнитное превращение, лимитируемое диффузией углерода [8]. Значение параметра n , равное 3–4, свидетельствует о эвтектоидном распаде непревращенного аустенита.

Показано, что в процессе изотермической выдержки значение параметра n меняется незначительно как при изменении времени, так и температуры. Это говорит об одинаковом механизме бейнитного превращения для исследованных сталей.

Исключением является сталь с Si при температурах 320–360 °С. В этом случае параметр n при длительных выдержках увеличивается до 3–4. Значения n для второй стадии превращения при длительных выдержках приведены в табл. 4 в скобках. Это говорит о протекании процесса, близкого к перлитному, что может быть связано с распадом непревращенного аустенита.

Таким образом, алюминий и кремний оказывают существенное влияние на кинетику бейнитного прев-

ращения. Так, алюминий смещает интервал бейнитного превращения в область более высоких температур, при этом резко уменьшает устойчивость переохлажденного аустенита. Поэтому легирование сталей для круп-

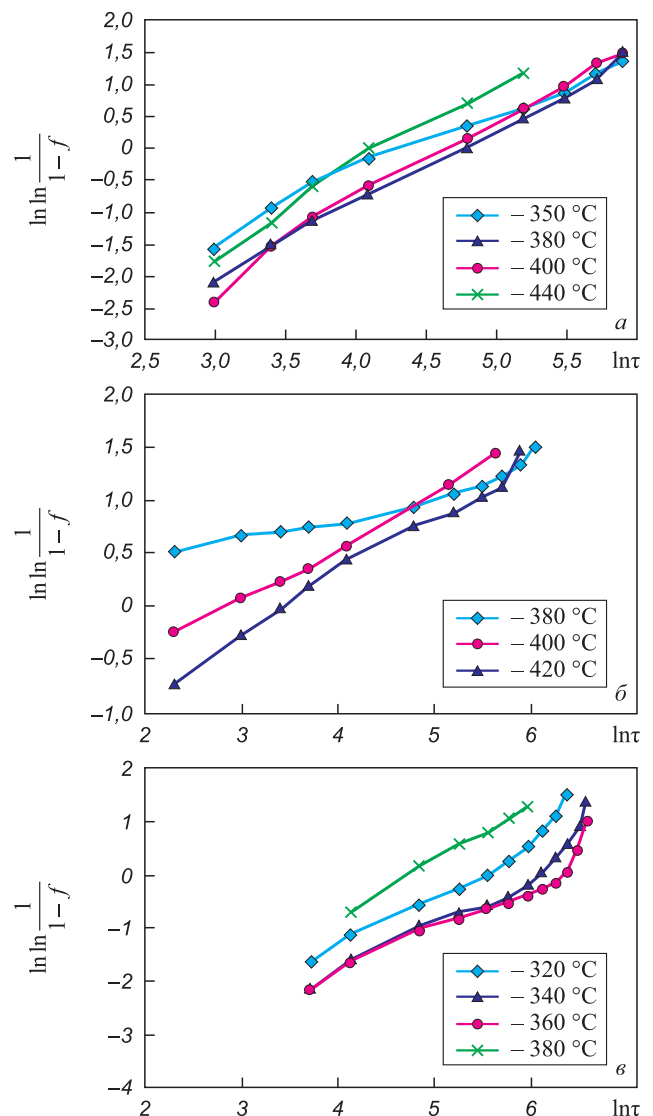


Рис. 3. Зависимость $\ln \ln \frac{1}{1-f}$ от $\ln \tau$ для бейнитного превращения стали:
а – 25X2NM; б – 25X2NMЮ2; в – 25X2HMC

Таблица 4

Значение параметра n для бейнитного превращения при различных температурах

25X2HM				
Температура, °C	350	380	400	440
n	1,1	1,3	1,4	2,1
25X2HМЮ2				
Температура, °C	380	400	420	
n	0,7	0,8	1,0	
25X2HMC				
Температура, °C	320	340	360	380
n	1,2 (3,1)	1,4 (3,6)	1,3 (3,0)	1,1

ногабаритных изделий алюминием не целесообразно, так как при непрерывном охлаждении это приведет к уменьшению дисперсности бейнита и ухудшению свойств бейнитных сталей.

Легирование кремнием, наоборот, понижает интервал бейнитного превращения и повышает устойчивость переохлажденного аустенита, что позволяет получать более благоприятную структуру в сталях. Однако дли-

тельные выдержки в сталях с кремнием могут приводить к распаду остаточного аустенита по перлитному механизму.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гервасьев М.А., Кутын А.Б. Хладостойкие стали для крупных поковок и отливок. – Екатеринбург: УрО РАН, 2010.
2. Юдин Ю.В., Гервасьев М.А., Беликов С.В. // Физика металлов и металловедение. 1999. Т. 88. № 2 С. 108 – 110.
3. Калетин Ю.М., Рыжков А.Г., Калетин А.Ю. // Изв. вуз. Черная металлургия. 1989. № 6. С. 96 – 99.
4. Голиков В.М., Коган Л.И., Новиков Б.А., Энтин Р.И. // Физика металлов и металловедение. 1980. Т. 49. С. 665 – 667.
5. Черепин В.Т. Экспериментальная техника в физическом материаловедении. – Киев: Техника, 1986. – 280 с.
6. Попова Л.Е., Попов А.А. Диаграммы превращения аустенита в сталях и бета-растворах в сплавах титана: Справочник термиста. 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1991. – 503 с.
7. Bhadeshia H.K.D.H. Bainite in steel. Second edition. Cambridge University Press, 2001. – 454 p.
8. Физическое материаловедение / Под ред. Р. Кана. Вып. 2. Фазовые превращения. Металлография: Пер. с англ. – М.: Мир, 1968. – 490 с.

© 2014 г. Гервасьев М.А., Маслова О.В.,
Илларионова С.М., Романова К.А., Жилин А.С.
Поступила 30 апреля 2014 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA – FERROUS METALLURGY. 2014. No. 7. Vol. 57, pp. 57–60.

KINETICS OF BAINITE TRANSFORMATION OF Cr–Ni–Mo STEEL WITH ALUMINUM AND SILICON ALLOYING

Gervas'ev M.A., Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Chair of Metal Science

Maslova O.V., Senior Lecturer of the Chair of Metal Science

Illarionova S.M., Head of the laboratory of the Chair of Heat Treatment and Physics of Metals

Romanova K.A., Master degree student

Zhilin A.S., Cand. Sci. (Eng.), Assoc. Professor of the Chair of Metal Science (zh-al@yandex.ru)

Ural Federal University named after the first President of Russia
Yeltsin B.N. (Mira str., 19, Ekaterinburg, 620002, Russia)

Abstract. The authors have investigated aluminum and silicon alloying of Cr–Ni–Mo steels. Quantitative data on undercooling austenite decomposition under bainite transformation temperature range was obtained by magnetometric method. The Avrami equation was adopted for the kinetics of bainite transformation analysis. It was shown that the silicon addition reduces the temperature range of bainite transformation and increases the stability of undercooling austenite. However, long durations of holding may cause decomposition of undercooling austenite by perlitic mechanism. Aluminum in analyzed alloys moves the region of bainite transformation to higher temperatures, at the same time, the incubation period of bainite transformation reduces. Based on obtained data, it is recommended not to use aluminum alloying for massive billets because continuous cooling causes the decrease in dispersity of bainite and reduces mechanical properties of bainite alloys.

Keywords: kinetics of bainite transformation, Cr–Ni–Mo steel, alloying, aluminum, silicon.

REFERENCES

1. Gervas'ev M.A., Kut'in A.B. *Khladoстойkie stali dlya krupnykh pokovok i otlivok* [Cold-resistant steel for large forgings and castings]. Ekaterinburg: UrO RAN, 2010. (In Russ.).
2. Yudin Yu.V., Gervas'ev M.A., Belikov S.V. Isothermal transformation in the martensitic point. *FMM – Physics of Metals and Metallography*. 1999, Vol. 88, no. 2, pp. 108–110. (In Russ.).
3. Kaletin Yu.M., Ryzhkov A.G., Kaletin A.Yu. Influence of silicon and aluminum on the properties of structural Cr–Ni–Mo steels with bainitic structure. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 1989, No. 6, pp. 96–99. (In Russ.).
4. Golikov V.M., Kogan L.I., Novikov B.A., Entin R.I. *FMM – Physics of Metals and Metallography*. 1980, Vol. 49, pp. 665–667. (In Russ.).
5. Cherepin V.T. *Eksperimental'naya tekhnika v fizicheskom materialovedenii* [Experimental techniques in physical materials]. Kiev: Tekhnika, 1986. 280 p. (In Russ.).
6. Popova L.E., Popov A.A. *Diagrammy prevrashcheniya austenita v stalyakh i beta rastvorakh v splavakh titana: Spravochnik termista* [Diagrams of austenite transformation in steels and solutions in beta titanium alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1991. 503 p. (In Russ.).
7. Bhadeshia H.K.D.H. Bainite in steel. Second edition. Cambridge University Press, 2001. 454 p.
8. *Fizicheskoe materialovedenie* [Physical Materials]. Kan R. ed. Vol. 2. Moscow: Mir, 1968. 490 p. (In Russ.).

Received April 30, 2014

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И АВТОМАТИЗАЦИЯ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

УДК 004.89, 669.162

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НЕЙРОСЕТЕВОГО ОПТИМИЗАТОРА ПАРАМЕТРОВ ПИД-РЕГУЛЯТОРА ПРИ РЕШЕНИИ ЗАДАЧ УПРАВЛЕНИЯ НАГРЕВАТЕЛЬНЫМИ ОБЪЕКТАМИ В МЕТАЛЛУРГИИ*

*Еременко Ю.И.¹, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Автоматизированных
и информационных систем управления»*

Полещенко Д.А.¹, к.т.н., доцент кафедры «Автоматизированных и информационных систем управления»

*Глуценко А.И.¹, к.т.н., доцент кафедры «Автоматизированных и информационных
систем управления» (strondutt@mail.ru)*

*Солодов С.В.², к.т.н., доцент кафедры «Автоматизированных систем управления»,
заместитель директора института «Информационных технологий
и автоматизированных систем управления»*

¹ Старооскольский технологический институт, филиал
Национального исследовательского технологического университета «МИСиС»
(309516, Россия, Белгородская обл., г. Старый Оскол, микрорайон Макаренко, д. 42)

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
(119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

Аннотация. Рассмотрены вопросы реализации схемы управления с ПИД-регулятором, коэффициенты которого в реальном времени подбираются с помощью нейросетевого оптимизатора. Для такого оптимизатора была выбрана трехслойная нейронная сеть прямого распространения, обучаемая оперативно с помощью алгоритма обратного распространения ошибки. Алгоритм был модифицирован рядом условий, позволяющих учесть особенности работы с нагревательными объектами управления. Также была произведена оценка энергетической эффективности применения нейросетевого оптимизатора для настройки ПИД-регулятора при управлении лабораторной печью нагрева литых заготовок. Произведена оценка экономии электроэнергии на ведение технологического процесса при использовании оптимизатора по сравнению с обычным ПИД-регулятором и адаптивным ПИД-регулятором фирмы Siemens.

Ключевые слова: нейронная сеть, ПИД-регулятор, нейросетевой оптимизатор, метод обратного распространения ошибки, адаптивное управление, нагревательные печи, энергетическая эффективность.

На сегодняшний день проблема совершенствования систем управления в металлургической отрасли является весьма актуальной ввиду наличия большого числа энергоемких потребителей, например таких, как печи нагрева литой заготовки, дуговые печи и прочие [1], так как большинство из них обладают нелинейными характеристиками, которые изменяются в процессе эксплуатации, в то время как управление объектами управления (ОУ) ведется, в большинстве случаев, с помощью линейных ПИД-регуляторов.

Одним из возможных решений данной проблемы является построение адаптивных систем управления технологическими процессами, автоматически подбирающих коэффициенты ПИД-регулятора. Всю совокупность методов построения таких систем можно разбить на две группы. Первая группа – это классичес-

кие методы, такие как метод Циглера-Никольса [2], частотный метод А.Г. Александрова [3], метод, заложенный в основу адаптивных ПИД-регуляторов фирмы Siemens [1]. Большинство подобных подходов базируются на идентификации объекта управления на основе подачи в канал управления тестовых сигналов (Δu). Исследование данных алгоритмов показало, что процедура идентификации ОУ приводит к различным результатам (от абсолютно точных до неприемлемых) при движении системы управления из одинаковых начальных условий.

Вторая группа – это методы, в базе функционирования которых лежат принципы искусственного интеллекта. Анализ некоторых из них предложен авторами в работе [4]. Одно из возможных направлений предложил С. Омату в работе [5], где экспериментально было установлено, что наиболее реализуемой с практической точки зрения является схема нейрорегулирования на основе автонастройки коэффициентов ПИД-регулятора с помощью НС.

* Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Гранты №12-07-00252-а и 13-08-00532-а.

Авторами была реализована и усовершенствована данная схема управления для реального технологического объекта и выполнено сравнение результатов ее работы с системами управления с обычным ПИД-регулятором и адаптивным ПИД-регулятором фирмы Siemens, в том числе с точки зрения энергопотребления.

Реализация схемы управления с нейросетевым оптимизатором

В качестве ОУ была выбрана муфельная электронагревательная печь типа СНОЛ-1,6,2,5.1/11-И4. Реализованная система управления муфельной электропечью состояла из трех уровней управления. На нижнем уровне находились термopapa, измеряющая температуру рабочей зоны печи, и реле, посредством симисторов включающее нагревательный элемент.

На управляющем уровне контроллер (Simatic S7-300) получал данные от термopapa, производил их обработку и отправлял на рабочую станцию, от которой он получал значение управляющего воздействия.

На верхнем уровне управления находилась рабочая станция с системой визуализации WinCC и пакетом Matlab, в котором реализован нейросетевой оптимизатор параметров ПИД-регулятора. WinCC и Matlab взаимодействовали между собой через OPC-интерфейс посредством тегов.

Для рассматриваемой пустой печи с помощью идентифицированной ранее модели были подобраны коэффициенты ПИД-регулятора: $K_p = 0,6$; $K_I = 0,0006976$; $K_D = 0$, т.е. был реализован ПИ-регулятор, поскольку Д-канал существенно подвержен влиянию помех.

Используемая в опытах НС состояла из трех слоев. Входной слой состоял из пяти каналов: текущее задание по температуре; задержанный на 1, 20 и 40 с сигнал по выходу ОУ; задержанные на 1 с сигналы управления после и до ограничителя управляющего воздействия, установленного на выходе регулятора (0 – 100 %), в выходном слое – три нейрона (отвечают за K_p , K_I , K_D). Экспериментально было установлено, что в скрытом слое оптимально использовать 15 нейронов и функцию активации гиперболический тангенс. В выходном слое применена линейная функция. Нейронная сеть обучалась оперативно с помощью алгоритма обратного распространения ошибки [5], модифицированного рядом условий. Рассмотрим эти условия подробнее.

Модификации, внесенные в схему нейросетевого управления

Основные дополнения, внесенные в схему С. Омату:

- разработан метод формирования начального состояния НС;

- разработаны правила изменения скорости обучения НС;

- разработаны правила обучения выходов НС, формирующих p -канал и i -канал;

- определено число эпох обучения НС на каждом такте работы схемы. Данные модификации частично описаны в работе [6].

Модификации для обучения нейрона, формирующего K_I . Для влияния на качество переходного процесса за счет варьирования скоростью прироста интегральной составляющей регулятора в алгоритм управления был внесен ряд условий. При этом при очередной смене задания определялось, находится ли система в стабильном состоянии, т.е. скорость изменения температуры должна быть менее 0,5 град за последние 2 такта работы схемы (1 такт = 20 с), а текущее рассогласование – менее 3 % разницы между текущим заданием и предыдущим. Если система стабильна, то текущее задание и сигнал управления сохранялись в специально отведенный массив. Такие воздействия принимались как эталонные для соответствующих заданий.

В течение любого переходного процесса при первом пересечении задания фиксировалось значение сигнала управления в i -канале. Если это значение меньше эталонного, то принималось решение об увеличении K_I , а если больше – то об уменьшении.

Ускорение обучения i -канала в сторону увеличения начиналось при соблюдении следующих условий: переходный процесс уже достиг своего первого максимума после пересечения задания, скорость изменения температуры за последние 2 такта работы схемы менее 0,5 град, а текущее рассогласование больше 3 % разницы между текущим заданием и предыдущим. Ускорение обучения i -канала в сторону уменьшения начиналось при соблюдении следующих условий: скорость изменения температуры за последние 2 такта работы схемы более 0,5 град, а текущее рассогласование больше 3 % разницы между текущим заданием и предыдущим. Скорость обучения в обоих случаях возрастала в 100 раз.

Модификации для обучения нейрона, формирующего K_p . В алгоритм управления был внесен ряд условий, варьирующих скорость обучения нейрона, формирующего коэффициент пропорциональной составляющей регулятора, для влияния на качество переходного процесса. Если после пересечения задания перерегулирование составляло более 5 % разницы между предшествующим заданием и текущим и не было принято решение об уменьшении значения K_I , а модуль производной температуры за 20 с превышал 2 % разницы между предшествующим заданием и текущим, то производилось увеличение скорости обучения p -канала в 100 раз. Вызванное этим уменьшение значения K_p позволяло в ходе следующих переходных процессов снизить перерегулирование.

Кроме того, если при смене уставки с меньшей на большую в процессе нагревания в промежутке от 10 до 80 % завершенности переходного процесса скорость нарастания сигнала температуры падала ниже 0,5 °С за 20 с (прекращался рост температуры), то принималось

решение об увеличении скорости обучения нейрона, формирующего коэффициент p -канала, в 100 раз. Это позволило избежать ситуации, когда коэффициент K_p недостаточен для вывода объекта на задание.

Результаты экспериментов

В рамках исследования были проведены одинаковые по условиям эксперименты для трех систем управления – для системы с нейросетевым оптимизатором, для обычного ПИД-регулятора и адаптивного ПИД-регулятора фирмы Siemens. Первоначально использовалась пустая печь для отслеживания следующего графика заданий: $590^\circ\text{C} \rightarrow 640^\circ\text{C} \rightarrow 505^\circ\text{C} \rightarrow 590^\circ\text{C}$ (11 смен задания). Затем печь загружалась литой заготовкой, объем которой составлял примерно 30 % объема печи,

и опыт повторялся. Затем печь разгружалась и для нее также повторялся указанный график заданий. Каждый переходный процесс считался завершенным, если после входа в 5 % окрестность задания проходило 30 мин. Нейросетевой оптимизатор и адаптивный ПИД-регулятор Siemens начинали эксперимент с известными значениями коэффициентов ПИД-регулятора, указанными ранее как оптимальные для пустой печи.

Результаты экспериментов, полученные с использованием обычного ПИД-регулятора, приведены на рис. 1. Из графиков видно, что качество переходных процессов для системы управления с коэффициентами для пустой печи существенно падает (до 15 % по перерегулированию) при работе на загруженной печи.

Результаты экспериментов, полученные с помощью адаптивного ПИД-регулятора Siemens, приведены на рис. 2.

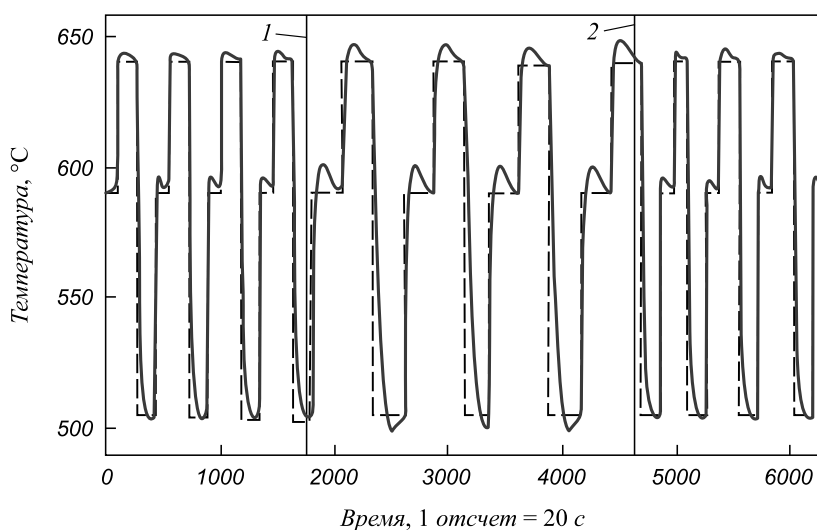


Рис. 1. Выход ОУ, управляемого ПИД-регулятором с коэффициентами $K_p = 0,6$; $K_i = 0,0006976$ (1 – момент загрузки печи, 2 – момент разгрузки): — выход ОУ; ---- задание

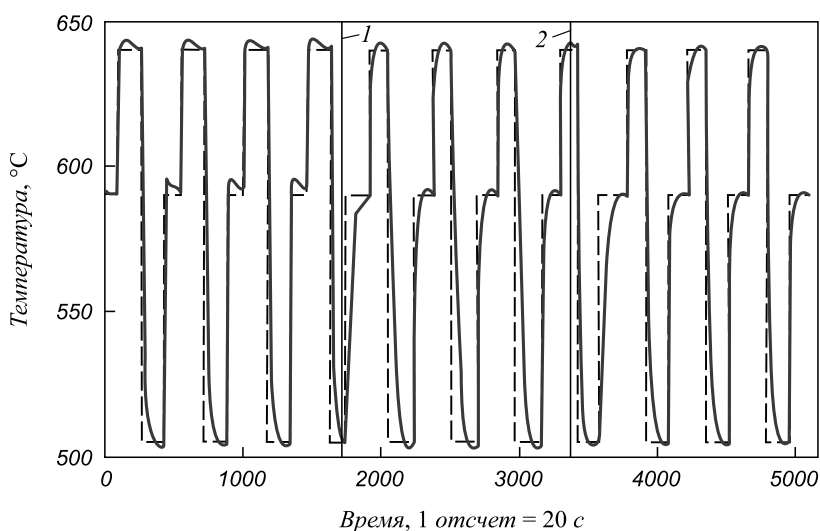


Рис. 2. Выход ОУ, управляемого адаптивным ПИД-регулятором Siemens (1 – момент загрузки печи при $\Delta u = 15$, 2 – момент разгрузки при $\Delta u = 10$): — выход ОУ; ---- задание

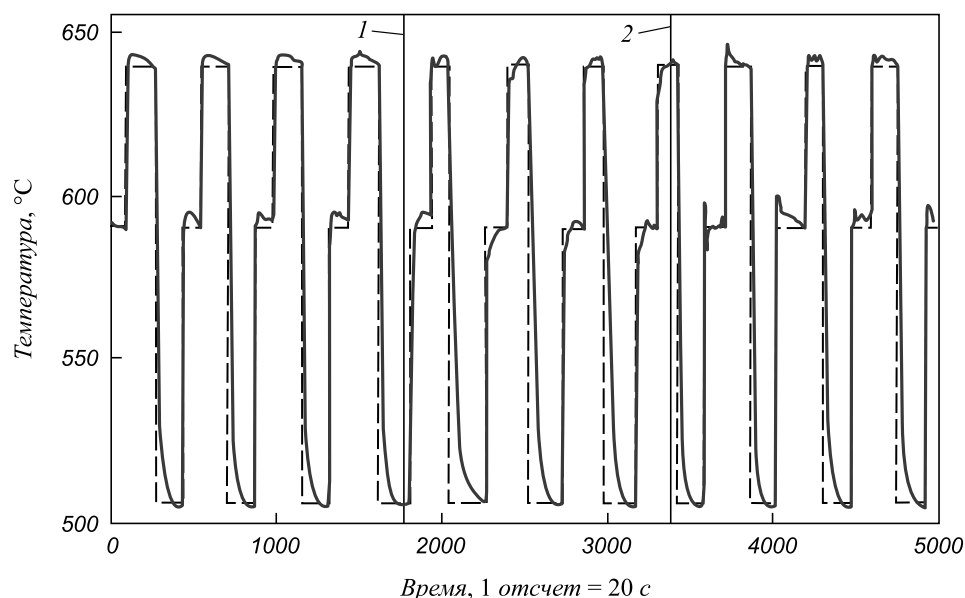


Рис. 3. Выход ОУ, управляемого нейросетевым оптимизатором (1 – момент загрузки печи, 2 – момент разгрузки):
— выход ОУ; ---- задание

Данный результат является лучшим среди 25 проделанных опытов (по 5 для каждого из значений амплитуды тестового сигнала Δu , имевшего последовательно следующие значения: 10, 15, 20, 25, 30). При этом лишь каждый третий опыт был удачным. По сравнению с системой с обычным ПИД-регулятором, удалось снизить энергопотребление на 12,6 %, а время эксперимента на 17,9 %. Первый переходный процесс после загрузки и разгрузки ОУ затянут по времени, поскольку именно в течение него определялись новые коэффициенты ПИД-регулятора.

Результаты экспериментов, полученные с помощью нейросетевого оптимизатора параметров ПИД-регулятора, приведены на рис. 3. Подобный эксперимент также был произведен несколько раз и каждый раз был получен один и тот же результат. В целом, нейросетевой оптимизатор перенастроил коэффициенты на новый режим работы объекта (загруженная печь). Благодаря этому качество переходных процессов удалось сохранить практически на уровне, наблюдавшемся до загрузки печи. После разгрузки нейросетевого оптимизатора вернул исходные коэффициенты для незагруженной печи. Это заняло некоторое время, поэтому сразу после разгрузки наблюдалось незначительное ухудшение качества переходных процессов. С другой стороны, плавное

изменение существующих коэффициентов (вместо их замены как в регуляторе Siemens) позволяло получать при повторении опыта тот же самый результат.

Результаты измерений по всем опытам сведены в таблицу.

Выводы. Результаты проведенных экспериментов показывают, что созданная нейронастройка позволяет экономить энергетические ресурсы и время на ведение технологического процесса. При сравнении работы предложенного нейросетевого оптимизатора и адаптивного ПИД-регулятора Siemens были получены примерно одинаковые результаты. Однако регулятор Siemens требует активного участия оператора, а кроме того, такая система при повторных экспериментах показывает результаты, весьма существенно отличающиеся друг от друга. Было установлено, что все указанные недостатки не свойственны предлагаемому нейросетевому оптимизатору.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Pfeiffer B.-M. // International journal of Adaptive Control and Signal Processing. 2000. No. 14. P. 519 – 532.
2. Ziegler, J., Nichols, N. // Trans. ASME. 1942. No. 65. P. 759 – 768.
3. Alexandrov A.G., Palenov M.V. // Proceedings of the 18th IFAC World Congress. Milano, Italy. 2011. P. 3635 – 3640.
4. Еременко Ю.И., Полещенко Д.А., Глушенко А.И. // Приборы и системы. Управление. Контроль. Диагностика. 2012. № 6. С. 50 – 55.
5. Omatu S., Khalid M., Yusof R. Neuro-Control and its Applications. London: Springer, 1995. – 255 p.
6. Еременко, Ю.И., Полещенко, Д.А., Глушенко, А.И. // Системы управления и информационные технологии. 2012. № 4. С. 27 – 31.

Сравнительная характеристика результатов экспериментов

Критерий оценки	ПИД+НС	Siemens	ПИД
Энергопотребление, кВт·ч	14,34	14,61	16,71
Экономия электроэнергии, %	14,10	12,60	0
Время опыта, ч	27,72	28,23	34,40
Экономия времени, %	19,00	17,90	0

© 2014 г. Еременко Ю.И., Полещенко Д.А.,
Глушенко А.И., Солодов С.В.
Поступила 25 мая 2014 г.

THE APPLIANCE EFFICIENCY ESTIMATION OF PID-REGULATOR PARAMETERS OF NEURAL OPTIMIZER FOR SOLVING OF CONTROL PROBLEM OF METALLURGICAL HEATING PLANTS

Eremenko Yu.I.¹, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of the Chair “Automation and Information Systems”

Poleshchenko D.A.¹, Cand. Sci. (Eng.), Assoc. Prof. of the Chair “Automation and Information Systems”

Glushchenko A.I.¹, Cand. Sci. (Eng.), Assoc. Prof. of the Chair “Automation and Information Systems”

(strondutt@mail.ru)

Solodov S.V.², Cand. Sci. (Eng.), Assoc. Prof. of the Chair “Automation Systems”, Deputy Director

¹ Sary Oskol technological Institute of National University of Science and Technology “MISiS”, (mikrorajon Makarenko, 42, g. Saryj Oskol, Belgorodskaya obl., 309516, Russia)

² National Research Technological University MISiS (Leninskii pr., 4, Moscow, 119049, Russia)

Abstract. The article considers the questions of control scheme with neural optimizer implementation. That optimizer is used for PID-regulator parameters of on-line tuning according to current situation. Three-layer feed-forward neural network was chosen for neural optimizer implementation. That network was on-line trained with the help of back propagation algorithm. The algorithm was modified with several conditions in order to give the neural network the opportunity to consider features of control of heating plants. Energy efficiency estimation of neural optimizer usage for PID-regulator parameters tuning was made during the experiment of cast steel heating in laboratory

furnace. Electrical energy saving estimation during the mentioned process was made for control schemes with conventional PID-regulator, PID-regulator with neural optimizer and adaptive PID-regulator, made by Siemens.

Keywords: neural network, PID-regulator, neural optimizer, back propagation training method, adaptive control, heating furnace, energy efficiency.

REFERENCES

1. Pfeiffer B.-M. Towards «plug and control»: self-tuning temperature controller for PLC. *International journal of Adaptive Control and Signal Processing*. 2000. No. 14. Pp. 519–532.
2. Ziegler J., Nichols N. Optimum settings for automatic controllers. *Trans. ASME*. 1942. No. 65. Pp. 759–768.
3. Alexandrov A.G., Palenov M.V. Self-tuning PID-I controller. *Proceedings of the 18th IFAC World Congress*. Milano, Italy, 2011. Pp. 3635–3640.
4. Eremenko Yu.I., Poleshchenko D.A., Glushchenko A.I. Analysis of the methods of the pattern of neural network control with self-tuning. *Pribory i sistemy. Upravlenie. Kontrol'. Diagnostika*. 2012. No. 6. Pp. 50–55. (In Russ.).
5. Omatu S., Khalid M., Yusof R. *Neuro-Control and its Applications*. London: Springer, 1995. 255 p.
6. Eremenko Yu.I., Poleshchenko D.A., Glushchenko A.I. On improvement schemes of self-tuning neural PID-regulator. *Sistemy upravleniya i informatsionnye tekhnologii*. 2012. No. 4. Pp. 27–31. (In Russ.).

Received May 25, 2014

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ УПРАВЛЕНИЯ ТЕПЛОВОЙ РАБОТОЙ ПЕРИФЕРИЙНОЙ ЗОНЫ ДОМЕННОЙ ПЕЧИ

Джимо С.О., аспирант кафедры «Металлургия железа и сплавов» (sma1a20002001@yahoo.co.uk)

Лозович А.В., студент-магистр кафедры «Металлургия железа и сплавов»

Загайнов С.А., зав. кафедрой «Металлургия железа и сплавов»

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

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

Аннотация. Известно, что повышенное содержание FeO в первичных шлаках препятствует образованию устойчивого гарнисажа, в результате чего повышаются тепловые нагрузки на холодильники и происходят потери тепла. Развитие реакций косвенного восстановления, определяющих содержание FeO в первичных шлаках, зависит от условий теплообмена. Целью выполненного исследования являлась разработка методов моделирования теплообмена в периферийной зоне доменной печи. Разработана модель, позволяющая оценить влияние рудной нагрузки, гранулометрического состава железорудных материалов на развитие процессов теплообмена и восстановительной работы газового потока периферийной зоны доменной печи.

Ключевые слова: доменная печь, периферийная зона, теплообмен, рудная нагрузка, косвенное восстановление.

Создание устойчивого гарнисажа в доменной печи обеспечивает низкие тепловые нагрузки на холодильники и способствует сохранению футеровки. Известно, что повышенное содержание FeO в первичных шлаках препятствует образованию гарнисажа. Содержание FeO в первичных шлаках определяется развитием реакций косвенного восстановления.

На основе закономерностей теплообмена [1 – 3], газодинамики и кинетики восстановления кусков железорудных материалов разработана математическая модель оценки влияния рудной нагрузки и гранулометрического состава шихты на развитие процессов восстановительной работы газового потока в периферийной зоне доменной печи. Модель реализована в приращениях.

Разработанная модель позволяет учитывать влияние гранулометрического состава железорудных материалов на удельное количество газов в периферийной зоне печи. Изменение количества газов вызывает изменение как высоты верхней зоны теплообмена, так и доли CO, участвующего в реакциях косвенного восстановления. На основе учета порозности и эквивалентного диаметра рудной составляющей оценивается начальная скорость восстановления.

Влияние рудной нагрузки на развитие процессов теплообмена и восстановления позволяет рассчитывать изменение газопроницаемости слоя и долю рудных материалов в объеме шихты. Это, в свою очередь, дает возможность оценить изменение степени косвенного восстановления.

Для условий работы аглофабрики и доменных печей Новолипецкого металлургического комбината выполнен анализ возможности управления тепловыми и восстановительными процессами доменных печей.

В результате использования разработанной методики установлено:

- снижение температуры газов в периферийной зоне печи сопровождается снижением степени косвенного восстановления;

- повышение рудной нагрузки в периферийной зоне доменной печи приводит к увеличению верхней зоны печи и снижению степени косвенного восстановления;

- увеличение протяженности верхней зоны печи сопровождается повышением тепловых нагрузок в нижней части шахты;

- наличие в агломерате фракции +40 мм сопровождается снижением порозности рудной части шихты и скорости восстановления оксидов железа;

- наиболее эффективное управление тепловой и восстановительной работой периферийной зоны доменной печи достигается при агломерате фракции 5 – 25 мм.

Для доменных печей, оборудованных бесконусными загрузочными устройствами, в качестве одного из показателей, характеризующих распределение потоков шихты и газов по радиусу доменной печи, следует рассматривать температуру периферийных газов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Доменное производство: Справочник. В 2-х томах Т. 1. Подготовка руд и доменный процесс. / Под ред. Е.Ф. Вегмана. – М.: Metallurgia, 1989. – 495 с.
2. Теплотехника доменного процесса / Б.И. Китаев, Ю.Г. Ярошенко, Е.Л. Суханов и др. – М.: Metallurgia, 1978. – 248 с.
3. Jimoh S.O., Pyhteeva C.B., Zagaynov S.A. // International journal of scientific & technology research. 2013. Vol. 2. Issue 9. P. 125 – 128.

INVESTIGATION OF CONTROL OPPORTUNITIES FOR THERMAL PERFORMANCE OF THE PERIPHERAL ZONE OF BLAST FURNACE

Jimoh S.O., Postgraduate (sma1a20002001@yahoo.co.uk)

Lozovich A.V., master degree student

Zagaynov S.A., Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of the Chair

Ural Federal University named after the first President of Russia

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

Keywords: blast furnace, peripheral zone, heat transfer, ore load, indirect reduction.

REFERENCES

1. Balon I.D. etc. *Domennoe proizvodstvo* [Blast-furnace ironmaking]. Vol. 1. Vegman E.F. ed. Moscow: Metallurgiya, 1989. 495 p. (In Russ.).
2. Kitaev B.I., Yaroshenko Yu.G., Sukhanov E.L. etc. *Teplotekhnika domennogo protsessa* [Heat engineering of blast-furnace process]. Moscow: Metallurgiya, 1978. 248 p. (In Russ.).
3. Jimoh S.O., Pyhteeva C.B., Zagaynov S.A. Analysis of the characteristics of the blast furnace peripheral zone. *International journal of scientific & technology research*. 2013. Vol. 2, Issue 9, pp. 125–128.

Received March 21, 2014

Abstract. High content of FeO in primary slag prevents formation of stable skull thereby increasing the thermal load on the fridges and heat losses. Development of indirect reduction reactions that determine the FeO content in primary slag depends on heat transfer conditions. The purpose of this research was to develop methods of modeling of heat transfer in the peripheral zone of blast furnace. The model was developed using the laws of heat transfer and gas dynamics. It allows to estimate the influence of ore load, size distribution of iron materials on development of heat transfer processes and recovery work of the gas flow in blast furnace.

УДК 621.785

ДИФФУЗИОННОЕ ТИТАНОАЛЮМОСИЛИЦИРОВАНИЕ СТАЛИ 12X18H10T В ПОРОШКАХ ПРИ ПОНИЖЕННОМ ДАВЛЕНИИ

Хижняк В.Г., д.т.н., профессор кафедры металловедения и термической обработки

Аришук М.В., ассистент кафедры металловедения и термической обработки (marina351@rambler.ru)

Дацюк О.Э., аспирант кафедры металловедения и термической обработки

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»

(03056, Украина, Киев, пр. Победы, 37)

Аннотация. Исследованы фазовый и химический составы, структура и микротвердость диффузионных многослойных покрытий, содержащих титан, алюминий и кремний на образцах из стали 12X18H10T. Установлено, что в процессе химико-термической обработки образуются покрытия на основе интерметаллидов, карбида и нитрида титана, а также твердый раствор титана, алюминия, кремния никеля, хрома в аустените основы.

Ключевые слова: сталь 12X18H10T, титан, алюминий, кремний, диффузионные покрытия.

Научный и практический интерес представляет химико-термическая обработка стали 12X18H10T, в результате которой появляется возможность получения нового материала, сочетающего высокие свойства основы и диффузионной зоны.

Анализ свойств известных многокомпонентных покрытий на металлах и сплавах [1, 2] показал целесообразность получения на стали 12X18H10T слоев с участием титана, алюминия, кремния со свойствами, более высокими, чем после однокомпонентного насыщения титаном, алюминием, кремнием. Научно-техническая информация относительно строения и свойств многокомпонентных покрытий после совместного насыщения стали 12X18H10T титаном, алюминием, кремнием носит

неполный характер [1, 2]. Таким образом, целью настоящей работы было получение на стали 12X18H10T многокомпонентных покрытий, исследование их фазового и химического составов, структуры и микротвердости.

Покрытия наносили при пониженном давлении в порошковой смеси следующего состава: 30 % Ti + 15 % Al + 15 % Si + 4 % NH₄Cl + 36 % Al₂O₃. Полученные таким образом покрытия были изучены рентгеноструктурным, микрорентгеноспектральным, микроструктурным и дюрOMETрическим методами.

Послойным рентгеноструктурным анализом установлено существование в диффузионном слое двух зон: зоны соединений и переходной зоны (см. таблицу). В зоне соединений от поверхности к основе

Условия насыщения, фазовый состав и свойства титаноалюмосилицированного покрытия на стали 12Х18Н10Т

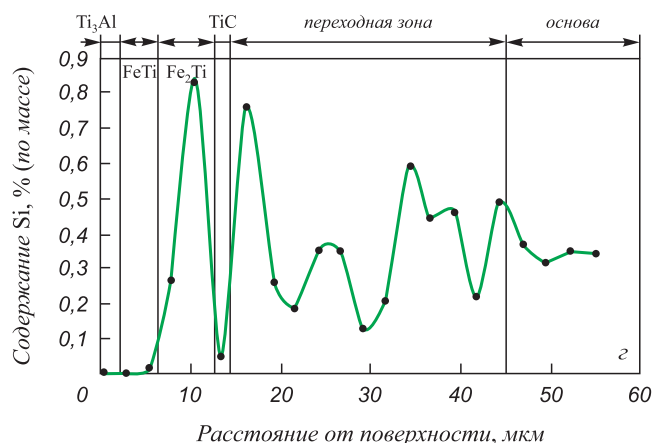
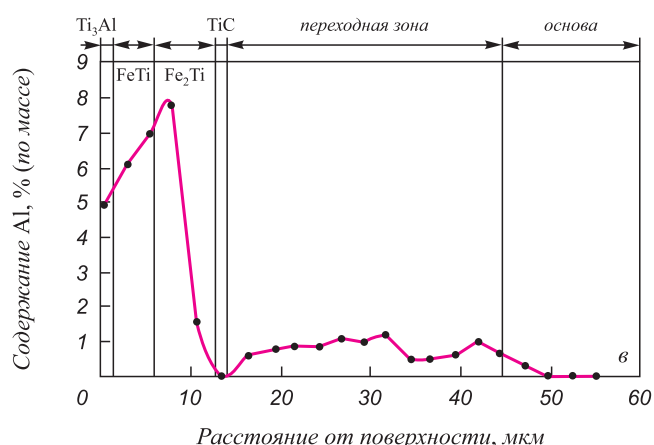
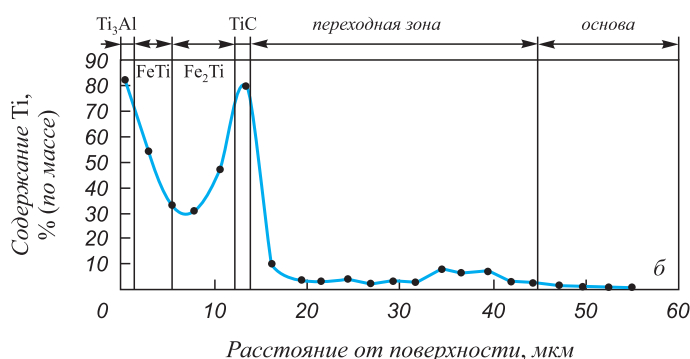
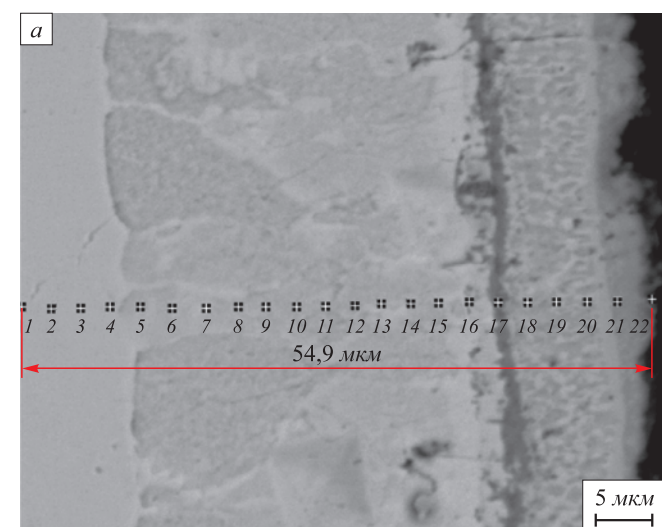
Вид ХТО и режим: T , °C; τ (время насыщения), ч	Фазовый состав	Параметр кристаллической решетки, нм	Толщина слоя, мкм	Микротвердость, ГПа
Титаноалюмосилицирование: 1050; 4	Ti_3Al	$a = 0,5812$	2,5 – 3,0	–
		$c = 0,4664$		
	$FeTi$	$a = 0,2988$	3,5 – 4,5	5,0
	Fe_2Ti	$a = 0,4830$	10,5 – 11,5	6,5 – 7,0
		$c = 0,7846$		
	$Ti(C, N, O)$	$a = 0,4316$	1,0 – 2,0	28,5
	Переходная зона	$a = 0,2888$	32,0 – 34,0	4,0 – 2,2

располагаются следующие слои: Ti_3Al , $FeTi$, Fe_2Ti , $Ti(C, N, O)$. Непосредственно к основе примыкает переходная зона – твердый раствор насыщающих элементов (титан, алюминий, кремний) и элементов основы (никель, хром) в феррите. Образование в процессе химико-термической обработки слоя феррита происходит в результате достижения предельной концентрации в аустените титана, алюминия, кремния и протекания полиморфного превращения $Fe_\gamma \rightarrow Fe_\alpha$. Период кристаллической решетки легированного феррита переходной зоны оказывается выше, чем нелегированного. Это обусловлено значительным содержанием в

нем таких элементов, как титан, алюминий, кремний, атомные размеры которых выше атомных размеров железа (см. рисунок).

В микроструктуре покрытий после легкого травления реактивом Марбля были выявлены и установлены рентгеноструктурным методом светло- или темно-серые интерметаллидные фазы в зоне соединений. Их слои разделены хорошо выраженными границами в виде прямых линий, параллельных поверхности.

Максимальная микротвердость полученных покрытий (5,0 – 28,5 ГПа) была установлена для зоны соединений. Микротвердость переходной зоны непосред-



Микроструктура титаноалюмосилицированной стали 12Х18Н10Т (а) и распределение элементов по толщине покрытия: Ti (б); Al (в); Si (г)

ственно за границей с зоной соединений составляла 3,5 – 4,2 ГПа и плавно уменьшалась до микротвердости основы.

Можно считать, что полученные и исследованные в работе покрытия на стали 12Х18Н10Т по фазовому и химическому составам, структуре могут оказаться перспективными при эксплуатации в условиях эрозии, действия высоких температур и агрессивных сред.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Химико-термическая обработка металлов и сплавов: Справочник. / Г.В. Борисенко, Л.А. Васильев, Л.Г. Ворошнин и др. – М.: Металлургия, 1981. – 424 с.
2. Коломышев П.Т. Жаростойкие диффузионные покрытия. – М.: Металлургия, – 1979. – 272 с.

© 2014 г. *Хижняк В.Г., Аришук М.В., Дацюк О.Э.*

Поступила 30 апреля 2014 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA – FERROUS METALLURGY. 2014. No. 7. Vol. 57, pp. 67–69.

DIFUSION POWDER Ti–Al-SILICONIZING OF STEEL 12Cr18Ni10Ti UNDER REDUCED PRESSURE

Khizhnyak V.G., Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Material Science and Heat treatment

Arshuk M.V., Postgraduate of the Chair of Material Science and Heat treatment (marina351@rambler.ru)

Datsyuk O.E., Postgraduate

Kiev Polytechnic Institute, (Pobedy pr., 37, Kiev, 03056, Ukraine)

Abstract. The phase and chemical composition, structure and microhardness, diffusion of multilayer coatings containing titanium, aluminum and silicon were examined at samples of steel 12Cr18Ni10Ti. It was established that the coating was formed on the basis of intermetallic

compounds, carbides and titanium nitrides, as well as a solid solutions of titanium, aluminum, silicon, nickel and chromium in the austenite substrate.

Keywords: steel 12Cr18Ni10Ti, titanium, aluminum, silicon, diffusion coatings.

REFERENCES

1. Borisenok G.V., Vasil'ev L.A., Voroshnin L.G. etc. *Khimiko-termicheskaya obrabotka metallov i spлавov* [Chemical heat treatment of metals and alloys]. Moscow: Metallurgiya. 1981, 424 p. (In Russ.).
2. Kolomytsev P.T. *Zharostoikie diffuzionnye pokrytiya* [Heat-resistant diffusion coatings]. Moscow: Metallurgiya. 1979, 272 p. (In Russ.).

Received April 30, 2014

К ЮБИЛЕЮ ЮСФИНА ЮЛИАНА СЕМЕНОВИЧА



24 июля 2014 г. исполняется 80 лет со дня рождения академика РАЕН, доктора технических наук, профессора Ю.С. Юсфина. Вся яркая трудовая деятельность Юлиана Семеновича связана с Московским институтом стали и сплавов. После окончания в 1951 г. с золотой медалью московской средней школы № 265, он поступает в МИСиС, который заканчивает с отличием в 1956 г. Аспирант, затем младший научный сотрудник, а после защиты в 1963 г. кандидатской диссертации – ассистент и доцент. В 1969 г. в возрасте 35 лет молодой талантливый ученый защищает докторскую диссертацию, посвященную разработке теории высокотемпературного упрочнения железорудных окатышей.

В 1971 г. Ю.С. Юсфин избирается профессором, а в 1987 г. – заведующим кафедрой руднотермических процессов. 60 – 80 годы XX века в СССР характеризовались активной разработкой и массовым внедрением в практику металлургии чугуна и железа новых высокотехнологичных процессов. Строятся первые фабрики по производству железорудных окатышей (на Соколовско-Сорбайском, Михайловском, Лебединском и других ГОКах). На базе уникального по запасам и чистоте железных руд месторождении Курской магнитной аномалии закладывается флагман внедоменного получения железа – Оскольский электрометаллургический комбинат. Разрабатываются проекты и строятся мощные (объемом 3200 м³) и сверхмощные (объемом 5000 м³) доменные печи. Страна выходит на первое место в мире по производству чугуна и стали. Во всех этих процессах принимает активное участие самый молодой в стране профессор-металлург Ю.С. Юсфин.

Выходят его классические монографии «Обжиг железорудных окатышей» (1973 г.), «Теория металлизации железорудного сырья» (1982 г.). В соавторстве с коллективом авторов публикуются учебники «Металлургия чугуна» (1978 г.) и «Металлургия железа» (1994 г.).

Ю.С. Юсфин становится признанным специалистом в области подготовки руд к плавке и металлургии чугуна и железа. Разработанная Ю.С. Юсфиным теория высокотемпературного упрочнения железорудных окатышей получает мировое признание. Исследования процессов твердофазного и жидкофазного спекания, химических реакций в твердой фазе, низкотемпературного науглероживания и вторичного окисления свежеевосстановленного железа позволили выявить ряд важнейших закономерностей этих процессов. Одним из первых Ю.С. Юсфин экспериментально установил факт низкотемпературного восстановления монооксидов марганца, ванадия и других трудновосстановимых элементов газообразными восстановителями и дал ему теоретическое объяснение. Также одним из первых он обнаружил явление наследования свойств железорудных материалов продуктами их восстановления – чугуном и железом, передающимися стали.

В конце XX – начале XXI в. Ю.С. Юсфин опубликовал результаты своих пионерских работ в области ресурсо-экологических проблем – прогнозные расчеты процессов формирования выбросов в металлургических агрегатах, экобалансов производства черных металлов, сравнительной эколого-ресурсной оценки металлургических агрегатов. В соавторстве выходят монографии «Ресурсо-экологические проблемы XXI века и металлургия» (1998 г.), «Промышленность и окружающая среда» (2002 г.). По инициативе Ю.С. Юсфина организованы новые учебные и научные специальности «Металлургия техногенных и вторичных ресурсов».

Много внимания профессор Ю.С. Юсфин уделяет учебной работе и руководству аспирантскими и докторскими работами. Под его руководством защищены 42 кандидатских и 3 докторских диссертации. Среди учеников Ю.С. Юсфина – доктора технических наук Н.Ф. Пашков, В.А. Доброскок, И.Ф. Курунов, В.М. Чижикова, кандидаты технических наук А.Я. Травянов, М.А. Альтер, В.Р. Гребенников, П.И. Черноусов, Г.С. Подгородецкий и др. В 2004 г. и 2007 г. под его редакцией выходят классические учебники «Металлургия чугуна» и «Металлургия железа». В настоящее время вокруг профессора Ю.С. Юсфина сложилась научная школа, в состав которой входят профессора В.Я. Дашевский, А.Л. Петелин, Т.Я. Малышева, доценты А.Я. Травянов, Г.С. Подгородецкий, В.Б. Горбунов, Л.А. Полулях и др.

Ю.С. Юсфин – автор более 650 опубликованных ра-

бот, в том числе 24 книг, из которых 10 учебников для ВУЗов, соавтор более 110 авторских свидетельств и патентов. Свыше 40 работ, в том числе 4 монографии опубликованы за рубежом.

Ю.С. Юсфин удостоен звания «Почетный металлург России» (2005 г.), избран почетным профессором Национальной металлургической академии Украины и Запорожской инженерной академии (2005 г.). Фигурант справочника «The Marguis Who is Who 1999» и справочника «Кто есть кто в металлургии России» (1999 г.). Удостоен Премии Президента РФ в области образования (2005 г.), Премии Правительства РФ в области науки и техники (2008 г.), Премии им. И.П. Бардина РАН (2004 г.), Премии РАЕН «Во славу и пользу отечества» (2002 г.). В 1994 г. избран действительным членом Нью-Йоркской Академии наук, Российской инженерной академии (2000 г.), Российской академии естественных наук (2001 г.). В 2004 г. награжден межгосударственным орденом «За пользу отечеству им. В.Н. Татищева».

В настоящее время Ю.С. Юсфин полон сил и творческих планов. Помимо основной работы в качестве профессора кафедры экстракции и рециклинга черных металлов НИТУ «МИСиС», Юлиан Семенович является главным редактором двух ведущих металлургических журналов РФ – «Известия высших учебных заведений. Черная металлургия» и «Черные металлы».

Настоящий российский интеллигент, интереснейший собеседник, книголюб, театрал, любитель поэзии, авторской песни, футбола, Ю.С. Юсфин остается для

нас образцом активной жизненной позиции, беззаветного служения науке, творческого подхода к решению любых задач, порядочности и требовательности к себе.

От имени и по поручению Ваших коллег по кафедре, товарищей по работе и Ваших многочисленных учеников, позвольте поздравить Вас со славным юбилеем. Желаем Вам крепкого здоровья, долгих лет жизни, творческих успехов, благополучия и счастья.

Приглашаем всех принять участие в международном горно-металлургическом конгрессе, посвященном юбилею Ю.С. Юсфина «Экстракция и рециклинг черных металлов 2014», который пройдет в Москве в НИТУ «МИСиС» с 1 по 5 декабря 2014 г.

*Советник Президиума РАН, академик РАН,
д.т.н., профессор Л.И. Леонтьев*

*Заведующий лабораторией Института
металлургии и материаловедения, академик РАЕН,
д.т.н., профессор В.Я. Дашевский*

*Председатель Совета директоров
ОАО «Косогорский металлургический завод»,
к.т.н. В.И. Губанов*

*Заведующий кафедрой экстракции
и рециклинга НИТУ «МИСиС»,
к.т.н. Г.С. Подгородецкий*

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*

Расенец 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 18.07.2014. Формат 60×90 ¹/₈. Бум. офсетная № 1.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 9,0. Заказ 4271. Цена свободная.

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