

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

№ 9, 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»

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@sisis.ru
www.fermet.misis.ru

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

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

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

СОДЕРЖАНИЕ

РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Полулях Л.А., Дашевский В.Я., Юсфин Ю.С. Производство марганцевых ферросплавов из отечественных марганцевых руд	5
---	---

РАЦИОНАЛЬНОЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЕ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Ширяева Е.В., Подгородецкий Г.С., Малышева Т.Я., Деткова Т.В., Горбунов В.Б. Влияние низкощелочных красных шламов на состав и структуру агломерационной шихты из железорудных концентратов различного генезиса	13
--	----

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Беляничков Л.Н. Металловедческие и физико-химические аспекты металлургии жаропрочных сплавов хрома. Часть I. Примеси в хrome. Основы дисперсного упрочнения хромовых сплавов	18
Акбердин А.А., Ким А.С., Зинякова О.Н. Совершенствование технологии производства хромитовых окатышей	24
Бердников В.И., Гудим Ю.А. Термодинамическая модель идеальных ассоциированных растворов с положительными отклонениями от закона Рауля	29
Еронько С.П., Ошовская Е.В., Ющенко М.В., Стародубцев Б.И. Экспериментальные исследования рабочих параметров спиральных шнеков для подачи шлакообразующих смесей в кристаллизаторы МНЛЗ	33

Пиптюк В.П., Крикент И.В., Самохвалов С.Е., Греков С.В., Кабаков Д.Ю. Оценка величины и влияния электромагнитных сил в ванне установки ковш–печь переменного тока	40
---	----

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

Мейснер Л.Л., Остапенко М.Г., Лотков А.И., Гудимова Е.Ю., Нейман А.А. Изменения структуры в поверхностных слоях никелида титана под действием импульсных электронных пучков	45
Скребцов А.М., Кузьмин Ю.Д., Секачёв А.О., Качиков А.С., Терзи В.В. Дендритная ликвация в сплавах железа в зависимости от массы добавочных элементов и их физических свойств	52
Хижняк В.Г., Аршук М.В., Дацюк О.Э. Диффузионные покрытия титана и алюминия с участием барьерного слоя TiN на стали 12X18H10T	57

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Пузанов М.П., Шилов В.А., Михайленко А.М. Влияние диаметра прокатных валков на магнитные свойства электротехнической анизотропной стали	63
Орлов Г.А., Орлов А.Г. Учет деформационного разогрева при холодной прокатке труб	64
Ансимов А.А., Меркер Э.Э. Влияние температурного режима обжига известняка во вращающейся печи на показатели качества извести	66
Радюк А.Г., Титлянов А.Е. Испытание воздушных фурм доменных печей с борсодержащими обмазками	68
Нурмаганбетова Б.Н., Кель И.Н., Жданов А.В. Оценка влияния добавки различных видов флюсов на химический состав хромового агломерата	70

CONTENTS

RESOURCES SAVING IN FERROUS METALLURGY

Polulyakh L.A., Dashevskii V.Ya., Yusfin Yu.S. Production of manganese ferroalloys from domestic manganese ores	5
---	---

THE RATIONAL USE OF NATURAL RESOURCES IN THE STEEL INDUSTRY

Schiryayeva E.V., Podgorodetskiy G.S., Malysheva T.Ya., Detkova T.V., Gorbunov V.B. Effect of low-alkaline red mud on the composition and structure of sintering mix of iron concentrates with different genesis	13
--	----

METALLURGICAL TECHNOLOGIES

Belyanchikov L.N. Metallo-physical and physico-chemical aspects of the metallurgy of the chromium superalloys. Part I. Impurities in chromium. The principles of the dispersion strengthening of chromium-base alloys	18
Akberdin A.A., Kim A.S., Zinyakova O.N. Improvement of production technology of chromite pellets	24
Berdnikov V.I., Gudim Yu.A. Thermodynamic model of associated solutions with positive deviations from the Raoult law	29
Eron'ko S.P., Oshovskaya E.V., Yushchenko M.V., Starodubtsev B.I. Experimental researches of working parameters of spiral screws for dispensing of slagging mixtures in molds of continuous casting machines	33

Piptyuk V.P., Krikent I.V., Samokhvalov S.E., Grekov S.V., Kabakov D.Yu. Assessment of magnitude and impact of electromagnetic forces in bath of ladle–furnace AC	40
---	----

MATERIAL SCIENCE AND NANOTECHNOLOGIES

Meisner L.L., Ostapenko M.G., Lotkov A.I., Gudimova E.Yu., Neiman A.A. Microstructure evolution in the modifies subsurface layer of TiNi alloy under low energy high current pulsed electron beam	45
Skrebcev A.M., Kuz'min Ju.D., Sekachjov A.O., Kachikov A.S., Terzi V.V. Dendritic liquation in iron alloys, depending on the mass of extension elements and their physical properties	52
Khizhnyak V.G., Arshuk M.V., Datsyuk O.E. Diffusion coatings of titanium and aluminum barrier layer involving TiN on steel 12Cr18Ni10Ti	57

BRIEF COMMUNICATIONS

Puzanov M.P., Shilov V.A., Mikhailenko A.M. The influence of rolls' diameter on magnetic properties of grain-oriented electrical steel ...	63
Orlov G.A., Orlov A.G. Accounting of deformation heating during cold rolling of tubes	64
Ansimov A.A., Merker E.E. Effect of temperature mode of limestone calcination in a rotary furnace on lime quality	66
Radyuk A.G., Titlyanov A.E. The test of air tuyeres for blast furnaces with boron-containing coatings	68
Nurmaganbetova B.N., Kel' I.N., Zhdanov A.V. Estimation of influence of various types of fluxes on the chemical composition of chromite sinter	70

ПРОИЗВОДСТВО МАРГАНЦЕВЫХ ФЕРРОСПЛАВОВ ИЗ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ МАРГАНЦЕВЫХ РУД

Полулях Л.А., к.т.н., доцент кафедры экстракции и рециклинга черных металлов (larpol2006@yandex.ru)

Дашевский В.Я., д.т.н., профессор кафедры экстракции и рециклинга черных металлов

Юсфин Ю.С., д.т.н., профессор кафедры экстракции и рециклинга черных металлов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

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

Аннотация. Исследована возможность и предложена оптимальная технологическая схема получения марганцевых ферросплавов из марганцевых руд Усинского месторождения на основании проведенного анализа химического состава концентратов и показателей процессов выплавки марганцевых ферросплавов. Показано, что по исследуемой технологической схеме возможно получение стандартных марганцевых ферросплавов без привлечения богатых по содержанию марганца низкофосфористых импортных марганцевых руд. Решение данной проблемы имеет стратегическое значение с позиции экономической безопасности страны и замещения импорта марганецсодержащих ресурсов. Актуализировано направление, позволяющее исследовать возможности не только увеличения объема выплавки в России высокоуглеродистого ферромарганца и ферросиликомарганца, в том числе за счет вовлечения в производство отечественных марганцевых руд, но и разработки импортозамещающих технологий по производству рафинированных марганцевых ферросплавов – средне- и низкоуглеродистого ферромарганца и металлического марганца из этих руд.

Ключевые слова: марганец, ресурсы марганца, некондиционные руды, производство марганецсодержащих сплавов, сырьевая база марганца.

После распада Советского Союза Россия оказалась без марганцеворудной базы. Потребность в марганцевых ферросплавах в Российской Федерации составляет порядка 600 – 650 тыс. т в год. Сортамент марганцевых ферросплавов включает в себя высоко-, средне- и низкоуглеродистый ферромарганец, ферросиликомарганец и металлический марганец. Потребность России в крупнотоннажных сплавах марганца (высокоуглеродистом ферромарганце и ферросиликомарганце) примерно на 60 % закрывается за счет импорта, а в средне- и низкоуглеродистом ферромарганце и металлическом марганце – на 100 % (главным образом, из Украины), электролитический марганец импортируют из Китая.

Высокоуглеродистый ферромарганец в России в настоящее время выплавляют в доменных печах Косогорского металлургического и Саткинского чугуноплавильного заводов из импортных марганцевых руд [1]. Ферросиликомарганец периодически производили на Челябинском электрометаллургическом комбинате (в основном из казахстанской марганцевой руды). В настоящее время объем производства высокоуглеродистого ферромарганца составляет порядка 190 тыс. т, а ферросиликомарганец не производят.

Проблема ускорения создания отечественной марганцеворудной базы с позиции экономической безопасности страны и замещения импорта представляется весьма важной. Несмотря на то, что марганец относится к группе полезных ископаемых, имеющих важное стратегическое значение, до настоящего времени Россия вынуждена импортировать товарную марганцевую

руды, марганецсодержащие ферросплавы, металлический марганец, диоксид марганца, перманганат калия. Необходимо не только увеличивать объем выплавки в России высокоуглеродистого ферромарганца и ферросиликомарганца, в том числе за счет вовлечения в производство отечественных марганцевых руд, но и разработать импортозамещающие технологии по производству рафинированных марганцевых ферросплавов – средне- и низкоуглеродистого ферромарганца и металлического марганца из этих руд.

Балансовые запасы марганцевых руд в России составляют около 290 млн т (0,2 % мировых), прогнозные ресурсы – более 1 млрд т [2]. На территории России марганцевые руды представлены преимущественно тремя типами: карбонатными, окисными и окисленными. В структуре подтвержденных запасов преобладают (90,2 %) бедные карбонатные руды (19,8 % Mn) с высоким содержанием фосфора (0,2 – 0,3 % и более). Запасы окисдных руд, содержащих 23 – 26 % Mn, составляют 6 % [3]. Месторождения расположены в Кемеровской области (Усинское), в Красноярском крае (Порожинское), на Урале (Североуральские), в Республике Коми (Порнокское), в Иркутской области (Новониколаевское) и др. (рис. 1).

Руды этих месторождений характеризуются низким содержанием марганца и повышенным содержанием фосфора. Месторождения в большинстве случаев маломощные и расположены в труднодоступных районах. В табл. 1 приведены запасы марганцевых руд по районам России. Добыча марганцевых руд на территории России не ведется [3]. Для обеспечения ресурсной не-

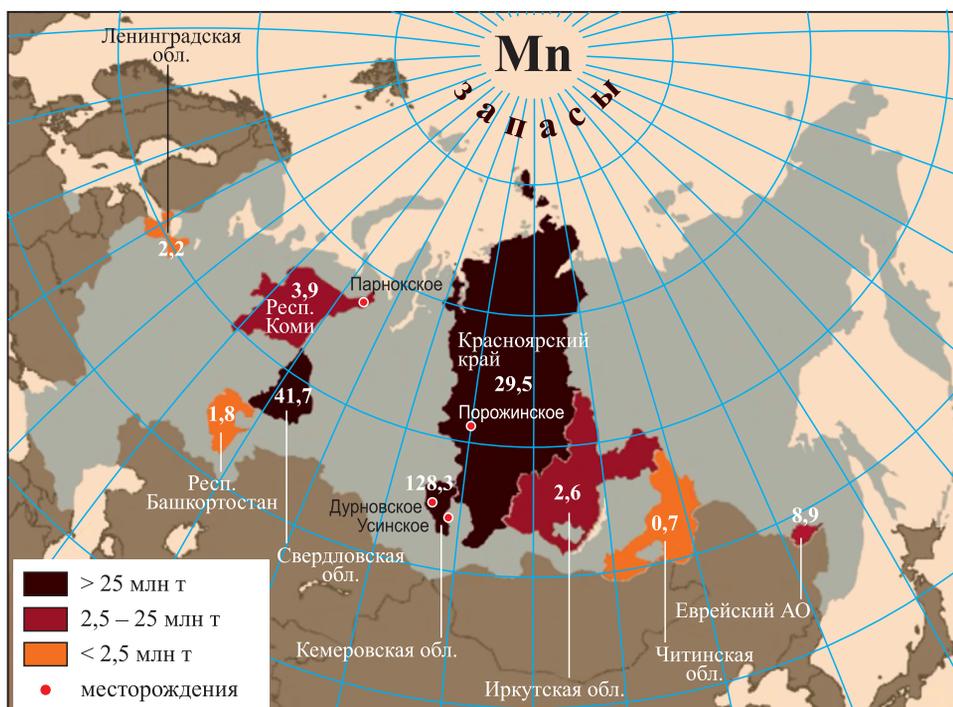


Рис. 1. Месторождения марганцевых руд на территории России

Таблица 1

Запасы марганцевых руд по районам России, млн т [2]

Регион	Балансовые запасы			Прогнозные ресурсы
	$A + B + C_1$	C_2	итого запасов	
Свердловская область	41,3	–	41,3	49,2
Кемеровская область	98,5	–	98,5	150,4
Хабаровский край	6,5	2,5	9,0	53,2
Республика Коми	–	3,9	3,9	101,2
Оренбургская область	–	4,2	4,2	31,0
Иркутская область	–	4,8	4,8	36,2
Красноярский край	–	121,5	121,5	201,0
Республика Башкортостан	–	–	–	90,0
Алтайский край	–	–	–	200,0
Архангельская область	–	–	–	130,0
Итого	146,3	136,9	283,2	1042,2

зависимости российской металлургии в обеспечении марганцевыми ферросплавами необходимо проводить работы по созданию собственной рудной базы.

Из разведанных отечественных марганцевых месторождений наиболее перспективное Усинское месторождение, одно из крупнейших в России по запасам, открыто в 1939 г. Оно находится в юго-восточной части Кемеровской области в 70 км северо-восточнее г. Междуреченска в горно-таежной местности (рис. 2). Усинское месторождение сложено двумя генетическими типами руд: первичными (карбонатными) и вторичными (окисленными), химический состав которых приведен

в табл. 2. Доля карбонатных руд составляет 94 %, доля окисленных – 6 %, смешанный тип руд слабо развит.

В настоящее время ведутся научные и практические исследования с целью вовлечения в производство отечественных марганцевых руд и выплавки из них ферросплавов в объемах, по крайней мере, покрывающих потребность отечественной металлургической промышленности. Поскольку отечественные марганцевые руды характеризуются низким содержанием марганца и повышенным содержанием фосфора, они должны подвергаться обогащению. В процессе обогащения марганцевых руд и последующей выплавки ферросплавов

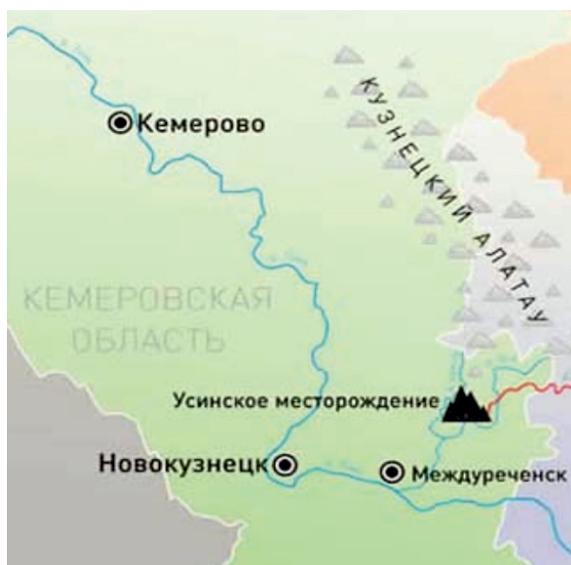


Рис. 2. Схема расположения Усинского месторождения в Кемеровской области

значительная часть марганца теряется с отвальными продуктами – шламами, хвостами и шлаками. Сквозное извлечение от руды до товарных ферросплавов составляет 50 – 55 % [5].

Марганцевые руды Усинского месторождения, как отмечено выше, характеризуются сравнительно низким содержанием марганца (18 – 22 %) и повышенным содержанием фосфора (0,2 – 0,3 % и более). По своему минералогическому составу они близки к карбонатным марганцевым рудам Никопольского месторождения (Украина). Однако, при использовании для обогащения усинских руд тех же схем, которые используют для никопольских руд, получают концентраты, из которых невозможно выплавить стандартные по содержанию марганца и фосфора ферросплавы.

В настоящее время ведутся работы по созданию на Усинском месторождении горно-обогатительного комбината. На основании обобщения результатов всех ранее выполненных технологических исследований руд Усинского месторождения институт «Уралмеханобр» предложил схему обогащения карбонатных и окисленных руд [4]. Технологическая схема обогащения предполагает использование рентгенофлуоресцентной

(рентгенорадиометрической) сепарации. Рентгенофлуоресцентная сепарация – высокоэффективная и экологически чистая технология обогащения минерального и вторичного сырья. К достоинствам метода следует отнести то, что это единственный «прямой» метод оценки концентрации большинства элементов, содержащихся в руде или любом кусковом материале, по сравнению с традиционными «мокрыми» методами обогащения (гравитация, флотация).

Предлагаемая технологическая схема обогащения карбонатной руды включает следующие основные операции:

- грохочение руды крупностью 100 мм на классы крупности –100+50 мм, –50+20 мм, –20+10 мм и –10+0 мм. Поскольку глубина ионизирующего излучения рентгеновских трубок рентгенорадиометрических сепараторов (РРС) не превышает 0,3 мм, для эффективной работы РРС предусматривается обесшламивание материала и отмыв кусков горячей водой;

- две стадии РРС материала классов –100+50 мм и –50+20 мм. В первой стадии удаляются отвальные хвосты и выделяется обогащенный марганцем продукт, во второй стадии предусмотрено выделение концентрата с содержанием марганца 36,0 % (концентрат I сорта) и рядового концентрата с содержанием марганца 25,2 % (концентрат II сорта), выход концентратов 10,84 и 31,50 % соответственно;

- материал класса –20+0 мм предусмотрено обогащать отсадкой – наиболее распространенным способом обогащения марганцевых руд. Концентрат отсадки –20+10 мм содержит 24,0 % марганца при выходе 5,80 % и извлечении ценного компонента 7,24 % от исходной руды. Концентрат соответствует II сорту ТУ на карбонатные руды. Отсадка материала классов –10+4 и –4 мм из карбонатных и окисленных руд осуществляется раздельно-повременно на одних и тех же отсадочных машинах с интервалом перехода не менее суток. Концентраты фракций –10+4 и –4+0 мм с содержанием марганца 23,5 и 23,3 % соответственно относятся к II сорту ТУ на карбонатные концентраты.

Хвосты отсадочных машин рекомендуется складировать отдельно с целью возможного извлечения марганца из них другими методами (гидрометаллургия, химическое обогащение и т.д).

Таблица 2

Химический состав марганцевых руд Усинского месторождения, % [4]

Руда	Mn	MnO	MnO ₂	P	P ₂ O ₅	Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
Карбонатная	19,23	24,83	–	0,152	0,35	4,92	5,04	1,42	17,44
Окисленная	24,37	1,08	36,68	0,235	0,54	8,26	–	11,51	25,54
Руда	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	BaO	TiO ₂	K ₂ O + Na ₂ O	S	ппп	CO ₂
Карбонатная	18,18	2,02	3,18	0,16	0,17	0,80	0,96	24,01	23,57
Окисленная	5,60	3,36	1,44	0,15	0,17	0,20	0,11	13,44	4,31

Схема обогащения окисленных руд включает следующие основные операции:

– промывку исходной руды с содержанием марганца 24,37 % крупностью –80+0 мм с выделением кусковой фракции с содержанием марганца 35,83 % при выходе 27,20 % и извлечении ценного компонента 40,0 %;

– раздельную отсадку материала классов –10+4 мм и –4 мм. Концентрат отсадки материала класса –10+4 мм характеризуется следующими показателями: выход – 12,12 %, содержание марганца – 35,0 %, извлечение марганца от исходной руды – 17,41 %. Концентрат отсадки материала –4 мм содержит 34,20 % марганца при выходе 14,20 % и извлечении 11,93 % от исходной руды.

Суммарный концентрат по схеме содержит 35,20 % Mn при выходе 53,52 % и извлечении 77,34 % от исходной руды. Общие хвосты содержат 11,88 % Mn.

Обогащение марганцевых руд Усинского месторождения по описанной выше схеме позволяет получить концентраты, состав которых приведен в табл. 3.

Исходя из химического состава концентратов, получаемых в результате обогащения марганцевых руд Усинского месторождения, авторами были рассмотрены различные технологические схемы выплавки марганцевых ферросплавов. Ниже описаны выбранные оптимальные варианты. На первом этапе предполагается организация производства высокоуглеродистого ферромарганца (флюсовым способом) в доменных печах, ферросиликомарганца и среднеуглеродистого ферромарганца в электропечах (рис. 3),

на втором этапе – высокоуглеродистого ферромарганца (бесфлюсовым способом), низкоуглеродистого ферромарганца и металлического марганца в электропечах (рис. 4).

Первый этап. Первыми потребителями концентратов, которые могут быть получены из марганцевых руд Усинского месторождения по описанной выше схеме обогащения, по всей видимости, будут Косогорский металлургический и Саткинский чугунолитейный заводы, в доменных печах которых в настоящее время выплавляют высокоуглеродистый ферромарганец флюсовым способом.

Высокоуглеродистый ферромарганец (флюсовый способ). Для выплавки стандартного высокоуглеродистого ферромарганца марганецсодержащие компоненты шихты должны отвечать следующим требованиям: $P/Mn \leq 0,0045$; $Fe/Mn \leq 0,10$. Этим требованиям отвечает только карбонатный концентрат I сорта (см. табл. 3). При работе доменной печи на карбонатном концентрате I сорта будут получены металл и шлак, составы которых приведены ниже, %:

высокоуглеродистый ферромарганец

Mn	Fe	C	Si	P	S
79,37	12,41	6,45	1,36	0,39	0,02

шлак

Mn	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	S
12,15	0,73	32,13	37,82	5,97	6,20	0,060	1,49

Таблица 3

Химический состав концентратов, % [4]

Компоненты	Карбонатный					Оксидный		
	I сорт 20 – 100 мм	II сорт 20 – 100 мм	отсадка			крупный 10 – 80 мм	отсадка	
			10 – 20 мм	4 – 10 мм	0 – 4 мм		4 – 10 мм	0 – 4 мм
Mn	36,00	25,20	24,00	23,50	23,30	35,83	35,00	34,20
P	0,16	0,15	0,14	0,14	0,14	0,216	0,220	0,230
Fe	3,20	3,30	3,60	5,00	5,00	11,07	10,90	10,54
SiO ₂	9,49	13,32	13,87	14,17	14,29	12,72	13,20	13,60
CaO	7,44	14,95	15,70	16,03	16,17	2,36	2,36	2,40
MgO	1,76	2,85	2,99	3,05	3,08	1,52	1,51	1,48
Al ₂ O ₃	1,18	1,40	1,47	1,50	1,52	1,84	1,89	1,99
BaO	0,10	0,16	0,16	0,16	0,17	0,20	0,20	0,22
TiO ₂	0,08	0,09	0,11	0,12	0,12	0,14	0,14	0,15
Na ₂ O + K ₂ O	0,20	0,25	0,35	0,36	0,37	0,20	0,20	0,20
S	0,80	0,90	0,90	0,96	0,96	0,08	0,09	0,09
ппп	26,58	27,20	26,30	25,95	25,73	7,72	9,49	10,70
Влага	1,0	1,0	13,6	15,0	16,0	3,2	16,0	17,0
P/Mn	0,0044	0,0059	0,0058	0,0060	0,0060	0,0060	0,0060	0,0063
Fe/Mn	0,089	0,131	0,150	0,213	0,215	0,309	0,311	0,308

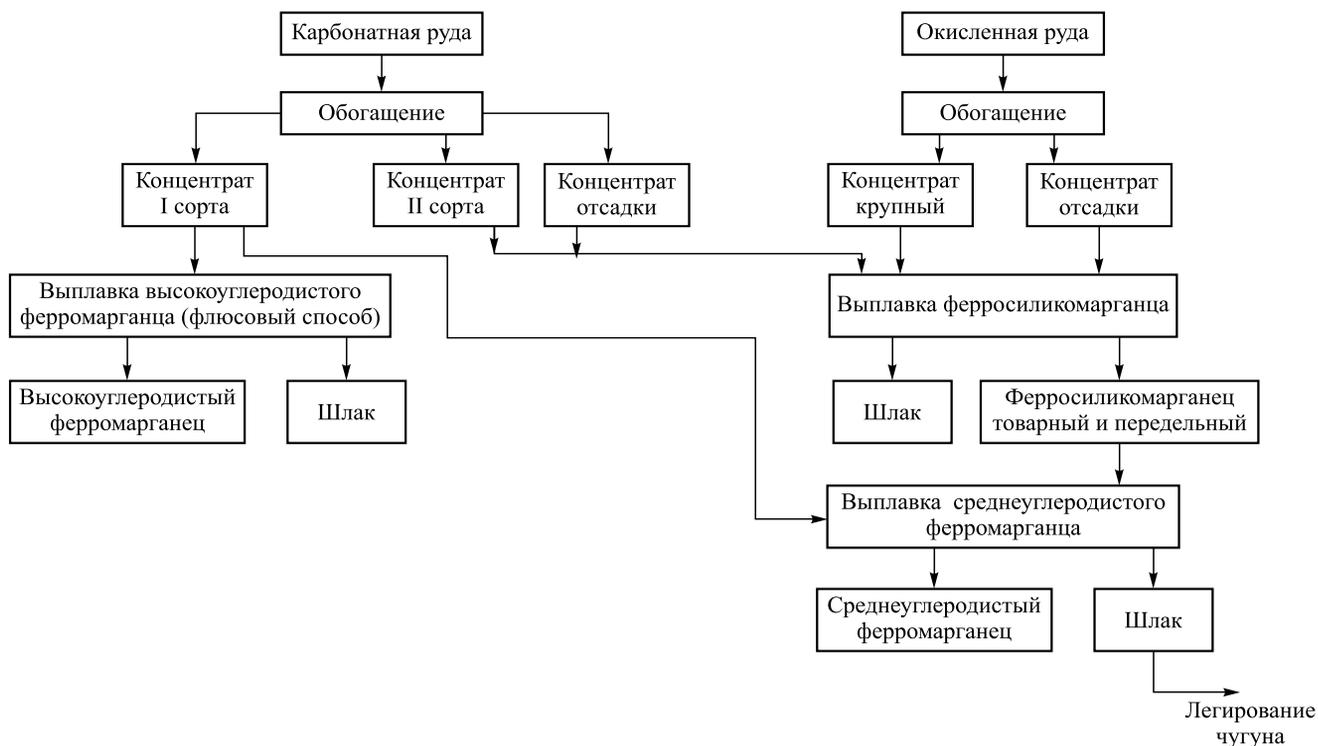


Рис. 3. Технологическая схема выплавки марганцевых ферросплавов из руд Усинского месторождения (первый этап)

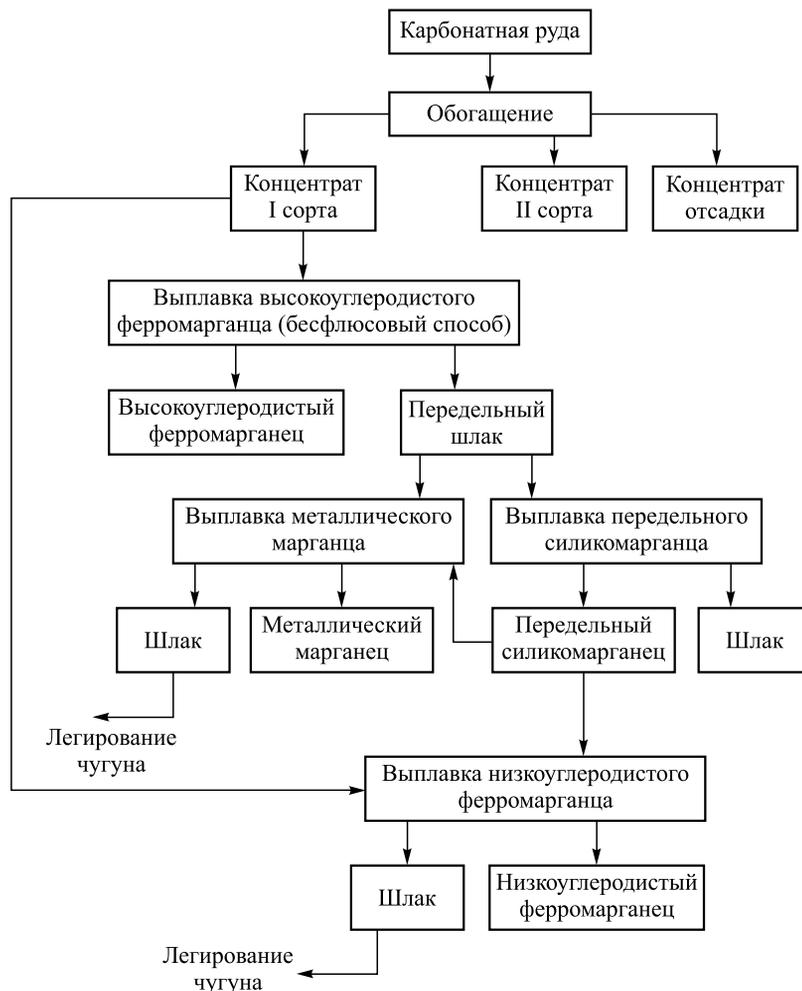


Рис. 4. Технологическая схема выплавки марганцевых ферросплавов из руд Усинского месторождения (второй этап)

Расход карбонатного концентрата I сорта на 1 т высокоуглеродистого ферромарганца составит 2756 кг. Высокоуглеродистый ферромарганец соответствует марке ФМн78.

Ферросиликомарганец. Карбонатные концентраты II сорта и отсадки, а также концентраты, получаемые из окисленных руд, в связи с пониженным содержанием марганца и повышенным содержанием фосфора могут быть использованы только для выплавки ферросиликомарганца.

Окисленные руды, доля которых составляет 6 % от общих запасов, образовались в коре выветривания первичных руд. Первоначально будут добываться окисленные и карбонатные руды. После выработки окисленных руд останутся одни карбонатные руды. Поэтому рассмотрены два варианта выплавки ферросиликомарганца из концентратов усинских руд. В первом варианте в качестве рудной части шихты будет использована смесь карбонатных концентратов (II сорта и отсадки) и коллективного оксидного концентрата (50/50), во втором – только карбонатные концентраты (II сорта и отсадки). Опыты по выплавке ферросиликомарганца в доменных печах показали, что процесс связан со значительными энергетическими затратами и серьезными технологическими трудностями. Поэтому ферросиликомарганец в доменных печах не производят, а выплавляют в рудно-термических печах. Для производства ферросиликомарганца потребуется создание соответствующего ферросплавного цеха, оборудованного рудно-термическими печами.

Химический состав получаемых продуктов приведен ниже, %:

ферросиликомарганец

Вариант	Mn	Si	Fe	C	P	S
I	63,31	15,37	19,10	1,80	0,40	0,02
II	67,84	16,35	13,43	1,94	0,42	0,02

шлак

Вариант	MnO	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	S
I	10,99	1,38	49,65	25,95	4,91	6,34	0,06	0,72
II	8,17	0,68	37,19	40,86	3,95	7,91	0,05	1,19

Расход материалов на 1 т ферросиликомарганца: вариант I – 1341 кг карбонатных концентратов (II сорта и отсадки) и 1341 кг коллективного оксидного концентрата; вариант II – 3534 кг карбонатных концентратов (II сорта и отсадки). Ферросиликомарганец вариантов I и II соответствуют марке МнС17.

Среднеуглеродистый ферромарганец. При наличии передельного ферросиликомарганца возможна организация производства среднеуглеродистого ферромарганца, который выплавляют в дуговых электрических печах. Производство его может быть организовано в том же цехе, что и ферросиликомарганца, оборудо-

ванного также дуговыми рафинировочными печами. Стандартный сплав может быть получен только при использовании в шихте карбонатного концентрата I сорта. Рассмотрены два варианта выплавки среднеуглеродистого ферромарганца: в качестве восстановителя в первом варианте используют ферросиликомарганец варианта I, во втором – ферросиликомарганец варианта II. Химический состав получаемых продуктов приведен ниже, %:

среднеуглеродистый ферромарганец

Вариант	Mn	Fe	C	Si	P	S
I	77,69	20,09	1,50	0,38	0,33	0,01
II	82,16	15,49	1,59	0,40	0,35	0,01

шлак

Вариант	MnO	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	S
I	20,49	0,23	31,36	49,91	1,31	1,94	0,31	0,45
II	20,49	0,23	31,36	49,91	1,31	1,94	0,31	0,45

Расход материалов на 1 т среднеуглеродистого ферромарганца: вариант I – 1398 кг карбонатного концентрата I сорта, 830 кг ферросиликомарганца варианта I; вариант II – 1471 кг карбонатного концентрата I сорта, 830 кг ферросиликомарганца варианта II. Среднеуглеродистый ферромарганец вариантов I и II соответствуют марке FeMn80C20 (ISO).

Второй этап. Исходя из химического состава карбонатного концентрата I сорта, из него возможно выплавлять высокоуглеродистый ферромарганец не только флюсовым, но и бесфлюсовым способом. В этом случае получают металл и низкофосфористый передельный шлак. Этот шлак является исходным марганецсодержащим компонентом при выплавке передельного высококремнистого силикомарганца и металлического марганца. Наличие передельного силикомарганца позволяет выплавлять металлический марганец и низкоуглеродистый ферромарганец.

Высокоуглеродистый ферромарганец (бесфлюсовый способ). При плавке высокоуглеродистого ферромарганца бесфлюсовым способом 60 % марганца, содержащегося в шихте, восстанавливают в металл, а 30 % марганца оставляют в шлаке, который в дальнейшем используют как низкофосфористый марганецсодержащий компонент в шихте при выплавке передельного силикомарганца и металлического марганца. Выплавить высокоуглеродистый ферромарганец в доменной печи с получением сплава и передельного шлака невозможно. Высокоуглеродистый ферромарганец бесфлюсовым способом возможно выплавить только в руднотермической печи, для чего потребуется создание соответствующего ферросплавного цеха.

Химический состав получаемых металла и шлака приведен ниже, %:

высокоуглеродистый ферромарганец

Mn	Fe	C	Si	P	S
78,96	12,33	6,41	1,76	0,51	0,03

передельный шлак

MnO	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	S
40,02	0,61	28,68	21,54	4,69	5,17	0,05	1,24

Расход концентрата I сорта на 1 т высокоуглеродистого ферромарганца составит 3654 кг, будет получено 1454 кг передельного шлака. Высокоуглеродистый ферромарганец соответствует марке ФМн78, а передельный шлак, содержащий 31,0 % Mn и 0,02 % P, в дальнейшем используется как марганецсодержащий низкофосфористый продукт.

Технология выплавки металлического марганца силикотермическим способом предполагает три стадии: I – выплавка низкофосфористого высокомарганцевого шлака; II – выплавка передельного силикомарганца из низкофосфористого шлака; III – выплавка металлического марганца из низкофосфористого шлака и передельного силикомарганца. С целью повышения полезного использования марганца авторами был разработан способ выплавки металлического марганца [6], сущность которого заключается в том, что исключается первая стадия – выплавка низкофосфористого высокомарганцевого шлака, а передельный силикомарганец и металлический марганец выплавляют из передельного шлака бесфлюсовой плавки высокоуглеродистого ферромарганца.

Передельный силикомарганец. Передельный силикомарганец выплавляют из передельного шлака бесфлюсовой плавки высокоуглеродистого ферромарганца в рудно-термических печах. Химический состав получаемых продуктов приведен ниже, %:

передельный силикомарганец

Mn	Fe	C	Si	P	S
69,46	1,82	0,05	28,55	0,08	0,04

шлак

MnO	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	S
6,21	0,07	45,40	30,51	8,62	8,135	0,005	1,05

Расход передельного шлака на 1 т силикомарганца составит 2805 кг. Силикомарганец соответствует марке МнС25.

Металлический марганец. Металлический марганец выплавляют из передельного шлака бесфлюсовой плавки высокоуглеродистого ферромарганца и передельного силикомарганца в дуговых рафинировочных печах. Химический состав получаемых продуктов приведен ниже, %:

металлический марганец

Mn	Fe	C	Si	P	S
96,28	2,92	0,04	0,63	0,08	0,04

шлак

MnO	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	S
15,11	0,04	30,75	46,13	3,58	3,90	0,02	0,47

Расход материалов на 1 т металлического марганца: передельный шлак – 3694 кг; передельный силикомарганец – 728 кг. Металлический марганец соответствует марке Мн95.

Низкоуглеродистый ферромарганец. Стандартный сплав может быть получен только при использовании в шихте карбонатного концентрата I сорта, а в качестве восстановителя – передельного силикомарганца. Низкоуглеродистый ферромарганец выплавляют в дуговых рафинировочных печах. Химический состав получаемых металла и шлака приведен ниже, %:

низкоуглеродистый ферромарганец

Mn	Fe	C	Si	P	S
90,86	8,19	0,04	0,62	0,27	0,02

шлак

MnO	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	S
20,53	0,35	31,37	43,92	1,30	1,94	0,14	0,45

Расход материалов на 1 т низкоуглеродистого ферромарганца: карбонатный концентрат I сорта – 2263 кг; передельный силикомарганец – 721 кг. Низкоуглеродистый ферромарганец соответствует марке ФМн90.

При выплавке марганцевых ферросплавов большое количество марганца теряется с отвальными шлаками. Значительными потерями марганца (до 30 – 40 %) со шлаком характеризуются процессы выплавки средне- и низкоуглеродистого ферромарганца и металлического марганца. Извлечение марганца в металл в этих процессах составляет не более 60 – 65 %. Повышенное содержание марганца в шлаке (15 – 18 % Mn) и весьма низкое содержание фосфора (0,003 – 0,005 % P) позволяют рассматривать его как перспективный марганецсодержащий материал. Проведенный термодинамический анализ процесса восстановления марганца из отвального шлака силикотермической плавки металлического марганца при взаимодействии шлака с расплавами чугуна [7] показал, что получает развитие реакция взаимодействия углерода металла с оксидом марганца шлака – восстановленный из шлака марганец переходит в металл. Следовательно, полезное извлечение марганца может быть повышено за счет использования отвального шлака силикотермической плавки средне- и низкоуглеродистого ферромарганца.

ца и металлического марганца для легирования чугуна марганцем путем обработки жидкого металла шлаком. При этом снижается (или полностью исключается) расход марганецсодержащего сырья в шихте при выплавке чугуна. Предложенный способ легирования чугуна марганцем защищен патентом [8].

Выводы. На основании проведенного анализа химического состава концентратов, получаемых при обогащении марганцевых руд Усинского месторождения, и процессов выплавки марганцевых ферросплавов предложена оптимальная технологическая схема получения всей гаммы марганцевых ферросплавов из марганцевых руд Усинского месторождения. Показано, что по данной технологической схеме возможно получение стандартных марганцевых ферросплавов без привлечения богатых по содержанию марганца низкофосфористых импортных марганцевых руд.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Леонтьев Л.И., Жучков В.И., Смирнов Л.А., Дашевский В.Я. Производство ферросплавов в мире и России // *Сталь*. 2007. № 3. С. 43 – 47.
2. Тигунов Л.П., Смирнов Л.А., Менаджиева Р.А. Марганец: технология, производство, использование. – Екатеринбург: изд. АМБ, 2006. – 184 с.
3. Чернобровин В.П., Мизин В.Г., Сирина Т.П., Дашевский В.Я. Комплексная переработка карбонатного марганцевого сырья: химия и технология. – Челябинск: изд. центр ЮУрГУ, 2009. – 294 с.
4. Технологический регламент для проекта «Строительство Усинского ГОКа. Дробильно-обогагательная фабрика» / ОАО «Уралмеханобр». – Екатеринбург. 2008. – 64 с.
5. Лякишев Н.П., Гасик М.И., Дашевский В.Я. *Металлургия ферросплавов*. Ч. 1. – М.: Учеба, 2006. – 117 с.
6. А. с. 1254044 СССР. Шихта для выплавки металлического марганца / В.Я. Дашевский, В.Я. Щедровицкий, Я.В. Дашевский, и др. 1984. Бюл. № 32.
7. Александров А.А., Дашевский В.Я., Юсфин Ю.С. и др. Повышение полезного использования марганца при производстве металлического марганца // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2013. № 7. С. 32 – 37.
8. Пат. 2458994 РФ. Способ легирования чугуна марганцем / В.Я. Дашевский, А.А. Александров, Ю.С. Юсфин и др. 2012. Бюл. № 23.

© 2014 г. *Полулях Л.А., Дашевский В.Я., Юсфин Ю.С.*
 Поступила 22 июля 2014 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA – FERROUS METALLURGY. 2014. No. 9. Vol. 57, pp. 5–12.

PRODUCTION OF MANGANESE FERROALLOYS FROM DOMESTIC MANGANESE ORES

Polulyakh L.A., Assist. Professor of the Chair “Extraction and recycling of ferrous metals”

(larpol2006@yandex.ru)

Dashevskii V.Ya., Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair “Extraction and recycling of ferrous metals”

Yusfin Yu.S., Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair “Extraction and recycling of ferrous metals”

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

Abstract. This paper studies the possibility and proposed optimal technological scheme of manganese ferroalloys of manganese ores from Usinskoye deposit on the basis of analysis of the concentrates chemical composition and indicators of manganese ferroalloys smelting processes. It is shown that the standard manganese ferroalloys can be produced without attracting the rich content of manganese, low-phosphorous import manganese ore. The solution of this problem is of strategic importance from the standpoint of economic security and import substitution of manganese resources. The authors actualized the direction, allowing to explore opportunities not only to increase the volume of melt in the Russian high-carbon ferromanganese and ferrosilicon manganese, including through the involvement in the domestic production of manganese ore, but also to develop import-substituting technology for the production of refined manganese ferroalloys – medium and low carbon ferromanganese and manganese metal from these ores.

Keywords: manganese, manganese resources, substandard ore, production of manganese alloys, manganese resource base.

REFERENCES

1. Leont’ev L.I., Zhuchkov V.I., Smirnov L.A., Dashevskii V.Ya. *Proizvodstvo ferrosplavov v mire i Rossii* [Ferroalloy production in the world and Russia]. *Stal’*. 2007, no. 3, pp. 43–47. (In Russ.).
2. Tigonov L.P., Smirnov L.A., Menadzhieva R.A. *Marganets: tekhnologiya, proizvodstvo, ispol’zovanie* [Manganese: technology, production and use]. Ekaterinburg: Izd-vo AMB. 2006. 184 p. (In Russ.).
3. Chernobrovin V.P., Mizin V.G., Sirina T.P., Dashevskii V.Ya. *Kompleksnaya pererabotka karbonatnogo margantsevoogo syr’ya: khimiya i tekhnologiya* [Complex processing of carbonate manganese ore: chemistry and technology]. Chelyabinsk: Izd. Tsentr YuUrGU. 2009. 294 p. (In Russ.).
4. *Tekhnologicheskii reglament dlya projekta «Stroitel'stvo Usinskogo GOKa drobil'no-obogatitel'naya fabrika». OAO “Uralmexanobr”* [Production schedules for the project “Construction of Usinskoye Mining crushing and beneficiation plant”. JSC “Uralmexanobr”]. Ekaterinburg. 2008. 64 p. (In Russ.).
5. Lyakishev N.P., Gasik M.I., Dashevskii V.Ya. *Metallurgiya ferrosplavov* [Metallurgy of ferroalloys]. Part. 1. Moscow: Ucheba. 2006. 117 p. (In Russ.).
6. Dashevskii V.Ya., Shchedrovitskii V.Ya., Dashevskii Ya.V., Kashin V.I. etc. *Shikhta dlya vyplavki metallicheskoogo margantsa* [Charge for smelting manganese metal]. Certificate of authorship of USSR no. 1254044, 1984. Byul. no. 32. (In Russ.).
7. Aleksandrov A.A., Dashevskii V.Ya., Yusfin Yu.S. etc. Increase of use of manganese in the production of metal manganese. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 2013, no. 7, pp. 32–37. (In Russ.).
8. Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Yusfin Yu.S., Leont’ev L.I., Podgorodetskii G.S., Gasik M.I. *Sposob legirovaniya chuguna margantsem* [A method for manganese alloying of iron]. Patent RF no. 2458994. 2012. Byul. No. 23. (In Russ.).

Received July 22, 2014

ВЛИЯНИЕ НИЗКОЩЕЛОЧНЫХ КРАСНЫХ ШЛАМОВ НА СОСТАВ И СТРУКТУРУ АГЛОМЕРАЦИОННОЙ ШИХТЫ ИЗ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА

*Ширяева Е.В.¹, ведущий инженер-программист, аспирант кафедры
«Экстракция и рециклинг черных металлов» (shiryaevalena1@gmail.com)*

Подгородецкий Г.С.¹, к.т.н., доцент, зав. каф. «Экстракция и рециклинг черных металлов»

*Мальшиева Т.Я.¹, к. г.-м. н., профессор кафедры
«Экстракция и рециклинг черных металлов»*

Деткова Т.В.², к.т.н., менеджер по использованию сырья

Горбунов В.Б.¹, к.т.н., доцент кафедры «Экстракция и рециклинг черных металлов»

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
(119049, Россия, г. Москва, Ленинский пр., 4)

²Череповецкий металлургический комбинат ОАО «Северсталь»
(162608, Россия, Вологодская область, г. Череповец, ул. Мира, 30)

Аннотация. Установлено влияние низкощелочного красного шлама на состав и структурные особенности окомкованной шихты ОАО «Северсталь», состоящей из руд железистых кварцитов Оленегорского, Яковлевского месторождений и магматических руд Ковдорского месторождения. Доказано, что в процессе окомкования добавки низкощелочного красного шлама способствуют улучшению грануляции, увеличивая средний диаметр гранул. Показано распределение основных расплавообразующих элементов по фракциям окомкованной шихты.

Ключевые слова: шихта, низкощелочной красный шлам, окомкование, фракция, рассев, структура шихты, агломерат, основность, расплавообразующий элемент, связка.

Агломерация – самый эффективный и экономически целесообразный процесс превращения природной железной руды в техногенный продукт для использования его в последующих восстановительных процессах.

Процесс агломерации в целом имеет свою историю: разрушение и обогащение железной руды, подготовка состава шихты в зависимости от требований производства конечного продукта, грануляция и технологические условия спекания окомкованной шихты.

В процессах агломерации железных руд определяющую роль играют их генетические особенности и, главное, минеральный состав, с учетом которого разрабатываются технологии производства окускованного продукта.

Важным этапом подготовки железорудной шихты к спеканию является грануляция, т.е. превращение насыпной массы шихты в окомкованный продукт с высокой газопроницаемостью в спекаемом слое. Окомкованная шихта представляет собой плотную рудную массу с крупными гранулами, погруженными в мелкодисперсную часть шихты, состоящую из аглоруд, железорудного концентрата, флюса, возврата, железосодержащих отходов металлургического производства и кокса. Многочисленные исследования механизмов окомкования свидетельствуют о том, что крупные гранулы имеют «зародышевые центры» – ядра. Установлено, что ядрами являются возврат, крупные обломки рудной

фазы, реже флюс и, как исключение, кокс. В неокомкованной части аглошихты находятся: мелкая рудная фракция, флюс, кокс и остальные мелкие составляющие шихты [1 – 4].

Аглошихта различных металлургических комбинатов сложна и разнообразна по своему минералогическому составу, термическим и физико-механическим свойствам. Именно сочетание этих свойств во многом определяет технологические параметры окислительно-восстановительных процессов спекания и качество получаемой конечной продукции. На заключительных этапах в зонах твердо- и жидкофазного спекания определяющими становятся процессы с участием мелкой фракции шихты. Изменение состава мелкой фракции путем ввода добавок на стадии подготовки шихты позволяет управлять процессом спекания, меняя направление минералообразования связок рудных зерен, и получать агломераты требуемого состава и металлургических свойств.

В настоящей работе предпринята попытка исследования одного из этапов производства агломератов, а именно механизма распределения флюсующей добавки между структурными компонентами окомкованной шихты. Череповецкий металлургический комбинат (ЧерМК) при производстве агломерата использует железные руды двух генетических типов: осадочно-метаморфические тугоплавкие и труднообогатимые железистые кварциты

(Оленегорского и Яковлевского месторождений), а также магматические магний-магнетитовые руды Ковдорского месторождения, чрезвычайно сложные в высокотемпературном переделе. Сложность использования Ковдорского концентрата заключается в необычном минеральном составе и микроструктуре кристаллов магнетита. Магнетит Ковдорского месторождения представляет собой продукт распада магматического расплава на этапе его охлаждения. При этом изоморфные примеси в составе магнетита становятся микрофазами различного состава: Al_2O_3 превращается в герценит $FeO \cdot Al_2O_3$, MgO в магневию шпинель $MgO \cdot Fe_2O_3$, оксид титана в ульвошпинель $TiO_2 \cdot FeO$. Эти механические включения имеют отличные от кристаллов магнетита $FeO \cdot Fe_2O_3$ состав и температурные интервалы превращений. Установлено, что матрица магнетита, содержащая продукты распада, в свою очередь является магнезиоферритом. В ее составе обнаружено до 3,5 – 4,5 % MgO [5].

По предварительным данным, при производстве агломератов на ЧерМК процесс их упрочнения заторможен в результате наличия в аглошихте тугоплавких железистых кварцитов и ковдорских магнетитов со структурой распада их твердых растворов.

Поскольку процесс формирования агломерата во многом определяется температурным уровнем появления в его составе железосиликатного расплава, образующего связки рудных зерен, было предложено активизировать процесс упрочнения агломерата введением в состав шихты высококальциевой добавки в виде низкощелочных красных шламов (НКШ) Уральского алюминиевого завода. Низкощелочные красные шламы представляют собой тонкодисперсную массу высокой основности с высоким содержанием гематита, полученную путем предварительной обработки обычных красных шламов известковым молочком в реакторе проточного типа. Химический состав низкощелочного красного шлама приведен ниже, % (по массе):

Fe_2O_3	SiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO	TiO_2	Na_2O	K_2O	ппп
36,8	7,9	21,9	10,8	0,8	3,8	0,85	0,15	2,8

Смешивание и окомкование аглошихты во вращающемся барабане является одним из основных технологических процессов, в результате которого влажный и сыпучий материал превращается в макро- и микроструктурную композицию агломерационной шихты, определяющую глубину взаимодействия компонентов шихты и направление минералообразования при ее спекании.

На экспериментальной базе ЧерМК были исследованы состав и структурные особенности гранулированной агломерационной промышленной шихты с добавками 3, 5 и 7 % НКШ. Промышленная аглошихта состояла из смеси концентратов руд Оленегорского и Ковдорского месторождений, Яковлевской аглоруды, отсева агломератов, известняка для поддержания заданной основности и железосодержащих отходов металлургического производства. Химический состав компонентов приведен в табл. 1.

В настоящей работе расчету и дозированию шихтовых компонентов для каждого опыта предшествовало их окомкование в смесителе-окомкователе. Смешивание производилось при частоте вращения чаши 16 об/мин при горизонтальном ее расположении. После этапа смешивания поднималась крышка с мешалкой с помощью специального рычага смесителя-окомкователя, управляющего гидравлической системой, и производился наклон чаши на угол 52° к горизонтали, ориентированной по метке на станине смесителя-окомкователя. Частота вращения смесителя-окомкователя устанавливалась с помощью регулирующей рукоятки. Общая продолжительность смешивания и окомкования составляла 10 мин, в том числе 4 мин – смешивание в сухом виде, смешивание с подачей воду – 6 мин, продолжительность окомкования – 1,5 мин. Конечную влажность шихты определяли с помощью электронного анализатора влажности Sartorius MA100.

Из окомкованной шихты отбирались пробы массой 800 ± 1 г для проведения гранулометрического отсева. Пробы подвергались автоматическому отсеиванию на фракции. Время отсеивания 5 мин. Результат отсеивания представлен в табл. 2.

Таблица 1

Химический состав компонентов шихты ЧерМК

Компоненты шихты	Массовая доля компонентов, %							
	$Fe_{общ}$	CaO	SiO_2	MgO	Al_2O_3	TiO_2	Na_2O	K_2O
Оленегорский концентрат	65,80	0,58	7,50	0,54	0,33	0,039	0,030	0,040
Ковдорский концентрат	64,00	0,42	0,81	5,70	1,96	1,080	0,025	0,047
Яковлевская руда	61,00	1,31	7,09	0,63	2,83	0,132	0,042	0,033
Белоручейский известняк	–	52,50	0,74	1,70	0,02	–	0,036	0,086
Шлаковая смесь	32,00	21,40	9,40	7,30	2,70	0,890	0,093	0,047
Коксовая мелочь	–	–	–	–	–	–	–	–
Возврат собственный	57,80	7,98	6,32	3,28	1,06	0,130	0,060	0,124

Таблица 2

Гранулометрический состав окомкованной шихты

Показатели	База	3 % НКШ	5 % НКШ	7 % НКШ
Гранулометрический состав влажной шихты, % :				
+5 мм	6,6	6,4	6,7	8,0
5,0 – 2,5 мм	26,8	27,9	28,9	31,0
2,5 – 1,6 мм	23,5	24,2	21,6	21,4
– 1,6 мм	43,1	41,6	42,7	39,6
Средний диаметр гранул, мм	2,3	2,3	2,4	2,5

Результаты анализа отсева свидетельствуют о том, что увеличение количества крупных фракций +5 и 5,0 – 2,5 мм и уменьшение суммарного количества двух мелких фракций 2,5 – 1,6 и –1,6 мм является следствием высокой комкуемости шихты. Это же подтверждает возросший от 2,3 до 2,5 мм средний диаметр гранул.

С целью установления влияния добавок низкощелочного красного шлама на состав отдельных структурообразующих элементов шихты: ядра, наката и мелких фракций был проведен подробный анализ окомкованной шихты. Для этого из сырой гранулированной шихты вручную отбирались крупные гранулы и отдельно неокомкованная часть шихты. Затем гранулы последовательно разделялись на центры окомкования – ядра и накаты на них. Неокомкованная фракция шихты рассеивалась на две фракции: 2 – 3 и –1,6 мм. Для каж-

дой из выделенных фракций производился химический анализ на основные расплавообразующие компоненты аглошихты.

В результате проведенного исследования установлено, что химические составы различных фракций (ядра, накатов и неокомкованной части) базовой шихты без добавок низкощелочного красного шлама и трех серий шихт с 3, 5 и 7 % НКШ свидетельствуют о структурной и химической эволюции промышленной шихты ЧерМК при добавках в ее состав низкощелочных красных шламов (табл. 3). Установлено, что ядра окомкованной базовой шихты содержат 52,4 % Fe¹ и имеют основность, близкую к единице. Для ядер характерно повышенное содержание в их составе оксида алюминия до 2,7 %. Предположительно, что в составе ядер присутствуют обломки крупных рудных фракций, содержащих Al₂O₃.

Таблица 3

Химический состав аглошихты с различным количеством НКШ, % (по массе)

	Фракция	Fe	CaO	SiO ₂	CaO/SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂
База	Ядро	52,4	9,4	9,0	1,0	2,7	2,3	0,2
	Накат	56,4	5,1	7,6	0,7	1,2	2,7	0,4
	2–3мм	54,0	9,4	7,5	1,3	1,2	2,4	0,3
	–2 мм	51,9	9,5	10,3	0,9	1,4	2,8	0,3
3 % НКШ	Ядро	54,6	5,3	10,4	0,5	3,6	1,7	0,2
	Накат	56,1	4,8	8,0	0,6	1,5	2,8	0,4
	2–3мм	53,3	9,3	7,7	1,2	1,7	2,3	0,3
	–2 мм	51,8	9,4	10,1	0,9	1,7	2,9	0,4
5 % НКШ	Ядро	53,3	7,7	8,9	0,9	2,8	2,8	0,3
	Накат	55,6	5,3	8,9	0,6	1,7	2,8	0,5
	2–3мм	53,3	8,3	8,4	0,9	1,8	2,5	0,3
	–2 мм	51,3	9,6	10,0	0,9	1,9	2,8	0,4
7 % НКШ	Ядро	55,5	6,6	8,4	0,8	2,5	1,9	0,2
	Накат	54,9	5,3	9,2	0,6	1,7	2,8	0,4
	2–3мм	53,4	7,5	9,2	0,8	1,9	2,6	0,4
	–2 мм	51,5	9,4	9,9	0,9	1,9	2,8	0,4

¹ Все указанные в тексте результаты химических анализов приведены в % (по массе).

Это могут быть составляющие концентратов руд Ковдорского или Яковлевского месторождений, в составе которых количество Al_2O_3 практически достигает двух и трех процентов (см. табл. 1).

Накаты, плотно прилегающие к поверхности ядер окомкованной базовой шихты, представляют собой мельчайшую рудную фракцию с самым высоким содержанием железа – 56,4 %. В накатах наблюдается пониженное количество расплавообразующих компонентов шихты, его основность (CaO/SiO_2) значительно меньше основности ядер и составляет 0,7. Обращает внимание низкое (1,2 %) содержание в накатах Al_2O_3 . Это количество оксида алюминия, по-видимому, отвечает среднему его содержанию в железорудном концентрате, в составе которого практически в равных количествах присутствуют железистые кварциты, не содержащие в своем составе Al_2O_3 Оленегорского месторождения и железистые кварциты Яковлевского месторождения с 2,9 % Al_2O_3 . По данным химического анализа, в составе концентрата руд Ковдорского месторождения содержание оксида алюминия составляет порядка 2 %, в то время как в природных рудах количество Al_2O_3 колеблется от 2,8 до 5,5 % [6].

Направление минералообразования в процессе спекания агломератов во многом зависит от содержания в их составе железа и величины основности шихты. В базовой шихте расплавообразующими являются две неокомкованные фракции, имеющие разный состав: средняя (2 – 3 мм) высокожелезистая (54,0 % Fe), имеющая высокую основность 1,3, и преобладающая в составе гранулированной шихты фракция (–2 мм) с низким содержанием железа (51,9 %) и более низкой основностью (0,9). В обеих неокомкованных фракциях наблюдается одинаковое содержание оксида алюминия, отвечающее его количеству в железорудной составляющей базовой шихты.

При добавке в промышленную шихту 3 % НКШ закономерности состава всех составляющих гранулированной шихты изменяются незначительно. В составе ядра отмечено высокое содержание оксида алюминия. В накате железа больше, а оксида алюминия меньше, чем в ядре. Так же сохраняется зависимость содержания железа и основности в обеих фракциях неокомкованной шихты (см. табл. 3).

Если при добавке к промышленной шихте 3 % НКШ закономерности распределения компонентов между структурными составляющими шихты изменились незначительно, то с увеличением низкощелочного красного шлама до 5 и 7 % прослеживается выравнивание состава каждой из фракций, особенно в неокомкованных ее частях. Обращает внимание возросшее по сравнению с базой количество железа в ядрах гранул при добавках низкощелочного красного шлама. Во всех шихтах с добавками НКШ в накатах сохраняется высокое содержание железа и, в отличие от состава мелких фракций, низкая основность. В двух мелких фракци-

ях содержание железа различно, во фракции 2 – 3 мм больше, чем во фракции –2 мм при практически одинаковой в обеих фракциях основности, близкой к единице. Все перечисленное и возросшее количество железа в ядрах гранул шихт с добавками низкощелочного красного шлама, а также выравнивание состава мелких фракций свидетельствует о комкующей роли этих добавок. Об этом же свидетельствует увеличение среднего диаметра гранул от 2,3 мм для базовой шихты до 2,5 мм для шихты с добавкой 7 % НКШ при расसेве мокрой окомкованной шихты (см. табл. 2).

Таким образом, на примере агломерационной шихты, имеющей в своем составе железорудные концентраты различного генезиса, с добавками НКШ показано важное с металлургической точки зрения свойство низкощелочных красных шламов – их комкуемость на стадии рассева сырой гранулированной шихты, что подтверждается при исследовании химического состава каждого структурного составляющего окомкованного продукта (ядра, наката, мелких фракций). Полученные в настоящей работе данные об улучшении комкуемости шихты согласуются с установленными ранее результатами о комкующих свойствах бокситовых красных шламов [7 – 9].

При добавках в промышленную шихту низкощелочных красных шламов содержание оксида алюминия в составе мелких фракций возрастает в среднем на 0,5 %, что с определенным допущением подтверждает включение в состав мелких фракций базовой шихты добавок НКШ, в химическом составе которого количество Al_2O_3 достигает 10,8 %. В окислительно-восстановительных условиях процесса спекания увеличение Al_2O_3 в реакционноспособной части шихты агломератов оказывает определенное влияние на направление минералообразования связок рудных зерен.

Наличие большого количества оксида магния (до 2,8 %) во всех фракциях гранулированной шихты, включая базовую, предположительно может быть объяснено особенностями минерального состава и микроструктуры железных руд Ковдорского месторождения. По данным рентгеноспектрального и электронно-микроскопического методов, исследования количество MgO в матрице кристаллов магнетита составляет 3,5 – 4,5 % при том, что в разных типах руд Ковдорского месторождения количество MgO колеблется от 9,0 до 17,0 %.

Выводы. В работе на примере агломерационной шихты, характерной для условий Череповецкого металлургического комбината, установлено влияние низкощелочного красного шлама на состав, макро- и микроструктурные особенности окомкованной аглошихты.

При исследовании установлено главное свойство низкощелочного красного шлама – его комкуемость. О высокой комкуемости дисперсных шламов при расसेве сырой гранулированной шихты свидетельствует рост количества крупных фракций и уменьшение мелких фракций при увеличении среднего размера диаметра гранул.

Низкощелочной красный шлам имеет в своем составе важное для металлургического сырья сочетание высокой основности с большим содержанием оксидов железа и алюминия, определяющих в процессе последующего спекания шихты направление минералообразования связей рудных зерен. Установлено, что по сравнению с базовой шихтой в мелких фракциях шихт с добавками низкощелочного красного шлама выравниваются показатели основности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Коротич В.И. Теоретические основы окомкования железорудных материалов. – М.: Металлургия, 1966. – 150 с.
2. Базилевич С.В., Вегман Е.Ф. Агломерация. – М.: Металлургия, 1967. – 368 с.
3. Малышева Т.Я., Долицкая О.А. Петрография и минералогия железорудного сырья. – М.: МИСиС, 2004. – 422 с.

4. Пузанов В.П., Кобелев В.А. Введение в технологии металлургического структурообразования. – Екатеринбург, 2005. – 406 с.
5. Гайдукова В.С. Электронная микроскопия для решения практических геолого-минералогических задач. – М.: Недра, 1983. – 225 с.
6. Чернышева Л.В., Смелянская Г.А., Зайцева Г.М. Типоморфизм магнетита и его использование при поисках и оценке рудных месторождений. – М.: Недра, 1982. – 235 с.
7. Утков В.А., Леонтьев Л.И. Повышение прочности агломератов и окатышей при помощи бокситового красного шлама // *Сталь*. 2005. № 9. С. 2 – 4.
8. Тащиенко П.А., Утков В.А. О совместном использовании отвальных шламов цветной и черной металлургии // *Металлург*. 2008. № 11. С. 56 – 57.
9. Утков В.А. Высокоосновный агломерат. – М.: Металлургия, 1977. – 156 с.

© 2014 г. Ширяева Е.В., Подгородецкий Г.С., Малышева Т.Я., Деткова Т.В., Горбунов В.Б.
Поступила 30 июня 2014 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA – FERROUS METALLURGY. 2014. No. 9. Vol. 57, pp. 13–17.

EFFECT OF LOW-ALKALINE RED MUD ON THE COMPOSITION AND STRUCTURE OF SINTERING MIX OF IRON CONCENTRATES WITH DIFFERENT GENESIS

*Schiryayeva E.V.*¹, Senior Software Engineer, Postgraduate of the Chair “Extraction and recycling of ferrous metals” (schiryayeva.elenal@gmail.com)

*Podgorodetskiy G.S.*¹, Cand. Sci. (Eng.), assist. Professor, Head of the Chair “Extraction and recycling of ferrous metals”

*Malysheva T.Ya.*¹, Dr. Sci. (Geologo-Mineralogical), Professor of Chair “Extraction and recycling of ferrous metals”

*Detkova T.V.*², Cand. Sci. (Eng.), Manager of raw materials use

*Gorbunov V.B.*¹, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair “Extraction and recycling of ferrous metals”

¹ National University of Science and Technology “MISiS” (4, Leningrad pr., Moscow, 119049, Russia)

² Cherepovets Metallurgical plant JSC “Severstal” (30, ul. Mira, Cherepovets, Vologda Region, 162608 Russia)

Abstract. The authors describe the effect of low-alkaline red mud on the composition and structural characteristics of pelletized charge of JSC “Severstal”, consisting of ferruginous quartzites of Olenegorskoe and Yakovlevskoe deposits and Kovdor magnetite ores. It is proved that in the process of pelletizing low-alkaline red mud additives contribute to improve the granulation process, increasing the average diameter of the granules. The distribution of the main melt forming elements was shown for fractions of pelletized charge.

Keywords: charge, low-alkaline red mud, pelletizing, fraction, screen sizing, structure of charge, sinter, basicity, element forming melt, bunch.

REFERENCES

1. Korotich V.I. *Teoreticheskie osnovy okomkovaniya zhelezorudnykh materialov* [Theoretical fundamentals of pelletization of iron-ore materials]. Moscow: Metallurgiya, 1966. 150 p. (In Russ.).
2. Bazilevich S.V., Vegman E.F. *Agglomeratsiya* [Sintering]. Moscow: Metallurgiya, 1967. 368 p. (In Russ.).
3. Malysheva T.Ya., Dolitskaya O.A. *Petrografiya i mineralogiya zhelezorudnogo syr'ya* [Petrography and mineralogy of iron ore]. Moscow: MISiS, 2004. 422 p. (In Russ.).
4. Puzanov V.P., Koblelev V.A. *Vvedenie v tekhnologii metallurgicheskogo strukturoobrazovaniya* [Introduction to the technology of metallurgical structure formation]. Ekaterinburg, 2005. 406 p. (In Russ.).
5. Gaidukova V.S. *Elektronnaya mikroskopiya dlya resheniya prakticheskikh geologo-mineralogicheskikh zadach* [Electron microscopy to solve practical problems in Geology and Mineralogy]. Moscow: Nedra, 1983. 225 p. (In Russ.).
6. Chernysheva L.B., Smelyanskaya G.A., Zaitseva G.M. *Tipomorfizm magnetita i ego ispol'zovanie pri poiskakh i otsenke rudnykh mestorozhdenii* [Typomorphism of magnetite and its use in the search and evaluation of mineral deposits]. Moscow: Nedra, 1982. 235 p. (In Russ.).
7. Utkov V.A., Leont'ev L.I. Increasing the strength of sinter and pellets by means of red bauxite sludge. *Steel in Translation*. 2005, no. 9 (35), pp. 1–4.
8. Tatsienko P.A., Utkov V.A. Combined use of bank sludge formed in ferrous and nonferrous metallurgical operations. *Metallurist*. 2008, no. 11–12 (52), pp. 605–608.
9. Utkov V.A. *Vysokoosnovnyi aglomerat* [Highly basic agglomerate]. Moscow: Metallurgiya, 1977. 156 p. (In Russ.).

Received June 30, 2014

МЕТАЛЛОВЕДЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МЕТАЛЛУРГИИ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ ХРОМА. ЧАСТЬ I. ПРИМЕСИ В ХРОМЕ. ОСНОВЫ ДИСПЕРСНОГО УПРОЧНЕНИЯ ХРОМОВЫХ СПЛАВОВ

Белянчиков Л.Н., д.т.н., профессор

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

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

Аннотация. Дан обзор данных о влиянии различных легирующих компонентов и примесей на свойства хрома и его сплавов, а также способов производства этих сплавов. Подробно рассмотрены металлургические и физико-химические основы получения дисперсноупрочненных сплавов. Рассмотрено упрочнение дисперсных частиц в процессе нагрева и выдержки металла («оствальдское созревание»). Показано, что эти процессы связаны с уменьшением избыточной свободной энергии Гиббса. Сделан вывод о необходимости термодинамической оценки указанных процессов.

Ключевые слова: хром, сплавы хрома, примеси в хrome, упрочняющие фазы.

Хром является не только легирующим элементом в сталях и сплавах на основе никеля и кобальта, не только ведущим элементом в ряде ферросплавов и лигатур, но и основой ряда жаропрочных и прецизионных сплавов и различных покрытий – жаропрочных (NiCoCrAlY, NiCrAlY, CoCrAlY) и декоративных.

Вопросам металлургии производства хрома и его сплавов, главным образом передельных сплавов – ферросплавов и лигатур, посвящены многочисленные работы как российских (советских), так и зарубежных ученых. Особо следует отметить работу [1], в которой в комплексе рассмотрены данные о свойствах хрома, строении и свойствах его сплавов, методы плавки и литья чистого хрома, способы получения чистого хрома и его передельных сплавов. В отечественной литературе заметное место занимают работы О.С. Бобковой в области силикотермии хромовых сплавов и Н.П. Лякишева с соавторами в области алюмотермии этих сплавов.

Для функциональных (жаропрочных и прецизионных) сплавов на базе хрома существенной проблемой является их хрупкость при комнатной температуре. На температурный порог хрупкости влияет легирование сплавов и наличие в них таких примесей как азот, кислород и сера.

При легировании хрома влияние легирующего компонента на порог хрупкости носит сложный характер в зависимости от степени легирования [1]. При введении в хром нескольких десятых % (ат.) таких металлов, как Pd, Pt, Ir, Ru, W, Pb, Co, Fe, порог хрупкости в монокристаллическом металле понижается и переходит в область отрицательных температур (–80) – (–130) [2]. Затем он начинает резко повышаться. При введении таких элементов, как Si, C, B, Zr, Ti, Nb, Ta, Al, порог

хрупкости повышается сразу, не проходя через минимум. У некоторых элементов (Ni, Rh, Pt, Re, Mn, Co, Fe, Pd, Ru, Ir), пройдя через максимум при 700 ÷ 1200 °С, порог снова начинает понижаться. У Pd при 17 % (ат.) он снижается до –50 °С. На стадии подъема степень его крутизны $[dT/dC, K/\% \text{ (ат.)}]$ сильно зависит от строения валентных электронных d - и s -оболочек [3]. Наименьшая крутизна характерна для металлов с 6 – 8 d -электронами при сумме $d + s$ -электронов, равном 8 – 9 (Fe, Ru, Co, Rh, Ir). Теоретически идеальным был бы гипотетический, несуществующий в природе элемент с 8 d -электронами без s -электронов.

Как отмечалось, на пластичность хрома сильно влияют вредные примеси, к которым относятся также азот, кислород и сера. При увеличении содержания азота с 0,0003 до 0,0008 % порог хрупкости повышается с 170 до 524 °С. Рост содержания кислорода с 0,0024 до 0,018 % повышает порог хрупкости на 200 °С. В рафинированном электролитическом хrome ЭХР $[O] < 0,005 \%$ и $[N] < 0,002 \%$.

Растворимость азота в твердом хrome в % (масс.) по данным работы [4] описывается уравнением $\lg[\%N] = -7250/T + 3,86$. При 650 °С растворимость азота в хrome составляет всего $1 \cdot 10^{-4} \%$. При превышении порога растворимости из раствора выпадают частицы нитрида Cr_2N , охрупчивающие металл. Поскольку реально в хrome азот превышает порог своей растворимости, его рекомендуется связывать в стойкие нитриды типа TiN и ZrN.

Растворенный кислород сам по себе не оказывает отрицательного влияния на свойства хрома, но его растворимость в хrome крайне мала. По данным работы [4] для растворимости кислорода в % (масс.) имеем $\lg[\%O] = -7900/T + 2,58$, т.е. при 1200 °С $[\%O]_{\text{раств.}} =$

$= 1 \cdot 10^{-4} \%$, а при $650 \text{ }^\circ\text{C}$ $[\% \text{O}]_{\text{раств.}} = 2,67 \cdot 10^{-10} \%$. При повышении этого порога (аналогично поведению кислорода в железе) при наличии моноэвтектики ($1800 \text{ }^\circ\text{C}$) и эвтектики в системе $\text{Cr}-\text{Cr}_3\text{O}_4$ ($1660 \text{ }^\circ\text{C}$) из раствора выпадает монооксид CrO , располагающийся в виде пленки по границам зерен. Поэтому хром, как и железо, нуждается в раскислении.

Сера растворима в твердом хrome еще меньше, чем кислород. При $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ в хrome растворяется всего $1,2 \cdot 10^{-5} \%$ (масс.) серы [5]. Диаграмма состояния системы $\text{Cr}-\text{S}$ полностью аналогична диаграмме системы $\text{Cr}-\text{O}$, при затвердевании металла из раствора в виде пленки по границам зерен выпадает сульфид Cr_{1-x}S [(50,5 – 58,5 % (ат.) серы)], охрупчивая металл. Уже при 0,02 % S хром не поддается тепловой обработке [1]. Реально получить серу в хrome ниже предела ее растворимости невозможно. В связи с этим возникает необходимость в связывании серы в еще жидком металле в термодинамически стойкие сульфиды. В электролитическом и алюминотермическом хrome марок ЭХР и Х99 обычно $\text{S} \leq 0,02 \%$.

Углерод также может охрупчивать хром при выпадении из твердого раствора карбидов, располагающихся по границам зерен. Карбиды (Cr_{23}C_6) выпадают из твердого раствора там, где концентрация углерода превышает предел его растворимости в твердом металле при данной температуре – в межосных промежутках и по границам зерен, т.е. в зонах окончания затвердевания металла. Если обозначить предел растворимости при данной температуре через $[\text{C}]_{\text{пр}}$, а фактическую среднюю концентрацию углерода в сплаве, равную его концентрации в жидком металле через $[\text{C}]_{\text{ф}}$, то для предотвращения выпадения карбидов необходимо соблюдать условие $[\text{C}]_{\text{ф}} < [\text{C}]_{\text{пр}} \cdot K_{\text{эф}}$. Здесь $K_{\text{эф}}$ – эффективный коэффициент распределения примеси (углерода) в основе сплава. Значение $K_{\text{эф}}$ зависит от скорости кристаллизации и меняется от K_0 (равновесный коэффициент) при очень медленном охлаждении до 1 при быстром охлаждении. Максимальная предельная растворимость углерода в твердом хrome имеет место при $1579 \text{ }^\circ\text{C}$ (температура эвтектики) и равна 0,438 % (масс.). При понижении температуры предельная растворимость уменьшается. Для углерода в хrome $K_0 = 0,131$, так что даже при $1579 \text{ }^\circ\text{C}$ для предотвращения карбидного охрупчивания в металле при медленной кристаллизации (обычный слиток) следует иметь $[\text{C}]_{\text{ф}} < 0,057 \%$. При меньших температурах это значение еще более уменьшается. Реально в высокохромистых жаропрочных сплавах допускается $[\text{C}] \leq 0,02 \%$. Более высокое содержание углерода возможно в двух случаях: при быстром охлаждении (методы высокоскоростной кристаллизации, включая методы гранульной металлургии) и при введении в металл сильных карбидообразующих элементов, формирующих еще в жидком металле тугоплавкие термодинамически устойчивые в хrome карбиды типа TiC , ZrC , HfC , TaC . Этот второй способ исполь-

зуют, например, в малопластичных сплавах М-140, 142, 160, в которых $[\text{C}] = 0,30 - 0,55 \%$.

Вообще способ связывания таких вредных и нежелательных примесей как азот, кислород, сера и углерод в стойкие практически нерастворимые в хrome соединения является общепринятым эффективным способом получения пластичного металла. С этой целью в хром вводят Ti , Zr , Hf , Nb , Ta , а из РЗМ – иттрий. Выбор Y будет рассмотрен ниже.

Водород опасности для хрома и его сплавов не представляет, так как легко удаляется из металла при нагреве в вакууме. Растворимость, % (ат.) водорода в твердом хrome, описывается уравнениями [6]:

$$\begin{aligned} \lg[\text{H}] &= 0,5 \lg P_{\text{H}_2} - 3,39 - 1330/T \quad (770 - 900 \text{ K}); \\ \lg[\text{H}] &= 0,5 \lg P_{\text{H}_2} - 1,19 - 300/T \quad (900 - 1400 \text{ K}). \end{aligned}$$

В жидком хrome при $T = 2175 \text{ K}$ и $P_{\text{H}_2} = 0,1 \text{ МПа}$ $[\text{H}] = 0,33 \%$ (ат.), а для реакции $1/2\text{H}_2 = [\text{H}]_{\text{Cr}}$ при 2175 K $\Delta G_{2175}^0 = 103,2 \text{ кДж/моль}$ [6].

В рафинированном электролитическом хrome ЭХР обычно $[\text{H}] < 0,002 \%$.

Из других примесей в хrome марки ЭХР присутствует, % (масс.) не более [7]: 0,002 As; 0,0001 Bi; 0,003 Cu; 0,001 P; 0,0001 Pb; 0,0001 Sb; 0,0001 Sn; 0,0002 Zn. В алюминотермическом хrome Х99: 0,01 As; 0,0005 Bi; 0,02 Cu; 0,02 P; 0,0008 Pb; 0,008 Sb; 0,004 Sn; 0,006 Zn.

Анализ опасности присутствия этих примесей, а также Cd, можно сделать на основании рассмотрения их бинарных диаграмм состояния в сплавах с хромом [8]. Критерием опасности является вероятность появления или отсутствия в твердом металле легкоплавких фаз (эвтектик, соединений и т.п.), особенно по границам зерен. В случае из наличия и абсолютной невозможности предотвратить их появление примесь следует считать абсолютно вредной. В случае возможности предотвращения их выпадения (рафинирование, быстрая кристаллизация) примесь можно считать относительно (условно) вредной. В случае отсутствия такой опасности примесь можно считать безвредной.

Судить о возможной вредности или безвредности можно по следующим признакам:

- растворимость примеси в твердом хrome в сравнении с ее фактической концентрацией в металле;
- температура образования (плавления) эвтектики;
- температура плавления самой примеси.

В случае с хромом к абсолютно вредным примесям следует отнести Bi, Cd, Pb и Sn. К условно вредным – фосфор. К безвредным – As, Cu, Sb, Zn.

Висмут. У Bi $t_{\text{пл}} = 271 \text{ }^\circ\text{C}$. По данным работы [8] Bi не смешивается с хромом ни в жидком, ни в твердом состоянии, но дает с хромом легкоплавкую ($270 \text{ }^\circ\text{C}$) эвтектику. Это говорит о том, что какая-то, очень малая растворимость в твердом хrome все же есть. Bi абсолютно вреден даже при $[\text{Bi}] \leq 1 \cdot 10^{-4} \%$.

Кадмий. Диаграмма Cr–Cd не построена, и данных о K_0 для Cd нет. Растворимость Cd в твердом хrome (% (масс.)) описывается уравнением $\lg[\text{Cd}] = -1,2712 - 2605/T$. При 600°C $[\text{Cd}] = 5,56 \cdot 10^{-5} \%$. При такой малой растворимости и $t_{\text{пл}} = 321^\circ\text{C}$ Cd следует считать абсолютно вредным.

Свинец. Для Pb $t_{\text{пл}} = 327,5^\circ\text{C}$, $K_0 = 0,31$. С хромом свинец дает легкоплавкую (327°C) эвтектику. Предельная растворимость в твердом хrome (% масс.) описывается уравнением $\lg[\text{Pb}] = 4,9004 - 6720/T$. При температуре эвтектики $[\text{Pb}]_{\text{пр}} = 1,26 \cdot 10^{-7} \%$, а $K_0[\text{Pb}]_{\text{пр}} = 3,9 \cdot 10^{-3} \%$, т.е. при особых условиях затвердевания эти значения на 3–4 порядка меньше фактического содержания свинца как в алюминотермическом, так и в электролитическом хrome, и выпадение легкоплавкой эвтектики по границам зерен хрома неизбежно. Свинец вреден абсолютно.

Олово. Олово легкоплавко ($t_{\text{пл}} = 231,9^\circ\text{C}$) и дает с хромом легкоплавкую эвтектику. $K_0 = 0,135$. Количественных данных о растворимости Sn в твердом хrome нет, но судя по диаграмме Cr–Sn она крайне мала, особенно при температуре эвтектики. Можно предположить, что она близка к растворимости свинца и считать Sn абсолютно вредной примесью.

Фосфор. Фосфор образует с хромом тугоплавкий ($t_{\text{пл}} = 1510^\circ\text{C}$) фосфид Cr_3P , который при 1370°C дает с хромом эвтектику, а выпадая из твердого раствора в горячей пластической матрице, дает, в отличие от фосфида железа, в железе не острые иглы, а частицы правильной формы. Кроме того, в принципе можно, обрабатывая хром парами кальция, перевести хром в еще более тугоплавкий (1600°C) фосфид Ca_3P_2 . Растворимость P в Cr крайне мала и количественно не определяется. Но относительно высокая температура плавления эвтектики, превышающая возможную служебную температуру хромовых сплавов, позволяет считать фосфор условно вредным и даже условно безвредным при его фактическом содержании в металле, особенно в ЭХР.

Мышьяк. Диаграмма состояния не построена, но есть данные о наличии соединения Cr_2As . Растворимость As в Cr при 800°C составляет 3 % (ат.), т.е. 4,27 % (масс.), а при 1100°C 6 % (ат.), т.е. 8,54 % (масс.). При такой высокой растворимости As и его фактическом содержании в сплавах он относительно безвреден.

Медь. Для меди $t_{\text{пл}} = 1085^\circ\text{C}$. В системе Cr–Cu при $1076,6^\circ\text{C}$ формируется эвтектика, если в металле $[\text{Cu}] > 0,0789 \%$. Для Cu в Cr $K_0 = 0,124$, т.е. при медленном охлаждении в межосных участках дендритов и по границам зерен эвтектика будет выпадать при $[\text{Cu}]_{\text{ср}} > K_0[\text{Cu}]_{\text{пр}} = 0,0098 \%$. Это абсолютно безопасно при использовании электролитического хрома с $[\text{Cu}] = 0,003 \%$. Алюминотермический хром (0,02 % Cu) можно использовать только при быстрой кристаллизации сплавов.

Сурьма. Сурьма легкоплавка (631°C) и в системе Cr–Sb дает с хромом две эвтектики с $t_{\text{пл}} 1102$ и 620°C .

В данном случае важна первая. Для Sb в Cr $K_0 = 0,119$. По данным [8] растворимость Sb в твердом Cr при 1050°C равна 5 % (ат.) = 11,7 % (масс.). При такой высокой растворимости даже при крайне медленном охлаждении ($K_0[\text{Sb}]_{\text{пр}} = 1,4 \%$) сурьму можно считать безвредной при использовании как электролитического, так и алюминотермического хрома.

Цинк ($t_{\text{пл}} = 420^\circ\text{C}$). Диаграмма состояния Cr–Zn исследована только до 7 % (ат.) Cr. Но имеются данные [8], что при 250°C растворимость Zn в твердом хrome равна 25,5 % (ат.), т.е. 32 % (масс.). При такой огромной растворимости Zn следует признать абсолютно безвредным для хрома.

Кроме естественных примесей аналогичным образом, но уже с точки зрения возможности использования для легирования, микролегирования, модификации и т.п. следует рассмотреть поведение в хrome РЗМ и Sc. Как известно, в РЗМ различают две подгруппы: подгруппа иттрия (Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) и подгруппа церия (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu). Из рассмотрения сразу следует исключить Yb и Eu, как полностью несмешивающиеся с хромом и в жидком, и в твердом состоянии, а также Pm, для которого не исследована диаграмма состояния Cr–Pm.

Все остальные РЗМ и Sc образуют с хромом эвтектики. При этом для подгруппы иттрия эвтектики существенно более тугоплавки ($t_{\text{пл}} = 1165 - 1330^\circ\text{C}$), чем для подгруппы церия ($t_{\text{пл}} = 695 - 1035^\circ\text{C}$).

Из всех РЗМ наиболее пригоден для введения в хром иттрий, имеющий наиболее тугоплавкую (1330°C) эвтектику и наибольшую растворимость в Cr при температуре эвтектики – 0,182 % (масс.). При $K_0 = 0,2$ эвтектика при медленной кристаллизации не выпадает при $[Y] < 0,036 \%$.

Другие РЗМ иттриевой подгруппы уступают Y по всем этим показателям. РЗМ цериевой подгруппы, включая La и Ce, вообще нельзя рекомендовать для введения в хром из-за их низкотемпературных эвтектик и малой растворимости при эвтектической температуре. Скандий дает с хромом эвтектику с $t_{\text{пл}} = 1090^\circ\text{C}$ и очень высокой растворимостью при этой температуре – 2 % (масс.). Однако для него крайне мало значение $K_0 = 0,03$, что дает значение $K_0[\text{Sc}]_{\text{пр}} = 0,06 \%$. И все же Sc предпочтительнее Y как при быстрой, так и при медленной кристаллизации.

Хром и высокохромистые функциональные, в том числе жаропрочные сплавы считались перспективными материалами еще в середине XX в., когда были разработаны различные типы и марки высокохромистых сплавов для лопаток газовых турбин – малолегированные пластичные сплавы и высоколегированные (малопластичные и пластичные). Н.Т. Гудцов предложил сплавы систем 60Cr25Fe15Mo и 60Cr15Fe25Mo (твердый раствор α -Cr). Однако развития эта идея тогда не получила. В связи с совершенствованием технологий производства лопаток из никелевых суперсплавов и появлением

керамических направленных эвтектик хромовые жаропрочные сплавы пока еще играют роль стратегического резерва, хотя и используются в некоторых областях техники. Например, для вставных стаканов казенных частей артиллерийских орудий.

Плавят хром и его сплавы, используя различные методы спецэлектротехнологии с учетом его тугоплавкости, летучести и повышенному сродству к кислороду и азоту. Возможна, в частности, индукционная плавка в вакууме и инертной атмосфере с непрерывной разливкой под аргоном для избегания пористости отливок. Для сплавов с температурой плавления ниже, чем у чистого хрома, годятся тигли из рекристаллизованного оксида алюминия. Для более тугоплавких сплавов рекомендуются тигли из BeO и ThO_2 , так как эти оксиды не смачиваются жидким хромом в отличие от стабилизированного оксида ZrO_2 . При плавке в ВИП пары хрома активно поглощают кислород из газовой фазы, т.е. хром является хорошим геттером.

Для плавки газораспыляемых порошковых сплавов для газоплазменного напыления с $83 \div 92\%$ Cr и пониженной температурой плавления (ПРХЖНЮ, ПРХЖСе, ПРХЖМСе и т.д.) можно использовать индукционные печи с холодным водоохлаждаемым гарнисажным тиглем [9].

Используют для плавки хрома и его сплавов и процесс ВДП как с постоянным, так и с расходуемым электродом. В обоих случаях из-за интенсивного испарения хрома процесс следует вести в инертной атмосфере при $p = 4 \div 8$ кПа. Возможны различные варианты капельного оплавления расходуемой заготовки с формированием слитка в изложнице – как стационарной, так и вращаемой. Это, во-первых, индукционно-капельная плавка (переплав) в вакууме или нейтральном газе, а, во-вторых, вакуум-плазменный переплав (ВПП) в токе Ar при $p = 100$ Па.

Перспективным и высокотехнологичным направлением в производстве наиболее ответственных сплавов хрома является гранульная металлургия с газовым и центробежным распылением металла и получением порошков либо сферической, либо пластинчато-чешуйчатой формы (“flakes”). Обеспечивая скорость охлаждения металла $10^4 \div 10^5$ К/с, распыление металла позволяет подавлять ликвацию примесей и предотвращать их выпадение из раствора в виде эвтектик и легкоплавких соединений. Для получения из порошков хромовых сплавов плотных беспористых изделий рекомендуются методы горячего компактирования с заметной сдвиговой деформацией, разрушающей прочные оксидные пленки на поверхности гранул (осадка на прессе в контейнере с глухой матрицей и т.п.) [10].

В области разработки новых типов жаропрочных сплавов перспективным направлением следует признать дисперсное дислокационное упрочнение хромовых сплавов частицами тугоплавких и термостабильных в хrome соединений. К таким соединениям

и их частицам предъявляются два основных требования:

- размер порядка 100 нм и менее, так как более крупные частицы плохо препятствуют движению дислокаций;
- стабильность размера при выдержке при высоких температурах, т.е. малая склонность к «остальскому созреванию» – росту крупных частиц за счет растворения мелких.

В порошковой металлургии при получении дисперсноупрочненных композитов порошки металла и керамических фаз смешиваются между собой, а потом эту смесь компактируют. Особенно эффективен в этом случае способ высокоэнергетичного смешения и помола в высокоэнергетичных шаровых мельницах (аттриторах и симолойерах). При таком смешении и помоле достигается существенное измельчение всех частиц и их очень равномерное распределение в матрице. Данных об использовании этого метода применительно к хромовым сплавам пока в литературе не обнаружено.

Другим вариантом дисперсионного упрочнения является выпадение частиц соединений (керамика, интерметаллиды) из пересыщенного твердого раствора.

В общих случаях для сплавов, работающих при высокой температуре, крайне важным обстоятельством является остальдовское созревание частиц, которое понижает прочность материала и повышает скорость высокотемпературной ползучести (крипа).

По теории Орована [11] при дислокационном упрочнении значение σ_r возрастает на величину $\Delta\sigma_r \sim G \frac{b}{L_p}$, где G – модуль сдвига, b – модуль вектора Бюргерса, L_p – расстояние между частицами. Если обозначить среднее расстояние между центрами частиц через L^* , а средний диаметр частиц через d^* , то $L_p = L^* - d^*$.

Значение L^* оценивают по разным моделям, дающим близкие результаты. По модели Уилкокка и Клауэра [12]

$$L^* = \left[\frac{2}{3 \sum_i \frac{f_i}{d_i^2}} \right]^{1/2}$$
, где f_i – объемная доля частиц с диаметром d_i в матрице.

При усреднении по d_i , считая, что $\sum_i f_i = f_i$, имеем $L^* = \frac{2d^*}{3f}$ и $\Delta\sigma_r \sim \frac{G_b}{d^* \left[\frac{2}{3f} - 1 \right]}$, т.е. дисперсное упрочне-

ние уменьшается с ростом d^* . Одновременно с этим растет скорость крипа при высоких нагрузках $\left(\varepsilon' \sim \frac{L^{*2}}{d^*} \sim \frac{d^{*3}}{f} \right)$ [13] и увеличивается средний размер зерна: $D_3^* = \frac{2d^*}{3f}$. Видно, что средний размер зерна равен среднему расстоянию между частицами, которым выгодно располагаться по границам зерен, т.е. при ост-

вальдском созревании при неизменной общей доле частиц f ухудшаются служебные свойства жаропрочных сплавов и идет процесс рекристаллизации металла.

Суть и смысл оствальдского созревания в том, что при нагреве и выдержке при повышенной температуре система «металл–включения» приходит в состояние термодинамического равновесия, при котором изменение свободной энергии Гиббса $\Delta G = 0$. Свободная энергия Гиббса $G = U + pV - TS$, где U – внутренняя энергия системы; S – энтропия; p – общее равномерно распределенное давление всех внешних сил; V – объем системы.

За стандартное состояние (G_T^0) принимают состояние, при котором для всех реагентов $p = 1$ атм, часто подменяя понятие общего давления на давление газовой фазы над реагентами (что справедливо только если сами реагенты – газы). В то же время для процессов зарождения и формирования включений в металлической матрице (жидкой или твердой) необходимо учитывать воздействие всех внешних равномерно распределенных сил на зародыш и само включение – давление газовой фазы, жидкого металла, упругой твердой матрицы, капиллярных сил, механической нагрузки и т.п. При этом все внешние силы, создающие на включение давление, избыточное по отношению к 1 атм, вносят в вещество включения избыточную свободную энергию Гиббса ($\Delta G_{изб}$). В расчете на мольный объем вещества включения V_μ^B ($\text{м}^3/\text{моль}$) имеем $\Delta G_{изб} = \Delta p V_\mu^B$, где Δp – избыточное давление ($\text{Па} = \text{Дж}/\text{м}^3$).

Таким образом, при образовании и существовании включения из компонентов A и B в матрице по реакции $[A] + [B] = \langle AB \rangle$ в отличие от реакции в стандартном состоянии $[A] + [B] = AB$ изменение свободной энергии Гиббса имеет вид: $\Delta G = \Delta G^0 + \Delta G_{изб}$. При каждой температуре, когда в условиях выдержки система «включение–матрица» приходит в равновесие, выполняется условие $\Delta G = 0$, т.е. $\Delta G_{изб} = \Delta p V_\mu^B = -\Delta G^0$. Поскольку каждой температуре соответствует свое значение $\Delta G^0 = \Delta H^0 + T\Delta S^0$, то каждой температуре должно соответствовать и свое равновесное значение Δp .

Если применительно к дисперсноупрочненным материалам учесть в $\Delta G_{изб}$ дополнительное влияние только сил межфазного натяжения (капиллярных сил), то для цилиндрической частицы $\Delta p = 2\sigma_{мф}/d_i$, для полусферической $\Delta p = 4\sigma_{мф}/d_i$, для сферической $\Delta p = 8\sigma_{мф}/d_i$. Здесь $\sigma_{мф}$ – межфазное натяжение на границе «матрица–включение», d_i – диаметр частицы.

Если в мольном объеме вещества частицы V_μ^B содержится n частиц с равновесным диаметром $d_{равн}$, то в условиях равновесия, когда $\Delta G^0 = 0$, $d_{равн} = -8\sigma_{мф} \frac{V_\mu^B}{n} \Delta G^0$.

Если это же количество частиц присутствует в мольном объеме матрицы V_μ , то их объемная доля в матрице $f = n \frac{V_\mu^B}{V_\mu}$, средний диаметр $d^* = -8\sigma_{мф} V_\mu \frac{\chi}{\Delta G^0} =$

$$= 8\sigma_{мф} \frac{V_\mu^B}{n} \Delta G^0 = d_{равн}, \text{ т.е. в условиях равновесия равно-}$$

весный диаметр равен среднеарифметическому, так как $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$, где $\Delta H^0 < 0$ и $\Delta S^0 < 0$, а поскольку в условиях существования включений $\Delta G^0 < 0$, то с ростом температуры средний размер включений должен возрастать. При этом рост включений осуществляется за счет полного растворения особо мелких включений и частичного растворения особо крупных. Общая же объемная доля включений f , характерная для данной температуры, остается неизменной, а перераспределение материала между включениями осуществляется путем диффузии.

Для дисперсноупрочненных материалов, особенно жаропрочных, оствальдское созревание – явление отрицательное, и поэтому для этих материалов крайне важным является длительность этого созревания – время выдержки, за которое система приходит в равновесие. Такое время для дисперсноупрочненных материалов должно быть максимальным для максимально долгого сохранения должного уровня служебных свойств. Крайним случаем резкого ухудшения служебных свойств при длительной выдержке за счет оствальдского созревания является разрушение металла, что определяет его долговечность $\tau_{дл} = \tau_\sigma^t$ – время в часах до разрушения при температуре τ ($^\circ\text{C}$) и нагрузке σ (МПа). Хотя долговечность связана с очень многими факторами, коагуляция упрочняющих частиц играет не последнюю роль. Об этом говорит зависимость $\tau_{дл}$ от температуры (T):

$$\frac{1}{\tau_{дл}} = A \exp\left(-\frac{Q}{R}T\right) [14], \text{ где } Q - \text{энергия активации про-}$$

цесса.

По данным работы [15], где подробно рассмотрен процесс оствальдского созревания, рост частиц определяется параметром $\frac{1}{\tau} = \frac{8}{9} D_i \sigma_{мф} \frac{C_c^M}{C_c^B} \kappa T$, где D_i – коэф-

фициент диффузии лимитирующего элемента в матрице, а C_c^M и C_c^B – его равновесные концентрации соответственно в матрице и включении. Поскольку

$$D_i = D_i^0 \exp\left(-\frac{E}{R}T\right), \text{ то зависимость } \tau_{дл} \text{ и } \tau \text{ от } T \text{ имеет}$$

один и тот же вид, т.е. одну и ту же природу.

Таким образом, для долгого сохранения служебных свойств дисперсноупрочненных материалов требуется максимально тормозить процессы диффузии в матрице этих компонентов включений. Во включение не должны одновременно входить элемент, являющийся основой матрицы и элемент с высоким коэффициентом диффузии. Так, например, в хrome в качестве дисперсионных упрочнителей не могут быть использованы карбиды и бориды самого хрома, но могут быть использованы карбиды и бориды тяжелых элементов (Hf, Ta, Zr, Nb), имеющих пониженный коэффициент диффузии.

Вообще матрицу полезно легировать тяжелыми элементами (Hf, Ta, W, Re), так как они тормозят процессы диффузии в матрице, даже если сами не образуют в ней упрочняющих фаз.

Как было сказано выше, дисперсное упрочнение во многом определяется фактором f/d^* . В равновесном состоянии

$$\frac{f}{d^*} = \frac{G^0}{8\sigma_{\text{мф}}V_{\mu}} = \frac{-\Delta H^0 + T\Delta S^0}{8\sigma_{\text{мф}}V_{\mu}}, \text{ т.е. прочность}$$

дисперсноупрочненного материала и его сопротивление криву тем выше, чем термодинамически прочнее вещество упрочняющей фазы в контакте с матрицей и меньше межфазное натяжение между ними. Склонность упрочняющих частиц к укрупнению с ростом температуры при этом тем меньше, чем меньше изменение энтропии ΔS^0 при образовании этих частиц из твердого раствора матрицы. Минимальным значением ΔS^0 обладают интерметаллиды, для которых значение S^0 равно сумме энтропий твердых компонентов. Для них же и $\sigma_{\text{мф}}$ минимально, если один из компонентов – основа матрицы. Примером служат жаропрочные сплавы на базе никеля, упрочненные частицами γ' -фазы (Ni_3Al). По аналогии с системой $\text{Ni}-\gamma'$ в хrome могут рассматриваться системы, % (масс.): Cr–Cr₃Ga (12–20 % Ga); Cr–Cr₂Nb (3–9 % Nb); Cr–Cr₃Pt (3–20 % Pt), Cr–Cr₂Ru (35–45 % Ru); Cr–Cr₂Ta (3–8 % Ta); Cr–Cr₂Ti (10–30 % Ti), в которых сплавы могут работать до 1300 °C (Cr–Ti), до 1500 °C (Cr–Ru, Cr–Pt), до 1600 °C (Cr–Ga, Cr–Nb) и до 1700 °C (Cr–Ta).

Другими типами соединений, которые могут играть роль упрочняющих фаз в хромовых сплавах, могут быть, как сказано выше, бориды и карбиды. Для получения изначально мелкодисперсных частиц этих соединений целесообразно использовать методы быстрой кристаллизации. При этом следует учитывать, что при компактировании гранул и «чешуек» к ним прикладывается высокое давление (150–200 МПа в газостатах и до 1000 МПа в стекло-статах), что повышает $\Delta G_{\text{изб}}$ и при длительной выдержке может привести к «созреванию» включений. С этой точки зрения быстрые способы компактирования (стекло-статирование, экструзия и т.п.) наиболее

предпочтительны, а технологическая схема, выбранная в работе [10], наиболее рациональна.

Выводы. Для оценки процессов поведения примесей в хромовых расплавах, а также процессов образования и поведения упрочняющих фаз и других соединений в хrome необходим ряд термодинамических расчетов, проведение которых невозможно без знания важнейших фундаментальных термодинамических величин, экспериментальные данные для которых в хrome отсутствуют. Отсюда возникает необходимость в расчетной оценке этих величин.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Салли А., Брэндз Э. Хром / Пер. с англ. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1971. – 360 с.
2. Sherwood L.L., Schmidt F.A., Carlson O.N. // Trans. ASM, 1965, Vol. 57. P. 403.
3. Abrahamson E.P., Grant N.I. // Trans. ASM. 1958. Vol. 50. P. 705.
4. Ductile Chromium ASM. 1957. P. 247.
5. Hager I.P., Elliot I.F. // Trans. ASM. 1967. Vol. 239. P. 513.
6. Константы взаимодействия металлов с газом: Справочник / Я.Д. Коган и др. – М.: Металлургия, 1987. – 386 с.
7. Ферросплавы: Справ. изд. / В.Г. Мизин, Н.А. Чирков, В.С. Игнатев и др. – М.: Металлургия, 1992. – 415 с.
8. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3-х томах / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, Т. 1. 1996. – 992 с., Т. 2. 1997. – 1024 с.
9. Ципунов А.Г., Черня Ю.М., Ракицкий А.Н. и др. Порошки сплавов хрома для газоплазменного напыления. – В кн.: Металлургия гранул. – М.: ВИЛС, 1993. Вып. 6. С. 358–364.
10. Кирсанов Г.В., Ходкин В.И., Фридман А.Г. и др. Получение малолегированных хромовых сплавов методом металлургии гранул. – В кн. Металлургия гранул. – М.: ВИЛС, 1983. Вып. 1. С. 142–148.
11. Orowan E. Discussion Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys. Monograph and Rept. Series No. 5. Institute of Metals, London. 1943. P. 451.
12. Wilcox B.A., Clauer A.H. // Trans. AIME. 1966. Vol. 236. No. 4. P. 570–580.
13. Ansell G.S., Weertmann I. // Trans. AIME. 1959. Vol. 215. No. 5. P. 838–843.
14. Химушин Ф.Ф. Жаропрочные стали и сплавы. – М.: Металлургия, 1969. – 752 с.
15. Металловедение. Сталь: Справ. изд. В 2-х томах. Т. 1. – М.: Металлургия, 1995. – 448 с.

© 2014 г. *Белянчиков Л.Н.*
Поступила 21 марта 2014 г.

METALO-PHYSICAL AND PHYSICO-CHEMICAL ASPECTS OF THE METALLURGY OF THE CHROMIUM SUPERALLOYS.

PART I. IMPURITIES IN CHROMIUM. THE PRINCIPLES OF THE DISPERSION STRENGTHENING OF CHROMIUM-BASE ALLOYS

Belyanchikov L.N., Dr. Sci. (Eng.), Professor

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

Abstract. The article gives the review of the influence of various alloying components and impurities on chromium and chromium-base alloys attributes and also the review of the production methods of these alloys. The metalo-physical and physico-chemical principles of the production

of dispersion-strengthened alloys are examined. The coagulation of dispersed particulates during heating of metal and hot metal endurance "Ostwald Maturity" is examined. It was found that those processes are linked with the excessive free energy (Gibbs energy) reduction. The conclusion about the necessity of thermodynamical estimation of pointed out processes was done and the results are described.

Keywords: chromium, chromium-base alloys, alloying components, impurities in chromium, strengthening phases.

REFERENCES

1. Sully A.H., Brandes E.A. *Chromium*. London: Butterworths, 1967. 373 p. (Russ. ed.: Salli A., Brendz E. *Khrom*. Moscow: Metallurgiya, 1971. 360 p.).
2. Sherwood L.L., Schmidt F.A., Carlson O.N. *Trans. ASM*, 1965, Vol. 57, pp. 403.
3. Abrahamson E.P., Grant N.I. *Trans. ASM*, 1958, Vol. 50, B. 705.
4. *Ductile Chromium ASM*, 1957, pp. 247.
5. Hager I.P., Elliot I.F. *Trans. ASM*, 1967. Vol. 239, p. 513.
6. Kogan Ya.D. etc. *Konstanty vzaimodeistviya metallov s gazom* [Coupling constants of metals with gas]. Moscow: Metallurgiya, 1987. 386 p. (In Russ.).
7. Mizin V.G., Chirkov N.A., Ignat'ev V.S. etc. *Ferrosplavy* [Ferroalloys]. Moscow: Metallurgiya, 1992. 415 p. (In Russ.).
8. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih sistem* [Diagrams of binary metallic systems]. Lyakishev N.P. ed. Vols. 1–3. Moscow: Mashinostroyeniye, Vol. 1. 1996. 992 p., Vol 2. 1997. 1024 p. (In Russ.).
9. Tsipunov A.G., Chernya Yu.M., Rakitskii A.N. etc. Powders and other chromium alloys for gas-plasma spraying. In: *Metallurgiya granul* [Metallurgy of granules]. Moscow: VILS, 1993. Issue 6, pp. 358–364. (In Russ.).
10. Kirsanov G.V., Khodkin V.I., Fridman A.G. etc. Preparation of low-alloy chromium alloys by steel pellets. In: *Metallurgiya granul* [Metallurgy of granules]. Moscow: VILS, 1983. Issue 1, pp. 142–148. (In Russ.).
11. Orowan E. *Discussion Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys*. Monograph and Rept. Series No. 5, Institute of Metals, London, 1943. P. 451.
12. Wilcox B.A., Clauer A.H. *Trans. AIME*, 1966. Vol. 236, No. 4. Pp. 570–580.
13. Ansell G.S., Weertmann I. *Trans. AIME*, 1959. Vol. 215, No. 5. Pp. 838–843.
14. Khimushin F.F. *Zharoprochnyye stali i splavy* [Heat-resistant steels and alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1969. 752 p. (In Russ.).
15. *Metallovedenie. Stal'* [Metal Science. Steel]. Vol.1. Moscow: Metallurgiya, 1995. 448 p. (In Russ.).

Received March 21, 2014

УДК 622.788.38. 669.168

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ХРОМИТОВЫХ ОКАТЫШЕЙ

Акбердин А.А.¹, д.т.н., профессор, зав. лабораторией «Бор» (akberdin.38@mail.ru)

Ким А.С.¹, д.т.н., гл. научн. сотрудник лаборатории «Бор»

Зинякова О.Н.², начальник лаборатории исследования процессов окомкования и обжига

¹Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева

(100009, Казахстан, г. Караганда, ул. Ермекова, 63)

²АО «Соколовско-Сарбайское горно-обогатительное производственное объединение»

(111500, Казахстан, Костанайская обл., г. Рудный, пр. Ленина, 26)

Аннотация. Приведены результаты исследований по использованию базальта в производстве хромитовых окатышей. Изучено его влияние на качество влажных, сухих и обожженных окатышей. Показано, что применение базальта позволяет полностью вывести из шихты бентонит и коксик, снизить температуру обжига с применяемой на практике температуры 1400 °С до 1250 – 1300 °С, а также производить обожженные окатыши, отвечающие требованиям технических условий.

Ключевые слова: хромовая руда, окатыши, базальт.

При добыче и переработке хромитовых руд образуется до 75 – 80 % мелочи размером менее 10 мм, около 30 % руды находится в порошковом и даже в пылеватом виде [1]. Необходимость окускования образующейся мелочи очевидна. Применительно к казахстанским рудам проведены обширные исследования по окускованию, сводка которых дана в работе [2]. Были предложены методы агломерации, окатывания, брикетирования с применением флюсов, жидкого стекла, лингосульфата кальция и других добавок. Но в промышленных масштабах они не были реализованы.

Окускование хромитовых руд довольно широко развито в зарубежных странах. Но этот опыт не может быть перенесен на казахстанское сырье, поскольку руды

большинства этих стран являются относительно легкоплавкими [3]. Казахстанская же руда обладает высокой температурой плавления, обусловленной тугоплавкостью как рудной фазы, так и вмещающей породы [4, 5]. По этой причине на действующей фабрике производства окатышей (г. Хромтау, Казахстан) приняты специальные меры. Таковыми являются присадка к шихте из концентрата и бентонита дополнительно еще коксика и поддержание температуры обжига на ленте на уровне 1673 К. В ходе отработки технологии выявились некоторые ее недостатки, связанные, в том числе, и с негативным воздействием высокой температуры на эксплуатационные характеристики оборудования. В поисках решения этой проблемы, авторами была предпринята

попытка пойти по пути снижения температуры плавления спекаемой шихты.

Первыми на примере успешных исследований с железными рудами [6, 7] были опыты с применением казахстанской боратовой руды (табл. 1), содержащей, % (по массе): 1,1 Fe_{общ.}; 10,6 SiO₂; 3,82 Al₂O₃; 22,02 CaO; 7,5 MgO; 8,2 B₂O₃; 10,0 S. Из представленных данных видно, что при обычных для конвейерных машин температурах обжига (1523 – 1573 К) у окатышей из чистого хромитового концентрата и с добавкой бентонита (1 %) не обеспечивается требуемая [8] прочность на сжатие (150 кг/ок). И лишь при 1623 К, что чревато осложнениями для работы обжигового оборудования, окатыши с бентонитом достигают этого показателя.

Присадка 2 % боратовой руды позволяет при температурах обжига 1523 – 1573 К иметь окатыши с прочностью на сжатие 203 – 291 кг/ок, т.е. пригодные для промышленного использования. Несмотря на высокий приход серы с боратовой рудой, ее концентрация в готовых окатышах была весьма низкой (см. табл. 1).

Реализация этой, а также аналогичной для железных руд технологии с использованием казахстанской боратовой руд возможна при условии утилизации выделяющейся серы по известным схемам. Но на рынке имеется высокого качества турецкое боратовое сырье. Из исследованных четырех разновидностей шихты наилучшие результаты (см. табл.1) получены при использовании обожженного (для удаления гидратной влаги) колеманита, содержащего, % (по массе): 3,67 SiO₂; 33,64 CaO; 2,75 MgO; 55,46 B₂O₃; 0,255 S. При температурах обжига 1523 – 1573 К и наличии в шихте всего 0,5 % колеманита удается получить окатыши высокой (155 – 271 кг/ок) прочности. Следует отметить, что по данным промышленных испытаний, присутствие бора в шихте позволяет улучшить технико-экономические показатели выплавки хромистых ферросплавов [9, 10].

В дальнейшем, чтобы не усложнять процесс, избежать экологических проблем и подобрать более доступное сырье, было решено необходимого состава и свойств флюс составить из характерных для вмещающей породы хромитовых руд оксидов. Анализ диаграммы состояния

Таблица 1

Качество сырых и обожженных хромитовых окатышей

Состав шихты, %				Сырые окатыши					Обожженные окатыши		
хромитовый концентрат	бентонит	боратовая руда	обожженный колеманит	W, %	R, кг/ок	n, раз	R _{сух} , кг/ок	T _{обж.} , К	R, кг/ок	Cr ₂ O ₃ , %	S, %
100,0				11,0	1,18	>20	3,59	1273	16	50,3	0,015
								1373	20	50,2	0,005
								1423	39	50,2	<0,001
								1473	45	50,1	0,004
								1523	61	50,3	0,002
								1573	69	50,6	<0,001
								1623	139	50,6	<0,001
99,0	1,0			12,3	1,02	>20	5,00	1273	31		
								1373	50		
								1423	54		
								1473	99		
								1523	104		
								1573	134		
								1623	223		
98,0		2,0		11,1	1,21	>20	5,00	1273	33	49,2	0,110
								1373	65	49,8	0,015
								1423	84	50,7	0,002
								1473	133	50,4	<0,001
								1523	203	50,3	<0,001
								1573	291	50,1	<0,001
								1623	374	49,9	<0,001
99,5			0,5	11,0	1,23	>20	3,20	1523	155		<0,001
								1573	271		<0,001

четверной системы CaO–SiO₂–Al₂O₃–MgO показал, что он может быть подобран в районе низкотемпературной эвтектики (13 – 20 % CaO, 55 – 60 % SiO₂, 15 – 20 % Al₂O₃, 10 – 12 % MgO) с температурой конца плавления 1473 – 1573 К [11]. Из природных материалов к этим составам наиболее близки базальты. Ниже приведен химический анализ двух базальтов по основным компонентам, % (по массе):

Номер	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe _{общ}	t _{кон. пл.} , К
1	47,4	16,2	9,45	8,1	10,4	1700
2	52,5	13,99	11,85	5,29	8,7	1713

Первый из них – новосибирский (Россия), второй – казахстанский месторождения Дуберсай Актюбинской области (г. Хромтау), где он добывается, фракционируется и поставляется предприятиям строительной индустрии. Можно видеть, что для приближения к легкоплавкой области оба базальта требуют увеличения содержания в них оксида магния. Новосибирский в меньшей, а дуберсайский в большей мере.

С использованием электровибрационного вискозиметра изучили вязкость расплавов этих материалов и через нее нашли температуру конца плавления для суждения о возможности их использования в качестве легкоплавкой присадки при производстве окатышей.

Изучили также влияние присадок MgO на эти свойства. Вязкостные характеристики приведены на рисунке.

Можно видеть, что базальты тугоплавки и имеют повышенную вязкость даже при нагреве до высоких температур. По этой причине рассчитывать на сколь-нибудь заметное образование жидкоподвижного расплава в окатышах при обычных температурах обжига (1523 – 1573 К) не приходится. Картина меняется при вводе в них оксида магния (доломита). Температура конца плавления новосибирского базальта падает с 1700 до 1603 и 1573 К при вводе в него 10 и 20 % доломита. Исходя из химического состава, в дуберсайский базальт ввели 28 % доломита. Его температура конца

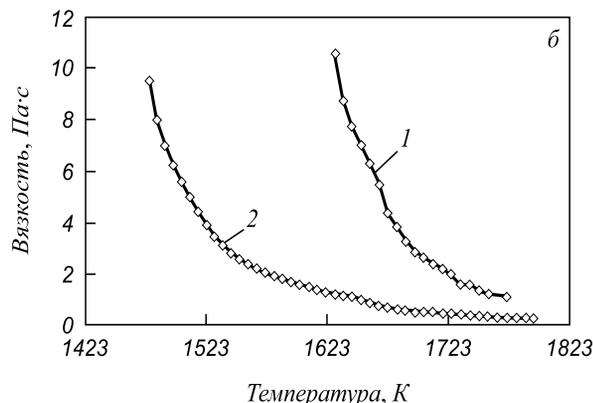
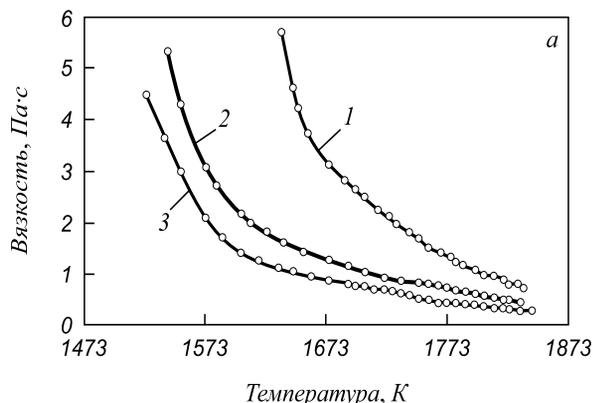
плавления снизилась с 1713 до 1553 К. При указанных выше температурах вязкость расплавов базальта с доломитом не превышает 3 Па·с. Оба этих фактора должны способствовать снижению температуры обжига и ускоренной ассимиляции составляющих шихты.

Таким образом, комбинированный флюс базальт–доломит можно было бы рассматривать как эффективную добавку для улучшения показателей обжига хромитовых окатышей. Однако привлечение в шихту двух дополнительных флюсов могло негативно сказаться на содержании хрома в окатышах и осложнить весовую шихтовку сырья. Поэтому в дальнейшем поставили задачу вывести из производственной шихты бентонит и коксик, а в качестве источника MgO попытаться использовать не доломит, а оксид магния цементирующей породы самой хромовой руды (табл. 2). Содержится он там не в свободном виде (равно как и в базальтах), а в составе серпентина, разлагающегося при нагреве на воду (пар), форстерит и силикат магния.

Для решения данной задачи в лабораторных условиях были получены окатыши из хромитового концентрата следующего химического состава, % (по массе): 51,9 Cr₂O₃; 5,81 SiO₂; 7,76 Al₂O₃; 0,13 CaO; 19,4 MgO; 9,72 Fe_{общ}. Его крупность по классу – 0,071 мм составляла 79,5 %, а удельная поверхность – 1621 см²/г. Окомкование шихт проводили в лабораторном барабанном грануляторе диаметром 600 мм, длиной 200 мм, скорость вращения барабана составляла 27 об/мин (эквивалентная скорость вращения промышленного барабана диаметром 2,8 м равна 12 об/мин).

Обжигали окатыши монослоем в лабораторной трубчатой электропечи с карбидокремниевыми нагревателями. Режим обжига окатышей: скорость нагрева – 100 град/мин, охлаждения – 70 град/мин, температура в зоне обжига 1523 и 1573 К, продолжительность изотермической выдержки – 20 мин. Прочность на сжатие обожженных окатышей определялась на разрывной машине типа Р-0,5.

Базовой служила шихта, состоящая из 96,9 % хромитового концентрата, 0,6 % бентонита и 2,5 % кок-



Температурная зависимость вязкости базальтовых расплавов с различным содержанием доломита: а – базальт (1), 10 % доломита (2), 20 % доломита (3); б – базальт (1), 28 % доломита (2)

Химический состав минеральных составляющих хромитовых руд

Место-рождение	Наименование составляющих хромитовой руды	Содержание компонентов, % (по массе)						
		Cr ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	MgO/Al ₂ O ₃
40 лет Казахской ССР	Хромшпинелиды	61,90	14,70	14,20	8,60	0,50	–	1,71
		61,20	13,70	13,70	8,10	0,40	–	1,69
		61,40	13,70	14,00	8,10	0,70	–	1,69
		61,20	14,20	13,90	8,25	0,50	–	1,72
	Цементирующие породы	–	36,00	4,30	2,20	–	37,00	16,40
		–	37,80	5,30	0,50	–	37,30	75,60
		–	36,10	3,80	–	–	37,10	–
		–	38,50	4,60	1,80	–	37,40	21,38

сика. Опыты с ней показали следующее. Прочность сырых окатышей на сжатие составила 0,54 кг/ок, они в среднем выдерживали 2 – 3 сбрасывания. Прочность обожженных при 1523 К окатышей равнялась 65 кг/ок, а при 1573 К – 133 кг/ок. При данной шихтовке требования ТУ (150 кг/ок) достигаются при более высокой температуре обжига (1673 К), которая принята на действующей фабрике.

Изучено три варианта опытных шихт: с бентонитом (1) и двумя расходами базальта: 5 % (2) и 2,5 % (3). Эффективность добавок оценивалась по гранулометрическому составу сырых окатышей, прочности сухих и обожженных окатышей. Полученные результаты показаны в табл. 3.

Видно, что использование в шихте в качестве флюса только бентонита не обеспечивает необходимой прочности даже при температуре обжига 1573 К. Поэтому на производстве в шихту вводят коксик, а температуру на ленте поднимают до 1673 К. При вводе в шихту базальта нет необходимости в использовании в шихте бентонита и коксика и поддержании температуры обжига на уровне 1673 К. При наличии, например, 2,5 % базальта в шихте обожженные при 1523 К окатыши имеют прочность на сжатие 171 кг/ок, а при 1573 К – 246 кг/ок, что превышает требования технических условий на 21 и 96 кг/ок. Требования к прочности сухих окатышей (не менее 2 кг/ок) превышены в 1,5 – 1,9 раза (см. табл. 3).

Таким образом, предложенная технология позволяет:

- полностью вывести из шихты бентонит и коксик;
- снизить температуру обжига с 1673 до 1523 – 1573 К;
- использовать в качестве флюса только базальт, имеющийся в районе расположения фабрики окатышей;
- производить отвечающие требованиям технических условий (150 кг/ок) обожженные окатыши прочностью на сжатие 171 – 246 кг/ок.

Особо следует отметить, что способ спекания с понижением температуры плавления шихты путем

Таблица 3

Качество окатышей

Показатель	Вариант опытных шихт		
	1	2	3
Состав шихты:			
концентрат	99,4	95	97,5
бентонит	0,6	–	–
базальт	–	5	2,5
Сырые окатыши:			
влага, %	10,6	9,61	9,74
гранулометрический состав, выход фракции, %:			
+16 мм	0	1,1	0
14 – 16 мм	1,80	5,2	5,8
12 – 14 мм	61,60	61,5	64,6
10 – 12 мм	30,70	21,6	25,9
5 – 10 мм	5,80	3,7	3,5
0 – 5 мм	0,10	6,9	0,2
средняя прочность, кг/ок	0,87	1,11	1,16
число сбрасываний с $h = 300$ мм	68	45	44
Сухие окатыши:			
средняя прочность, кг/ок	3,51	3,08	3,89
Обожженные окатыши:			
средняя прочность, кг/ок, при температуре, К:			
1573	100	221	246
1523	–	196	171

ввода флюсов [12] пригоден не только для тугоплавких, но и обычных рудных материалов, поскольку позволяет в значительной мере избежать недостаточной прочности нижних слоев, где обычно имеется дефицит тепла из-за перепада температур по высоте паллеты.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Коляярцев В.Л., Пупышев Н.В., Белогуров В.Я. и др. Использование мелких хромовых руд в производстве углеродистого и передельного феррохрома // *Обзорная информация. Ин-т «Черметинформация»*. Сер. Ферросплавное производство. 1979. № 1. С.1 – 2.
2. Приходько Т.И., Цалапова Н.М., Пупышев Н.В. Окискование хромитового сырья Казахстана для ферросплавного производства. // *Комплексное использование минерального сырья*. 1991. № 2. С. 58 – 63.
3. Рысс М.А. Производство ферросплавов. – М.: *Металлургия*, 1985. – 344 с.
4. Горох А.В., Русаков Л.Н. Петрографический анализ процессов в металлургии. –М.: *Металлургия*, 1973. – 288 с.
5. Кадарметов Х.Н. Состав и металлургические свойства Актюбинских хромовых руд // *Производство ферросплавов*. 1972. № 1. С. 6 – 17.
6. Акбердин А.А., Долицкая О.А., Малышева Т.Я. и др. Особенности спекания железорудных окатышей с добавкой боратовой руды // *Металлы*. 1999. № 3. С. 23 – 26.
7. Акбердин А.А., Ким А.С., Саркенов К.З. Разработка и промышленные испытания технологии производства легирован-

- ных бором железорудных окатышей // *Известия Евразийского университета*. 2000, № 1(1). С. 69 – 78.
8. Логинов Н.М., Выходцев В.М., Утемисов Б.К. // *Материалы IV Междунар. науч.-практ. конф. «Проблемы и пути устойчивого развития горнодобывающих отраслей промышленности»*. – Хромтау, 2007. С. 680 – 685.
9. Платонов В.Ю., Акбердин А.А. Использование боратовых руд в производстве хромистых сплавов на Аксусском заводе ферросплавов // *Научн. тр. КарГТУ*. Вып. 5. – Караганда, 1999. С. 63 – 65.
10. Акбердин А.А., Гриненко В.И., Ким А.С. и др. Производство средне- и низкоуглеродистого феррохрома с использованием боратовых руд // *Физико-химические и технологические вопросы металлургического производства Казахстана: Сб. тр. ХМИ*. Т. 30. Кн.2. – Алматы: Искандер, 2002. С. 62 – 73.
11. Пашенко А.А., Мясников А.А., Мясникова Е.А. и др. *Физическая химия силикатов*. – М.: Высшая школа, 1986. – 368 с.
12. А.с. 1502640 СССР. Способ производства офлюсованных окатышей. /Т.Я. Малышева, П.Н. Докучаев, А.А. Акбердин и др.; опубл. 23.08.89. Бюлл. № 31.

© 2014 г. Акбердин А.А., Ким А.С.,
Зинякова О.Н.
Поступила 12 июня 2014 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA – FERROUS METALLURGY. 2014. No. 9. Vol. 57, pp. 24–28.

IMPROVEMENT OF PRODUCTION TECHNOLOGY OF CHROMITE PELLETS

Akberdin A.A.¹, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Laboratory “Boron” (akberdin.38@mail.ru)

Kim A.S.¹, Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher of the Laboratory “Boron”

Zinyakova O.N.², Head of the Research Laboratory of pelletization and burning processes

¹ **Chemical-Metallurgical Institute named after Zh. Abisheva** (63, Ermekova str., Karaganda, 100009, Republic of Kazakhstan)

² **JSC “Sokolovsko- Sarbayskoye Mining Production Association”** (26, pr. Lenina, Rudnyi, Kostanai region, 111500, Republic of Kazakhstan)

Abstract. The results of studies of basalt implementation in the production of chromite pellets are described with its influence on the quality of wet, dry and fired pellets. It is shown that the use of basalt allows fully to deduce bentonite and coking fines from the charge, to reduce the burning temperature from put into practice 1400 °C to 1250 – 1300 °C, as well as to produce fired pellets corresponding to the technical requirements.

Keywords: chrome ore, pellets, basalt.

REFERENCES

1. Koloyartsev V.L., Pupyshev N.V., Belogurov V.Ya., etc. Use of fine chrome ores in the production of carbon and process ferrochrome. *Obzornaya informatsiya. In-t «Chermetinformatsiya». Ser. Ferrosplavnoe proizvodstvo*. 1979, no. 1, pp.1–2. (In Russ.).
2. Prikhod'ko T.I., Tsalapova N.M., Pupyshchev N.V. Agglomeration of chromite raw materials of Kazakhstan for ferroalloy production. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya*. 1991, no. 2, pp. 58–63. (In Russ.).
3. Ryss M.A. *Proizvodstvo ferrosplavov* [Production of ferroalloys]. Moscow: *Metallurgiya*, 1985. 344 p. (In Russ.).

4. Gorokh A.V., Rusakov L.N. *Petrograficheskii analiz protsessov v metallurgii* [Petrographic analysis of metallurgical processes]. Moscow: *Metallurgiya*, 1973. 288 p. (In Russ.).
5. Kadarmetov Kh.N. Composition and metallurgical properties of Aktjubinsk chrome ores. *Proizvodstvo ferrosplavov*. 1972, no. 1, pp. 6–17. (In Russ.).
6. Akberdin A.A., Dolitskaya O.A., Malysheva T.Ya., etc. Features of sintering of iron ore pellets with the addition of boron ore. *Russian Metallurgy (Metally)*. 1999, no. 3, pp. 23–26.
7. Akberdin A.A., Kim A.S., Sarenkov K.Z. Development and industrial testing of technology of boron-doped iron ore pellets. *Izvestiya Evraziiskogo universiteta*. 2000, no. 1(1), pp. 69–78. (In Russ.).
8. Loginov N.M., Vykhodtsev V.M., Utemisov B.K. *Materialy 4-oi Mezhd. Nauch.-prakt. konf. “Problemy i puti ustoichivogo razvitiya gornodobyvayushchikh otraslei promyshlennosti”* [Proceedings of the 4th Int. Scientific-practical conf. “Problems and sustainable development of mining industry”]. Khromtau, 2007, pp. 680–685. (In Russ.).
9. Platonov V.Yu., Akberdin A.A. The use of boron ore in the production of chromium alloys at Aksu Ferroalloy Plant. *Nauchn. tr. KarGTU*. 1999, issue 5, pp. 63–65. (In Russ.).
10. Akberdin A.A., Grinenko V.I., Kim A.S., etc. *Proizvodstvo sredne- i nizkouglerodistogo ferrokroma s ispol'zovaniem boratovykh rud*. In: *Fiziko-khimicheskie i tekhnologicheskie voprosy metallurgicheskogo proizvodstva Kazakhstana* [Manufacture of medium and low carbon ferrochrome using borate ore. In: Physico-chemical and technological issues of metallurgical production in Kazakhstan]. Vol. 30, part 2. Almaty: Iskander, 2002, pp. 62–73. (In Russ.).
11. Pashenko A.A., Myasnikov A.A., Myasnikova E.A. etc. *Fizicheskaya khimiya silikatov* [Physical chemistry of silicates]. Moscow: Vysshaya shkola, 1986. 368 p. (In Russ.).
12. Malysheva T.Ya., Dokuchaev P.N., Akberdin A.A., etc. Author's Certificate no. 1502640 USSR. *A method of producing of fluxed pellets*. 23.08.89. Byull. № 31. (In Russ.)

Received June 12, 2014

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ИДЕАЛЬНЫХ АССОЦИИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ С ПОЛОЖИТЕЛЬНЫМИ ОТКЛОНЕНИЯМИ ОТ ЗАКОНА РАУЛЯ

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

¹ООО Промышленная компания «Технология металлов»
(454018, Россия, г. Челябинск, ул. Косарева, 63, офис 486)

²Южно-Уральский государственный университет
(454080, Россия, г. Челябинск, пр. Ленина, 76)

Аннотация. Модель идеальных ассоциированных растворов вполне приемлема для описания термодинамических свойств жидких металлических бинарных растворов с положительными отклонениями термодинамической активности от закона Рауля. Использование модели для прогнозирования термодинамических свойств реальных многокомпонентных растворов возможно при условии независимого определения термодинамических характеристик «самоассоциатов».

Ключевые слова: жидкие металлические сплавы, положительные отклонения от закона Рауля, идеальные ассоциированные растворы.

Жидкие металлические бинарные растворы, содержащие компоненты А и В, можно также рассматривать как ассоциированные растворы и полагать, что в растворах с отрицательными отклонениями термодинамической активности от закона Рауля образуются преимущественно ассоциаты типа $A_m B_n$ («гетероассоциаты»), а в растворах с положительными отклонениями – ассоциаты типа A_m и B_n («самоассоциаты» или «автоассоциаты» порядков m и n). Считается, что во втором случае взаимодействия между одноименными атомами в растворе преобладают над взаимодействиями между разноименными атомами.

Количественное описание термодинамических свойств ассоциированных растворов с отрицательными отклонениями от закона Рауля обычно выполняется в рамках модели идеальных ассоциированных растворов (ИАР) [1]. Если для таких растворов имеется подробная термодинамическая информация о содержащихся в них интерметаллидных соединениях, то свойства растворов можно успешно прогнозировать, не прибегая к использованию каких-либо подгоночных параметров [2].

Однако для растворов с положительными отклонениями от закона Рауля подобные расчетные модели вообще отсутствуют, если не считать приближенного решения, полученного в работе [3]. Кроме того, во всех известных базах данных отсутствует термодинамическая информация о конденсированных соединениях типа A_m . Экспериментальные исследования по этой тематике также не планируются. Однако в последующем не исключается получение такой информации расчетным путем, используя методы статистической термодинамики. В этом случае предлагаемая расчетная модель ИАР станет полностью обоснованной.

Выполним постановку задачи для системы А–В, содержащей ассоциаты A_m и B_n . Стандартная методика

модели ИАР предусматривает совместное рассмотрение уравнений трех типов:

– уравнения химического равновесия (по закону действующих масс)

$$\frac{x_{A_m}}{x_A^m} = K_A; \quad \frac{x_{B_n}}{x_B^n} = K_B; \quad (1)$$

– уравнения баланса массы

$$x_A + mx_{A_m} = b_A; \quad x_B + nx_{B_n} = b_B; \quad (2)$$

– уравнения нормировки

$$x_A + x_B + x_{A_m} + x_{B_n} = 1; \quad \frac{b_B}{b_A + b_B} = X_B. \quad (3)$$

Здесь x_{A_m} , x_{B_n} – мольные доли ассоциатов; x_A , x_B – мольные доли мономеров; K_A , K_B – коэффициенты комплексообразования ассоциатов; b_A , b_B – балансовые содержания компонентов; X_B – мольная доля компонента В в растворе.

Для определенности используется только «правосторонняя» концентрационная переменная X_B . Также считается, что величины m и n имеют постоянные целочисленные значения (монодисперсное приближение реальных ансамблей ассоциированных частиц).

Уравнения (1) – (3) могут быть сведены к следующим двум уравнениям:

$$-X_B x_A + (1 - X_B) x_B - X_B m K_A x_A^m + (1 - X_B) n K_B x_B^n = 0; \quad (4)$$

$$x_A + x_B + K_A x_A^m + K_B x_B^n = 1. \quad (5)$$

При анализе методом ИАР систем с отрицательными отклонениями от закона Рауля активности компо-

нентов a_A и a_B принимаются равными концентрациям соответствующих мономеров:

$$a_A = x_A; a_B = x_B. \quad (6)$$

Однако в системах с положительными отклонениями от закона Рауля эти равенства не соблюдаются. Дело в том, что для образования самоассоциатов не требуется смешивания в растворе компонентов А и В. Самоассоциаты образуются уже в «чистых» жидкостях А и В, причем в максимальных количествах. Смещение же, наоборот, приводит к уменьшению их концентрации.

Уравнение (5) при $x_A = 1$ и, соответственно, при $x_B = 0$ принимает вид:

$$x_A(1) + K_A x_A^m(1) = 1. \quad (7)$$

Аналогично для случая $x_B = 1$ и $x_A = 0$ получим:

$$x_B(1) + K_B x_B^n(1) = 1. \quad (8)$$

Таким образом, концентрации мономеров на границах концентрационного интервала будут меньше единицы

$$\begin{aligned} x_A(1) &= 1 - K_A x_A^m(1) = 1 - M_A; \\ x_B(1) &= 1 - K_B x_B^n(1) = 1 - M_B. \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь символом M обозначены максимальные концентрации ассоциатов в «чистых» жидкостях.

Поскольку активности компонентов в чистых жидкостях всегда принимаются равными единице (стандартное состояние), то для расчета истинных активностей компонентов в растворе необходимо выполнять перенормировку переменных:

$$a_A = \frac{x_A}{x_A(1)} = \frac{x_A}{1 - M_A}; \quad a_B = \frac{x_B}{x_B(1)} = \frac{x_B}{1 - M_B}. \quad (10)$$

Очевидно, что уравнения (10) не совпадают с уравнениями (6). Поэтому вычислительный алгоритм модели ИАР для систем с положительными отклонениями от закона Рауля будет качественно иным, причем более сложным. По-видимому, этим и объясняется его отсутствие в настоящее время.

Основные расчетные уравнения (4), (5) с учетом определений (9), (10) получают вид

$$\begin{aligned} M_A X_B (a_A - m a_A^m) - M_B (1 - X_B) (a_B - n a_B^n) = \\ = X_B a_A - (1 - X_B) a_B; \end{aligned} \quad (11)$$

$$M_A (a_A - a_A^m) + M_B (a_B - a_B^n) = a_A + a_B - 1. \quad (12)$$

Полученная система двух уравнений является линейной относительно неизвестных M_A и M_B . Поэтому их несложно установить, используя эксперименталь-

ные данные a_A и a_B при заданных значениях коэффициентов m и n .

Экспериментальные значения активности обычно определяют по девяти точкам ($X_B = 0, 1, 0, 2, \dots, 0, 9$). Вычисленные значения M_A и M_B для всех девяти пар a_A и a_B будут неизбежно получать некоторые отклонения от среднего величины. Степень таких отклонений можно оценивать величиной стандартного среднеквадратичного отклонения. Далее, варьируя значения коэффициентов m и n , можно отыскать значения M_A и M_B с наименьшими величинами стандартных отклонений. При этом должны исключаться возможные решения, в которых найденные значения M_A и M_B выходят за границы концентрационных интервалов $[0 \dots 1]$. Таким образом, определяются численные значения всех четырех неизвестных переменных M_A, M_B, m, n , наилучшим образом удовлетворяющих условиям задачи.

Завершающий этап алгоритма – табулирование новых переменных a_A и a_B по уравнениям (11), (12) с использованием теперь уже постоянных величин M_A, M_B, m, n . Искомые активности входят в эти уравнения нелинейно, поэтому расчет их необходимо выполнять численным методом, например, посредством программного комплекса Maple (опция fsolve).

Абсолютная погрешность проведенной обработки данных может быть определена по формуле

$$\delta = \frac{\sum_{i=1}^N |a_{\text{расч}} - a_{\text{факт}}|}{N}, \quad (13)$$

где $a_{\text{расч}}, a_{\text{факт}}$ – расчетные и фактические значения активности компонента; $N = 9$ – количество расчетных точек.

Данный метод существенно зависит от «качества» экспериментальных данных. Поэтому проверку модели проводили, используя «сглаженные» и отестированные справочные данные [4] для пяти высокотемпературных сплавов с хромом. Предварительную оценку их термодинамических свойств выполнили посредством «регулярной» функции [5]

$$q = \frac{x_A \lg \gamma_A + x_B \lg \gamma_B}{x_A x_B}, \quad (14)$$

где γ_i – коэффициенты активности компонентов в сплаве.

Согласно рис. 1, концентрационные зависимости $q = f(X_{Cr})$ для систем 4, 5 имеют регулярный тип, для систем 1 – 3 – субрегулярный тип. В первом случае при расчете по методу ИАР следует ожидать равенства параметров m, n , во втором случае – неравенства типа $n > m$. Кроме того, выяснилось, что все пять систем не являются расслаивающимися и не вносят дополнительную погрешность в расчет, поскольку их концентрационные кривые большей частью не превышают крити-

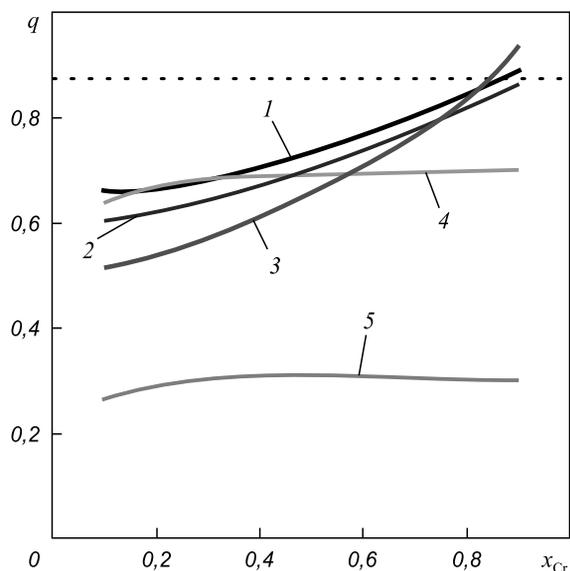


Рис. 1. Регулярные функции бинарных растворов:
1 – Ce–Cr (2073 K); 2 – La–Cr (2273 K); 3 – Y–Cr (2273 K);
4 – Cu–Cr (2073 K); 5 – Fe–Cr (2273 K)

ческого значения $q = 0,868$ [5] – пунктирная линия на рис. 1.

Расчитанные параметры исследуемых систем приведены в табл. 1, а расчитанные термодинамические свойства наиболее ассоциированной системы Y–Cr, а также наименее ассоциированной системы Fe–Cr – в табл. 2 и на рис. 2. Очевидно, что погрешности аппроксимации исходных данных невелики, а принятая расчетная модель удовлетворяет необходимым требованиям.

Для ассоциатов хрома была выполнена оценка величины энергии Гиббса, приходящейся в среднем на одну химическую связь, по формуле

$$\Delta G_{Cr} = \frac{\Delta G_{Cr}}{n-1} = \frac{-RT \ln K_{Cr}}{n-1}, \quad (15)$$

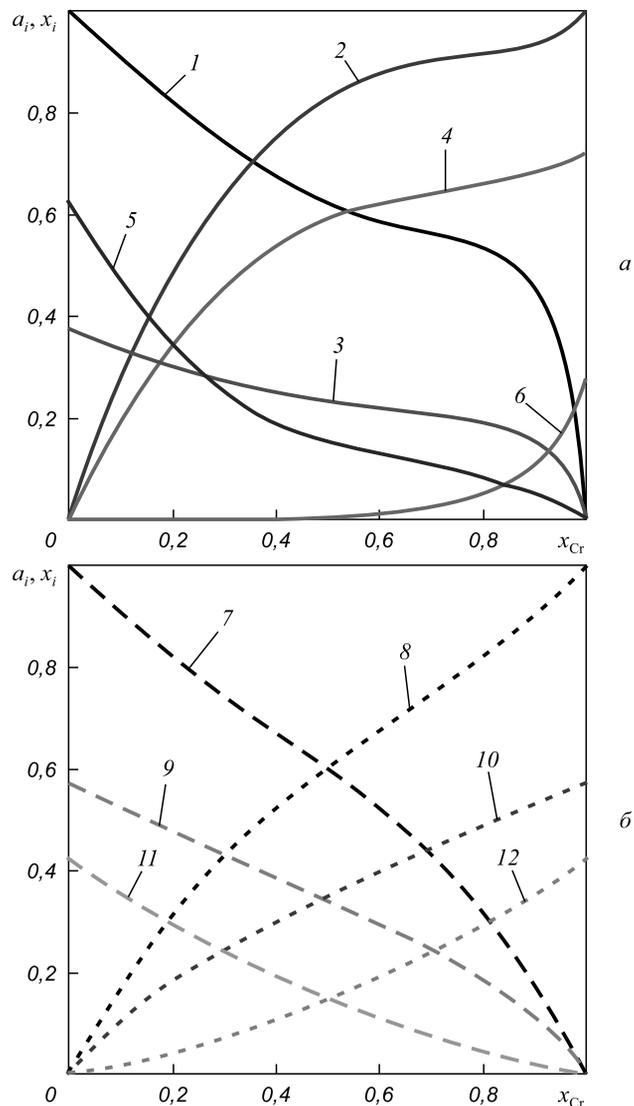


Рис. 2. Изохоры активностей компонентов и концентраций ассоциатов в системах Y–Cr (а) и Fe–Cr (б) при 2273 K:
1 – a_Y ; 2 – a_{Cr} ; 3 – x_Y ; 4 – x_{Cr} ; 5 – x_{Y_3} ; 6 – x_{Cr_2} ; 7 – a_{Fe} ; 8 – a_{Cr} ; 9 – x_{Fe} ;
10 – x_{Cr} ; 11 – x_{Fe_2} ; 12 – x_{Cr_2}

Таблица 1

Расчетные параметры модели

Показатель	Система Me–Cr				
	Y–Cr (2273 K)	Ce–Cr (2073 K)	La–Cr (2273 K)	Cu–Cr (2073 K)	Fe–Cr (2273 K)
m	3	3	3	7	2
n	21	12	9	7	2
M_{Me}	0,627	0,808	0,877	0,405	0,423
M_{Cr}	0,279	0,367	0,300	0,405	0,423
K_{Me}	12,10	114,0	475,0	15,32	1,271
K_{Cr}	271,0	89,26	7,428	15,32	1,271
$-\Delta G_{Me}$, Дж/моль	47 120	81 690	116 480	47 040	4533
$-\Delta G_{Cr}$, Дж/моль	105 880	77 420	37 900	47 040	4533
δa_{Me}	0,009	0,011	0,014	0,010	0,006
δa_{Cr}	0,005	0,024	0,017	0,010	0,006

Сопоставление справочных данных с расчетными

Система Me–Cr	Справочные данные [4]			Результаты расчетов					
	X_{Cr}	a_{Me}	a_{Cr}	a_{Me}	a_{Cr}	x_{Me}	x_{Cr}	x_{Me_m}	x_{Cr_n}
Y–Cr (2273 K)	0,1	0,91	0,27	0,907	0,269	0,338	0,194	0,468	$3 \cdot 10^{-13}$
	0,2	0,82	0,48	0,825	0,473	0,308	0,341	0,352	$4 \cdot 10^{-8}$
	0,3	0,75	0,64	0,749	0,635	0,279	0,458	0,264	$2 \cdot 10^{-5}$
	0,4	0,68	0,76	0,681	0,759	0,254	0,547	0,198	0,001
	0,5	0,63	0,83	0,634	0,830	0,236	0,598	0,160	0,006
	0,6	0,59	0,88	0,599	0,870	0,223	0,627	0,135	0,015
	0,7	0,57	0,90	0,563	0,900	0,210	0,649	0,112	0,031
	0,8	0,54	0,92	0,516	0,925	0,192	0,667	0,086	0,054
	0,9	0,46	0,94	0,432	0,953	0,161	0,687	0,051	0,102
Fe–Cr (2273 K)	0,1	0,91	0,18	0,912	0,186	0,526	0,107	0,352	0,015
	0,2	0,82	0,32	0,834	0,316	0,481	0,182	0,294	0,042
	0,3	0,75	0,43	0,758	0,423	0,437	0,244	0,243	0,076
	0,4	0,67	0,52	0,681	0,516	0,393	0,298	0,196	0,113
	0,5	0,60	0,60	0,601	0,601	0,347	0,347	0,153	0,153
	0,6	0,52	0,67	0,516	0,681	0,298	0,393	0,113	0,196
	0,7	0,43	0,75	0,423	0,758	0,244	0,437	0,076	0,243
	0,8	0,32	0,82	0,316	0,834	0,182	0,481	0,042	0,294
	0,9	0,18	0,91	0,186	0,912	0,107	0,526	0,015	0,352

Таблица 3

Оценка величины параметра – Δg_{Cr} , Дж/моль

T, K	Ce–Cr	Cu–Cr	Y–Cr	La–Cr	Fe–Cr	Среднее
2073	7038	7840				7440
2273			5274	4738	4533	4860
2957						0

где R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Из табл. 1, 3 следует, что вычисленные значения Δg_{Cr} по порядку величины соответствуют значениям Δg для двухатомных интерметаллидов. К тому же они имеют тенденцию к уменьшению при увеличении температуры и к обращению в ноль при температуре кипения хрома $T_{кип} = 2957$ К.

Выводы. Модель идеальных ассоциированных растворов вполне приемлема для описания термодинамических свойств жидких металлических бинарных растворов с положительными отклонениями термодинамической активности от закона Рауля. Ис-

пользование модели для прогнозирования термодинамических свойств реальных многокомпонентных растворов возможно при условии независимого определения термодинамических характеристик «самоассоциатов».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика / Пер. с англ. – Новосибирск: СО Наука, 1966. – 512 с.
2. Бердников В.И., Гудим Ю.А. Анализ термодинамических свойств жидких металлических сплавов в регулярном приближении. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2013. № 10. С. 19 – 23.
3. Бердников В.И., Гудим Ю.А., Картелёва М.И. Применение модели идеальных ассоциированных растворов к системам с положительными отклонениями от закона Рауля. // Изв. вуз. Черная металлургия, 2003. № 5. С. 11 – 17.
4. Терехов С.В. Моделирование тепловых и кинетических свойств реальных систем – Донецк: Изд. Вебер, 2007. – 306 с.
5. Бердников В.И., Гудим Ю.А., Картелёва М.И. О применении термодинамических моделей регулярных и идеальных ассоциированных растворов. // Изв. вуз. Черная металлургия, 2009. № 8. С. 3 – 8.

© 2014 г. Бердников В.И., Гудим Ю.А.
Поступила 7 июля 2014 г.

THERMODYNAMIC MODEL OF ASSOCIATED SOLUTIONS WITH POSITIVE DEVIATIONS FROM THE RAOULT LAW

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

Gudim Yu.A.², *Dr. Sci. (Eng.), Professor, Deputy Director*

¹ LLC Industrial company “Technology of metals” (63, room 486, Kosareva str., Chelyabinsk, 454018, Russia)

² South Ural State University (76, Lenina av., Chelyabinsk, 454080, Russia)

Abstract. Model of ideal associated solutions is quite acceptable for description of thermodynamic properties of liquid metal binary solutions with positive deviations of thermodynamic activity from the Raoult law. The use of model for prediction of thermodynamic properties of real multicomponent solutions is possible under condition of independent definition of thermodynamic properties of “self-associates”.

Keywords: liquid metallic alloys, positive deviations from the Raoult law, ideal associated solutions.

REFERENCES

1. Prigogine I., Defay R. *Chemical Thermodynamics*. London. 1954. (Russ.ed.: Prigogine I., Defay R. *Khimicheskaya termodinamika*. Novosibirsk: SO Nauka 1966. 512 p.).
2. Berdnikov V.I., Gudim Yu.A. The analysis of thermodynamic properties of molten metal alloys in regular approximation. *Izvestiya VUZov: Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*: 2013, no. 10, pp. 19–23.
3. Berdnikov V.I., Gudim Yu.A., Karteleva M.I. Application of the model of ideal solutions in systems with positive deviations from Raoult’s law. *Izvestiya VUZov: Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 2003, no. 5, pp. 11–17.
4. Terekhov S.V. *Modelirovanie teplovykh i kineticheskikh svoystv real’nykh sistem* [Modelling of thermal and kinetic properties of real systems]. Donetsk: Izd-vo Veber, Donetskoe otdelenie, 2007. 306 p.
5. Berdnikov V.I., Gudim Yu.A., Karteleva M.I. The application of the thermodynamic models of regular and ideal solutions. *Izvestiya VUZov: Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 2009, no. 8, pp. 3–8.

Received July 7, 2014

УДК 621.747

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАБОЧИХ ПАРАМЕТРОВ СПИРАЛЬНЫХ ШНЕКОВ ДЛЯ ПОДАЧИ ШЛАКООБРАЗУЮЩИХ СМЕСЕЙ В КРИСТАЛЛИЗАТОРЫ МНЛЗ

Еронько С.П., *д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Механическое оборудование заводов черной металлургии»* (ersp@meta.ua)

Ошовская Е.В., *к.т.н., доцент кафедры «Механическое оборудование заводов черной металлургии»*

Ющенко М.В., *аспирант кафедры «Механическое оборудование заводов черной металлургии»*

Стародубцев Б.И., *инженер*

Донецкий национальный технический университет
(83000, Украина, г. Донецк, ул. Артема, 58)

Аннотация. Освещены перспективы применения систем дозированной подачи шлакообразующих смесей в кристаллизаторы машин непрерывного литья заготовок и обоснована необходимость их дальнейшего совершенствования, в частности, за счет использования в них спиральных шнеков. Приведены методика и результаты экспериментальных исследований конструктивных и энергосиловых параметров гибких шнеков с внутренним диаметром 15, 20 и 25 мм, осуществляющих транспортирование мелкозернистых материалов с помощью стальных спиралей с наружным диаметром 11, 16 и 18 мм и шагом витков 5, 10, 15 и 20 мм, вращающихся с частотой 250 – 500 об/мин. Установлено, что зависимость объемной производительности спирального шнека от частоты вращения рабочего органа в исследованных пределах носит линейный характер для опробованных сочетаний геометрических параметров транспортирующего устройства. Заметное влияние на расходные характеристики шнековой системы оказывает соотношение шага витков спирали S_b и ее наружного диаметра $d_{\text{сн}}$. При этом зависимость изменения объемной подачи спирали за один ее оборот от указанного отношения имеет четко выраженный нелинейный вид с максимумом в интервале значений $S_b/d_{\text{сн}} = 0,9 - 1,1$, а минимальная удельная энергия спирального шнека фиксировалась для значений $S_b/d_{\text{сн}} = 0,5 - 0,6$. Полученные данные использованы при расчете и конструировании линейного ряда систем нового поколения дозированной подачи шлакообразующих смесей в кристаллизаторы машин непрерывного литья заготовок различного поперечного сечения.

Ключевые слова: шлакообразующая смесь, кристаллизатор, гибкий шнек, рукав, спираль, виток, шаг навивки, крутящий момент, объемный расход.

Одной из обязательных технологических операций, выполняемых при непрерывной разливке стали, является ввод гранулированных или порошкообразных

шлакообразующих смесей (ШОС) на зеркало жидкого металла в кристаллизатор машины непрерывного литья заготовок (МНЛЗ) с целью стабилизации работы его

механизма качания и улучшения условий формирования корочки отливаемой заготовки [1]. При этом данную операцию в сталеплавильных цехах ряда зарубежных и отечественных металлургических предприятий реализуют с использованием специальных пневматических, пневмомеханических или механических систем, позволяющих в сравнении с ручной подачей ШОС обеспечить требуемую равномерность толщины слоя и постоянство состава образующегося шлакового расплава, что в конечном итоге способствует устранению пиковых нагрузок на привод механизма качания кристаллизатора, снижению удельного расхода дорогостоящих смесей и улучшению качества поверхности производимой заготовки [2]. Поэтому в настоящее время интенсивно ведутся работы, связанные с созданием дозирующих устройств, в наибольшей мере отвечающих перечню предъявляемых к ним требований:

- легкое встраивание в существующие комплексы оборудования эксплуатируемых МНЛЗ;
- выдача с регулируемой интенсивностью из питающего бункера и устойчивая транспортировка к кристаллизатору шлакообразующих смесей как в гранулированном, так и в порошкообразном виде;
- равномерное распределение подаваемой ШОС на свободной поверхности металла в кристаллизаторе с большим поперечным сечением;
- минимизация дополнительных помех при обслуживании разливочных устройств промежуточного ковша и управлении их работой [3].

В этом отношении, по мнению авторов, практический интерес представляют системы, включающие гибкие спиральные шнеки, достаточно эффективно перемещающие мелкозернистые и порошкообразные материалы по сложной траектории в пространстве и нашедшие широкое применение в сельскохозяйственном производстве и химической промышленности для выполнения погрузочно-разгрузочных и транспортных операций.

Создание промышленного образца установки, обеспечивающей подачу ШОС в кристаллизатор из стационарно установленного бункера по гибкому металлорукаву с помощью размещенной в нем по всей длине стальной спирали, вращаемой электромеханическим приводом с заданной частотой, предполагает наличие исходной информации как о параметрах самого процесса транспортирования материала, так и об особенностях работы механической системы, его реализующей.

Приведенные в технической литературе данные о параметрах процесса силового взаимодействия спиральных гибких рабочих органов с транспортируемым материалом и обеспечиваемых ими расходных характеристиках касаются конвейеров с производительностью 500 кг/ч и более при рекомендуемой частоте вращения шнеков диаметром от 25 до 110 мм в пределах 500 – 1500 об/мин [4 – 6]. При подаче ШОС в кристаллизаторы МНЛЗ требуемая производительность дози-

рующей системы не превышает 70 – 80 кг/ч, поэтому полученные ранее эмпирические зависимости, справедливые для спиральных конвейеров, не могут быть использованы при обосновании технических решений, закладываемых в конструкции промышленных образцов систем механизированной подачи шлакообразующих смесей в условиях непрерывной разливки стали, так как в этом случае требуемые значения геометрических и скоростных параметров спиральных шнеков выходят за нижние пределы ранее рекомендованных диапазонов их варьирования.

В связи с этим целью настоящей работы было изучение характера силового воздействия мелкодисперсного материала в канале гибкого трубопровода, имеющего изогнутый и горизонтальный участки, на вращающуюся стальную спираль и влияние ее угловой скорости и геометрических параметров (диаметр и шаг витков) на равномерность подачи и объемный расход транспортируемой смеси в условиях ее использования в технологии непрерывного литья заготовок.

Как известно, энергия, необходимая для функционирования гибкого шнека, затрачивается на преодоление трения между его спиралью и корпусом, трения о них транспортируемого материала, а также на его частичное перемешивание и относительное перемещение. Поскольку задача по определению общей мощности, требуемой на приведение в действие спирального шнека, и отдельных ее составляющих до сих пор не решена, информацию, необходимую для выполнения проекторочных расчетов, получили опытным путем.

Экспериментальные исследования проводили в два этапа. По плану первого из них с помощью специально изготовленного устройства определяли значения момента сопротивления вращению отдельных фрагментов спирали в толще шлакообразующей смеси с насыпной плотностью 900 кг/м³ при полностью заполненном канале горизонтального трубопровода. Для испытаний предварительно подготовили шесть комплектов фрагментов спиралей с разными диаметром и шагом. Каждый из комплектов включал четыре образца, имевших прямой стержень и, соответственно, 1/4, 1/2, 3/4 части и полный виток спирали. В соответствии со схемой, представленной на рис. 1, а, в гильзе 5, закрепленной на стойке 2, установленной на основании 1, размещали сменные трубки 6 требуемого диаметра. Внутри этих трубок засыпали шлакообразующую смесь 8 и поочередно размещали фрагменты спиралей 7, после чего на их стержневую часть с помощью винта 10 жестко закрепляли коромысло 4, одно плечо которого было связано с подвеской 3, а другое снабжено противовесом 9, навинченным на резьбовой хвостовик. Благодаря возможности плавного изменения длины плеча l_1 , конструкция позволяла уравновесить коромысло и фиксировать его в горизонтальном положении. Затем на подвеску устанавливали грузы известной массы до момента начала поворота коромысла. Суммарная сила тя-

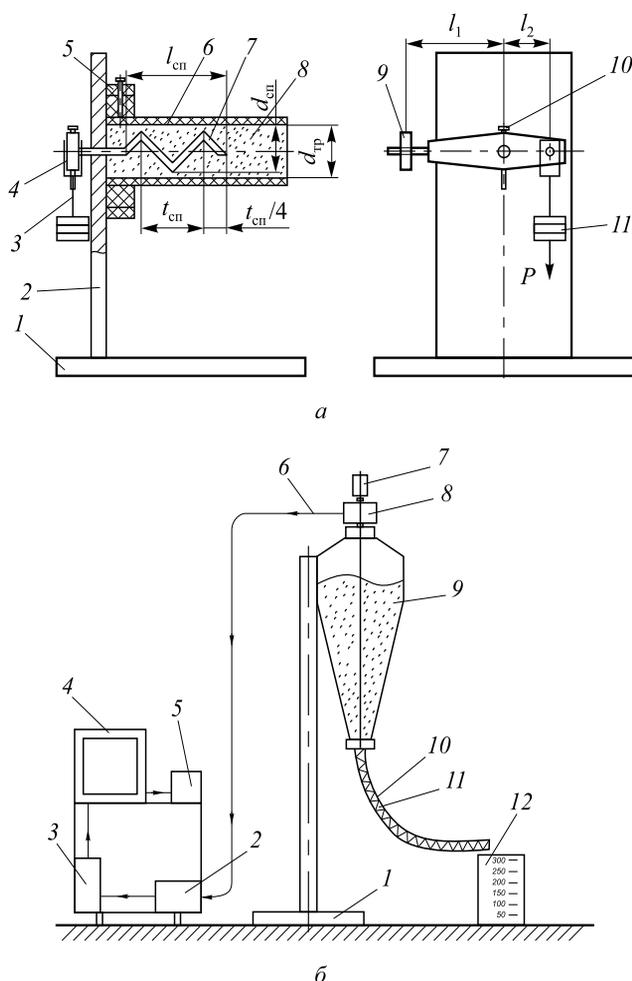


Рис. 1. Схемы лабораторных устройств для контроля момента сопротивления вращению витка спирали (а) и рабочих параметров спирального шнека (б)

жести P комплекта установленных грузов, при которой коромысло вместе с фрагментом витка спирали начало поворачиваться, развивала крутящий момент Pl_2 , соответствовавший моменту сопротивления вращению M_c размещенного фрагмента. Для исключения грубых погрешностей каждое измерение повторяли трижды и по полученным результатам находили усредненное значение (табл. 1).

Следует отметить, что при строгом учете момент сопротивления вращению фрагмента спирали включает две составляющие $M_c = M_{TM} + M_{TP}$.

Здесь M_{TM} – искомый момент сопротивления повороту фрагмента спирали, вызванный трением между его поверхностью и материалом; M_{TP} – момент силы трения в опорном подшипниковом узле, определяемый по формуле

$$M_{TP} = \mu Pd_n / 2,$$

где μ – коэффициент трения скольжения в опоре; d_n – диаметр проволоки, из которой изготовлены фрагменты спирали.

Расчеты показали, что для условий проводившегося эксперимента доля M_{TP} в суммарном моменте сопротивления вращению фрагмента спирали M_c составляла не более 0,5 %, поэтому можно принять $M_c = M_{TM}$.

В соответствии с полученными данными измерений, сопротивление вращению спирали, вызываемое трением о нее сыпучего материала, напрямую зависит от шага ее витка и площади контактной поверхности, определяемой его диаметром и диаметром проволоки, из которой он изготовлен. При этом для исследовавшихся диапазонов изменений геометрических параметров спирали значение указанной составляющей момента сопротивления, действующего на отдельно взятый ее виток, находится в пределах $(0,9 - 1,4) \cdot 10^{-3}$ Н·м. Данные показатели могут быть использованы в качестве оценочных для предварительного расчета энергосиловых параметров гибких спиральных шнеков с условным проходом рукава до 25 мм, поскольку позволяют приблизительно определить минимальное значение крутящего момента, требуемого для вращения рабочего органа с известным или задаваемым числом его витков при транспортировке мелкозернистой шлакообразующей смеси с насыпной плотностью 800 – 1000 кг/м³.

Второй этап исследований был связан с определением расходных характеристик спирального шнека и силовых параметров его привода. Эксперименты проводили на установке, схема которой приведена на рис. 1, б. В ее состав входил бункер 9 с прозрачной передней стенкой, закрепленный на металлоконструкции 1 и включающий установленный в подшипниковых опорах вертикальный вал, нижний хвостовик которого жестко связан со стальной спиралью 11, размещенной в прозрачном гибком трубопроводе 10, прикрепленном своей входной частью к гильзе, примыкающей к выходному отверстию бункера. Вращение спирали в гибком трубопроводе осуществлялось мотор-редуктором 7, закрепленным на верхней части бункера и посредством специальной муфты 8 связанным с верхним хвостовиком вертикального вала. Мотор-редуктор имел возможность изменения частоты вращения в заданных пределах 250 – 500 об/мин, которую контролировали с помощью электронного тахометра. Фиксацию в режиме реального времени значений крутящего момента, сообщаемого приводом вертикальному валу, обеспечивали посредством контрольно-измерительного комплекса, включавшего совмещенный с муфтой 8 тензорезисторный преобразователь, имеющий электрическую связь посредством экранированного кабеля 6 с усилителем переменного тока 2, а также аналого-цифровой преобразователь 3 и ЭВМ 4 с печатающим устройством 5. Гильза в нижней части бункера, благодаря комплексу сменных втулок, обеспечивала возможность поочередного крепления в ней трубопроводов с различным проходным сечением (внутренним диаметром D_p , равным 15, 20 и 25 мм) и размещенными в них по всей длине

Таблица 1

Результаты контроля момента сопротивления повороту витка спирали в слое шлакообразующей смеси

Диаметр витка спирали, мм	Шаг витка спирали, мм	Дробная часть витка спирали	Площадь поверхности контакта витка с материалом, мм ²	Значение момента сопротивления повороту фрагмента витка спирали, мН·м			
				M_1	M_2	M_3	M_c
11	5	1/4	168	0,50	0,48	0,48	0,49
		1/2	242	0,61	0,60	0,59	0,60
		3/4	316	0,82	0,80	0,81	0,81
		1	390	0,91	0,98	0,95	0,95
	10	1/4	168	0,50	0,50	0,50	0,50
		1/2	242	0,68	0,70	0,69	0,69
		3/4	316	0,90	0,88	0,90	0,89
		1	390	1,0	1,1	1,0	1,03
16	10	1/4	190	0,52	0,53	0,53	0,53
		1/2	286	0,78	0,80	0,79	0,79
		3/4	382	0,90	0,89	0,88	0,89
		1	478	1,05	1,10	1,09	1,08
	15	1/4	190	0,59	0,60	0,59	0,59
		1/2	286	0,70	0,68	0,70	0,69
		3/4	382	0,92	0,89	0,93	0,91
		1	478	1,20	1,19	1,18	1,19
18	15	1/4	227	0,71	0,71	0,69	0,70
		1/2	360	0,80	0,81	0,82	0,81
		3/4	493	0,98	1,02	1,03	1,01
		1	626	1,41	1,39	1,39	1,39
	20	1/4	227	0,81	0,79	0,79	0,80
		1/2	360	0,91	0,89	0,90	0,90
		3/4	493	1,08	1,10	1,05	1,07
		1	626	1,42	1,40	1,42	1,41

спиралями с соответствующим диаметром и шагом витков. Для экспериментальных исследований были изготовлены 12 типоразмеров спиралей, отличающихся наружным диаметром $d_{\text{сп}}$ (11, 16 и 18 мм) и шагом витков S_b (5, 10, 15 и 20 мм). Число витков у всех спиралей было одинаковым и равнялось 100.

В ходе второй серии проводившихся экспериментов исследовали расходные характеристики гибких шнеков, выполнявших транспортировочную функцию при различных комбинациях их геометрических параметров и частотах вращения. Одновременно с контрольными замерами объема порошкообразной шлакообразующей смеси, транспортируемой в единицу времени по гибкому трубопроводу в мерную емкость, осуществляли запись сигнала, отображавшего значения крутящего момента, передаваемого муфтой от привода к спирали во время ее вращения. Характерный вид регистрировавшихся сигналов показан на рис. 2.

Объемную подачу за один оборот спирали определяли по формуле

$$Q_0 = 60 \frac{V}{nt},$$

где V – объем смеси, поданной спиральным шнеком в мерную емкость, см³; n – частота вращения спирали, об/мин; t – длительность работы спирального шнека, с.

Зависимость объемной производительности спирального шнека от частоты вращения рабочего органа в пределах 250 – 500 об/мин носит линейный характер для опробованных сочетаний геометрических параметров транспортирующего устройства (рис. 3). Заметное влияние на расходные характеристики шнековой системы оказывает соотношение шага витков спирали S_b и ее наружного диаметра $d_{\text{сп}}$. При этом зависимость изменения объемной подачи спирали за один ее оборот от отношения $S_b/d_{\text{сп}}$ имеет четко выраженный нелинейный вид (рис. 4) с максимумом в интервале значений $S_b/d_{\text{сп}} = 0,9 - 1,1$.

Эффективность функционирования спирального шнека оценивали по значению его коэффициента производительности $\kappa_{\text{п}}$ и удельным энергетическим затра-

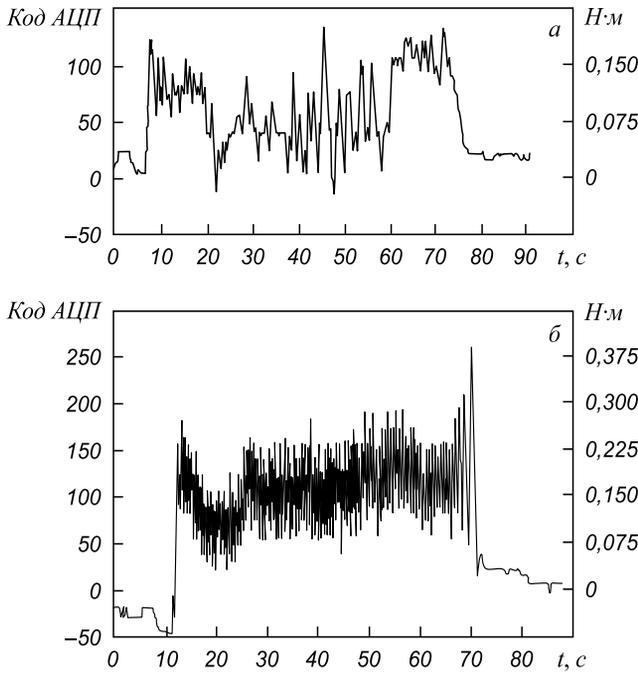


Рис. 2. Характерный вид сигналов при контроле крутящего момента, действующего на спираль:
а – шnek порожний; б – во время транспортирования смеси

там, требующимся для транспортирования фиксированного объема или соответствующей массы сыпучего материала. При этом коэффициент κ_n определяли как отношение объема материала, выдаваемого за один оборот спирали, к объему материала, ограниченному стенками гибкого рукава на участке, длина которого равнялась шагу витка спирали. Значения коэффициента κ_n , полученные для трех типов гибких шнеков с разным шагом витков спирали при ее фиксированной частоте вращения, приведены в табл. 2. Следует отметить, что максимальная производительность гибкого спирального шнека обеспечивается в том случае, когда значение отношения S_B/d_{cn} не выходит за пределы 0,8 – 1,0.

Для расчета количества энергии, затраченной на перемещение в единицу времени зафиксированного объема шлакообразующей смеси Q (см³/с) при функционировании гибкого шнека, использовали результаты контроля крутящего момента, передаваемого спирали электромеханическим приводом, а также частоты ее вращения. Значение составляющей крутящего момента, соответствующей работе, выполняемой механизмом при транспортировке смеси M_p , получали вычитанием значения момента холостого хода M_{xx} из значения общего момента M_o , которые были зарегистрированы с помощью тензорезисторного преобразователя в ходе проводившихся измерений. Тогда мощность, развиваемая приводом спирального шнека во время его функционирования с частотой вращения n (об/мин), составляла $N = M_p \pi n / 30$ (Вт), а удельные энергетические затраты N/Q (Дж/см³).

На основании расчетных данных построили графики зависимостей удельной энергии спиральных шне-

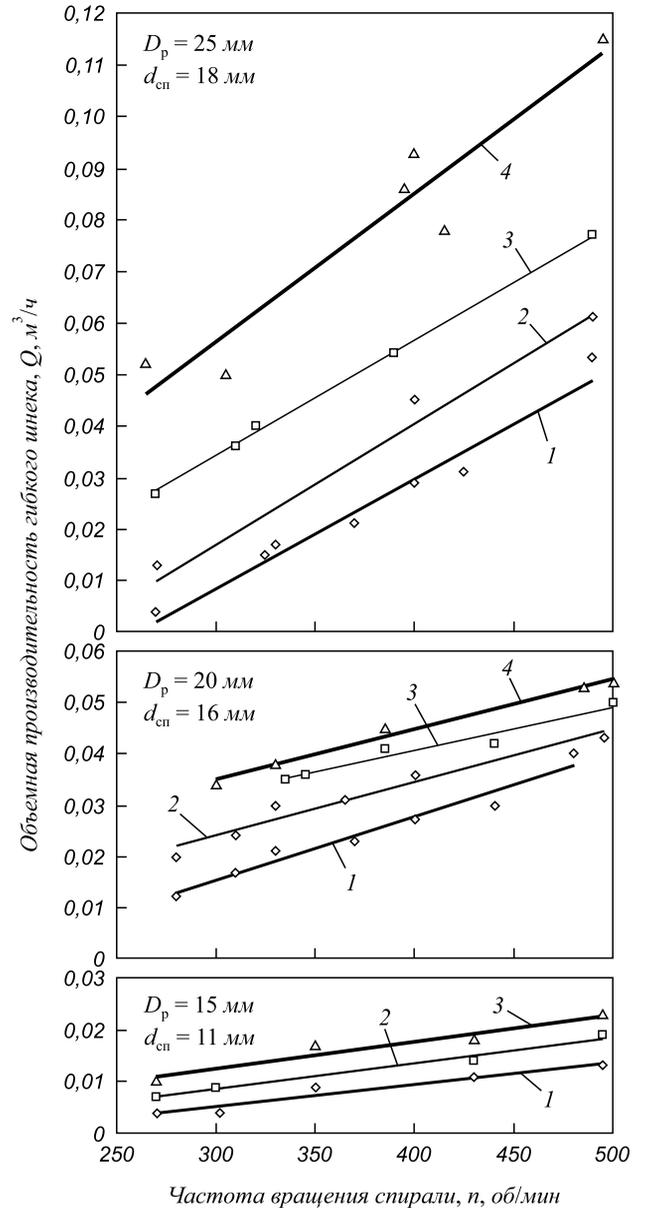


Рис. 3. Зависимость объемной производительности шнека от частоты вращения и конструктивных параметров спирали при S_B , мм:
1 – 5; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20

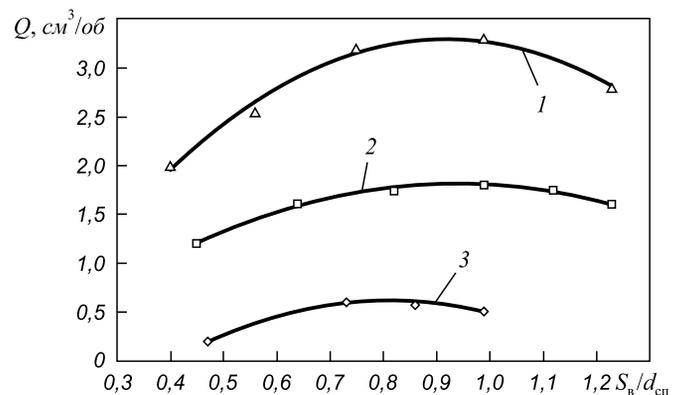


Рис. 4. Зависимость объемной подачи шнека за один оборот спирали от конструктивных параметров транспортирующего устройства при D_p/d_{cn} :
1 – 25/18; 2 – 20/16; 3 – 15/11

Значения коэффициента производительности гибких шнеков при различных соотношениях их геометрических параметров

S_b , мм	Частота вращения спирали, об/мин	κ_n		
		$D_p/d_{cn} = 15/11$	$D_p/d_{cn} = 20/16$	$D_p/d_{cn} = 25/18$
5	250	0,28	0,53	0,41
	300	0,28	0,56	0,43
	350	0,30	0,57	0,45
	400	0,32	0,58	0,46
	450	0,33	0,60	0,49
	500	0,35	0,61	0,52
10	250	0,26	0,54	0,48
	300	0,28	0,55	0,50
	350	0,33	0,56	0,51
	400	0,33	0,56	0,53
	450	0,34	0,58	0,55
	500	0,34	0,59	0,56
15	250	0,22	0,48	0,50
	300	0,23	0,49	0,51
	350	0,25	0,51	0,52
	400	0,26	0,52	0,56
	450	0,28	0,54	0,58
	500	0,29	0,55	0,63
20	250	–	0,42	0,49
	300	–	0,43	0,51
	350	–	0,44	0,54
	400	–	0,46	0,57
	450	–	0,47	0,58
	500	–	0,48	0,60

ков от отношения S_b/d_{cn} , приведенные на рис. 5, из которых видно, что минимальные значения N/Q фиксировались для отношения $S_b/d_{cn} = 0,5 - 0,6$, а общие пределы изменений N/Q составили $0,12 - 0,35$ Дж/см³ или, в пересчете при насыпной плотности ШОС 1 т/м³, $0,03 - 0,1$ кВт·ч/т. В связи с этим выбор геометрических параметров гибких спиральных шнеков, применяемых в системах механизированной подачи шлакообразующих смесей в условиях непрерывной разливки стали, должен делаться с обеспечением требуемой производительности шнекового устройства и минимально возможных энергетических затрат на его функционирование с учетом размеров поперечного сечения и скорости вытягивания заготовки. В табл. 3 приведены рекомендуемые конструктивные размеры гибких спиральных шнеков для обслуживания МНЛЗ различных типов.

Результаты экспериментальных исследований параметров работы спиральных шнеков прослужили основой при расчете и конструировании линейного ряда систем нового поколения дозированной подачи шлакообразующих смесей в кристаллизаторы машин непрерывного литья заготовок различного поперечного сечения [7].

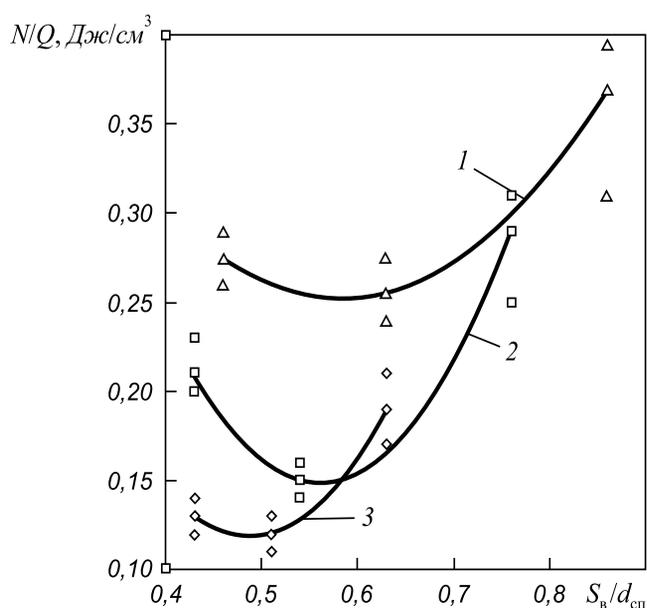


Рис. 5. Характер изменения удельной энергоёмкости спирального шнека при различных вариациях его конструктивных параметров при D_p/d_{cn} : 1 – 15/11; 2 – 20/16; 3 – 25/18

Рекомендуемые варианты применения гибких спиральных шнеков в системах подачи ШОС при непрерывной разливке стали

Тип МНЛЗ	Размер поперечного сечения отливаемой заготовки, мм	Скорость вытягивания заготовки, м/мин	Требуемый расход смеси		Характеристики рекомендуемого спирального шнека				
			удельный, кг/т стали	общий, кг/ч	диаметр рукава, мм	диаметр спирали, мм	шаг витка, мм	частота вращения, об/мин	производительность, кг/ч
Сортовая	от 100×100 до 150×150	4,0 – 6,0	0,35 – 0,4	8 – 12	15	11	10	300 – 400	8 – 14
Блюмовая	от 300×300 до 400×400	1,0 – 2,5	0,3 – 0,4	38 – 45	20	16	15		40 – 55
Слябовая	от 150×1000 до 300×2100	0,6 – 1,1	0,4 – 0,5	60 – 80	25	18	20		65 – 100

Выводы. Гибкие спиральные шнеки при правильно выбранных геометрических и скоростных параметрах могут эффективно использоваться в системах механизированного ввода шлакообразующих смесей в кристаллизаторы всех типов машин непрерывного литья заготовок. Их применение позволит снизить материалоемкость механизмов, входящих в состав этих систем и обеспечивающих транспортирование ШОС в порошкообразном или гранулированном виде. Благодаря им также значительно упрощается встраивание самих систем в существующие комплексы технологического оборудования эксплуатируемых и проектируемых МНЛЗ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Куклев А.В., Лейтес А.В. Практика непрерывной разливки стали. – М.: Metallurgizdat, 2011. – 432 с.
2. Горосткин С. В., Гартен В. Внедрение системы автоматической подачи шлакообразующей смеси в кристаллизатор машины не-

прерывного литья заготовок. // Новые огнеупоры. 2013. № 4. С. 39 – 42.

3. Еронько С.П. Опыт конструирования системы дозированной подачи шлакообразующих смесей в кристаллизаторы машин непрерывного литья заготовок. // Черная металлургия: Бюл. ин-та «Черметинформация». 2011. № 11. С. 35 – 40.
4. Спирально-винтовые транспортеры (гибкие шнеки) и смесители. / Сб. статей под общ. ред. П.А. Преображенского, А.А. Труфанова – Казань: КХТУ, 1970. – 176 с.
5. Григорьев А.М. Винтовые конвейеры. – М.: Машностроение, 1972. – 184 с.
6. Геррман Х. Шнековые машины в технологии. – Л.: Химия, 1975. – 228 с.
7. Еронько С.П., Ющенко М.В., Мечик С.В. Системы нового поколения дозированной подачи шлакообразующей смеси в кристаллизаторы МНЛЗ. // Черная металлургия: Бюл. ин-та «Черметинформация». 2014. № 3. С. 87 – 92.

© 2014 г. Еронько С.П., Ошовская Е.В.,
Ющенко М.В., Стародубцев Б.И.
Поступила 31 июля 2014 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA – FERROUS METALLURGY. 2014. No. 9. Vol. 57, pp. 33–40

EXPERIMENTAL RESEARCHES OF WORKING PARAMETERS OF SPIRAL SCREWS FOR DISPENSING OF SLAGGING MIXTURES IN MOLDS OF CONTINUOUS CASTING MACHINES

Eron'ko S.P., Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Chair "Mechanical equipment of ferrous metallurgy plants" (ersp@meta.ua)

Oshovskaya E.V., Cand. Eng., assist. Professor of the Chair "Mechanical equipment of ferrous metallurgy plants"

Yushchenko M.V., Postgraduate of the Chair "Mechanical equipment of ferrous metallurgy plants"

Starodubtsev B.I., Engineer

National Technical University of Donetsk (58, Artema str., Donetsk, 83000, Ukraine)

Abstract. The application prospects of dispensing systems for slagging mixtures in molds of continuous casting machines are illuminated and the necessity of their further improvement, in particular, through the use of spiral screw, is substantiated. The method and results of experimental researches of design and power parameters of flexible

screws are given with inner diameter 15, 20 and 25 mm. They transport the fine granular materials by steel coils rotated with a frequency of 250–500 rpm and differed by outer diameters (11, 16 and 18 mm) and pitch of coils (5, 10, 15 and 20 mm). It is found, that the dependence of volume efficiency of spiral screw from rotation frequency of the working part in the studied range is linear for the tested combinations of geometrical parameters of the transporting device. Noticeable effect on the flow characteristics of the screw system has a ratio of spiral coil pitch S_v and its outer diameter d_{sp} . The dependence of the change of spirals volume flow for one of its turnover from this ratio has a non-linear form with a maximum in the range $S_v/d_{sp} = 0.9–1.1$, and the minimum specific energy of spiral screw was fixed at the values of $S_v/d_{sp} = 0.5–0.6$. The obtained data are used during the calculation and construction of a linear series of next generation dispensing slag-forming mixtures systems in molds of continuous casting machines with different cross-section.

Keywords: slagging mixture, mold, flexible screw, sleeve, spiral, coil, winding pitch, torque, volumetric flow rate.

REFERENCES

1. Kuklev A.V., Leites A.V. *Praktika nepreryvnoi razlivki stali* [The practice of continuous casting of steel]. Moscow: Metallurgizdat, 2011. 432 p. (In Russ.).
2. Gorostkin S. V., Garten V. The introduction of a system of automatic filing of slag-forming mixture into the mold of continuous casting machine. *Novye ognepory*. 2013, no. 4, pp. 39–42. (In Russ.).
3. Eron'ko S.P. Designing experience for systems of dispensing of slag-forming mixtures in molds of continuous casting machines. *Chernaya metallurgiya. Byulleten' OAO "Chermetinformatsiya"*. 2011, no. 11, pp. 35–40. (In Russ.).
4. *Spiral'no-vintovye transportery (gibkie shneki) i smesiteli* [Spiral screw conveyors (flexible augers) and mixers]. Preobrazhenskii P.A., Trufanov A.A. eds. Kazan: KKhTU, 1970. 176 p. (In Russ.).
5. Grigor'ev A.M. *Vintovye konveiry* [Screw conveyors]. Moscow: Mashnostroenie, 1972. 184 p. (In Russ.).
6. Herrmann H. *Schneckenmaschinen in der Verfahrenstechnik*. Berlin, Springer-Verlag, 1972, 179 p. (Russ.ed.: Herrmann H. *Shnekovye mashiny v tekhnologii*. Leningrad: Khimiya, 1975. 228 p.).
7. Eron'ko S.P., Yushchenko M.V., Mechik S.V. Next-generation dispensing slag-forming mixtures in molds of CCM. *Chernaya metallurgiya. Byulleten' OAO "Chermetinformatsiya"*. 2014, no. 3, pp. 87–92. (In Russ.).

Received July 31, 2014

УДК 669.18:669.17.046:621.8.038.003.12

ОЦЕНКА ВЕЛИЧИНЫ И ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ СИЛ В ВАННЕ УСТАНОВКИ КОВШ–ПЕЧЬ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

Пиптюк В.П.¹, к.т.н., старший научный сотрудник (office.isi@nas.gov.ua)

Крикент И.В.², преподаватель кафедры сварки

Самохвалов С.Е.², д.т.н., зав. кафедрой прикладной математики

Греков С.В.¹, научный сотрудник

Кабаков Д.Ю.², аспирант

Институт черной металлургии им. З.И. Некрасова НАН Украины

(49050, Украина, г. Днепропетровск, пл. Ак. Стародубова, 1)

Днепродзержинский государственный технический университет

(51900, Украина, Днепропетровская обл., г. Днепродзержинск, Днепростроевская ул., 2)

Аннотация. Приведена методика расчета и оценены величины электромагнитных параметров, возникающих в ванне емкостью 60 т установки ковш–печь (УКП) постоянного и переменного тока при нагреве металлического расплава электрической дугой с одинаковой подводимой мощностью 7,7 МВт. Показаны особенности распределения плотности тока и электромагнитных сил (э.м.с.) в ковшовой ванне в зависимости от вида используемого тока на УКП. Численно в трехмерной постановке исследовано влияние э.м.с. на характер изменения условий перемешивания и скорости потоков расплава в зависимости от интенсивности подачи аргона через асимметрично расположенный донный продувочный узел ковша. Установлены рациональные, с точки зрения эффективного влияния э.м.с. на перемешивание расплава и энергосбережение процесса, режимы обработки расплава на УКП переменного тока в ковше исследуемой конструкции.

Ключевые слова: электромагнитные силы, перемешивание, нагрев расплава, ковшова ванна.

Рост производства стали с применением установок ковш–печь (УКП) на предприятиях Украины и государств постсоветского пространства и использование, главным образом, переменного тока для питания модуля нагрева такого оборудования с одной стороны, и отсутствие сведений о влиянии действующих в ванне электромагнитных сил (э.м.с.) на процессы обработки металла в таких условиях с другой стороны, обуславливают актуальность исследований оценки воздействия э.м.с. на расплав в ковше.

Ниже представлена расчетно-аналитическая методика оценки э.м.с., возникающих в металлической ванне УКП при электродуговом нагреве расплава от источника переменного тока.

Поле э.м.с., действующих на расплав при нагреве на УКП переменного тока, можно приближенно рассчитать путем аналитического решения задачи распределения плотности тока и магнитного поля в объ-

еме металлической ванны. Реальные геометрические размеры области анодной привязки дуги при этом игнорируются. Как было показано в работе [1], такой подход к расчету э.м.с. в ванне УКП постоянного тока обеспечивает достаточно высокую точность моделирования силового поля.

При использовании трехфазной схемы питания УКП в ванне ковша практически одновременно действуют три дуговых разряда. Электрическая дуга горит между катодом (электродом), подключенным к одной из фаз питающего трансформатора, и поверхностью металлической ванны (анодом), подключенной к нулевой точке источника питания. Следовательно, на поверхности металла имеют место три зоны ввода переменного тока, которые принимаем в виде точек.

В таком представлении векторные поля плотности тока и магнитной индукции необходимо рассматривать

как результат суперпозиции (наложения) соответствующих физических полей, создаваемых тремя дугами, действующими на поверхности металлического расплава в разных точках [2]. Рассмотрим задачу растекания тока от одного точечного (I_1) источника, действующего в координатах: $x = x_1^0, y = y_1^0, z = 0$, на поверхности условно полубесконечной металлической ванны. В локальной сферической системе координат, центр которой совпадает с точкой ввода тока ($x_1^0, y_1^0, 0$), будем иметь:

$$\vec{J}_1 = \frac{I_1 \vec{e}_R}{2\pi R_1^2}, \quad (1)$$

где: \vec{J}_1 – вектор плотности тока; I_1 – сила тока; R_1 – радиальная координата; \vec{e}_R – единичный вектор, направленный вдоль радиальной координаты.

В данном случае величина R_1 определяется следующим образом:

$$R_1 = \sqrt{(x - x_1^0)^2 + (y - y_1^0)^2 + z^2}. \quad (2)$$

С учетом (2) выражение (1) для расчета плотности тока можно переписать для декартовой системы координат:

$$\vec{J}_1 = \frac{I_1 (\cos \alpha_x \vec{e}_x + \cos \alpha_y \vec{e}_y + \cos \alpha_z \vec{e}_z)}{2\pi R_1^2}, \quad (3)$$

где α_x, α_y и α_z – углы между осями x, y, z и радиус-вектором R_1 соответственно; \vec{e}_x, \vec{e}_y и \vec{e}_z – базисные векторы декартовой системы координат.

Выразив значения направляющих косинусов для произвольной точки (x, y, z) через декартовы координаты последней, можем преобразовать формулу для вычисления вектора \vec{J}_1 к следующему виду:

$$\vec{J}_1 = \frac{I_1 [(x - x_1^0) \vec{e}_x + (y - y_1^0) \vec{e}_y + z \vec{e}_z]}{2\pi R_1^3}. \quad (4)$$

Плотность тока \vec{J}_n , создаваемая в произвольной точке металлической ванны любой из трех дуг, по аналогии с выражением (4), может быть представлена в следующем виде:

$$\vec{J}_n = \frac{I_n (\tilde{x}_n \vec{e}_x + \tilde{y}_n \vec{e}_y + z \vec{e}_z)}{2\pi R_n^3}, \quad (5)$$

где $n = 1, 2, 3$ – номер дуги; $R_n = \sqrt{(\tilde{x}_n)^2 + (\tilde{y}_n)^2 + z^2}$, $\tilde{x}_n = x - x_n^0, \tilde{y}_n = y - y_n^0$; I_n – ток; x_n^0 и y_n^0 – декартовы координаты данной дуги.

Результирующая плотность тока в любой точке ванны определяется суперпозицией:

$$\vec{J} = \sum_{n=1}^3 \vec{J}_n. \quad (6)$$

При использовании трехфазной схемы питания УКП токи I_n смещены относительно друг друга по фазе на $2\pi/3$. Информацию о фазах токов [(как и других электрических параметров (характеристик)] в цепях переменного тока удобнее всего учитывать методом комплексных амплитуд [3]. Данный метод предполагает представление I_n в форме комплексных чисел. Если применяется симметричная схема питания с равномерной загрузкой трех фаз, то абсолютные значения амплитуд токов во всех трех дугах одинаковые и величины I_n можно определить следующим образом:

$$I_1 = A(1 + 0i), I_2 = A\left(-\frac{1}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}i\right), \\ I_3 = A\left(-\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}i\right), \quad (7)$$

где A – модуль амплитудного значения тока в любой из трех дуг; i – мнимая единица ($i = \sqrt{-1}$).

Для вычисления э.м.с., действующих на жидкий металл, необходимо также определить распределение вектора магнитной индукции в ванне УКП. Как известно, для парамагнитных сред магнитная индукция \vec{B} однозначно определяется напряженностью магнитного поля \vec{H} :

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H},$$

где $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м – универсальная магнитная постоянная.

Согласно результатам, полученным авторами ранее [1], напряженность магнитного поля, создаваемая током I_1 , в локальной цилиндрической системе координат с центром в точке ($x_1^0, y_1^0, 0$) описывается следующей зависимостью:

$$H_{\phi 1} = \frac{I_1}{2\pi \tilde{r}_1} \left(1 - \frac{z}{\sqrt{\tilde{r}_1^2 + z^2}}\right), \quad (8)$$

где $H_{\phi 1}$ – угловая составляющая вектора напряженности магнитного поля (остальные компоненты вектора \vec{H} в данном случае равны нулю); $\tilde{r}_1 = \sqrt{\tilde{x}_1^2 + \tilde{y}_1^2}$ – радиальная координата в локальной системе координат; $\tilde{x}_1 = x - x_1^0$ и $\tilde{y}_1 = y - y_1^0$ – локальные декартовы координаты точки ввода тока I_1 .

Спроектировав угловую составляющую вектора напряженности магнитного поля на оси x и y получим:

$$\vec{H}_1 = \frac{I_1}{2\pi \tilde{r}_1} \left(1 - \frac{z}{\sqrt{\tilde{r}_1^2 + z^2}}\right) \left(-\frac{\tilde{y}_1}{\tilde{r}_1} \vec{e}_x + \frac{\tilde{x}_1}{\tilde{r}_1} \vec{e}_y\right). \quad (9)$$

Напряженность магнитного поля, создаваемая в ванне УКП переменного тока любой дугой с номером n , также может быть вычислена по формуле, аналогичной (9).

$$\vec{H}_n = \frac{\dot{I}_n}{2\pi\tilde{r}_n} \left(1 - \frac{z}{\sqrt{\tilde{r}_n^2 + z^2}} \right) \left(-\frac{\tilde{y}_n}{\tilde{r}_n} \vec{e}_x + \frac{\tilde{x}_n}{\tilde{r}_n} \vec{e}_y \right), \quad (10)$$

где $\tilde{r}_n = \sqrt{\tilde{x}_n^2 + \tilde{y}_n^2}$, а \tilde{x} и \tilde{y} имеют тот же смысл, что и выше.

Результирующая напряженность магнитного поля, создаваемая в ванне У КП токами трех дуговых разрядов, легко вычисляется в виде следующей суммы:

$$\vec{H} = \sum_{n=1}^3 \vec{H}_n. \quad (11)$$

Поскольку токи \dot{I}_n являются комплексными величинами, под вектором напряженности магнитного поля \vec{H} в данном случае следует понимать его комплексную амплитуду.

Очевидно, что данная методика расчета плотности тока и напряженности магнитного поля в металлическом расплаве применима для любого числа электрических дуг, подключенных к многофазному источнику питания.

Взаимодействие тока, протекающего через обрабатываемый металл, с магнитным полем приводит к появлению э.м.с. При использовании трехфазной схемы питания У КП плотность тока, магнитная индукция и э.м.с., действующие на металл, циклически изменяются с частотой переменного тока. В тоже время относительно инертные процессы динамики жидкой фазы определяются усредненным по периоду переменного тока значением силового поля. В качестве такового выступает среднее интегральное значение вектора плотности электромагнитной силы \vec{f} :

$$\vec{f} = \frac{1}{T} \int_0^T \vec{f}_t dt = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \vec{f}_t dt, \quad (12)$$

где $T = 2\pi/\omega$ – период переменного тока; ω – циклическая частота тока в питающей сети ($\omega = 2\pi \cdot 50$); \vec{f}_t – мгновенное значение плотности э.м.с.; t – временная координата.

Поскольку мгновенное значение плотности ponderomotorной силы представляет собой векторное произведение мгновенных значений векторов плотности тока и магнитной индукции, можем записать:

$$\vec{f}_t = \mu_0 \vec{J}_t \vec{H}_t. \quad (13)$$

В соответствии с применяемым авторами методом комплексных амплитуд, мгновенное значение плотности тока определяется как действительная часть комплексной функции:

$$\vec{J}_t = R_e(\vec{J} e^{i\omega t}) = \vec{J}_a \cos \omega t - \vec{J}_b \sin \omega t, \quad (14)$$

где $\vec{J}_a = R_e(\vec{J})$ и $\vec{J}_b = I_m(\vec{J})$ – действительная и мнимая части комплексной амплитуды вектора \vec{J} , вычисленной по формулам (5) и (6) соответственно.

Для функции \vec{H}_t по аналогии с (14) можем записать:

$$\vec{H}_t = \vec{H}_a \cos \omega t - \vec{H}_b \sin \omega t, \quad (15)$$

где $\vec{H}_a = R_e(\vec{H})$, $\vec{H}_b = I_m(\vec{H})$, $R_e(\vec{H})$, и $I_m(\vec{H})$ – действительная и мнимая части комплексной амплитуды напряженности магнитного поля, вычисляемой по формулам (10) и (11).

Определив, таким образом, величины, входящие в формулу для расчета мгновенного значения плотности э.м.с. (13), можем вычислить интеграл (12). После несложных преобразований получим следующее выражение для расчета усредненной по периоду переменного тока плотности электромагнитной силы, действующей на жидкий металл:

$$\vec{f} = \mu_0 \left(\frac{\vec{J}_a}{\sqrt{2}} \right) \left(\frac{\vec{H}_a}{\sqrt{2}} \right) + \mu_0 \left(\frac{\vec{J}_b}{\sqrt{2}} \right) \left(\frac{\vec{H}_b}{\sqrt{2}} \right), \quad (16)$$

где $\frac{\vec{J}_a}{\sqrt{2}} = \frac{R_e(\vec{J})}{\sqrt{2}}$ и $\frac{\vec{J}_b}{\sqrt{2}} = \frac{I_m(\vec{J})}{\sqrt{2}}$ – действительная и мнимая части действующего значения комплексной плотности тока соответственно, а $\frac{\vec{H}_a}{\sqrt{2}} = \frac{R_e(\vec{H})}{\sqrt{2}}$ и $\frac{\vec{H}_b}{\sqrt{2}} = \frac{I_m(\vec{H})}{\sqrt{2}}$ – действительная и мнимая части действующего значения комплексной напряженности магнитного поля соответственно.

Вычислив векторные произведения, получим следующее выражение для определения вектора \vec{f} в декартовой системе координат:

$$\begin{aligned} \vec{f} &= f_x \vec{e}_x + f_y \vec{e}_y + f_z \vec{e}_z, \\ f_x &= -\frac{\mu_0}{2} (J_{az} H_{ay} + J_{bz} H_{by}), \\ f_y &= \frac{\mu_0}{2} (J_{az} H_{ax} + J_{bz} H_{bx}), \end{aligned} \quad (17)$$

$$f_z = \frac{\mu_0}{2} (J_{ax} H_{ay} + J_{bx} H_{by} - J_{ay} H_{ax} - J_{by} H_{bx}).$$

Если задача динамики жидкого металла при нагреве на У КП решается с использованием цилиндрической системы координат, последнюю рационально вводить таким образом, чтобы начало отсчета и направление оси z в принятой авторами ранее декартовой и предложенной в данной работе цилиндрической системах координат совпадали. Пересчет вектора объемной плотности э.м.с. в цилиндрические координаты стандартным методом [4] не вызывает затруднений.

Ниже представлены результаты расчетно-аналитической оценки плотности тока и э.м.с. для разных вариантов электродугового нагрева расплава на У КП (рис. 1 и 2).

Как видно на рис. 1 и 2, при использовании трехфазной схемы питания на У КП переменного тока, зоны отно-

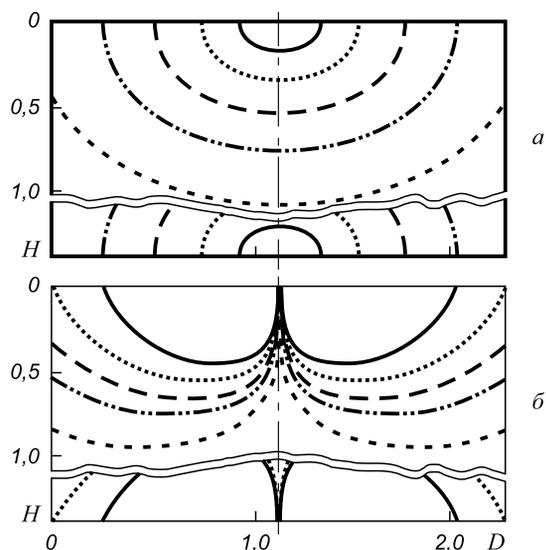


Рис. 1. Распределение абсолютных величин плотности тока (а) и э.м.с. (б) в ванне УКП постоянного тока. Мощность нагрева 7,7 МВт. Емкость ковша 60 т. Диаметр катода (электрода) 30 см, глубина ванны 221 см. D – диаметр ванны, H – глубина ванны.

Плотность тока, А/см²:
 — 20, – 5, - - - 2, - · - · - 1, - · - · - 0,5;
 э.м.с., Н/м²: — 100, – 50, - - - 30, - · - · - 20, - · - · - 10

сительно больших плотностей тока имеют меньшую протяженность, чем при варианте электродугового нагрева расплава на УКП постоянного тока аналогичной мощности. По этой причине сравнительно большие э.м.с. в металлической ванне, нагреваемой электродуговым модулем УКП переменного тока, наблюдаются, в основном, в верхней части ванны (см. рис. 2). В такой ситуации часть расплава, подверженная существенным электромагнитным воздействиям, занимает меньший объем, по сравнению с вариантом нагрева на УКП постоянного тока [1].

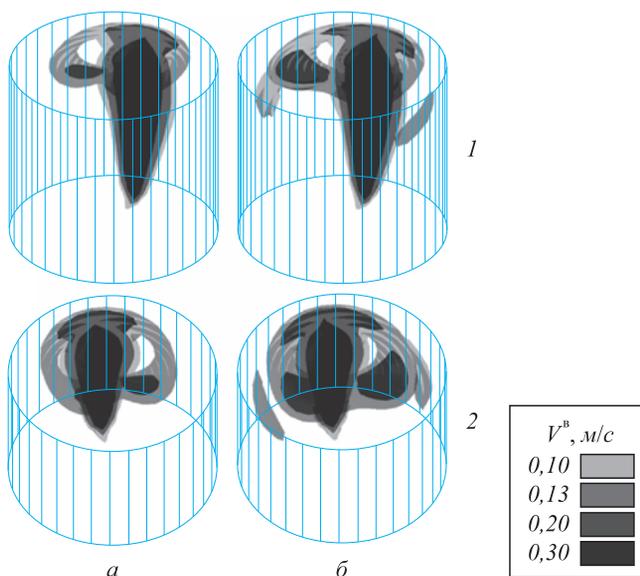


Рис. 3. Объемное представление вертикальной составляющей скорости потоков расплава при продувке аргоном с интенсивностью 0,04 М на УКП переменного тока в ковше емкостью 60 т без э.м.с. (а) и при воздействии э.м.с. (б). Вид сбоку (1) и сверху (2)

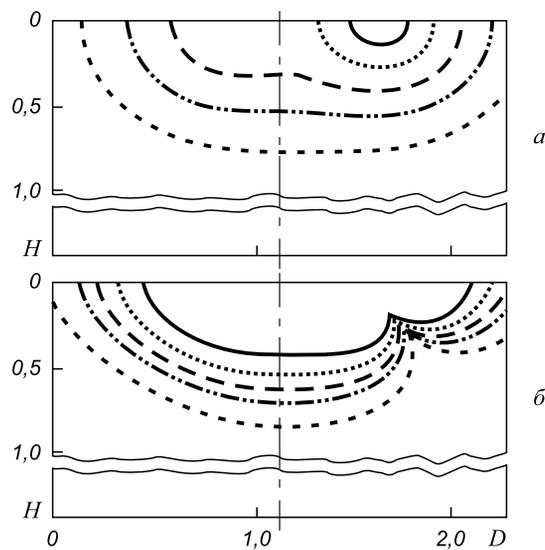


Рис. 2. Распределение абсолютных величин плотности тока (а) и э.м.с. (б) в ванне УКП переменного тока. Мощность нагрева 7,7 МВт. Емкость ковша 60 т. Диаметр электродов 30 см, глубина ванны 221 см. Обозначения аналогично рис. 1

На рис. 3 и 4 приведены некоторые результаты численного исследования влияния э.м.с. на характер изменения гидродинамических условий при фиксированном нагреве и изменяющейся продувке расплава на УКП переменного тока в ковше емкостью 60 т. Представленные и другие имеющиеся результаты свидетельствуют о незначительном их влиянии (в 3 и более раза меньше по сравнению с аналогичными параметрами нагрева и продувки на УКП постоянного тока такой же мощности [5, 6]) на гидродинамику ванны в процессе ее нагрева.

Полученные данные свидетельствуют также об аналогичных ранее выявленным для УКП постоянного тока закономерностях влияния э.м.с. (увеличение с

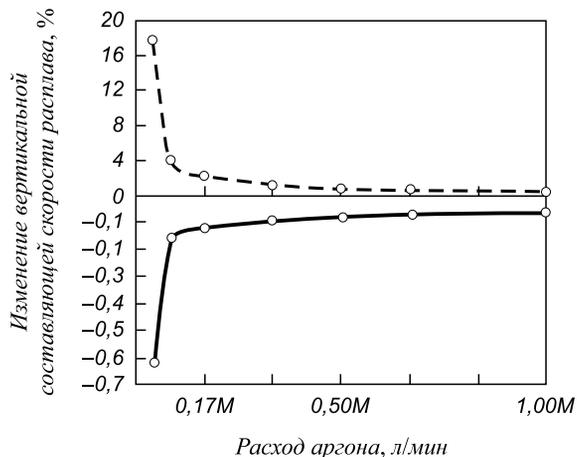


Рис. 4. Изменение вертикальной составляющей скорости потоков расплава в ковшовой ванне за счет воздействия э.м.с. на УКП переменного тока при разной интенсивности продувки:
 — — — — — восходящие потоки, - - - - - нисходящие,
 «+» – увеличение, «-» – уменьшение, M – выбранный максимальный расход аргона

уменьшением интенсивности продувки ванны и наоборот) на процессы перемешивания расплава.

Однако, учитывая значительно меньшую для рассмотренных условий величину указанного фактора и, соответственно, малое его влияние на гидродинамические процессы при обработке расплава на УКП переменного тока, в дальнейших исследованиях оценки влияния переменных факторов на технологические условия и эффективность обработки ванны воздействием э.м.с. можно пренебречь.

Выводы. Разработана методика расчетно-аналитической оценки э.м.с. в металлической ванне УКП при электродуговом нагреве от источника переменного тока, определена их величина и характер распределения в ванне ковша УКП, оценена степень их влияния на гидродинамические процессы, происходящие при обработке расплава на УКП.

Определена возможность исключения э.м.с. из числа рассматриваемых факторов влияния на условия перемешивания расплава при нагреве в ковше емкостью 60 т на УКП переменного тока мощностью 7,7 МВт ввиду его незначительности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пиптюк В.П., Крикент И.В., Самохвалов С.Е. и др. Влияние постоянного тока на характер массопереноса в металлическом расплаве установки ковш–печь. Часть 1. Действие электромагнитных сил. // Теория и практика металлургии. 2007. № 4 – 5. С. 14 – 17.
2. Ячиков И.М., Зарецкая Е.М. Анализ поведения магнитного поля вблизи электродов дуговых печей посредством математического моделирования // Изв. вуз. Черная металлургия. 2011. № 1. С. 18 – 21.
3. Атабеков Г.И. Основы теории цепей. – М.: Энергия, 1969. – 424 с.
4. Бронштейн М.С., Семендяев К.А. Справочник по математике для инженеров и учащихся ВТУЗов. – М.: Наука, 1986. – 544 с.
5. Пиптюк В.П., Поляков В.Ф., Крикент И.В. и др. Изучение массопереноса железоуглеродистого расплава при обработке на установке ковш–печь постоянного тока // Изв. вуз. Черная металлургия. 2011. № 10. С. 66 – 69.
6. Пиптюк В.П., Поляков В.Ф., Самохвалов С.Е. и др. Факторы и их влияние на параметры перемешивания расплава при обработке на установке ковш–печь постоянного тока // Тр. XI Междунар. конгресса сталеплавильщиков – TRANSMET-2010. Нижний Тагил, 3 – 8 октября 2010 г. С. 283 – 287.

© 2014 г. Пиптюк В.П., Крикент И.В., Самохвалов С.Е., Греков С.В., Кабаков Д.Ю.
Поступила 23 июня 2014 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA – FERROUS METALLURGY. 2014. No. 9. Vol. 57, pp. 40–44.

ASSESSMENT OF MAGNITUDE AND IMPACT OF ELECTROMAGNETIC FORCES IN BATH OF LADLE–FURNACE AC

Piptyuk V.P.¹, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher

(office.isi@nas.gov.ua)

Krikent I.V.², Lecturer of the Chair of Welding

Samokhvalov S.E.², Dr. Sci. (Eng.), Head of the Chair of Applied Mathematics

Grekov S.V.¹, Research associate

Kabakov D.Yu.², Postgraduate

¹ Institute of Ferrous Metallurgy named after Nekrasov Z.I., Ukrainian National Academy (1, Ak. Starodubova sqr., Dnepropetrovsk, 49050, Ukraine)

² Dneprodzerzhinsk State Technical University (2, Dneprostrorovskaya str., Dneprodzerzhinsk, Dnepropetrovsk Region, 51900, Ukraine)

Abstract. The design procedure are described with the estimation of values of the electromagnetic parameters that arise in a bath with capacity of 60 t of ladle–furnace (LF) AC and DC during the heating of molten metal by arc with the same input power – 7.7 MW. The features of the current density distribution and electromagnetic force (e.m.f.) into the ladle bath are shown depending on the type of current used by the aggregate LF. Numerically studied the effect of three-dimensional formulation of e.m.f. with the nature of changes in the conditions of mixing and melt flow rates depending on the intensity of argon feed through asymmetrically located in the bottom of ladle blowdown node. The rational modes are installed from the standpoint of effective influence e.m.f. by melt mixing process and energy-saving on the melt processing in aggregate LF AC ladle of studied design.

Keywords: electromagnetic force, mixing, heating of the melt, ladle bath.

REFERENCES

1. Piptyuk V.P., Krikent I.V., Samokhvalov S.E., etc. *Vliyanie postoyannogo toka na kharakter massoperenosa v metallicheskom rasplave ustanovki kovsh-pech'. Part 1. Deistvie elektromagnitnykh sil. Teoriya i praktika metallurgii* [Effect of DC on the nature of the mass transfer in molten metal at ladle furnace. Part 1: The action of electromagnetic forces. Theory and practice of metallurgy]. 2007, no. 4–5. pp. 14–17. (In Russ.).
2. Yachikov I.M., Zaretskaya E.M. Magnetical field behaviour close to electric arc furnace electrodes analysis with mathematical modeling. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 2011, no. 1, pp. 18–21. (In Russ.).
3. Atabekov G.I. *Osnovy teorii tsepei* [Basics of circuit theory]. Moscow: Energiya, 1969. 424 p. (In Russ.).
4. Bronshtein M.S., Semendyaev K.A. *Spravochnik po matematike dlya inzhenerov i uchashchikhsya VTUZov* [Handbook of mathematics for engineers and students of technical colleges]. Moscow: Nauka. 1986. 544 p. (In Russ.).
5. Piptyuk V.P., Polyakov V.F., Krikent I.V., Samokhvalov S.E., etc. Study of mass transfer of iron-carbon melt processing at the facility of ladle furnace with direct current. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 2011, no. 10, pp. 66–69. (In Russ.).
6. Piptyuk V.P., Polyakov V.F., Samokhvalov S.E. etc. *Faktory i ikh vliyanie na parametry peremeshvaniya rasplava pri obrabotke na ustanovke kovsh-pech' postoyannogo toka. Trudy XI Mezhdunarodnogo Kongressa staleplavil'shchikov – TRANSMET-2010. g. Nizhny Tagil. 3–8 oktyabrya 2010 g.* [Factors and their influence on the mixing parameters of the melt in the processing in ladle-furnace DC, in: Proceedings of the XI International Congress of Steelmakers – TRANSMET. Nizhny Tagil. 3–8 October 2010]. Pp. 283–287. (In Russ.).

Received June 23, 2014

ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ НИКЕЛИДА ТИТАНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИМПУЛЬСНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПУЧКОВ*

Мейснер Л.Л.^{1,2}, д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник

лаборатории материаловедения сплавов с памятью формы (artifakt@ispsms.tsc.ru)

Остапенко М.Г.^{1,3}, к.ф.-м.н., младший научный сотрудник лаборатории

материаловедения сплавов с памятью формы

Лотков А.И.¹, д.ф.-м.н., зам. директора по научной работе

Гудимова Е.Ю.¹, аспирант

Нейман А.А.¹, к.т.н., младший научный сотрудник лаборатории материаловедения сплавов с памятью формы

¹ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

(634021, Россия, г. Томск, просп. Академический, 2/4)

² Национальный исследовательский Томский государственный университет

(634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36)

³ Национальный исследовательский Томский политехнический университет

(634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30)

Аннотация. Проведено исследование влияния импульсных электронно-пучковых воздействий с различной плотностью энергии в пучке на изменение структурно-фазовых состояний в поверхностных слоях никелида титана. Выявлено, что после облучения образцов никелида титана TiNi импульсными низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками кроме дифракционных рефлексов от фазы В2 на дифрактограммах наблюдаются дополнительные рефлексы, соответствующие мартенситной фазе В19' никелида титана и при увеличении плотности энергии в пучке от 15 до 30 Дж/см² содержание последней увеличивается примерно от 5 до 80 % (по объему). Обнаружено, что в поверхностном (расплавляемом на глубину примерно до 10 мкм) слое образцов происходит растворение фазы Ti₂Ni, которое приводит к изменению концентрации титана и никеля. Сформированная в этом модифицированном слое основная фаза обогащена титаном по сравнению с его исходным содержанием в фазе В2 (до облучения). Выявлено, что в поверхностных слоях образцов никелида титана TiNi, обработанных импульсными электронными пучками с меньшими (15 и 20 Дж/см²) значениями плотности энергии в пучке, формирования фазы В19' не происходит, а в образцах, обработанных импульсными электронными пучками с большей (30 Дж/см²) плотностью энергии в пучке, поверхностный слой на всю глубину проникновения рентгеновского пучка находится в мартенситном состоянии.

Ключевые слова: никелид титана, поверхностный модифицированный слой, электронно-пучковые воздействия, структурно-фазовые состояния, мартенситная фаза В19'.

В настоящее время наблюдается устойчивый интерес к использованию энергетических воздействий потоками ионов, электронов или плазмы как к средству прецизионного изменения структуры и свойств поверхности и поверхностных слоев металлических материалов [1 – 3]. Все большее распространение получает использование импульсных воздействий электронными пучками для модификации поверхности и поверхностных свойств металлов, сталей и сплавов [4 – 6]. Короткодействующий электронный импульс с высокой плотностью энергии индуцирует динамически изменяющиеся температурные поля в поверхностных слоях,

обеспечивая сверхбыстрый нагрев, который может привести сначала к плавлению кристаллических фаз в этих слоях, а затем к быстрому затвердеванию и охлаждению поверхности твердого тела. В результате не только в областях прямого воздействия электронным пучком и переплава, но и в нижележащих слоях обрабатываемых материалов возможно формирование неравновесных структурно-фазовых состояний. Считается, что именно такие структурные состояния отвечают за изменение физико-химических и механических свойств материалов на поверхности и приводят к улучшению этих свойств, которого невозможно достичь обычными поверхностными обработками [7 – 10].

Очевидно, что после обработки импульсными электронными пучками поверхностные свойства сплава будут определяться финишным структурно-фазовым состоянием его поверхностного слоя. Предшествующие исследования показали, например, что финишная микроструктура на поверхности и свойства обработанных электронными пучками материалов напрямую зависят от параметров обработки (таких как энергия пучка,

* Исследования проведены в рамках Госбюджетных проектов № III.23.2.1, Государственного контракта № 16.522-11-2019 и при финансовой поддержке стипендиального фонда Президента РФ (СП-236.2012.4).

Авторы благодарят заведующего лабораторией плазменной эмиссионной электроники ИСЭ СО РАН профессора Н.Н. Ковалева за организацию работ по электронно-пучковой обработке образцов и ведущего электроника А.Д. Тересова за проведение электронно-пучковых обработок.

длительность и число импульсов [10]). Чтобы достичь лучших свойств материала, требуется выбор энергетических параметров облучения, а также использование многоимпульсных режимов обработки электронным пучком. Однако эволюция структурных состояний, формирующихся в поверхностном слое обрабатываемого сплава, их изменение в зависимости от параметров обработки импульсными электронными пучками мало изучены и поэтому не представляются достаточно ясными.

Целью работы являлось исследование влияния импульсных электронно-пучковых воздействий с различной плотностью энергии в пучке на изменение структурно-фазовых состояний в поверхностных слоях никелида титана.

Для исследований в электродуговой печи был выплавлен (с шестикратным переплавом слитка) сплав из иодидного титана и никеля марки НО, взятых в эквимолярном соотношении. Слиток гомогенизировали при температуре $T = 1273$ К в течение 6 ч и затем охлаждали с печью. Приготовленные из слитка методом электроэрозионной резки образцы размерами $15 \times 15 \times 1$ мм после химической очистки поверхности подвергали заключительной термической обработке – отжигу при температуре 1073 К в течение 1 ч и последующему охлаждению в печи. После этого образцы электролитически полировали. В результате, при комнатной температуре исходные образцы сплава (образцы TiNi) характеризовались двухфазным состоянием: основная фаза со структурой В2 (ОЦК, упорядоченная по типу CsCl, температура M_n начала прямого мартенситного превращения $B2 \rightarrow B19'$ составляла 283 К, параметр решетки $a_{B2}^0 = 3,0132 \pm 0,0005$ Å соответствовал составу $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$) и небольшого количества (менее 5 % (по объему)) фазы Ti_2Ni .

Электронно-пучковую обработку поверхности образцов никелида титана проводили с использованием импульсного (длительность τ одного импульса составляла 150 мкс) облучения низкоэнергетическим сильноточным ($I = 70$ А) электронным пучком (НСЭП) в режиме поверхностного плавления в условиях высокого (примерно 10^{-6} Па) вакуума с безмасляной откачкой. Образцы подвергали пятикратному импульсному воздействию с постоянной плотностью энергии в пучке электронов (E). Для исследований было подготовлено три группы образцов, электронно-пучковые обработки которых проводили при плотности энергии в пучке электронов 15, 20 и 30 Дж/см².

Рентгеноструктурные исследования до и после электронно-пучковых воздействий проводили при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-7 (Буревестник, Россия, ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН, г. Томск) в $Co-K_{\alpha}$ -излучении (для отсеечения β -излучения использовали Fe-фильтр) и на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (Shimadzu, Japan, ТМЦКП ТГУ, г. Томск) в $Cu-K_{\alpha}$ -излучении (для отсеечения β -из-

лучения использовали монохроматор). Для анализа фазового состава, структуры в поверхностных и более глубоких слоях использовали симметричные (Брэгга-Брентано) и асимметричные схемы съемок. Условия съемок, в том числе выбор длин волн рентгеновского излучения, β -фильтров, углов скольжения для образцов из никелида титана подробно описаны в работах [11, 12]. Считали, что результаты, полученные из дифрактограмм с симметричной схемой съемок, характеризуют структуру материала образца в объеме, а результаты, полученные из дифрактограмм с асимметричной схемой съемок, характеризуют структуру слоя, толщина которого соответствовала выбранному углу скольжения α (угол между плоскостью поверхности образца и направлением первичного падающего рентгеновского пучка). Съемки рентгенограмм проводили в диапазоне углов скольжения от 3 до 12°.

Микроструктуру приповерхностных слоев образцов никелида титана TiNi до и после электронно-пучкового воздействия исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEM 2100 (JEOL, Япония) (ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН) при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Параметр решетки a_{B2} фазы В2 никелида титана определяли прецизионным методом [13] с построением экстраполяционных зависимостей a_{B2}^{hkl} от функции $f(\theta) = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$ и точностью измерения $\Delta a = \pm 0,0005$ Å.

Сравнение рентгеновских дифракционных картин, полученных при использовании симметричной схемы съемок, от образцов никелида титана TiNi до (рис. 1, а) и после (рис. 1, б – в) электронно-пучковых обработок показало, что после облучения кроме дифракционных рефлексов от фазы В2 на дифрактограммах наблюдаются дополнительные рефлексы, соответствующие мартенситной фазе В19' никелида титана (моноклинная структура, пространственная группа $P2_1/m$). Приближенная оценка объемной доли мартенситной фазы по суммарной интенсивности рефлексов, принадлежащих фазам В2 и В19', выявила, что при увеличении плотности энергии в пучке от 15 до 30 Дж/см² содержание фазы В19' увеличивается примерно от 5 до 80 % (по объему).

Анализ структуры модифицированного слоя, проведенный с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), показал, что, действительно, на светлопольных электронномикроскопических изображениях микроструктуры образцов после электронно-пучкового воздействия в поверхностном слое наблюдается фаза В2, а частицы фазы Ti_2Ni обнаруживаются на некотором удалении от поверхности и практически отсутствуют в приповерхностном слое (рис. 2). Согласно данным ПЭМ, толщина поверхностного модифицированного слоя, сформированного в результате

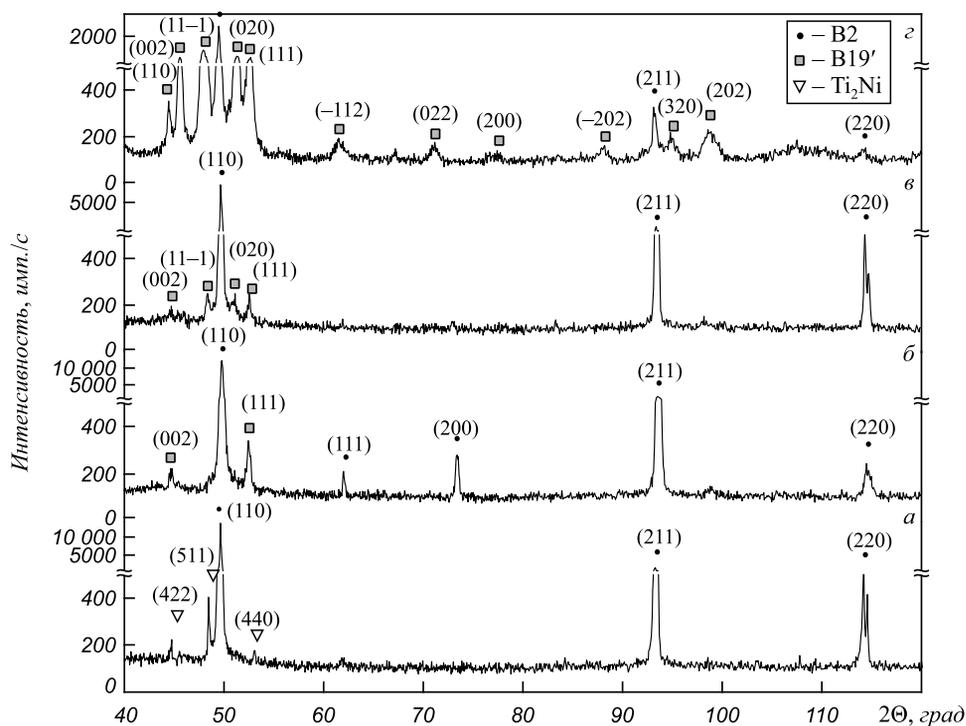


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм, полученных от исходного образца никелида титана TiNi (а) и образцов после электронно-пучковой обработки при плотности энергии в пучке 15 Дж/см² (б), 20 Дж/см² (в) и 30 Дж/см² (з) (схема съемок по Бреггу-Брентано (симметричная), Co-K_α-излучение)

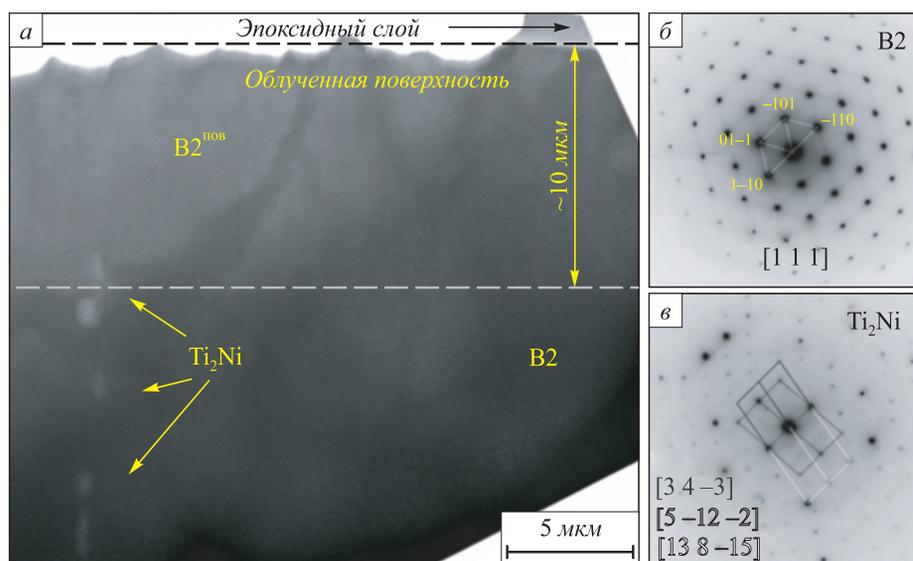


Рис. 2. Светлопольное электронномикроскопическое изображение (а) микроструктуры приповерхностного слоя образца никелида титана TiNi после воздействия электронным пучком при 15 Дж/см² и картины микродифракции, полученные от фаз B2 (б) и Ti₂Ni (в)

кристаллизации расплавленного электронным пучком поверхностного слоя, составила 8 – 10 мкм.

Результаты рентгеновских исследований, полученные по симметричной схеме съемок, т.е. при максимальной глубине проникновения рентгеновских лучей в материал, характеризуют структурно-фазовые состояния в приповерхностных слоях материалов толщиной 20 – 40 мкм. Можно предположить, что толщина слоя, в котором наблюдается мартенситная фаза B19', превышает толщину наружного, модифицированного элек-

тронным пучком слоя. На дифракционных картинах, полученных при использовании асимметричных схем съемок, от образцов, облученных при плотности энергии в пучке 15 и 20 Дж/см², обнаружено, что с уменьшением угла скольжения (то есть с уменьшением толщины анализируемого слоя) интенсивность рефлексов фазы B19' понижается и при минимальном угле скольжения $\alpha = 3^\circ$ близка к нулю. Это означает, что в модифицированном слое мартенситной фазы нет. Однако на рентгеновских дифракционных картинах для образцов,

обработанных электронным пучком при плотности энергии в пучке электронов 30 Дж/см², полученных как по симметричной, так и по асимметричной схемам съемок, наблюдаются преимущественно рефлексы фазы В19', а рефлексы фазы В2 практически отсутствуют. В результате использования режима при $E_3 = 30$ Дж/см² поверхностный слой на всю глубину проникновения рентгеновского пучка находится в мартенситном состоянии.

Выявлено, что на рентгенограммах, полученных по асимметричным схемам съемок для образцов после облучения с плотностью энергии в пучке электронов 15 и 20 Дж/см², вблизи всех основных рефлексов фазы В2 со стороны меньших углов наблюдаются дополнительные рефлексы, угловое положение данных рефлексов обозначено $2\theta_2$ (рис. 3, e – ж). При уменьшении угла скольжения интенсивность «малоугловых» рефлексов увеличивается. Наличие дополнительных рефлексов

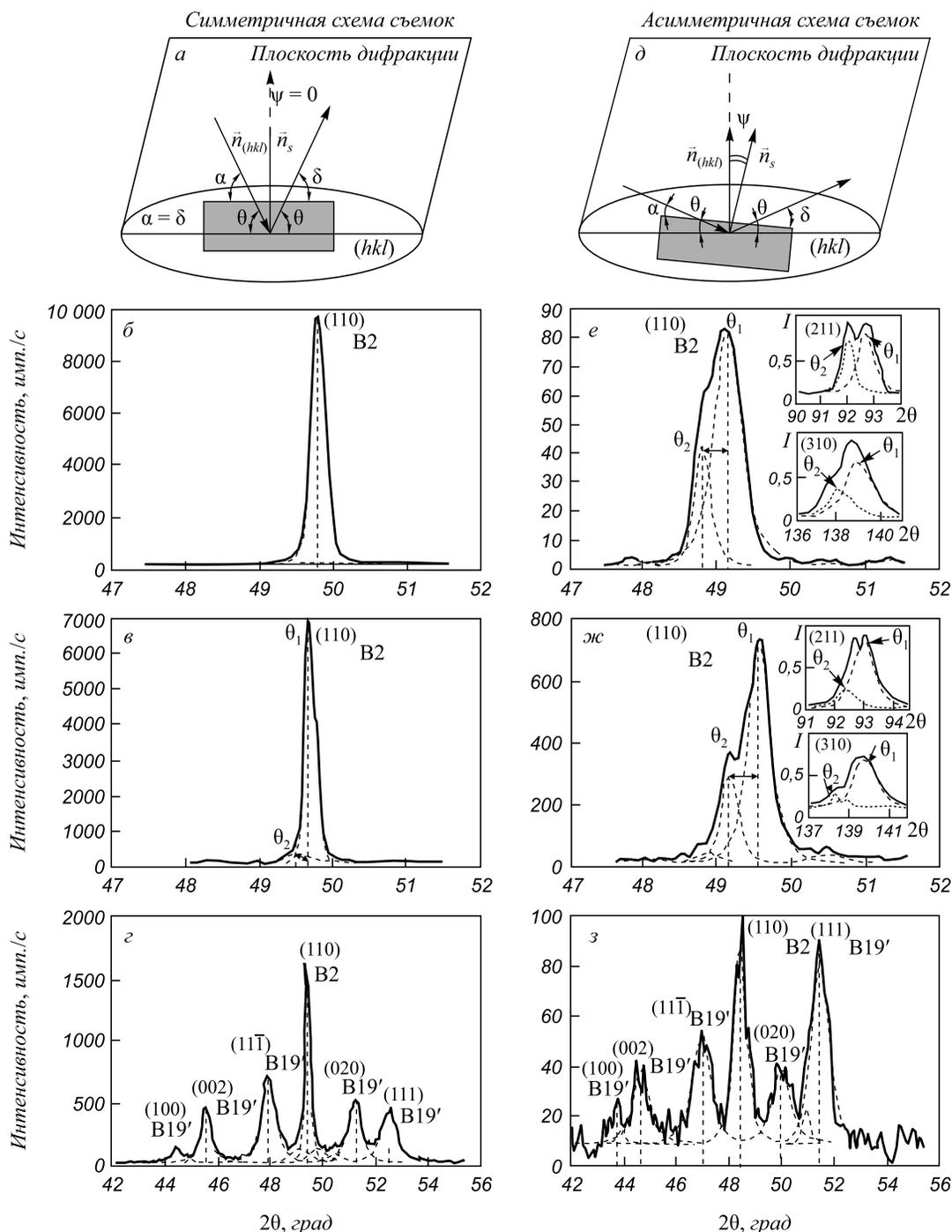


Рис. 3. Геометрические схемы взаимного расположения образца, падающего и отраженного рентгеновских лучей для симметричной (а) и асимметричной (д) схем рентгеновских съемок, а также картины рентгеновской дифракции от образцов никелида титана TiNi после электронно-пучковых обработок при плотности энергии в пучке 15 Дж/см² (б, е), 20 Дж/см² (в, ж) и 30 Дж/см² (з, и), полученные по симметричным (а – з) и асимметричным (д – и) схемам съемок с углом скольжения 3° (Co-K_α-излучение)

только вблизи рефлексов фазы В2 (угловое положение этих рефлексов обозначено θ_1 на рис. 3) при изменении толщины анализируемого слоя и отсутствие новых рефлексов (кроме тех, которые относятся к фазе В19') позволяет сделать заключение, что наблюдаемая дифракционная картина – это суперпозиция дифракционных картин от поверхностного модифицированного слоя и прилежащего к нему слоя, который не был расплавлен электронным пучком. При этом «малоугловые» рефлексы принадлежат новой фазе В2^{нов}, сохранившей структурный тип материнской высокотемпературной фазы В2, а «большеугловые» рефлексы характеризуют фазу В2 в более глубоком слое, соответствующем структурному состоянию этой фазы во внутренних объемах образца. Обнаружено, что разность между максимумами разделенных рефлексов $\delta 2\theta^{as} = 2\theta_2 - 2\theta_1$ растет при увеличении плотности энергии в пучке. Так, величина $\delta 2\theta^{as}$ для образцов, обработанных электронным пучком при $E_1 = 15$ Дж/см² и $E_2 = 20$ Дж/см² составила 0,3 и 0,4° соответственно. Увеличение значения δ может свидетельствовать об изменении концентрации титана и никеля в модифицированном поверхностном слое и, соответственно, изменении параметров решетки фазы В2^{нов}. Описанный эффект не удалось выявить на дифрактограммах образцов, облученных при плотности энергии в пучке 30 Дж/см², поскольку, как отмечено выше, в поверхностном слое таких образцов (рис. 3, з, з) объемная доля фазы В2 составила менее 10 %.

В настоящей работе для образцов никелида титана TiNi, обработанных при E_2 (рис. 4, а) и E_1 (рис. 4, б), по положениям максимумов разделенных рефлексов $2\theta_1$ (кривая 2) и $2\theta_2$ (кривая 3) были построены экстраполяционные графики зависимости параметров решеток

фаз В2 и В2^{нов} от функции $f\left(\frac{\cos^2\theta + \cos^2\theta}{\sin\theta + \theta}\right)$. Как вид-

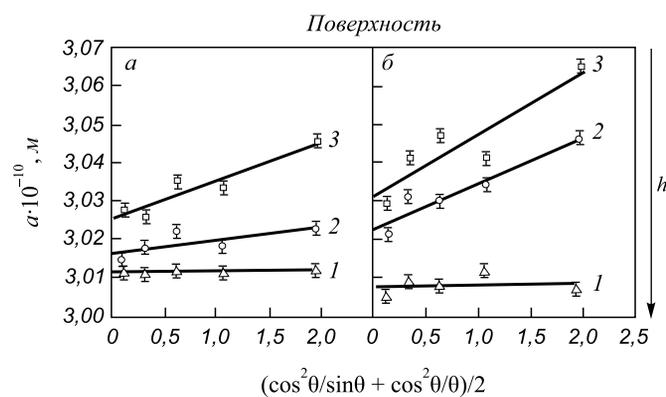


Рис. 4. Зависимости параметра решетки $a_{B2} = f\left(\frac{\cos^2\theta + \cos^2\theta}{\sin\theta + \theta}\right)$ фаз В2 (1, 2) и В2^{нов} (3) в образцах никелида титана TiNi после электронно-пучковой обработки при плотности энергии в пучке 20 Дж/см² (а) и 15 Дж/см² (б), полученные по симметричной (1) и асимметричной (2, 3) схемам съемок с углом скольжения 3°

но из рисунков, общим для этих образцов является то, что экспериментальные значения параметра решетки a_{B2} и $a_{B2}^{нов}$ ложатся на экстраполяционные прямые, и в поверхностном модифицированном слое, который характеризуется новой фазой В2^{нов} (кривая 3), параметры решеток достигают максимальных значений. Так, для образцов, облученных при $E_1 = 15$ Дж/см², параметр $a_{B2}^{нов}$ решетки составил $3,0316 \pm 0,0005$ Å, что значительно превышает значения этого параметра для образцов, облученных при $E_2 = 20$ Дж/см² ($a_{B2}^{нов} = 3,0252 \pm 0,0005$ Å). При увеличении толщины анализируемого слоя параметры решеток (кривая 2) стремятся к значению параметра фазы В2, полученному по симметричной схеме съемок (кривая 1), которое не превышает величину параметра решетки для исходного образца ($a_{B2}^0 = 3,0140 \pm 0,0005$ Å).

Известно, что на изменение параметра решетки в исследуемых образцах могут оказывать влияние два основных фактора: наличие остаточных напряжений, возникающих в результате электронно-пучковых воздействий, и изменение концентрации титана и никеля в модифицированном поверхностном слое за счет растворения вторичной фазы Ti₂Ni.

Наличие первого фактора детально обсуждалось ранее в работах [11, 12]. Согласно полученным данным, в результате электронно-пучковой обработки при плотности энергии 20 Дж/см² на поверхности образцов никелида титана TiNi образуется модифицированный слой, который можно рассматривать как концентратор внутренних напряжений, градиентно изменяющихся не только внутри этого слоя, но и уходящих в более глубокие слои материала образца. Максимальная ($\sigma \approx 500$ МПа) величина остаточных напряжений наблюдается в поверхностном слое, тогда как в нижележащем слое с исходной структурой В2 материала величина σ не превышает 100 МПа.

Влияние второго фактора (изменения концентрации титана и никеля в фазе В2 вблизи модифицированной поверхности) изучали по изменению параметров решеток фаз В2 и В2^{нов} по глубине h анализируемого слоя (изменении геометрии съемок) для образцов, обработанных при плотности энергии в пучке электронов E_1 и E_2 . Сравнение полученных значений параметров решетки фазы В2 в сплавах на основе никелида титана двойных составов [14] показало, что в исследуемых образцах вблизи поверхности параметр решетки фазы В2^{нов} соответствует фазе В2, обогащенной титаном по сравнению с его исходным содержанием в фазе В2 до облучения [14]. При увеличении толщины анализируемого слоя наблюдается уменьшение значения a_{B2} до $3,0120$ Å, что соответствует значениям a_{B2} для фазы В2, в которой концентрация атомов титана соответствует исходной 49,5 % (ат).

Итак, как уже отмечалось, обогащение титаном в области гомогенности фазы В2 должно приводить к

существенному сдвигу температурных интервалов прямого и обратного мартенситных превращений в диапазон температур на 30 – 50 °С выше комнатной температуры [15]. Это, в свою очередь, означает, что как в самом модифицированном слое, так и в прилегающем к нему слое при комнатной температуре должно наблюдаться если не 100 %, то достаточно большое количество мартенситной фазы со структурой В19'. Однако в приповерхностной области образцов, обработанных с меньшей плотностью энергии, фазы В19' практически не наблюдается. Это может быть обусловлено наличием значительных упругих напряжений, индуцированных электронно-пучковой обработкой. Увеличение плотности энергии в пучке должно приводить к большему разогреву образца и более медленному его охлаждению. В свою очередь это может оказать влияние на структурно-фазовые состояния в поверхностном слое образца после его облучения и, по аналогии с рекристаллизационными отжигами, привести к снижению уровня упругих напряжений в поверхностном слое. Уменьшение остаточных упругих напряжений должно приводить к формированию мартенситной фазы В19', что объясняет наличие рефлексов фазы В19' на всю глубину проникновения рентгеновского пучка на дифрактограммах образцов, обработанных при $E_3 = 30$ Дж/см² (рис. 3).

Выводы. Анализ дифракционных картин, изменения фазового состава и параметров решеток фаз В2 и В19' по глубине анализируемого слоя показал следующее:

– после облучения образцов никелида титана TiNi импульсными низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками кроме дифракционных рефлексов от фазы В2 на дифрактограммах наблюдаются дополнительные рефлексы, соответствующие мартенситной фазе В19' никелида титана и при увеличении плотности энергии в пучке от 15 до 30 Дж/см² содержание последней увеличивается от 5 до 80 % (по объему);

– в поверхностном, расплавляемом на глубину примерно до 10 мкм слое происходит растворение фазы Ti₂Ni, которое приводит к изменению концентрации титана и никеля. Сформированная в этом модифицированном слое основная фаза обогащена титаном (по сравнению с его исходным содержанием в фазе В2 до облучения). Выявлено, что в поверхностных слоях образцов никелида титана TiNi, обработанных импульсными электронными пучками с меньшими (15 и 20 Дж/см²) значениями плотности энергии в пучке, формирования фазы В19' не происходит. Возможно, это обусловлено наличием значительных упругих напряжений, индуцированных электронно-пучковой обработкой. Увеличение плотности энергии в пучке

приводит к большему разогреву образца, более медленному его охлаждению и, аналогично действию рекристаллизационных отжигов, должно приводить к снижению уровня упругих напряжений в поверхностном слое. Поэтому в образцах, обработанных импульсными электронными пучками с большей плотностью энергии в пучке, поверхностный слой на всю глубину проникновения рентгеновского пучка находится в мартенситном состоянии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бойко В.И., Валяев А.Н., Погребняк А.Д. Модификация металлических материалов импульсными мощными пучками частиц. // Успехи физических наук. 1999. Т. 169. № 11. С. 1243 – 1271.
2. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов / К.К. Кадыржанов, Ф.Ф. Комаров, А.Д. Погребняк и др. – М.: изд. МГУ, 2005. – 640 с.
3. Нанотехнология поверхности. Формирование неравновесных состояний в поверхностных слоях материалов методами электронно-ионно-плазменных технологий / Отв. ред. И.З. Ляхов, С.Г. Псахье. – Новосибирск: изд. СО РАН, 2008. – 276 с.
4. Погребняк А.Д., Братушка С.Н., Маликов Л.В. и др. Влияние высоких доз ионов N⁺, N⁺ + Ni⁺, Mo⁺ + W⁺ на физико-механические свойства TiNi. // Журнал технической физики. 2009. Т. 79. № 5. С. 65 – 72.
5. Rotshtein V.P., Ivanov Yu.F., Markov A.B. – In book: Materials surface processing by directed energy techniques / Pauleau Ed.Y. – Amsterdam: Elsevier, 2006. P. 205 – 240.
6. Лотков А.И., Мейснер Л.Л., Гришков В.Н. Сплавы на основе никелида титана: ионно-лучевая плазменная и химическая модификации поверхности. // Физика металлов и металловедение. 2005. Т. 99. № 5. С. 66 – 78.
7. Zhang K.M., Yang D.Z., Zou J.X. etc. // Surface and Coatings Technology. 2006. Vol. 201(6). P. 3096 – 3102.
8. Hao S., Wu P., Zou J. etc. // Applied surface science. 2007. Vol. 253(12). P. 5349 – 5354.
9. Zou J.X., Zhang K.M., Hao S.Z. etc. // Thin Solid Films. 2010. Vol. 519(4). P. 1404 – 1415.
10. Zhang K., Zou J., Grosdidier T., Dong C. // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. 2010. Vol. 28. P. 1349 – 1355.
11. Мейснер Л.Л., Лотков А.А., Остапенко М.Г., Гудимова Е.Ю. Анализ методами рентгеновской дифрактометрии градиента внутренних напряжений в никелиде титана после электронно-пучковой обработки поверхности // Физическая мезомеханика. 2012. № 3. С. 79 – 89.
12. Meisner L.L., Lotkov A.A., Ostapenko M.G., Gudimova E.Yu. // Applied Surface Science. 2013. Vol. 280. P. 398 – 404.
13. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. – М.: Мир, 1972. – 384 с.
14. Гришков В.Н., Лотков А.И. Мартенситные превращения в области гомогенности интерметаллида. // Физика металлов и металловедение. 1985. Т. 60. Вып. 2. С. 351 – 355.
15. Prokoshkin S.D., Korotitskiy A.V., Gundyrev V.M., Zeldovich V.I. // Materials Science & Engineering. 2008. Vol. 481 – 482. P. 489 – 493.

© 2014 г. Мейснер Л.Л., Остапенко М.Г., Лотков А.И., Гудимова Е.Ю., Нейман А.А.
Поступила 27 декабря 2013 г.

MICROSTRUCTURE EVOLUTION IN THE MODIFIED SUBSURFACE LAYER OF TiNi ALLOY UNDER LOW ENERGY HIGH CURRENT PULSED ELECTRON BEAM

Meisner L.L.^{1,2}, *Dr. Sci. (Eng.), Professor, Chief Researcher* (artifakt@ispms.tsc.ru)

Ostapenko M.G.^{1,3}, *Cand. Sci. (Eng.), Junior Researcher*

Lotkov A.I.¹, *Dr. Sci. (Eng.), Professor*

Gudimova E.Yu.¹, *Postgraduate*

Neiman A.A.¹, *Cand. Sci. (Eng.), Junior Researcher*

¹ Institute of Strength Physics and Material Science Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (2/4, pr. Akademicheskii, Tomsk, 634021, Russia)

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

³ National Research Tomsk Polytechnic University (30, pr. Lenina, Tomsk, 634050, Russia)

Abstract. The paper is devoted to the effect of pulsed electron-beam treatments with different energy densities $E_1 = 15 \text{ J/cm}^2$, $E_2 = 20 \text{ J/cm}^2$ и $E_3 = 30 \text{ J/cm}^2$ on the change of structural and phase states in the NiTi surface layers. It is revealed that in the diffraction patterns of NiTi specimens with one side irradiated by a low-energy high-current electron beam the reflections B2 phase and martensite phase B19' are observed. By increasing the energy density from $E_1 = 15 \text{ J/cm}^2$ to $E_3 = 30 \text{ J/cm}^2$ the content of martensite phase B19' increases from 5 % to 80 %. It is also revealed that the surface layer is melted to the thickness 8–10 μm , and in this layer the Ti_2Ni phase dissolves. The dissolution of Ti_2Ni phase leads to a change in the concentration of Ti and Ni. It is established that the modified B2 phase in the melted layer is enriched with titanium as compared with its original content in the B2 phase up to irradiation. It is revealed that B19' phase formation occurs when the surface layers of the samples TiNi are treated with pulsed electron beams with lower values of the energy density in the beam ($E_1 = 15 \text{ J/cm}^2$, $E_2 = 20 \text{ J/cm}^2$). In the samples treated with pulsed electron beams with greater energy density in the beam $E_3 = 30 \text{ J/cm}^2$, the surface layer to the entire depth of penetration of X-ray beam is in the martensitic state.

Keywords: nickel-titanium alloy, modified surface layer, electron beam treatment, structural-phase states, the B19' martensite phase.

REFERENCES

1. Boiko V.I., Valyaev A.N., Pogrebnyak A.D. The modification of metals by high-current pulsed electron beams. *UFN – Physics Uspekhi*. 1999, Vol. 169, no. 11, pp. 1270–1271.
2. Kadyrzhhanov K.K., Komarov F.F., Pogrebnyak A.D. etc. *Ionno-luchevaya i ionno-plazmennaya modifikatsiya materialov* [Ion-beam and ion-plasma modification of materials]. Moscow: Izd. MGU, 2005. 640 p. (In Russ.).
3. *Nanoinzheneriya poverkhnosti. Formirovanie neravnovesnykh sostoyanii v poverkhnostnykh sloyakh materialov metodami elektronno-ionno-plazmennyykh tekhnologii* [Nanoengineering surface. Formation of non-equilibrium states in the surface layers of materials by means of electron-ion-plasma technologies]. Lyakhov. I.Z.,

Psakh'e S.G. eds.; RAN SO, In-t fiziki prochnosti i materialovedeniya. Novosibirsk: izd. SO RAN. 2008. 276 p. (In Russ.).

4. Pogrebnyak A.D., Bratushka S.N., Malikov L.V., Levintant N., Erdybaeva N.K., Plotnikov S.V., Gritsenko B.P. Effect of high doses of N+, N+ + Ni+, and Mo+ + W+ ions on the physicomechanical properties of TiNi. *ZhTF = Technical Physics*. 2009. Vol. 54, no. 5, pp. 667–673.
5. Rotshtein V.P., Ivanov Yu.F., Markov A.B. In: *Materials surface processing by directed energy techniques*. Pauleau Y. ed. Amsterdam: Elsevier, 2006, pp. 205–240.
6. Lotkov A.I., Meisner L.L., Grishkov V.N. Titanium nickelide-based alloys: surface modifications with ion beam, plasma flows and chemical treatment. *Fizika metallov i metallovedenie = Physics of Metals and Metallography*. 2005. Vol. 99, no. 5, pp. 508–519.
7. Zhang K.M., Yang D.Z., Zou J.X., Grosdidier T., Dong C. *Surface and Coatings Technology*. 2006. Vol. 201(6), pp. 3096–3102.
8. Hao S., Wu P., Zou J., Grosdidier T., Dong C. *Applied surface science*. 2007. Vol. 253(12), pp. 5349–5354.
9. Zou J.X., Zhang K.M., Hao S.Z., Dong C., Grosdidier T. *Thin Solid Films*. 2010. Vol. 519(4), pp. 1404–1415.
10. Zhang K., Zou J., Grosdidier T., Dong C. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 2010. Vol. 28, pp. 1349–1355.
11. Meisner L.L., Lotkov A.A., Ostapenko M.G., Gudimova E.Yu. X-ray analysis of gradient of residual stress in nickel-titanium alloy irradiated with low-energy high-current electron beams. *Fizicheskaja mezomehanika = Physical Mesomechanics*. 2012. Vol. 3, pp. 79–89. (In Russ.).
12. Meisner L.L., Lotkov A.A., Ostapenko M.G., Gudimova E.Yu. XRD study of residual elastic stress and microstructure of near-surface layers in nickel-titanium alloy irradiated with low-energy High-current electron beams. *Applied Surface Science*. 2013. Vol. 280, pp. 398–404.
13. Lipson G., Steeple G. *Interpretatsiya poroshkovykh rentgenogramm* [Interpretation of powder X-ray diffraction patterns]. Moscow: Mir, 1972. 384 p. (In Russ.).
14. Grishkov V.N., Lotkov A.I. Martensite transformations in the homogeneity region of TiNi intermetallic compound. *FMM = Physics of Metals and Metallography*. 1987. Vol. 60. Issue 2, pp. 132–137.
15. Prokoshkin S.D., Korotitskiy A.V., Gundyrev V.M., Zeldovich V.I. *Materials Science & Engineering*. 2008. Vol. 481–482, pp. 489–493.

Acknowledgements. Investigations were carried out in the framework of the state budget projects no. III.23.2.1, State contract no. 16.522-11-2019 and with the financial support of the Scholarship Fund of the President of the Russian Federation (SP-236.2012.4).

The authors thank the head of the Laboratory of plasma emission electronics ISE SB RAS Professor Koval' N.N. for the organization of work on electron beam treatment of the samples and the leading electronics engineer Teresova A.D. for carrying out the electron-beam treatments.

Received December 27, 2013

УДК 669.046:536.421

ДЕНДРИТНАЯ ЛИКВАЦИЯ В СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ МАССЫ ДОБАВОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Скребцов А.М., д.т.н., профессор

Кузьмин Ю.Д., старший преподаватель

Секачѳв А.О., аспирант

Качиков А.С., аспирант (aleksej.sergeevich@mail.ru)

Терзи В.В., старший лаборант

Приазовский государственный технический университет

(87500, Украина, г. Мариуполь, ул. Университетская, д. 7)

Аннотация. Дендритная ликвация примесей металла – неоднородность состава в осях дендрита и междендритной зоны. Найдено две тенденции ликвации элементов в сплавах железа: в среднем для всех элементов ликвация уменьшается при увеличении концентрации добавки; для отдельного элемента ликвация увеличивается с концентрацией элемента. Уточнен новый порядок расположения элементов в ряду поверхностной активности металлов в жидком железе. Этот порядок может быть использован при выборе элементов для десорбции вредных примесей с поверхности затвердевающих кристаллов металла.

Ключевые слова: дендрит, коэффициент ликвации, углерод, сера, фосфор, никель, поверхностная активность, адсорбция, десорбция.

Ликвацию углерода в затвердевающих сплавах открыл А.С. Лавров в 1866 г. В последнее время различают ликвацию элементов в объеме всей отливки (зональную) и по объему зерна (дендритную). Настоящая работа посвящена новым вопросам дендритной ликвации сплавов железа в зависимости от атомной массы добавочных элементов и их физических свойств.

По определению И.Н. Голикова [1] за экспериментальный коэффициент ликвации принимают отношение

$$K_3 = C_{м.у}/C_0, \quad (1)$$

где $C_{м.у}$ – максимальная концентрация примесного элемента в междуветвях дендритов; C_0 – концентрация в центре оси дендрита.

Часто ликвацию K_α , %, элементов вычисляют в процентах по формуле [2]

$$K_\alpha = \frac{100(C_x - C_{ср})}{C_{ср}}, \quad (2)$$

где C_x – концентрация элемента в какой-то точке пробы; $C_{ср}$ – средняя концентрация в сплаве.

В исследовании [1] подробно описаны разработанные к настоящему времени современные методы определения коэффициентов ликвации элементов в металлах: локальный химический анализ, представляющий собой объединение оптической микроскопии и спектрального анализа; метод микрорентгенографии, микроспектральный анализ и др. При определении ликвации элементов в кузнечных слитках стали С.Я. Скобло разработал оригинальный метод [3]. Тонкие плиты металла травил в растворе серной и соляной кислот.

В процессе травления в растворе собирался материал междусосного пространства и образовывалась ажурная сетка дендритных осей, от которой отбирали пробы для химического анализа.

Дендритная ликвация в сплавах металлов в зависимости от количества легирующей добавки

В металлургии известно вредное влияние на механические свойства металла малых добавок различных элементов (P, S, Bi, As, O, N и др.). Поэтому представляет интерес определить влияние на коэффициент ликвации количества добавки легирующего элемента, а также связь его с известными физическими и химическими свойствами металлов.

При обработке экспериментальных данных использовали результаты исследований, полученные в работах [1, 3, 4]. Для объективности сравнения различных сплавов их составы пересчитывали в атомные проценты.

В работе [1] сплавы металлов на основе железа с добавками одного из легирующих элементов (Al, Si, Ti, Nb, Mo, W, Ni, Co, V, Cr, Mn) выплавляли в лабораторной печи емкостью 40 кг и охлаждали в керамических тиглях со скоростью 1 °С/мин. С каждым элементом проводили от одного до трех опытов. Размер добавки легирующего элемента изменяли в пределах от 0,5 до 20,0 % (ат.). В работе [1] вычислены и приведены коэффициенты K_3 ликвации элементов в сплаве.

В работах [3, 4] пробы металла для определения содержания хрома, марганца, кремния, углерода, фосфора и серы отбирали от кузнечных слитков хромоникелевой стали массой 18 т [3] и 3,4 т [4]. На позиции a рисунка приведены экспериментальные коэффициенты K_3 ликвации элементов в сплавах железа в зависимости

от атомного процента легирующей добавки. Точки на позиции *a* рисунка из работы [1] приведены для двух значений добавки (минимальной и максимальной) и соединены прямыми линиями, в конце линии приведен символ химического элемента. Наклон этих линий уменьшается при увеличении концентрации разных элементов. Так, например, для ниобия с увеличением его концентрации от 0,65 до 1,80 % (атом.), т.е. в 3,6 раза, величина K_3 увеличивается от 1,3 до 1,4, т.е. в 1,077 раза. Для никеля с увеличением концентрации от 10 до 20 % (атом.), т.е. в 2,0 раза, значение коэффициента K_3 увеличивается меньше (от 1,10 до 1,15, т.е. в 1,045 раза) по сравнению с предыдущим. А для марганца с увеличением концентрации от 9,1 до 17,0 % (атом.), т.е. в 1,9 раза, показатель K_3 постоянен и равен 1,20.

Для работ [3, 4] на позиции *a* рисунка приведено по одному значению K_3 и, соответственно, его атомного процента; для элементов Cr, Mn, Si, C, S, P показано значение одной точкой. Как видно из позиции *a* рисунка, расположение экспериментальных точек из работ [1, 3, 4] хорошо согласуется друг с другом.

Из позиции *a* рисунка можно установить следующие две тенденции ликвации элементов в расплавах железа: в среднем для всех элементов с увеличением их концентраций значение K_3 уменьшается с 1,4 до 1,0; для каждого из элементов, с увеличением его концентрации величина K_3 повышается, при этом степень повышения изменяется от максимальной для малых концентраций до минимальной при больших концентрациях примесных элементов.

Для детализации влияния легирующих добавок сплавов железа на коэффициенты ликвации элементов использовали понятия первого ионизационного потенциала I , эВ, атома и его электроотрицательности E_V , эВ/связь [5]. Величины I характеризуют работу отрыва электрона от нейтрального атома, E_V – способность атома в молекуле притягивать к себе электроны.

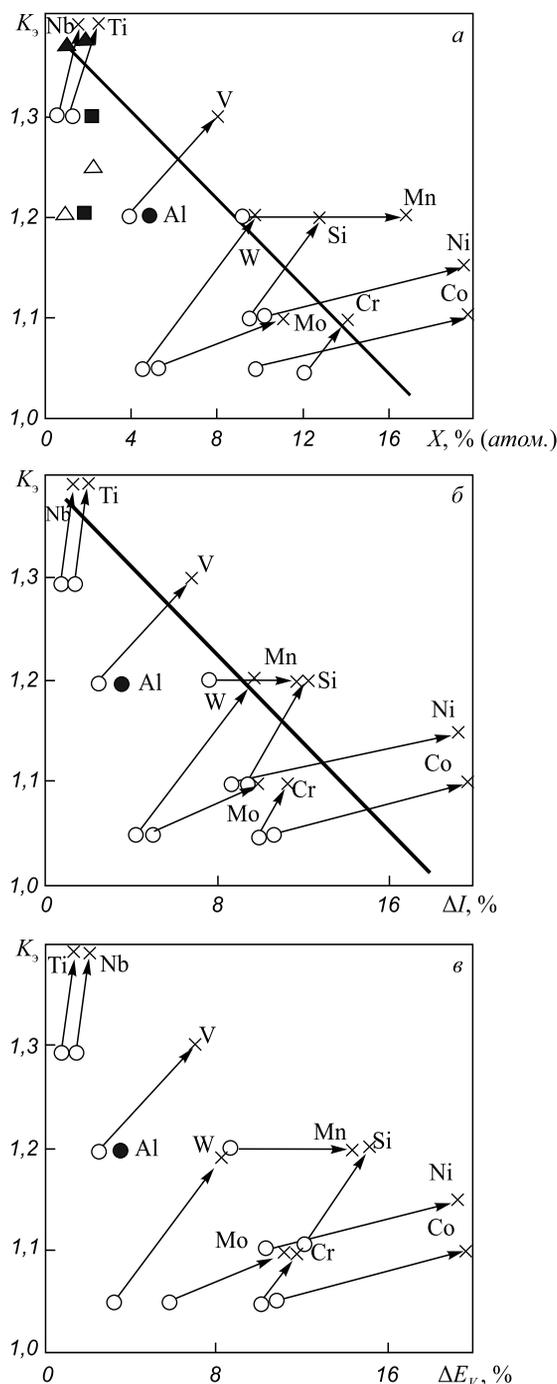
Для легирующих добавок вычислили относительные потенциалы ионизации ΔI , %, атомов и их относительные электроотрицательности ΔE_V , %, по следующим формулам:

$$\Delta I = \frac{a_d I_d}{a_{Fe} I_{Fe} - a_d I_d} 100 \% \quad (3)$$

$$\Delta E_V = \frac{a_d E_{Vd}}{a_{Fe} E_{VFe} - a_d E_{Vd}} 100 \% \quad (4)$$

где a_{Fe} и a_d – атомные доли железа и легирующей добавки; I_{Fe} и I_d – потенциалы ионизации атомов железа и легирующей добавки; E_{VFe} и E_{Vd} – величины электроотрицательности атомов железа и легирующей добавки.

На позициях *b* и *в* рисунка представлены экспериментальные коэффициенты ликвации элементов в стали в зависимости от их относительного потенциала ионизации атомов ΔI и электроотрицательности ΔE_V .



Экспериментальный коэффициент ликвации металла в сплавах на основе железа в зависимости от содержания X легирующего элемента (*a*), относительного потенциала ионизации легирующих добавок (*b*) и электроотрицательности (*в*):
 ○ и × – минимальное и максимальное значения легирующего элемента; ●, △, ▲ и ■ – одно значение для Al [1]; Cr, Mn [3]; C, S, P [3] и Cr, Mn, Si [4]

Позиции *b* и *в* рисунка построены аналогично позиции *a* – начальные и конечные точки значений K_3 соединены прямыми линиями. В конце линии приведен символ химического элемента. На позициях *b* и *в* рисунка легко видеть, что величины ΔI и ΔE_V для одних и тех же элементов подобны по положению на координатных полях позиций *b* и *в* рисунка и коррелируют

по значениям друг с другом. Зависимости позиций *b* и *v* рисунка имеют те же особенности, что и позиции *a* – в среднем для всех элементов с увеличением значений ΔI и ΔE_V , параметр K_3 уменьшается, а для одного какого-либо элемента коэффициент K_3 увеличивается при росте величин ΔI и ΔE_V .

Из рисунка следует, что при малых концентрациях примесей и близких их свойствах ($\Delta I \rightarrow 0$ и $\Delta E_V \rightarrow 0$) обнаруживается наибольший коэффициент их ликвиции. Поэтому несомненный интерес представляет следующий вопрос: какова последовательность адсорбции малых количеств примесей на растущих кристаллах твердого металла и связанный с ней экспериментальный коэффициент их распределения в объеме зерна отливки.

Поверхностная активность добавок различных элементов в расплаве железа

При формировании кристаллической структуры затвердевающего металла значительную роль играют адсорбционные процессы растворенных в расплаве элементов [1]. Известно, например, что добавка кальция в жидкий расплав перед его затвердеванием способствует очищению границ зерен от вредных примесей (P, S, N и т.д.), изменяет форму неметаллических включений и способствует улучшению служебных свойств изделий из металла [6].

Задача настоящей работы – расположить добавки различных элементов в затвердевающих сплава железа по степени их поверхностной активности и использование этого результата в вопросах улучшения качества литого металла.

Для исходных данных использовали результаты расположения различных элементов по их относительной активности к железу из работы [7], в которой по степени поверхностной активности по отношению к железу изучали 18 элементов (K, Ba, Ca, La, Si, Al, Mn, Zr, Ti, Be, Ni, Nb, V). При обработке данных работы [7] из рассмотрения исключили селен, так как по данным работы [8] он не является типичным металлом.

В работе [7] отмечено, что добавка поверхностно-активна по отношению к растворителю, если:

– разность обобщенных моментов растворителя m_p и добавки m_d больше нуля, т.е. $m_p - m_d > 0$;

– разность статистически обработанного момента растворителя m_p^c и добавки m_d^c больше нуля, т.е. $m_p^c - m_d^c > 0$;

– разность температуры плавления растворителя $T_{пл,р}$ и добавки $T_{пл,д}$ больше нуля, т.е. $T_{пл,р} - T_{пл,д} > 0$;

– разность энтропии в стандартном состоянии растворителя S_p^{298} и добавки S_d^{298} больше нуля, т.е. $S_p^{298} - S_d^{298} > 0$;

– разность свободной поверхностной энергии чистого растворителя σ_p и добавки σ_d больше нуля, т.е. $\sigma_p - \sigma_d > 0$;

– разность удельной свободной энергии растворителя P_p и добавки P_d больше нуля, т.е. $P_p - P_d > 0$.

Во всех случаях авторы работы [7] считали, что чем больше величины Δm , ΔT , ΔS^{298} , $\Delta \sigma$, ΔP , тем больше поверхностная активность элемента добавки в растворе железа.

Далее следующим образом поступили с рядами активностей элементов. Например, в ряду $\Delta \sigma$ приняли его наименьшее значение $\Delta \sigma_{\min} = -310$ единиц за 0 %, а весь интервал значений $\Delta \sigma$, равный $\Delta \sigma_{\max} = 1739 + |-310| = 2049$ единиц, приняли за 100 %. Для любого другого элемента ряда по его промежуточной величине $\Delta \sigma$ нашли положение его в ряду активностей в относительных процентах. Точно также поступили с элементами остальных рядов активности.

Таким образом, для каждой добавки в расплаве железа нашли шесть единиц ее положения в процентах ряда поверхностной активности. Далее для каждой добавки рассматривали их численные значения параметров активности, если эти величины сильно различались, то при вычислении среднего процента элемента отбрасывали либо максимальное или минимальное значения, либо одно значение заметно отличающееся от других.

Результаты всех вычислений и дополнительные характеристики элементов приведены в таблице. Найденный ряд поверхностной активности элементов отличается от всех рядов по свойствам элементов из работы [7]. Первые пять элементов в ряду занимают K, Na, Ba, Li и Ca. Известно, что кальций широко применяется в металлургии для улучшения качества стали [6]. В найденном ряду активностей он занимает пятое место. В ряду активностей $\Delta \sigma$, $\Delta \psi$, ΔP , $\Delta T_{пл}$, Δm и ΔS^{298} кальций находится соответственно на местах 5, 5, 4, 10, 5, 8, т.е. его место иногда су-

Положение элементов в ряду поверхностной активности и их свойства (вычисления по данным работы [7])

Номер по порядку в ряду активности	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Элемент	K	Na	Ba	Li	Ca	Bi	Mg	Ce	La	Be	Al	Si	Ni	Ti	Nb	Mn	Zr	V
Положение элемента в ряду активности, %	98,8	96,6	93,4	91,3	88,7	87,3	76,1	74,5	73,8	54,2	51,0	50,4	49,5	48,3	45,6	45,2	38,2	1,02
	–	92,7	90,0	76,6	79,9	–	71,1	–	–	45,8	–	40,7	26,0	44,2	35,1	–	–	–
$I, \text{эВ}$	4,4	5,1	5,2	5,4	6,1	7,3	7,6	6,9	5,6	9,3	6,0	8,1	7,6	6,8	6,9	6,4	6,8	8,3
$E_V, \text{эВ/связь}$	0,82	0,93	0,89	0,98	1,00	2,20	1,31	1,12	1,10	1,57	1,61	1,90	1,91	1,63	1,60	1,55	1,33	2,04

щественно отличается от места по оценке авторов. Величина I – экспериментальная, E_V – расчетная. Из строк 4 и 5 таблицы четко видна тенденция к увеличению первого потенциала ионизации и электроотрицательности элементов с ослаблением поверхностной активности атомов (строка 3). При этом наблюдаются некоторые аномалии в поведении свойств I и E_V . Это видно на примере висмута (полуметалл) и кремния (неметалл) [8]. Кроме этого, надо обратить внимание на свойства никеля. У него повышены по сравнению с другими элементами величины I и E_V . Вероятно, это можно объяснить тем, что в четвертом периоде таблицы Д.И. Менделеева никель занимает последнее место в группе переходных металлов.

Результаты таблицы могут быть использованы на практике при оценке влияния малых добавок элементов на склонность их к адсорбции на поверхности растущих кристаллов металла.

Выводы. В сплавах на основе железа проанализировали значения коэффициентов ликвации примесных элементов в зависимости от их концентрации. Установлены следующие две тенденции: в среднем для всех элементов с увеличением их концентрации коэффициент ликвации уменьшается, а каждого элемента в отдельности, наоборот, увеличивается. Для малых концентраций примесей в расплавах железа проанализированы имеющиеся данные по их поверхностной активности, используя

шесть различных показателей их физических свойств. Уточнен порядок склонности элементов к адсорбции на поверхности растущих кристаллов металла. Этот порядок может быть использован при выборе элементов для десорбции вредных примесей с поверхности затвердевающих кристаллов металла.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Голиков И.Н., Масленков С.Б. Дендритная ликвация в сталях и сплавах. – М.: Металлургия, 1977. – 224 с.
2. Еланский Г.Н. Разливка и кристаллизация стали. – М.: МГВИ, 2010. – 192 с.
3. Скобло С.Я., Казачков Е.А. Слитки для крупных поковок. – М.: Металлургия. 1973. – 248 с.
4. Журенков П.М., Егоршин Т.В., Голиков И.Н. // *Металловедение и обработка металлов*. 1964. № 2. С. 25 – 28.
5. Регель А.Р., Глазов В.М. Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. – М.: Наука, 1978. – 309 с.
6. Дюдкин Д.А., Киселенко В.В. – В кн.: 50 лет непрерывной разливки стали в Украине. Сб. науч. тр. конф. 4 – 5 ноября 2010 г. – Донецк: «Ноулидж», 2010. С. 205 – 212.
7. Браун М.П. Микролегирование стали. – Киев: Наукова думка, 1982. – 303 с.
8. Еланский Г.Н. Периодическая система элементов Д.И. Менделеева. – М.: МГВМИ, 2011. – 196 с.

© 2014 г. Скребцов А.М., Кузьмин Ю.Д.,
Секачёв А.О., Качиков А.С., Терзи В.В.
Поступила 28 марта 2013 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA – FERROUS METALLURGY. 2014. No. 9. Vol. 57, pp. 52–55.

DENDRITIC LIQUATION IN IRON ALLOYS, DEPENDING ON THE MASS OF EXTENSION ELEMENTS AND THEIR PHYSICAL PROPERTIES

Skrebцов А.М., Dr. Sci. (Eng.), Professor
Kuz'min Ju.D., Senior Lecturer
Sekachjov A.O., Postgraduate
Kachikov A.S., Postgraduate
(aleksej.sergeevich@mail.ru)
Terzi V.V., Senior laboratory assistant

Priazovsk State Technical University (7, Universitetskaya st., Mariupol, Donetsk region, Ukraine, 87500)

Abstract. Dendritic liquation of admixtures of metal is heterogeneity of composition in the axes of dendrite and interdendritic area. Two tendencies of liquation of elements are found in the alloys of iron: in environments-him for all elements a liquation diminishes at the increase of concentration of addition; for a from-efficient element a liquation is increased with the concentration of element. The new order of location of elements is specified among superficial activity of metals in liquid iron. This order can be used for the choice of elements for the desorption of harmful admixtures from the surface of solidifiable crystals of metal.

Keywords: dendrite, coefficient of liquation, carbon, sulphur, phosphorus, nickel, superficial activity, adsorption, desorption.

REFERENCES

1. Golikov I.N., Maslenkov S.B. *Dendritnaya likvatsiya v stalyakh i splavakh* [Dendritic segregation in steels and alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1977. 224 p. (In Russ.).
2. Elanskii G.N. *Razlivka i kristallizatsiya stali* [Steel casting and crystallization]. Moscow: MGVI, 2010. 192 p. (In Russ.).
3. Skoblo S.Ya., Kazachkov E.A. *Slitki dlya krupnykh pokovok* [Ingots for large forgings]. Moscow: Metallurgiya. 1973. 248 p. (In Russ.).
4. Zhurenkov P.M., Egorshin T.V., Golikov I.N. *Metallovedenie i obrabotka metallov*. 1964, no. 2, pp. 25–28. (In Russ.).
5. Regel' A.R., Glazov V.M. *Periodicheskii zakon i fizicheskie svoystva elektronnykh rasplavov* [Periodic law and physical properties of electronic melts]. Moscow: Nauka, 1978. 309 p. (In Russ.).
6. Dyudkin D.A., Kiselenko V.V. In: *50 let nepreryvnoi razlivki stali v Ukraine. Sb. nauch. tr. konf. 4–5 noyabrya 2010 g.* (50 years of continuous casting of steel in Ukraine. Conference Proceedings Collection November, 4–5, 2010). Donetsk: "Noulidzh", 2010, pp. 205–212. (In Russ.).
7. Braun M.P. *Mikrolegirovanie stali* [Microalloying of steel]. Kiev: Naukova dumka, 1982. 303 p. (In Russ.).
8. Elanskii G.N. *Periodicheskaya sistema elementov D.I. Mendeleeva* [Mendeleev Periodic system of elements]. Moscow: MGVMI, 2011. 196 p. (In Russ.).

Received March 28, 2013

УДК 621.785

ДИФфуЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ ТИТАНА И АЛЮМИНИЯ С УЧАСТИЕМ БАРЬЕРНОГО СЛОЯ TiN НА СТАЛИ 12X18H10T

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

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»

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

Аннотация. Исследованы фазовый и химический составы, структура и микротвердость диффузионных покрытий, содержащих титан и алюминий, на образцах из стали 12X18H10T. В зависимости от вида обработки на стали образуются многослойные покрытия на основе карбида и нитрида титана, интерметаллидов и оксидов титана, алюминия, никеля, хрома, железа, а также твердых растворов титана и алюминия в аустените. Установлено, что при химико-термической обработке слой нитрида титана выполняет функцию барьера, замедляющего диффузию алюминия и титана в основу, а компонентов основы – в покрытие.

Ключевые слова: сталь 12X18H10T, покрытия, азотирование, титаноалитирование, азоттитаноалитирование, нитрид титана, карбид титана, барьерный слой.

Повышение работоспособности стали 12X18H10T является актуальной задачей [1, 2] и решение ее с применением способов поверхностного легирования методами химико-термической обработки представляется перспективным [3 – 5].

Решение поставленной в работе задачи получения на стали 12X18H10T комплексных покрытий, сочетающих жаро- и коррозионную стойкость с высокой износостойкостью имеет научный и практический интерес. В настоящее время показана целесообразность использования комплексного насыщения сплавов титаном и алюминием [4, 6, 7]. Титаноалитированные покрытия, полученные на техническом железе, углеродистых сталях, жаропрочных сплавах, имеют хорошую износостойкость и высокую жаростойкость в атмосфере продуктов сгорания органического топлива, содержащих серу и пары морской воды.

Ресурс жаростойкости, возможность эксплуатации покрытия в условиях трения и действия агрессивных сред определяются фазовым и химическим составом, структурой, характером диффузионных процессов в покрытии и на границах раздела покрытие – основа, покрытие – внешняя среда.

Защитные свойства при испытаниях покрытий на жаростойкость зависят от содержания алюминия и, как правило, ухудшаются с его уменьшением вследствие окисления алюминия при контакте с кислородом воздуха, диффузии алюминия в подложку, а элементов подложки в покрытие [3]. Подобные перераспределения элементов могут происходить также в условиях контактного взаимодействия покрытия с материалом контртела при трении. При этом возможен диффузионный перенос материала контртела в покрытие и наоборот, что приводит к интенсивному изнашиванию покрытия и его разрушению [8, 9].

Предотвратить или замедлить нежелательную

диффузию химических элементов в сформированное покрытие можно путем создания барьерных слоев непроницаемых или малопроницаемых для атомов контактирующих веществ. Кроме того, барьерный слой должен сохранять стабильность в заданном температурно-временном интервале, иметь хорошую адгезию как с подложкой, так и покрытием [4]. Барьерами могут служить слои, сформированные непосредственно при насыщении, либо в процессе эксплуатации [3, 4, 6, 9].

Анализ результатов работ [6, 10, 11] показал, что при титаноалитировании предварительно азотированных технического железа или углеродистых сталей формируются многослойные покрытия, у которых соединения, содержащие алюминий, располагаются на внешней стороне диффузионной зоны и ограничены с внутренней стороны карбида TiC и нитрида TiN. При этом, как следует из работ [6, 10, 11], основные барьерные функции в композиции слоев имеет слой TiN, препятствующий проникновению алюминия в основу.

Дальнейшая разработка жаростойких материалов с широким комплексом функциональных свойств должна происходить в первую очередь по пути создания новых многокомпонентных покрытий, объединяющих высокую жаростойкость одних слоев с барьерными свойствами других.

Таким образом, целью работы являлось получение многослойных диффузионных титаноалитированных покрытий с барьерным слоем нитрида титана на стали 12X18H10T с высоким комплексом свойств.

Титаноалитированию подвергали предварительно азотированные стали 12X18H10T и образцы стали со слоем TiN, осаждаемым на их поверхность способом реактивного ионно-плазменного распыления. Азотирование стали 12X18H10T осуществляли в диссоциированном аммиаке при температуре 540 °C на протяжении 20 ч. Нитрид титана наносили способом реактивного

ионно-плазменного распыления на установке ВУ1Б в течение 0,33 ч при температуре подогрева образцов перед напылением 560 – 600 °С, давлении реакционного газа $2,5 \cdot 10^{-2}$ Па, токе дуги 100 А, приложенный потенциал смещения составил +150 В. Подготовка поверхности перед напылением проводилась дуговым разрядом 1500 В в течение 1 мин при токе 3,0 А. Титаноалитирование проводили порошковым способом в контейнерах с плавким затвором при пониженном давлении. Образцы с покрытиями исследовали рентгеноструктурным, микрорентгеноспектральным, металлографическим, дюрOMETРИЧЕСКИМ методами.

Рентгеноструктурный анализ образцов проводили на установке ДРОН УМ-1 в медном монохроматизированном излучении. Дифрактограммы от поверхности образцов снимали при токе анода 12 – 14 мА и напряжении 30 – 35 кВ в интервале углов 25 – 85°, используя метод шагового сканирования, при шаге сканирования 0,05° и времени экспозиции в точке 5 – 9 с. Съемку вели на шкалах 200 – 1000 импульсов/с со скоростью вращения счетчика 2 °/мин при скорости движения диаграммной ленты 1200 мм/ч с отметкой углов через один градус.

Полученные результаты обрабатывали с помощью программы Powder Cell 2.4 по методу Ритвильда – полнопрофильными анализами [12]. При этом выполняли сравнение полученных дифрактограмм с эталонными, которые приведены в картотеке JCPDS-ASTM.

Микрорентгеноспектральный анализ проводили на сканирующем электронном микроскопе CamScan 4D в режиме вторичных и упруго-отраженных электронов с системой энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализатора INCA-200 Energy.

Микроструктурные исследования проводили на микроскопе Neophot 7 и Neophot 21 в интервале увеличений 50 – 1000 раз в светлом поле. Фотографирование структур осуществляли встроенной камерой, результаты которой передавались на ЭВМ и обрабатывались программным обеспечением «Размер 5.0».

Определение микротвердости и толщины полученных слоев проводили на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0,2 – 0,5 Н [13, 14].

При определении жаростойкости покрытий (ГОСТ 6130-71) использовали весовой метод, который позволяет фиксировать изменения массы образцов после процесса нагрева и изотермической выдержки с последующим охлаждением [15]. Примененный метод базируется на сравнении массы образцов до и после испытаний при высоких температурах для получения данных, по которым и определяются свойства исследуемого покрытия. Испытания на жаростойкость исходной стали и стали с покрытиями осуществляли при температуре 900 °С с выдержкой 100 ч. Образцы предварительно обезжиривали 96 %-ным раствором спирта, взвешивали на аналитических весах, которые контролируют изменение массы до пятого знака, и располагали в алундовых тиглях, предварительно отожженных

и обезжиренных. Температуру печи контролировали с помощью термопары.

В данной работе применялся следующий метод исследования коррозионной стойкости – массометрическое определение скорости коррозии образцов из стали 12X18H10T без покрытий и с покрытиями в водных агрессивных средах при комнатной температуре в условиях естественной аэрации (ГОСТ 6130).

Испытания на износостойкость изделий в условиях трения-скольжения без смазки стали 12X18H10T в исходном состоянии и с покрытиями выполняли на машине трения МТ-68 по схеме вал-вкладка при нагрузке $P = 0,5 - 1,5$ МПа и скорости скольжения $V = 1,0 - 5,0$ м/с. В качестве материала контртела использовали сталь 65Г, закаленную и отпущенную на твердость HRC 51 – 52. Величину износа оценивали по отношению изменения размеров образца в пути скольжения, а также изменению размеров лунки в контактной зоне. Последний вариант испытаний позволяет оценить разрушения при контактом взаимодействии композиции основа – покрытие – контртело. Такая испытательная схема моделирует реальную трибометрическую систему.

Фазовый состав и некоторые свойства исследованных в работе покрытий на стали 12X18H10T, полученных при принятых условиях, приведены в табл. 1.

На внешней стороне азотированного слоя в зоне соединений удалось установить присутствие фаз Fe_3O_4 , Fe_4N , Fe_2N и CrN. В зоне внутреннего азотирования расположены соединения CrN и $Fe_\gamma(N)$. Параметр кристаллической решетки ГЦК твердого раствора внедрения азота в аустените $Fe_\gamma(N)$ оказался выше, чем параметр решетки исходного аустенита. Толщина азотированных слоев изменялась от 100,0 до 140,0 мкм. Различия в значениях толщины диффузионных слоев в разных зонах образца обусловлено в первую очередь влиянием на процесс насыщения оксидных пленок хрома при принятых температурах насыщения, отличающихся высокой плотностью и стабильностью.

Нитрид титана толщиной 5,0 – 5,5 мкм, осажденный на образцы из стали 12X18H10T, имеет характерный желто-золотистый цвет, что соответствует составу, близкому к стехиометрическому [3, 16]. Последнее подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа, в соответствии с которыми период кристаллической решетки TiN близок к стехиометрическому и равняется 0,4249 нм.

Фазовый состав покрытия на образцах титаноалитированной стали 12X18H10T характеризуется зоной соединений, содержащей слои Ti_4Fe_2O , Fe_2Ti , TiC и зоной твердого раствора титана и алюминия в аустените. Результаты микрорентгеноспектрального и послойного рентгеноструктурного анализов показали, что слой карбида титана толщиной 0,5 – 1,0 мкм отделяет зону соединения от твердого раствора. Концентрация титана и алюминия на расстоянии 60,0 мкм от поверхности

Фазовый состав и свойства покрытий на стали 12X18H10T

Вид обработки: <i>T</i> , °С; время, ч	Фазовый состав	Параметр кристаллической решетки, нм	Толщина покрытия, мкм	Микротвердость, ГПа
Азотирование: 540; 20	Fe ₃ O ₄	<i>a</i> = 0,8385	45,0 – 60,0	10,0 – 15,5
	Fe ₄ N	–		
	Fe ₂ N	<i>a</i> = 0,4798		
		<i>c</i> = 0,4419		
	CrN	<i>a</i> = 0,4152	60,0 – 80,0	16,0 – 18,5
	CrN	<i>a</i> = 0,4149		
	Fe _γ (N)	<i>a</i> = 0,3618		
TiN (способ реактивного ионно-плазменного распыления): 560 – 600; 0,33	TiN	<i>a</i> = 0,4249	5,5 – 6,0	21,0
Титаноалитирование: 1050; 2	Ti ₄ Fe ₂ O	<i>a</i> = 1,1267	39,0 – 42,0	5,5 – 6,0
	Fe ₂ Ti	<i>a</i> = 0,4825		
		<i>c</i> = 0,7840		
	TiC	<i>a</i> = 0,4180	0,5 – 1,0	–
	Fe _γ (Ti, Al)	<i>a</i> = 0,3560	70,0 – 80,0	3,5 – 2,0
Титаноалитирование после азотирования: 1050; 2	Ti ₄ Fe ₂ O	<i>a</i> = 1,1441	7,0 – 9,5	9,5 – 12,5
	Fe ₂ Ti	<i>a</i> = 0,4987		
		<i>c</i> = 0,8163		
	TiN	<i>a</i> = 0,4261	5,0 – 7,0	20,5
	Fe _γ	<i>a</i> = 0,3584	50,0 – 70,0	4,5 – 2,5
CrN	<i>a</i> = 0,4150			
Титаноалитирование после нанесения TiN (способ реактивного ионно-плазменного распыления): 1050; 2	Ti ₄ Fe ₂ O	<i>a</i> = 1,1267	5,0 – 7,0	6,0 – 6,5
	Fe ₂ Ti	<i>a</i> = 0,4825		
		<i>c</i> = 0,7840		
	TiN	<i>a</i> = 0,4267	5,0	23,0

в твердом растворе составляет соответственно 2,5 и 2,0 % (по массе). При этом элементы подложки (железо, никель, хром) присутствуют в зоне упомянутых соединений (рис. 1).

Таким образом, можно сделать вывод, что слой TiC не выполняет барьерные функции по замедлению диффузионного проникновения титана и алюминия в основу.

Послойным рентгеноструктурным анализом покрытий после комплексной обработки (азототитаноалитирование, нанесение слоя TiN с последующим титаноалитированием) установлено, что в обоих случаях зона соединений имеет одинаковый фазовый состав. Это нитрид титана, находящийся на границе с основой и на внешней стороне зоны соединений Ti₄Fe₂O, Fe₂Ti.

Период кристаллической решетки слоя TiN после титаноалитирования существенно увеличился, что вызвано легированием, в первую очередь алюминием. При этом периоды решеток нитридных фаз, полученных раз-

ными способами, оказались практически одинаковыми.

Результаты исследований кинетики роста слоя TiN при азототитаноалитировании показали увеличение его толщины в первые 1,0 – 1,5 ч процесса и практическую неизменность толщины в последующем. При этом толщина слоя TiN, образовавшегося при азототитаноалитировании, составляла 4,0 – 5,5 мкм. Можно считать, что барьерные свойства слоя TiN зависят от его толщины и при азототитаноалитировании возрастают в первые 1,0 – 1,5 ч процесса. Именно это обстоятельство и обусловило отличие химического состава комплексных покрытий с барьерным слоем TiN, полученных разными способами.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа образцов показали, что характер распределения в слое насыщающих элементов и элементов подложки для трех типов покрытий имеет много общего (рис. 1 – 3). Максимальная концентрация титана в покрытиях отмечена на некотором расстоянии от поверхности в слоях

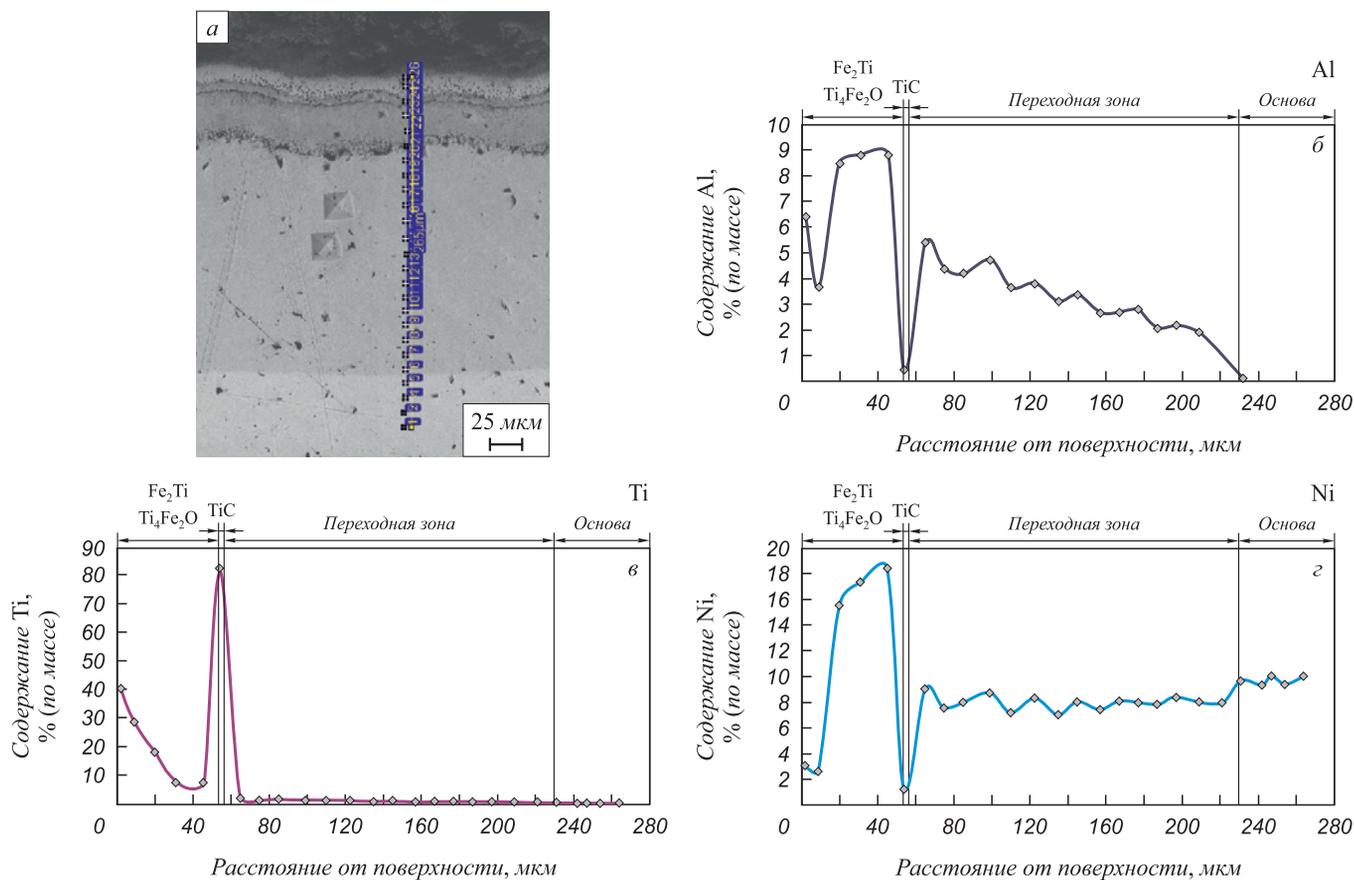


Рис. 1. Микроструктура и распределение элементов по толщине покрытия на стали 12Х18Н10Т после титаноалитирования

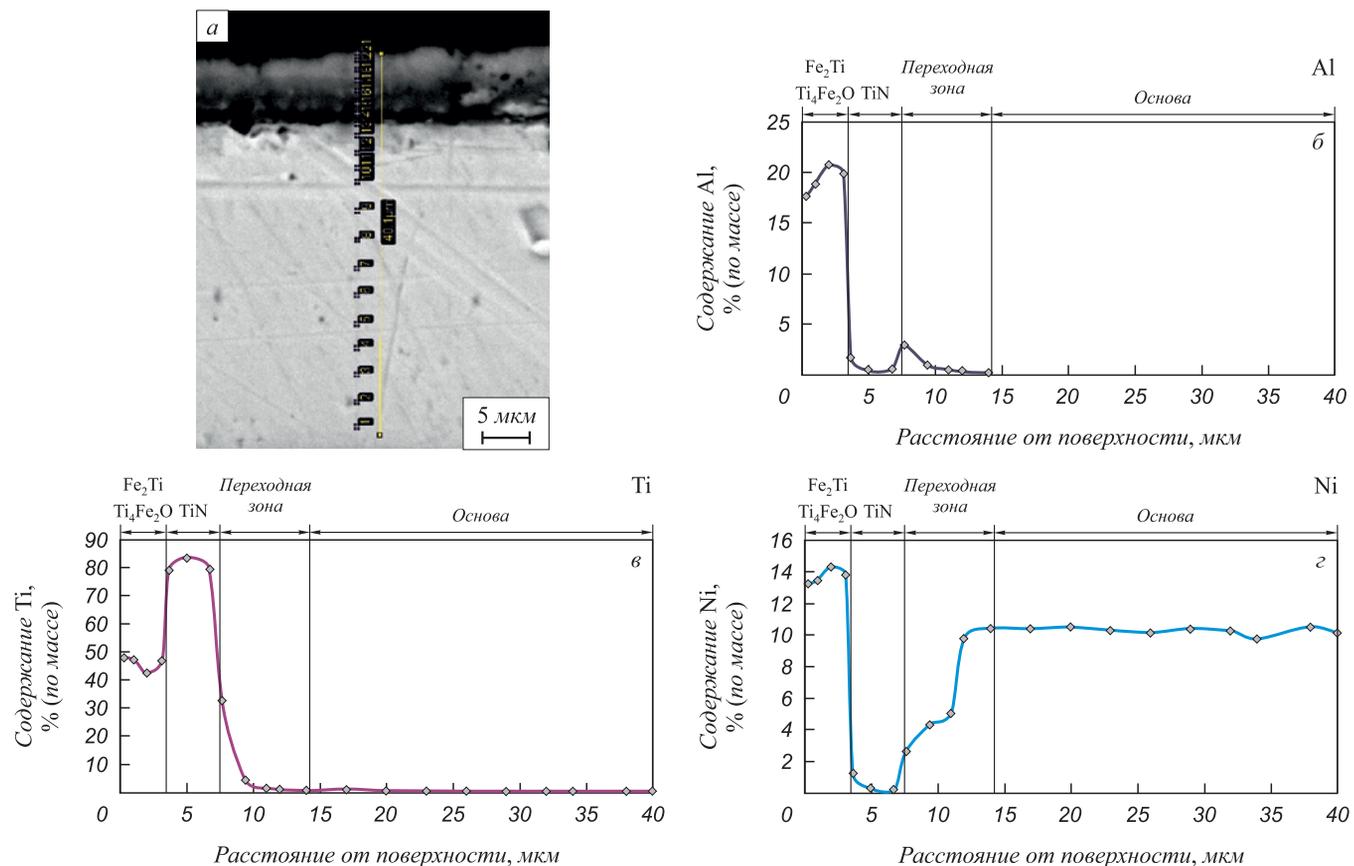


Рис. 2. Микроструктура и распределение элементов по толщине покрытия на стали 12Х18Н10Т после азоттитаноалитирования

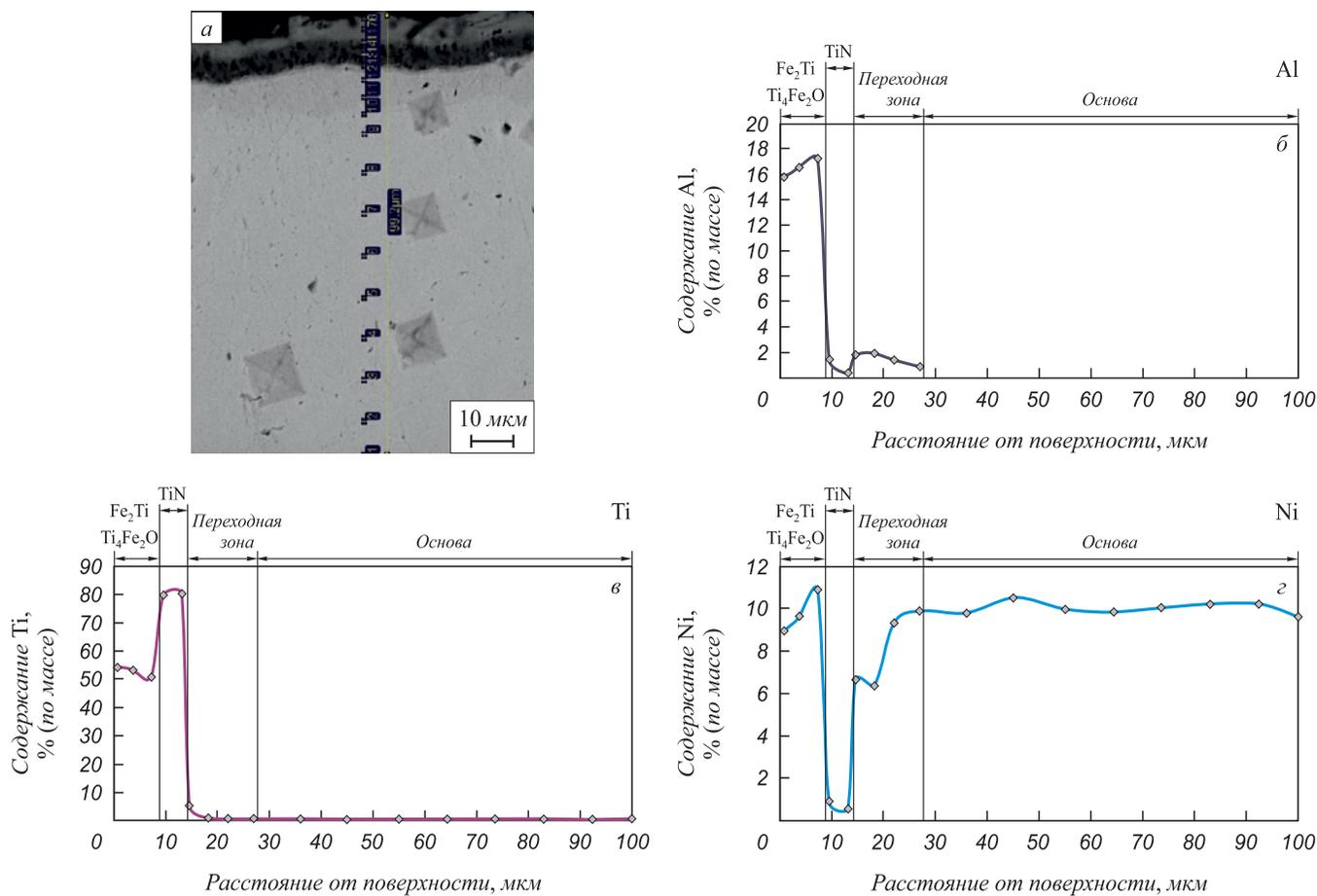


Рис. 3. Микроструктура и распределение элементов по толщине покрытия на стали 12Х18Н10Т после титаноалитирования с предварительным покрытием TiN

карбида титана или нитрида титана. Концентрация никеля в покрытии оказалась выше, чем в основе, а хрома меньше.

Существенным отличием титаноалитированных покрытий от титаноалитированных покрытий с TiN является практическое отсутствие в структуре последних твердого раствора алюминия в аустените. Кроме того, барьерный слой TiN уменьшает проникновение в покрытие компонентов основы. Наиболее эффективным барьером оказался слой TiN, полученный способом реактивного ионно-плазменного распыления. Диффузионный слой TiN в азоттитаноалитированных покрытиях замедляет проникновение железа, никеля, хрома основы в слой соединений менее эффективно, чем осажденный TiN. Это обусловлено формированием слоя TiN в азоттитаноалитированных слоях непосредственно при химико-термической обработке. Например, концентрация хрома в титаноалитированном слое составляет 4,5 – 12,5 % (по массе), в азоттитаноалитированном 2,5 – 4,0 % (по массе), в покрытии с осажденным нитридом титана – 0,5 % (по массе).

При азоттитаноалитировании и титаноалитировании стали со слоем TiN концентрация титана и алюминия на внешней стороне покрытия составляла 44,0 и 21,0 % (по массе) и 52,0 и 16,8 % (по массе) соответ-

ственно, что больше, чем при титаноалитировании (19,0 и 8,5 % (по массе) соответственно).

Проведенные исследования показали, что микротвердость зоны соединений Ti_4Fe_2O , Fe_2Ti в азоттитаноалитированном слое на стали 12Х18Н10Т составляет 9,5 – 12,5 ГПа, что выше, чем у подобных слоев после титаноалитирования или титаноалитирования стали со слоем предварительно осажденного нитрида титана. Увеличение микротвердости слоя соединения Ti_4Fe_2O обусловлено присутствием азота, который при азоттитаноалитировании участвует в образовании данного соединения. Можно считать, что азот, замещая часть атомов кислорода, способствует формированию соединения $Ti_4Fe_2O_xN_{1-x}$.

Для полученных в работе покрытий на стали 12Х18Н10Т были определены жаро-, износо- и коррозионная стойкость (табл. 2). Анализ полученных данных показал целесообразность использования покрытий.

Выводы. Установлено, что при титаноалитировании образцов из стали 12Х18Н10Т в исходном состоянии, предварительно азотированной или имеющей осажденный слой TiN, формируются многослойные покрытия соединений и твердого раствора на основе феррита: при титаноалитировании – $Ti_4(Fe, Al, Cr, Ni)_2O$, $(Fe, Al, Cr, Ni)_2Ti$, TiC , $Fe_x(Al, Cr, Ni, Ti)$ толщиной 123,0 мкм; азоттита-

**Влияние защитных покрытий на свойства стали 12X18H10T
(значения свойств нормированы на свойства стали без покрытия)**

Вид покрытий	Свойства покрытий				
	жаростой- кость: 900 °С; 100 ч	износостойкость при скольжении без смазки $P = 0,5$ МПа, $v = 5,0$ м/с	коррозионная стойкость в агрессивных средах		
			водо- проводная вода H_2O	10 %-ный раствор кальцинирован- ной соды Na_2CO_3	10 %-ный раствор уксусной кислоты CH_3COOH
Титаноалитирование	1,5	3,5	3,9	3,0	1,3
Азототитаноалитирование	2,7	4,0	4,0	3,7	5,3
Осажденный слой TiN – титаноалитирование	2,9	4,5	4,1	4,1	6,3

ноалитировании – $Ti_4(Fe, Al, Cr, Ni)_2ON$, $(Fe, Al, Cr, Ni)_2Ti$, TiN толщиной 12,0 – 15,5 мкм; при титаноалитировании стали со слоем TiN – $Ti_4(Fe, Al, Cr, Ni)_2O$, $(Fe, Al, Cr, Ni)_2Ti$, TiN толщиной 10,0 – 12,0 мкм.

Показано, что слой соединения TiN выполняет роль барьера, значительно уменьшающего содержание железа, никеля и хрома основы в покрытии, а также существенно тормозящего диффузию титана и алюминия в основу, блокируя таким образом формирование переходной зоны.

Максимальная микротвердость в исследуемых покрытиях установлена для слоев TiC и TiN – 35,0 и 21,0 ГПа соответственно. Микротвердость зоны соединений покрытий составляла: «Ti + Al» – 5,5 – 6,0 ГПа; «азотирование → Ti + Al» – 9,5 – 10,5 ГПа; «TiN → Ti + Al» – 6,0 – 6,5 ГПа.

Титаноалитирование и осажденный слой TiN с последующим титаноалитированием позволяют повысить жаростойкость при температуре 900 °С соответственно в 1,5 и 2,9 раз; износостойкость в условиях трения скольжения без смазки соответственно в 3,5 и 4,5 раз; коррозионную стойкость в водопроводной воде соответственно в 3,9 и 4,1 раз, в 10 %-ном водном растворе кальцинированной соды соответственно в 3,0 и 4,1 раз, а в 10 %-ном водном растворе уксусной кислоты в 1,3 и 6,3 раз по сравнению с исходной.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Химушин Ф.Ф. Жаропрочные стали и сплавы. – М.: Металлургия, 1969. – 749 с.
2. Приймак Е.Ю., Грызунов В.И., Грызунова Т.И. Кинетика газовой коррозии аустенитной стали 12X18H10T. // *Материаловедение и термическая обработка металлов*. 2009. № 9. С. 21 – 24.
3. Коломыцев П.Т. Жаростойкие диффузионные покрытия. – М.: Металлургия, 1979. – 272 с.
4. Химико-термическая обработка металлов и сплавов: Справочник / Г.В. Борисенко, Л.А. Васильев, Л.Г. Ворошнин и др. – М.: Металлургия, 1981. – 424 с.
5. Голованов А.В., Радюк А.Г., Славов В.И. и др. Структура и фазовый состав поверхностного слоя на сталях после алитирования. // *Материаловедение и термическая обработка металлов*. 2008. № 6. С. 42 – 45.
6. Хижняк В.Г., Аршук М.В., Лесечко Д.В., Лоскутова Т.В. Титаноалитирование технического железа в закрытом реакционном пространстве в среде хлора. // *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*. 2009. № 4. С. 92 – 96.
7. Кайдаш Н.Г., Частоколенко П.П., Частоколенко Л.Н. и др. Повышение окислительной стойкости сталей путем химико-термической обработки. – В сб.: *Жаростойкие покрытия для защиты конструктивных материалов*. – Л.: Наука, 1977. С. 195 – 199.
8. Лоскутов В.Ф., Хижняк В.Г., Куницкий Ю.А. Диффузионные карбидные покрытия. – К.: Техника, 1991. – 168 с.
9. Верещака А.С., Третьяков И.П. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. – М.: Машиностроение, 1986. – 192 с.
10. Хижняк В.Г., Курило Н.А., Летвицька І.В., Сердитов О.Т. Азототитанування сталей і твердих сплавів. // *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*. 2008. № 6. С. 83 – 88.
11. Аршук М.В., Курило Н.А., Хижняк В.Г. и др. Комплексні покриття за участю титану й алюмінію на сталі ШХ15. // *Проблеми тертя та зношування*. 2009. № 51. С. 123 – 131.
12. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электроннооптический анализ: Учеб. пособие для студентов вузов. – М.: МИСИС, 1994. – 328 с.
13. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников: ГОСТ 9450-76. [Чинний від 1976-01-09]. – М.: ИПК издательство стандартов, 1976. – 33 с.
14. Глазов В.М., Вигдорович В.Н. Микротвердость металлов и полупроводников. – М.: Металлургия, 1969. – 248 с.
15. Коломыцев П.Т. Газовая коррозия и прочность никелевых. – М.: Металлургия, 1984. – 216 с.
16. Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. – М.: Мир, 1974. – 295 с.

© 2014 г. Хижняк В.Г., Аршук М.В., Дацюк О.Э.
Поступила 30 апреля 2014 г.

DIFFUSION COATINGS OF TITANIUM AND ALUMINUM BARRIER LAYER INVOLVING TIN ON STEEL 12CR18NI10TI

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

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

Datsyuk O.E., Postgraduate

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

Abstract. Phase and chemical compositions, structures and microhardness of diffusion coatings, containing titanium and aluminium, were studied on samples of steel 12Cr18Ni10Ti. Depending on the type of treatment the multilayer coatings on titanium carbide and nitrite base, intermetallics and oxides of titanium, aluminium, nickel, chromium, iron, as well as solid solutions of titanium and aluminium in austenite are formed in steel. It was found that during chemical-thermal treatment the titanium nitrite layer has a function of a barrier, delaying the aluminium and titanium diffusion into a base and the base components – into a coating.

Keywords: steel 12Cr18Ni10Ti, coating, nitriding, titanium alitizing, nitrogen-titanium alitizing, titanium nitride, titanium carbide, barrier layer.

REFERENCES

1. Khimushin F.F. *Zharoprochnye stali i splavy* [Heat-resistant steels and alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1969. 749 p. (In Russ.).
2. Priimak E.Yu., Gryzunov V.I., Gryzunova T.I. Kinetics of gas corrosion of austenitic steel 12Kh18N10T. *Metal Science and Heat Treatment*. 2009, no. 9–10 (51), pp. 429–432.
3. Kolomytsev P.T. *Zharostoikie diffuzionnye pokrytiya* [Heat-resistant diffusion coatings]. Moscow: Metallurgiya, 1979. 272 p. (In Russ.).
4. Borisenok G.V., Vasil'ev L.A., Voroshnin L.G. etc. *Khimiko-termicheskaya obrabotka metallov i splavov. Spravochnik* [Chemical heat-treatment of metals and alloys. Handbook]. Moscow: Metallurgiya, 1981. 424 p. (In Russ.).
5. Golovanov A.V., Radyuk A.G., Slavov V.I., Baranov V.P., Titlyanov A.E., Kul'mamet'eva Yu.V. Structure and phase composition of the surface layer on steel after alitization. *MITOM = Metal Science and Heat Treatment*. 2008, no. 5–6 (50), pp. 300–302.
6. Khizhnyak V.G., Arshuk M.V., Lesechko D.V., Loskutova T.V. *Naukovi visti NTUU “KPI”*. 2009, no. 4, pp. 92–96. (In Ukr.).
7. Kaidash N.G., Chastokolenko P.P., Chastokolenko L.N., Lutsenko P.I., Semenenko I.A. *Povyshenie okalinosoikosti stali putem khimiko-termicheskoi obrabotki. In: Zharostoikie pokrytiya dlya zashchity konstruktsionnykh materialov* [Increase scale resistance of steels by chemical and heat-treatment. In: Heat-resistant coatings for protection of structural materials]. Leningrad: Nauka. 1977. pp. 195–199. (In Russ.).
8. Loskutov V.F., Khizhnyak V.G., Kunitskii Yu.A. *Diffuzionnye karbidnye pokrytiya* [Diffusion carbide coatings]. Kiev: Tekhnika. 1991. 168 p. (In Russ.).
9. Vereshchaka A.S., Tret'yakov I.P. *Rezhushchie instrumenty s iznosostoikimi pokrytiami* [Cutting tools with wear-resistant coatings]. Moscow: Mashinostroenie. 1986. 192 p. (In Russ.).
10. Khizhnyak V.G., Kurilo N.A., Letvits'ka I.V., Serditov O.T. *Naukovi visti NTUU “KPI”*. 2008, no. 6, pp. 83–88. (In Ukr.).
11. Arshuk M.V., Kurilo N.A., Khizhnyak V.G., Loskutova T.V., Lesechko V.D. *Problemi tertya ta znoshuvannya*. 2009, no. 51, pp. 123–131. (In Ukr.).
12. Gorelik S.S., Skakov Yu.A., Rastorgouev L.N. *Rentgenograficheskii i elektronnoopticheskii analiz* [X-ray and electron-optical analysis]. Moscow: MISIS. 1994. 328 p. (In Russ.).
13. GOST 9450-76. *Izmerenie mikrotverdosti vdavlivanem almaznykh nakonechnikov* [Measurement of microhardness by indentation diamond tips]. Moscow: PKI publishing standards. 1976. 33 p. (In Russ.).
14. Glazov V.M., Vigdorovich V.N. *Mikrotverdost' metallov i poluprovodnikov* [Microhardness of metals and semiconductors]. Moscow: Metallurgy. 1969. 248 p. (In Russ.).
15. Kolomytsev P.T. *Gazovaya korroziya i prochnost' nikelovykh splavov* [Gas corrosion resistance of nickel alloys]. Moscow: Metallurgy, 1984. 216 p. (In Russ.).
16. Toth Louis E. *Transition Metal Carbides and Nitrides*. New York, Academic Press, 1971, 279 p. (Russ.ed.: Toth L. *Karbidy i nitridy perekhodnykh metallov*. Moscow: Mir. 1974. 295 p.).

Received April 30, 2014

ВЛИЯНИЕ ДИАМЕТРА ПРОКАТНЫХ ВАЛКОВ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПНОЙ СТАЛИ

Пузанов М.П., магистрант кафедры «Обработка металлов давлением»

Шилов В.А., д.т.н., профессор кафедры «Обработка металлов давлением» (omd@mtf.ustu.ru)

Михайленко А.М., к.т.н., доцент кафедры «Обработка металлов давлением»

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

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

Аннотация. Проведен промышленный эксперимент по влиянию диаметра рабочих валков стана холодной прокатки на магнитные свойства электротехнической анизотропной стали (ЭАС). Сформированы две статистические выборки, содержащие значения магнитной индукции ЭАС, прокатанной на валках диаметром 70 и 290 мм. В результате установлено, что влияние диаметра прокатных валков на магнитную индукцию ЭАС является статистически незначимым, но вероятным.

Ключевые слова: электротехническая анизотропная сталь, текстура Госса, магнитная индукция, холодная прокатка, диаметр рабочих валков.

Основным материалом, служащим для изготовления магнитопроводов электротехнических устройств, является холоднокатаная электротехническая анизотропная сталь (ЭАС), содержащая 3 – 4 % кремния и обладающая текстурой Госса $\{110\}\langle 001\rangle$, которая определяет электромагнитные свойства ЭАС: магнитную индукцию B и удельные магнитные потери P [1, 2].

Получение текстуры Госса в ЭАС обеспечивается специальной технологией ее производства, в которой одной из главных операций является холодная прокатка. На сегодняшний день изучению влияния прокатных факторов на текстурообразование и магнитные свойства ЭАС уделено недостаточное внимание. Однако уже сейчас известно, что холодная прокатка формирует зародыши текстуры Госса в полосах сдвига [3], что позволяет предполагать существование связи между факторами холодной прокатки и текстурообразованием. В связи с этим, в настоящей работе поставлена цель выполнить анализ влияния на магнитные свойства ЭАС одного из основных параметров холодной прокатки – диаметра рабочих валков D_p . Для этого исследовали процесс холодной прокатки ЭАС по действующей на Верх-Исетском металлургическом заводе технологии по двум вариантам, различающимся только диаметрами рабочих валков на второй стадии прокатки: в первом варианте использовали 20-ти валковый стан 1200,

$D_p = 70$ мм, во втором – стан кварто 1400, $D_p = 290$ мм. В обоих вариантах подкат толщиной 0,70 мм прокатывали за три прохода на полосу толщиной 0,30 мм с суммарным относительным обжатием 57,1 % при практически одинаковом распределении обжатий по проходам и скоростном режиме. Условия трения на контактной поверхности в обоих вариантах за счет подбора смазок были практически одинаковыми, коэффициент трения μ изменялся в пределах от 0,07 до 0,09. Технологические параметры на всех остальных переделах не изменялись. Таким образом, в промышленном эксперименте варьировали только один параметр – диаметр валков.

По каждому из вариантов экспериментальной технологии было обработано по 60 рулонов ЭАС. От каждого рулона отбирали образцы для определения на аппарате Эпштейна магнитной индукции при напряженности магнитного поля 800 А/м – B_{800} , Тл. Таким образом, были сформированы две статистические выборки $B_{800} = f(D_p)$ объемом 60 точек каждая. Полученные статистические выборки анализировали методами математической статистики с помощью программного комплекса Microsoft Excel. Основные результаты такого анализа представлены в таблице.

Как видно из таблицы, статистические характеристики обеих выборок получились достаточно близкими между собой. Для уровня значимости $\alpha = 0,05$ и числа

Результаты статистического анализа

Вариант второй прокатки	Диаметр рабочих валков, D_p , мм	Точечные оценки B_{800}		
		математическое ожидание B_{800} , Тл	дисперсия σ^2 , Тл ²	стандартное отклонение σ , Тл
1	70	1,872	$3,19 \cdot 10^{-5}$	0,0057
2	290	1,870	$3,69 \cdot 10^{-5}$	0,0061

степеней свободы $\nu = 60 + 60 - 2 = 118$ квантиль распределения Стьюдента $t_{0,05,118} = 1,981$, а значение статистики Стьюдента составило $t = 1,868$, т.е. $t_{0,05,118} > t$, что свидетельствует об отсутствии статистически значимого различия между магнитными свойствами двух опытных партий ЭАС. Таким образом, влияние диаметра валков на магнитные свойства ЭАС можно считать незначимым. Однако, поскольку в условиях промышленного эксперимента невозможно полностью исключить влияние посторонних факторов, то для выявления предполагаемого существования связей между магнитными свойствами ЭАС и диаметром валков необходимо провести физические эксперименты по исследованию текстуры, что предполагается выполнить в ближайшем будущем.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лобанов М.Л., Русаков Г.М., Редикульцев А.А. Электротехническая анизотропная сталь. Ч. I. История развития. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2011. № 7. С. 67 – 68.
2. ГОСТ Р 53934-2010. Прокат тонколистовой холоднокатаный из электротехнической анизотропной стали. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2011.
3. Русаков Г.М., Редикульцев А.А., Каган И.В., Лобанов М.Л. Механизм образования полос сдвига при холодной деформации технического сплава Fe–3% Si. // Физика металлов и металлургия. 2010. Т. 109. № 6. С. 701 – 707.

© 2014 г. Пузанов М.П., Шилов В.А., Михайленко А.М.

Поступила 30 июля 2014 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA – FERROUS METALLURGY. 2014. No. 9. Vol. 57, pp. 63–64.

THE INFLUENCE OF ROLLS' DIAMETER ON MAGNETIC PROPERTIES OF GRAIN-ORIENTED ELECTRICAL STEEL

Puzanov M.P., Master student

Shilov V.A., Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair "Metal Forming" (omd@mtf.ustu.ru)

Mikhailenko A.M., Cand. Sci. (Eng.), assist. Professor of the Chair "Metal Forming"

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

Abstract. A full-scale experiment was carried out to determine the influence of a cold mill rolls' diameter on the texture and magnetic properties of grain-oriented electrical steel (GOES). The results were arranged into two statistical samplings containing magnetic induction value of GOES rolled on the 70 and 290 mm diameter rolls. It was found out that the influence of the rolls' diameter on the magnetic induction of the GOES is statistically insignificant, but probable.

Keywords: grain-oriented electrical steel, Goss texture, magnetic induction, cold rolling, rolls' diameter.

REFERENCES

1. Lobanov M.L., Rusakov G.M., Redikul'tsev A.A. Electrotechnical anisotropic steel. Part 1. History of development. *Metal Science and Heat Treatment*. 2011, no. 7–8 (53), pp. 326–332.
2. GOST R 53934-2010. *Prokat tonkolistovoi kholodnokatanoy iz elektrotekhnicheskoi anizotropnoi stali. Tekhnicheskie usloviya* [Cold-rolled sheet of grain-oriented electrical steel. Specifications]. Moscow: Standartinform. 2011. (In Russ.).
3. Rusakov G.M., Redikul'tsev A.A., Kagan I.V., Lobanov M.L. Mechanism of formation of shear bands upon cold deformation of a commercial Fe–3% Si alloy. *Physics of Metals and Metallography*. 2010, no. 6(109), pp. 662–669.

Received July 30, 2014

УДК 621.73

УЧЕТ ДЕФОРМАЦИОННОГО РАЗОГРЕВА ПРИ ХОЛОДНОЙ ПРОКАТКЕ ТРУБ

Орлов Г.А., д.т.н., доцент, профессор кафедры «Обработка металлов давлением» (gorl@mail.ru)

Орлов А.Г., студент

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

Аннотация. Представлена методика количественной оценки температурного разогрева при холодной прокатке труб с заданной производительностью. Предложена формула для расчета деформационного разогрева, полученная из закона сохранения энергии при пластической деформации. Приведен пример использования предложенных формул для оценки снижения усилий прокатки по определенному маршруту. Показана возможность интенсификации процесса прокатки за счет температурного разогрева.

Ключевые слова: холодная прокатка труб, деформационный разогрев, усилия прокатки.

Повышение температуры или разогрев металла во время пластической деформации Δt_p может достигать, в зависимости от условий процесса и свойств

металла, нескольких сотен градусов. Известен ряд инженерных формул для его расчета [1]. Более точная формула для расчета разогрева может быть получена

Результаты расчетов температурного разогрева и усилий прокатки

Номер сечения	D_i , мм	S_i , мм	Λ_i	T_i , МПа	Δt_p , °С	P_0 , кН	P_p , кН
1	78,59	11,21	0,115	335,3	8,4	266	257
2	74,95	10,05	0,477	445,4	46,3	280	233
3	71,87	9,17	0,773	503,5	84,2	605	435
4	69,22	8,50	1,036	545,8	123,25	899	667
5	66,90	8,00	1,245	575,6	156,2	953	621
6	64,85	7,64	1,424	599,2	185,9	987	573
7	63,03	7,39	1,578	618,1	212,6	864	452
8	61,42	7,25	1,687	631,0	232,0	697	338
9	60,00	7,20	1,758	639,2	245,0	308	142

из первого закона термодинамики при пластической деформации:

$$\Delta t_p = \frac{\eta T \Lambda}{c \rho}, \quad (1)$$

где $\eta = 0,80 - 0,90$ – доля тепла, остающаяся в теле; T – интенсивность касательных напряжений; Λ – степень деформации сдвига; c – удельная теплоемкость; ρ – плотность. Остальное тепло (10 – 20 %) отводится через контактные поверхности с валками, оправкой и в окружающую среду.

Формула (1) позволяет осуществить примерный расчет деформационного разогрева вдоль рабочего конуса прокатки для каждого поперечного сечения, в котором размеры трубы определяются заданной калибровкой. В этом случае берутся усредненные по сечению значения работы деформации $T\Lambda$. Согласно работе [2], усилия прокатки зависят от упрочнения металла. Поскольку при разогреве сопротивление деформации уменьшается, то снижаются и усилия прокатки. Снижение усилий свидетельствует о наличии определенных резервов в интенсификации процесса прокатки, например за счет повышения линейного смещения.

В таблице приведены результаты расчета деформационного разогрева по формуле (1) и усилий прокатки P_0 (без учета разогрева) и P_p (с учетом разогрева) в сечениях рабочего конуса по методике [2] для прохода прокатки $83 \times 11 \rightarrow 60 \times 7,2$ мм (линейное смещение $m\mu = 30$ мм; подача $m = 15$ мм; коэффициент вытяжки $\mu = 2$; сталь ШХ-15; методика НИТИ-НТЗ). После расчета калибровки известны значения диаметра D_i и толщины стенки трубы S_i в каждом контрольном сечении. Степень деформации сдвига Λ_i для каждого сечения рассчитана по формуле [3] $\Lambda = \sqrt{3} k_{\text{нсм}} \ln \mu$, где коэффициент немонотонности деформации $k_{\text{нсм}} = 1,3$. Сопротивление деформации стали ШХ-15 по данным работ [4, 5] рассчитана по формуле $\sigma_s = (386 + 550\Lambda^{0,48}) \times$

$\times \exp(-0,0039t)$, где t – температура прокатки с учетом разогрева; $T = \sigma_s / \sqrt{3}$.

Удельная теплоемкость стали ШХ-15 при комнатной температуре принималась, согласно работе [6], 0,5 кДж/кг·град; плотность стали 7800 кг/м³; коэффициент $\eta = 0,80$ (с учетом применения охлаждающей жидкости).

Из таблицы видно, что максимальное усилие прокатки существенно снизилось (примерно в 1,5 раза), причем интенсивность снижения усилий нарастает к концу рабочего участка по мере роста разогрева. По данным работы [2], соотношение усилий и линейных смещений

в двух вариантах прокатки выражается как $\frac{P_1}{P_2} = \sqrt{\frac{m\mu_1}{m\mu_2}}$,

поэтому в рассматриваемом случае линейное смещение можно увеличить примерно в 2 раза, например за счет увеличения коэффициента вытяжки до 4.

Таким образом, разработанная методика оценки температурного разогрева при холодной прокатке труб позволяет выбрать на основе количественных оценок обоснованный вариант режимов прокатки труб с повышенной производительностью.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Тихонов А.С. Элементы физико-химической теории деформируемых сплавов. – М.: Наука, 1972. – 158 с.
2. Шевакин Ю. Ф. Калибровка и усилия при холодной прокатке труб. – М.: Metallurgizdat, 1963. – 269 с.
3. Орлов Г.А. Инженерная оценка обрабатываемости металлов давлением // Изв. вуз. Черная металлургия. 2013. № 3. С. 11 – 14.
4. Богатов А.А., Мижирицкий О.И., Смирнов С.В. Ресурс пластичности металлов при обработке давлением. – М.: Металлургия, 1984. – 144 с.
5. Мигачев Б.А., Потапов А.И. Пластичность инструментальных сталей: Справочник. – М.: Металлургия, 1980. – 88 с.
6. Немзер Г.Г. Технология кузнечно-штамповочного производства. – Л.: Машиностроение, 1988. – 320 с.

© 2014 г. Орлов Г.А., Орлов А.Г.
Поступила 18 августа 2014 г.

ACCOUNTING OF DEFORMATION HEATING DURING COLD ROLLING OF TUBES

Orlov G.A., Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair “Metal Forming” (gorl@mail.ru)

Orlov A.G., Student

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

Abstract. The authors proposed a method of quantitative estimation of heating temperature during cold rolling of tubes with specified performance. The formula for calculating the deformation heating is described resulting from the law of energy conservation during plastic deformation. As a result the authors showed an example of using the proposed formulas for evaluating the reduction effort rolling along a certain route. The possibility of intensification of rolling process by temperature heating is described.

Keywords: cold rolling of tubes, deformation heating, rolling force.

REFERENCES

1. Tikhonov A.S. *Elementy fiziko-khimicheskoi teorii deformiruemyykh splavov* [Elements of physical and chemical

theory of wrought alloys]. Moscow: Nauka, 1972. 158 p. (In Russ.).

2. Shevakin Yu. F. *Kalibrovka i usiliya pri kholodnoi prokatke trub* [Calibration and effort during pipe cold rolling]. Moscow: Metallurgizdat, 1963. 269 p. (In Russ.).

3. Orlov G.A. Engineering assessment of plastic metal working. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 2013, no. 3, pp. 11–14. (In Russ.).

4. Bogatov A.A., Mizhritskii O.I., Smirnov S.V. *Resurs plastichnosti metallov pri obrabotke davleniem* [Resource plasticity of metals in processing of metals by pressure]. Moscow: Metallurgiya, 1984. 144 p. (In Russ.).

5. Migachev B.A., Potapov A.I. *Plastichnost' instrumental'nykh stalei (spravochnik)* [Plasticity of tool steels]. Moscow: Metallurgiya, 1980. 88 p. (In Russ.).

6. Nemzer G.G. *Tekhnologiya kuznechno-shtampovochного proizvodstva* [Technology of forging and stamping production]. Leningrad: Mashinostroenie, 1988. 320 p. (In Russ.).

Received August 18, 2014

УДК.669.041

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА ОБЖИГА ИЗВЕСТНЯКА ВО ВРАЩАЮЩЕЙСЯ ПЕЧИ НА ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ИЗВЕСТИ

Ансимов А.А., аспирант кафедры «Металлургия и металловедение» (ansimow@yandex.ru)

Меркер Э.Э., д.т.н., профессор кафедры «Металлургия и металловедение»

Старооскольский технологический институт, филиал НИТУ МИСиС
(309516, Россия, Белгородская обл., г. Старый Оскол, микрорайон Макаренко, д. 42)

Аннотация. Экспериментально в лабораторных и производственных условиях установлено влияние температурного режима во вращающейся печи на показатели качества извести и ее влияние на шлаковый режим при электроплавке стали в дуговой печи.

Ключевые слова: вращающаяся печь, режим обжига, известь, известняк, температура, шлакообразование.

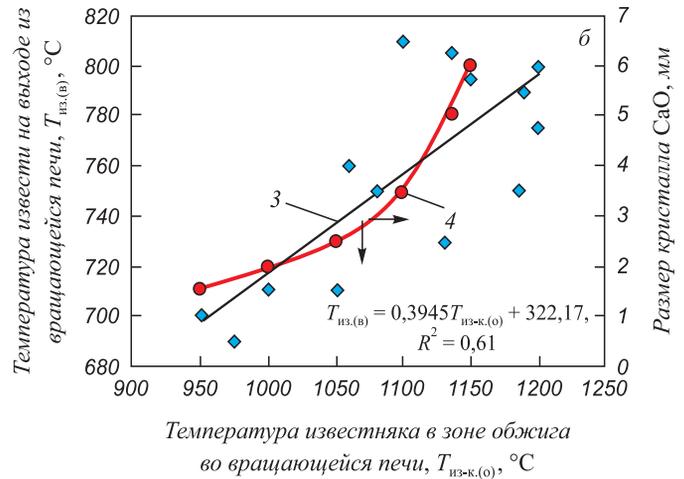
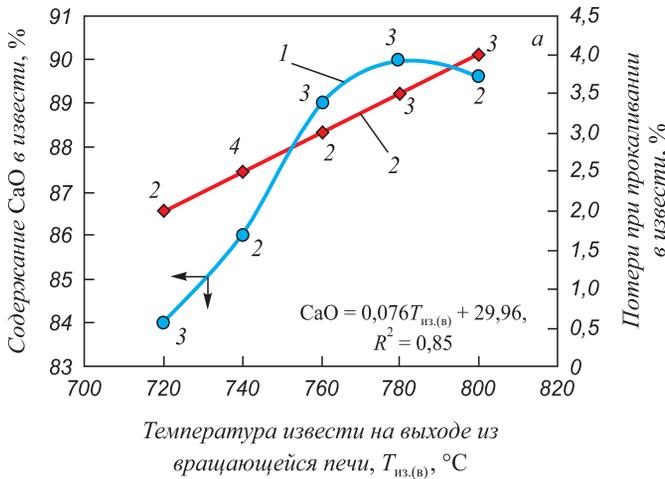
Целью работы является анализ влияния температурного режима обжига известняка во вращающейся печи на показатели качества промышленной извести, используемой в сталеплавильном производстве.

Режим обжига известняка во вращающейся печи для производства качественной извести [1, 2] должен обеспечивать требуемую производительность агрегата, пониженный удельный расхода тепла и рациональный предел конечной температуры извести на выходе из печи $T_{из(в)}$, °С при входе ее в холодильник агрегата [3].

На основе анализа данных работы вращающихся печей обжига известняка в цехе обжига извести Старооскольского электрометаллургического комбината и по данным лабораторных исследований установлен характер влияния параметров температурного режима в агрегате на показатели качества извести. Влия-

ние температуры извести на выходе из вращающейся печи на содержание CaO в извести (см. рисунок, а, кривая 1) свидетельствует о достижении экстремума (более 90 %) при температуре извести на выходе из вращающейся печи, равной около 780 – 800 °С при допустимых потерях при прокаливании в извести около 4 %. (см. рисунок, а, линия 2). При этом установлено влияние температуры обжига известняка $T_{из-к(о)}$, °С на размеры кристаллов CaO после обжига материала (см. рисунок, б, кривая 4).

По результатам обработки данных установлена тесная корреляционная зависимость (см. рисунок, б, линия 3), указывающая на достоверность и взаимосвязь температуры извести на выходе из вращающейся печи и температуры известняка в зоне обжига агрегата. Анализ данных тепловой работы вращающихся печей обжига



Зависимость содержания CaO (1) и потерь при прокаливании в извести (2) от ее температуры на выходе из вращающейся печи (а) и влияние температуры известняка в зоне обжига печи на температуру извести на выходе из вращающейся печи (3) и размер кристаллов CaO (4), (б)

известняка [3] указывает на необходимость определения температуры известняка в зоне обжига во вращающейся печи. В работе получена критериальная зависимость $\frac{T_{из-к(о)}}{T_{эф.}} = B_0 W^{-1,73}$, где $T_{эф.}$ – эффективная (усредненная)

температура газового потока факела над поверхностью известняка в зоне обжига печи, B_0 – критерий Больцмана, W – критерий, характеризующий соотношение между падением температуры в конце факела газа и подъемом температуры материала при противотоке в печи вследствие влияния экзотермических реакций в потоке известняка. Таким образом, определив $T_{из-к(о)}$, находим затем $T_{из(в)}$, что позволяет осуществлять контроль содержания CaO в извести (см. рисунок, а).

Определение оптимального расхода извести в дуговую печь при электроплавке металлизированных окатышей осуществляли, исходя из накапливающейся массы шлака ($G_{шл}$, кг) с учетом образующегося (FeO) по формуле:

$$G_{шл} = G_{шл(0)} + \left(V_{ок} \frac{B}{100} + V_{(FeO)} + V_{изв} \right) (\tau - \tau_0), \quad (1)$$

где $G_{шл(0)}$ – количество шлака в печи в момент начала (τ_0 , с) подачи окатышей в ванну, кг; $V_{ок}$ – расход окатышей, кг/с; B – содержание пустой породы в окатышах (CaO и SiO₂), %; $V_{(FeO)}$ – суммарная скорость образования (FeO) в шлаке, кг/с; $V_{изв}$ – скорость подачи извести в печь, кг/с; τ_0 и τ – начальное и текущее время по ходу плавки, с.

По ходу плавки окатышей необходимо поддерживать оптимальный уровень основности шлака (CaO/SiO₂), подавая в печь соответствующее количество извести. Для расчета из выражения (1) распишем массы CaO и SiO₂ в следующем виде:

$$CaO = (CaO)_0 + \left(V_{ок} \frac{CaO_{ок}}{100} + V_{изв} \right) (\tau - \tau_0); \quad (2)$$

$$SiO_2 = (SiO_2)_0 + \left(V_{ок} \frac{(SiO_2)_{ок}}{100} + V_{изв} \right) (\tau - \tau_0), \quad (3)$$

где CaO_{ок} и (SiO₂)_{ок} – содержание этих оксидов в окатышах, кг; CaO₀ и (SiO₂)₀ – начальная масса этих оксидов в шлаке перед подачей окатышей в печь, кг.

Тогда из выражений (2) и (3) получим оптимальную скорость подачи извести в дуговую печь по ходу электроплавки окатышей:

$$V_{изв(опт)} = (B(SiO_2)_{ок} - CaO_{ок}) \frac{V_{ок}}{100} + \frac{B(SiO_2)_0 - (CaO)_0}{\tau - \tau_0}. \quad (4)$$

Таким образом, осуществляя оптимальный расход извести в ванну дуговой печи, по выражению (4) представляется возможным не только экономить известь при электроплавке окатышей, но при этом интенсифицируется также процесс шлакообразования, ускоряются процессы десульфурации и дефосфорации металла, повышается производительность печи и улучшается качество стальной продукции. Оптимизация температурного режима обжига известняка во вращающейся печи влияет на содержание CaO в извести и на конечные показатели электростали.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Нехлебаев Ю.П. Экономия топлива при производстве извести. – М.: Металлургия, 1987. – 136 с.
2. Бергауз А.Л., Розенфельд Э.И. Повышение эффективности сгорания топлива в печах. – Л.: Недра, 1984. – 175 с.
3. Меркер Э.Э., Агаркова Т.В., Губин В.В. Повышение эффективности сжигания топлива во вращающихся печах обжига извести. // Черная металлургия. Бюл. ин-та «Черметинформация». 1995. № 5. С. 28 – 30.

EFFECT OF TEMPERATURE MODE OF LIMESTONE CALCINATION IN A ROTARY FURNACE ON LIME QUALITY

Ansimov A.A., Postgraduate of the Chair “Metallurgy and Metallography” (ansimow@yandex.ru)

Merker E.E., Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair “Metallurgy and Metallography”

Sary Oskol Technological Institute of National University of Science and Technology “MISiS” (42, Makarenko microdistrict, Saryi Oskol, Belgorod Region, 309516, Russia)

Abstract. The influence of the temperature mode in the rotary furnace on lime quality is established experimentally in laboratory and industrial conditions with its impact on the slag mode during electric smelting of steel in electric arc furnaces.

Keywords: rotary furnace, burning mode, lime, limestone, temperature, slag formation.

REFERENCES

1. Nekhlebaev Yu.P. *Ekonomiya topliva pri proizvodstve izvesti* [Fuel savings in the production of lime]. Moscow: Metallurgiya, 1987. 136 p. (In Russ.).
2. Bergauz A.L., Rozenfel'd E.I. *Povyshenie effektivnosti sgoraniya topliva v pechakh* [Improving the efficiency of fuel combustion in furnaces]. Leningrad: Nedra, 1984. 175p. (In Russ.).
3. Merker E.E., Agarkova T.V., Gubin V.V. Improving the efficiency of fuel combustion in rotary furnaces for lime roasting. *Byulleten'NTI “Chernaya metallurgiya”*, no. 5, 1995, pp. 28–30. (In Russ.).

Received August 18, 2014

УДК 621.793

ИСПЫТАНИЕ ВОЗДУШНЫХ ФУРМ ДОМЕННЫХ ПЕЧЕЙ С БОРСОДЕРЖАЩИМИ ОБМАЗКАМИ

*Радюк А.Г., д.т.н., профессор, вед. научный сотрудник кафедры технологии и оборудования
трубного производства (radjuk@rambler.ru)*

*Титлянов А.Е., к.т.н., старший научный сотрудник кафедры технологии и оборудования
трубного производства*

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

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

Аннотация. Для повышения стойкости и снижения тепловых потерь через воздушные фурмы использованы износостойкие борсодержащие обмазки с низким коэффициентом теплопроводности. Возможность решения поставленной задачи показана на примере испытания двух опытных фурм.

Ключевые слова: воздушные фурмы, стойкость, тепловые потери, борсодержащие обмазки.

В ОАО «Северсталь» в течение ряда лет для повышения стойкости воздушных фурм доменных печей применяют метод газотермического напыления алюминиевого покрытия на наружную поверхность фурмы [1], однако это недостаточно снижает тепловые потери.

Работу проводили как с целью повышения стойкости воздушных фурм, так и уменьшения тепловых потерь через их поверхность. Известно, что тепловые потери через фурмы составляют около 30 % всех тепловых потерь в доменной печи [2]. На фурмы с алюминиевым газотермическим покрытием были нанесены износостойкие борсодержащие обмазки с низким коэффициентом теплопроводности. Опытные фурмы были установлены

на доменной печи (ДП) № 5¹. Стойкость опытных фурм сравнивали со средней стойкостью серийных, снятых по соответствующим причинам в период эксплуатации опытных фурм (табл. 1).

Стойкость фурмы № 45, снятой по причине «трещина по сварке», превысила среднюю стойкость серийных фурм более, чем на 30 %. Стойкость фурмы № 183, снятой по прогару рыла снизу, оказалась на уровне средней стойкости серийных фурм.

Тепловые потери на опытных и серийных фурмах представлены в табл. 2.

Отмечается снижение тепловых потерь на опытных фурмах по сравнению с серийными.

Для исследования материалов и режимов нанесения обмазки, а также корректной оценки экономической целесообразности использования фурм с обмазкой необ-

¹ В работе принимал участие Ю.И. Косенков

Таблица 1

Испытание воздушных фурм с боросодержащими обмазками

Фурма	Прибор	Дата установки	Дата снятия	Стойкость, сут	Причина снятия	Средняя стойкость серийных фурм, сут
45	4	22.06.12	01.04.13	283	Трещина по сварке	186
183	35	18.10.12	25.04.13	189	Прогар рыла снизу	195

Таблица 2

Сравнение тепловых потерь на опытных и серийных фурмах

Месяц, год	Тепловые потери, Мкал/ч			Экономия тепла, %	Тепловые потери, Мкал/ч			Экономия тепла, %
	ф.п. 34	ф.п. 35 (№ 183)	ф.п. 36	ф.п. 35 (№ 183)	ф.п. 3	ф.п. 4 (№ 45)	ф.п. 5	ф.п. 4 (№ 45)
Октябрь 2012 г.	186,2	181,3	208,3	8,1	–	–	–	–
Ноябрь 2012 г.	178,6	170,9	209,7	12,0	–	–	–	–
Декабрь 2012 г.	167,3	156,5	189,9	12,4	–	–	–	–
Январь 2013 г.	184,2	160,1	195,9	15,8	207,1	166,5	203,7	18,9
Февраль 2013 г.	193,0	164,0	198,6	16,2	216,2	168,6	202,4	19,4
Март 2013 г.	188,8	158,2	200,8	18,8	209,8	156,2	199,3	23,6
Апрель 2013 г.	202,3	165,2	206,9	19,3	204,3	160,6	201,7	20,9

ходимо увеличение числа опытных фурм, установленных на ДП № 5.

29.06.05; опублик. 27.07.07. Бюл. № 21.

- Бородулин А.В., Васильев А.П., Глушенко Е.Л. и др. Автоматизированные печные агрегаты и энергосберегающие технологии в металлургии // Тр. II Междунар. науч.-практ. конф. (Москва, МИСиС, 3 – 5 декабря 2002). С. 424 – 426.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Пат. 2303636 РФ. Способ подготовки к работе фурмы доменной печи / А.Е. Титлянов, А.Г. Радюк, С.М. Тихонов и др.; заявл.

© 2014 г. Радюк А.Г., Титлянов А.Е.
Поступила 29 июля 2014 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA – FERROUS METALLURGY. 2014. No. 9. Vol. 57, pp. 68–69.

THE TEST OF AIR TUYERES FOR BLAST FURNACES WITH BORON-CONTAINING COATINGS

Radyuk A.G., Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair “Technology and equipment for pipe production”

(radjuk@rambler.ru)

Titlyanov A.E., Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Chair “Technology and equipment for pipe production”

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

Abstract. The resistant boron-containing coatings with low thermal conductivity were used to enhance durability and to reduce heat losses through the air tuyeres. The possibility of solving the task was shown on the example of the trials of two experienced tuyeres.

Keywords: air tuyeres, durability, heat losses, boron-containing coating.

REFERENCES

- Titlyanov A.E., Radyuk A.G., Tikhonov S.M. etc. *Sposob podgotovki k rabote furmy domennoi pechi* [A method of preparing the lance of blast furnace for operation]. Patent RFNo. 2303636, Byul. Izobretenii no. 21, 2007. (In Russ.).
- Borodulin A.V., Vasil'ev A.P., Glushchenko E.L. etc. *Avtomatizirovannye pechnye agregaty i energosberegayushchie tekhnologii v metallurgii: tr. II Mezhdunar. nauch.-prakt. konf. Moskva, MISiS, 3 – 5 dekabrya 2002* [Automated furnace units and energy-saving technologies in metallurgy: Proceedings of the II Intern. scientific-practical conf. Moscow, MISIS, December 3–5, 2002]. pp. 424–426. (In Russ.).

Received July 29, 2014

УДК 669.162

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ДОБАВКИ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ФЛЮСОВ НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ХРОМОВОГО АГЛОМЕРАТА*

Нурмаганбетова Б.Н.¹, доцент (nbn2267@mail.ru)

Кель И.Н.², студент

Жданов А.В.², к.т.н., доцент

Экибастузский инженерно-технический институт имени академика К. И. Сатпаева

(141208, Казахстан, Экибастуз, ул. Энергетиков, 54а)

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

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

Аннотация. Проведена оценка изменения химического состава агломерата на основе хромитовой руды при добавке различных флюсующих добавок.

Ключевые слова: агломерация, хромитовая руда, флюс, глина, состав шихты.

Технологические проблемы агломерации хроморудного сырья связаны главным образом с высокой температурой процесса, обусловленной температурой плавления хроморудного сырья [1], снижение которой может быть обеспечено за счет добавок различных силикатных и алюмосиликатных материалов. Влияние этих добавок на температуру размягчения мелочи хромитовой руды, а, следовательно, и на температуру спекания аглошихты, отличается. Выбор флюса определяет конечный химический состав готового агломерата, главным образом содержание Cr_2O_3 и отношение Al_2O_3/SiO_2 , имеющее важное значение для степени извлечения хрома и формирования шлака при производстве высокоуглеродистого феррохрома. Шихтовыми материалами была хромовая руда Донского ГОКа (ДГОКа) и ряд флюсующих добавок.

Химический состав шихтовых материалов приведен в таблице.

Содержание Cr_2O_3 в агломерате при добавке 5 % силикатных флюсов (микросилика, кварцит) снижает-

ся до 46,22 – 46,24 %, а при добавке 10 % силикатных флюсов уменьшается до 43,52 – 43,58 % в сравнении с исходной рудой. Добавление алюмосиликатных материалов в количестве 5 – 7 %, обусловленное их влиянием на температуру размягчения хромитовой руды [2], уменьшает количество Cr_2O_3 в агломерате до 45,21 – 45,62 % при добавке 5 % и до 44,16 – 44,72 % при добавке 7 % алюмосиликатных материалов, но при этом существенно корректирует химический состав пустой породы: отношение Al_2O_3/SiO_2 , влияющее на состав шлака при выплавке высокоуглеродистого феррохрома, возрастает с 0,32 (в случае применения силикатных флюсов) до 0,37 – 0,44 при добавке различных глин.

Таким образом, оценено влияние различных флюсующих добавок на химический состав агломерата для производства углеродистого феррохрома. Рациональным вариантом с точки зрения формирования конечного шлака является отношение $Al_2O_3/SiO_2 = 0,53$ при $SiO_2 = 30$ %.

Химический состав шихтовых материалов

Материал	Химический состав, % (по массе)							
	Cr_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	FeO	S	P
Руда ДГОКа	47,70	9,70	5,00	22,20	0,50	11,50	0,022	0,01
Кокс Нижнетагильского металлургического комбината (86,55 % С, 13 % золы)	–	–	–	–	–	–	0,40	0,05
Зола кокса	–	46,60	24,40	2,50	5,70	12,70	–	–
Глина Бускуль	–	51,80	29,60	3,07	0,30	11,63	0,03	0,03
Глина Карасор	–	59,90	18,30	0,93	0,83	15,42	0,03	0,03
Глина Экибастуз	–	58,24	15,88	2,95	1,30	7,10	0,03	0,03
Кварцит	–	97,60	1,20	0,10	0,50	0,27	0,025	0,014
Микросилика	–	95,50	0,53	1,04	0,42	0,74	0,03	0,02

* Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №14-03-31167.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Металлургия чугуна: Учебник для вузов. – 3-е изд., перераб. и доп. / Е.Ф. Вегман, Б.Н. Жеребин, А.Н. Похвиснев и др. / Под ред. Ю.С. Юсфина. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 774 с.
2. Нурмаганбетова Б.Н., Павлов В.А., Жданов А.В. и др. Изучение влияния микросилки на температуру размягчения хроми-

товой руды Донского ГОКа. // Инновации в материаловедении и металлургии: Материалы II Междунар. интеракт. науч.-практ. конф. – Екатеринбург, 2013. С. 70 – 77.

© 2014 г. Нурмаганбетова Б.Н., Кель И.Н.,
Жданов А.В.

Поступила 25 июля 2014 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA – FERROUS METALLURGY. 2014. No. 9. Vol. 57, pp. 70–71.

ESTIMATION OF INFLUENCE OF VARIOUS TYPES OF FLUXES ON THE CHEMICAL COMPOSITION OF CHROMITE SINTER

*Nurmaganbetova B.N.*¹, *Assist. Professor*

(nbn2267@mail.ru)

*Kel' I.N.*², *Student*

*Zhdanov A.V.*², *Cand. Sci. (Eng.), assist. Professor*

¹ Ekibastuz Engineer-technical institute named after acad. Satpayev K.I. (54a, Energetikov str., Ekibastuz, 141208, Kazakhstan)

² Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin (19, Mira str., Ekaterinburg, 620002, Russia)

Abstract. The calculation of sinter chemical composition from chromite fines and various silica and alumina-silica fluxing agents was made and described.

Keywords: sintering, chromite, flux, clay, charge composition.

REFERENCES

1. Vegman E.F., Zherebin B.N., Pokhvisnev A.N., Yusfin Yu.S., Kur-nov I.F., Paren'kov A.E., Chernousov P.I. *Metallurgiya chuguna: uchebnik dlya vuzov* [Ironmaking: Textbook for universities]. Yus-fin Yu.S. ed. Moscow: Akademkniga. 2004. 774 p. (In Russ.)
2. Nurmaganbetova B.N. *Izuchenie vliyaniya mikrosilki na temperaturu razmyagcheniya khromitovoi rudy Donskogo GOKa* [Study of the effect of microsilica on softening temperature of chromite ore from Donskoy Mining and Processing Plant]. In: Nurmaganbetova B.N., Pavlov V.A., Zhdanov A.V., Mysik V.F., Pankov D.A. *Innovatsii v materialovedenii i metallurgii: materialy II Mezhdunar. interakt. nauch.-prakt. konf.* [In-novations in materials science and metallurgical materials. II Intern. in-teractive sci.-pract. conf.]. Ekaterinburg, 2013, pp. 70–77. (In Russ.)

Abstract. This work was supported by the RFBR grant no. 14-03-31167.

Received July 25, 2014

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 29.09.2014. Формат 60×90 ¹/₈. Бум. офсетная № 1.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 9,0. Заказ 4335. Цена свободная.

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