

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

# ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

---

ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

---

8

Издается с января 1958 г. ежемесячно

2012

---

**Главный редактор:**

Ю.С. ЮСФИН

**Заместитель главного редактора:**

С.П. МОЧАЛОВ

**Ответственный секретарь:**

А.Г. ГЛЕБОВ

**Заместитель ответственного секретаря:**

Н.П. ОЛЕНДАРЕНКО

**Члены редакционной коллегии:**

М.В. АСТАХОВ

Г.В. АШИХМИН

В.Д. БЕЛОВ

Е.П. ВОЛЫНКИНА

С.М. ГОРБАТЮК

ГУОИ ТАНГ (Китай)

К.В. ГРИГОРОВИЧ, редактор раздела

*«Ресурсосбережение в черной металлургии»*

В.Е. ГРОМОВ

А.В. ДУБ, редактор раздела

*«Инжиниринг в черной металлургии»*

Р. КАВАЛЛА

В.М. КОЛОКОЛЬЦЕВ

К.Л. КОСЫРЕВ, редактор раздела

*«Металлургические технологии»*

В.В. КУРНОСОВ

С.С. ЛАЗУТКИН

Л.П. МЫШЛЯЕВ, редактор раздела

*«Информационные технологии  
и автоматизация в черной металлургии»*

С.А. НИКУЛИН

Г.С. ПОДГОРОДЕЦКИЙ

Л.А. ПОЛУЛЯХ

Е.В. ПРОТОПОПОВ

Л.М. СИМОНЯН, редактор раздела

*«Рациональное природопользование  
в черной металлургии»*

С.В. СОЛОДОВ

Н.А. СПИРИН

М.В. ТЕМЛЯНЦЕВ

М.Р. ФИЛОНОВ, редактор раздела

*«Материаловедение и нанотехнологии»*

М.О. ШПАЙДЕЛЬ (Швейцария)

А.Б. ЮРЬЕВ

Настоящий номер журнала подготовлен к печати  
Сибирским государственным индустриальным университетом

**Адреса редакции:**

119049, Москва, Ленинский пр-т, д. 4

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

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

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

Журнал представлен в сети INTERNET на сервере «Металлургическая отрасль России» ([www.rusmet.ru](http://www.rusmet.ru))

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

E-mail: [ferrous@misis.ru](mailto:ferrous@misis.ru)

[http://www.sibsiu.ru/Divisions\\_RedJizVz.shtml](http://www.sibsiu.ru/Divisions_RedJizVz.shtml)

E-mail: [redjizvz@sibsiu.ru](mailto:redjizvz@sibsiu.ru)

*Л.А. Самигулина, А.В. Величко, Л.Б. Павлович*

Сибирский государственный индустриальный университет

## СИНТЕЗ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ С РАЗЛИЧНЫМИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯМИ

Металлофталоцианины (МФЦ) – это уникальные соединения, которые в настоящее время широко используются в качестве пигментов в лакокрасочной промышленности, катализаторов для серо-цианоочистки коксового газа в коксохимическом производстве (КХП) [1], но главное применение металлофталоцианинов в будущем как органических полупроводников в опто-микроэлектронике, электрохимии [2] и нанотехнологиях [3]. Для черной металлургии МФЦ представляют значительный интерес как катализаторы процессов очистки выбросов в атмосферу оксидов азота, диоксида серы, и серо-цианоочистки сточных вод [4], а также могут быть использованы в коксохимическом, агломерационном, сталеплавильном производствах. Одним из направлений использования металлофталоцианинов в металлургии является создание огнестойких материалов защиты металлоконструкций.

Разработана ресурсосберегающая технология синтеза металлофталоцианинов на базе отхода производства фталевого ангидрида (ФА) или некондиционного продукта [5].

Производство МФЦ осуществляется сухим спеканием компонентов при температуре 290 – 320 °С. Это процесс трудоемкий, сопровождается значительным количеством отходов и выбросов в атмосферу. Получение МФЦ в КХП позволит решить вопросы утилизации отходов его производства следующим образом: жидких – сжиганием на установке утилизации промышленных стоков цеха ФА; газообразных – очисткой совместно с отходящими газами цеха ФА; твердых – подачей в шихту на коксование, что значительно снизит капитальные и эксплуатационные затраты на производство МФЦ.

Цель работы – обоснование выбора солей металлокомплексообразователей для синтеза металлофталоцианинов кобальта (МФЦ – Со) и меди (МФЦ – Cu) жидкофазным методом.

Традиционно МФЦ – Cu синтезируют сухим спеканием на основе фталевого ангидрида, мочевины и однохлористой меди для производства пигментов. Для получения катализаторов используется МФЦ – Со. Предлагаем осуществлять синтез МФЦ в жидкофазной среде растворителей и в присутствии протонодонорного агента, катализатора – молибдата аммония, обладаю-

щего кислотными свойствами и сдвигающего реакцию синтеза в сторону образования фталимида, в отличие от существующих методов получения МФЦ, идущих через образование amino-имино-изо-индоленинов, что позволит увеличить выход целевого продукта и значительно снизить выбросы в атмосферу мелкодисперсной составляющей МФЦ.

В результате начальных стадий аминирования в реакционной зоне образуются в основном фталамид и фталимид, соотношение между которыми в случае необходимости можно регулировать содержанием и свойствами протонодонорного агента. Оба соединения проходят через стадии последовательного отщепления воды и (в случае фталимида) через реакции амминирования с образованием фталонитрила. Необходимо отметить универсальную роль аммиака в рассматриваемых элементарных стадиях. Он служит не только амминирующим агентом, но ион  $\text{NH}_4^+$  также способен выступать в качестве катализатора (протонолирующего агента) кислородной карбонильной группы. Поэтому целесообразно поддерживать избыток аммиака в реакционной зоне за счет порционной загрузки мочевины и, следовательно, не допускать образования побочных продуктов ее разложения. Завершает процесс полимеризация фталонитрила с последующим замыканием цикла на ионе  $\text{Cu}^{2+}$ . Полимеризация, идущая с образованием четырехзвенной цепи, является лимитирующей в реакциях фталонитрила. Для этой реакции благоприятны понижение температуры и повышение давления. Повышение температуры с 200 до 220 °С приводит к уменьшению константы равновесия  $K_p$  в  $3 \cdot 10^4$  раза.

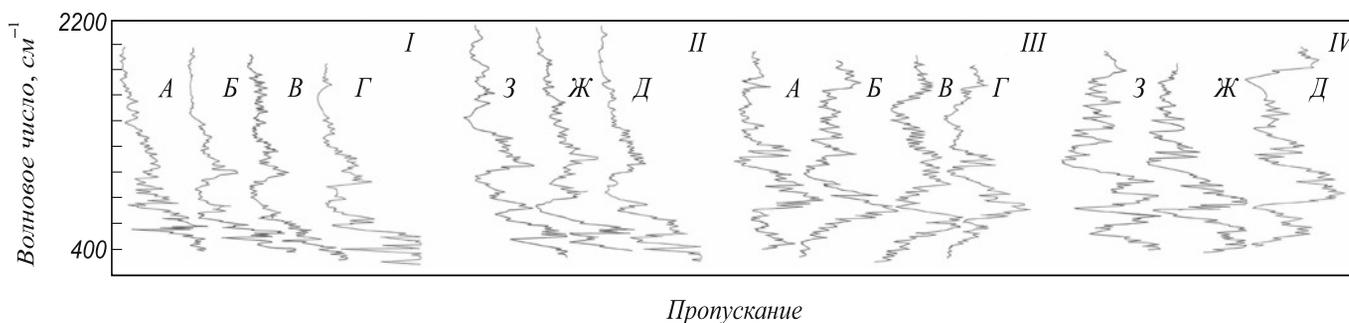
Образование макроцикла на ионе  $\text{Cu}^{2+}$  не является каталитической стадией и идет практически необратимо не зависимо от источника иона металла, в качестве которого были использованы соли меди: хлориды  $\text{CuCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; сульфат  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; ацетат  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; карбонат  $(\text{CuOH})_2 \cdot \text{CO}_3$ , а также соли кобальта: хлорид  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; сульфат  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; нитрат  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Сухое запекание вели при температуре 195 – 200 °С в течение 4 – 30 ч. Содержание компонентов близко к стехиометрии реакции: 53,1 – 53,7 % ФА (здесь и далее % по массе); 8,6 – 13,9 % солей металлов; 32,0 – 36,0 % мочевины, 0,4 % катализатора. Во всех случаях молярное соот-

ношение фталевого ангидрида к соли металла составляло 4:1, катализатор вводился в молярном соотношении к ФА, равном 1:10. Кроме целевой реакции, соли меди вступают в реакции комплексообразования с рядом промежуточных соединений, образующихся в результате превращения ФА, однако при температуре синтеза они (за исключением МФЦ – Cu) легко разлагаются. Критерием окончания синтеза являлась качественная реакция на МФЦ – Cu – синий цвет продукта. Перевод в пигментную модификацию металлофталоцианина меди проводили обработкой продукта серной кислотой, нейтрализацией гидроксидом натрия, многократной промывкой водой. Соединение МФЦ – Co готовили обработкой полученного продукта гидроксидом натрия и многократной промывкой водой. За выход металлофталоцианинов принимался выход очищенного продукта. Исследование полученных синтезом веществ осуществляли методами инфракрасной спектроскопии на приборе SPEKORD-75JR, термическим анализом на дериватографе Q-1500D. Эксперименты показали, что все испытанные соли дали фталоцианиновые комплексы. Синтез зависел от температуры и времени. При использовании сульфата, хлорида, нитрата меди МФЦ образовывались через 4 ч, в то время как использование карбоната, ацетата приводило к образованию металлофталоцианинов при более длительном (до 30 ч) времени синтеза. ИК-спектры технических МФЦ, полученных на основе различных солей комплексообразователей, представлены на рисунке. Сопоставление ИК-спектров всех образцов МФЦ показало, что выделяются характерные группы полос поглощения в области  $800 - 600 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие внеплоскостным колебаниям связи C – N, связанным с ароматическим кольцом; волновое число в диапазоне  $850 - 750 \text{ см}^{-1}$  соответствует колебаниям связей C – Cl, C –  $\text{SO}_3^{2-}$ , C –  $\text{NO}_3^-$ ;  $1100 - 1000 \text{ см}^{-1}$  – характерно для связи C – C ароматического кольца;  $1330 - 1200 \text{ см}^{-1}$  – колебаниям связей кристаллической решетки меди и кобальта;  $1600 - 1400 \text{ см}^{-1}$  – для группы полос поглощения, соответствующей колебаниям связей C = N, связанных с ароматическим кольцом;  $1800 - 1600 \text{ см}^{-1}$  – область полос, соответ-

ствующая связям ангидридов;  $2400 - 2100 \text{ см}^{-1}$  – область проявления колебаний заместителей в ароматическом кольце. ИК-спектр МФЦ – Cu, полученного на основе хлорида меди (I), имеет четкие, хорошо разделенные полосы поглощения, что связано с более кристаллическим характером образца по сравнению с МФЦ – Cu, полученным на базе сульфата, хлорида меди (II), ацетата соответственно. ИК-спектры технических МФЦ – Cu имели аморфную структуру, раздваивающиеся полосы поглощения, а также присутствовали полосы поглощения, характерные для  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций МФЦ. Для образца МФЦ – Cu, полученного на основе хлорида меди (I), выявлены четыре полосы поглощения, характерные для  $\alpha$ -модификации и отсутствие полос поглощения для  $\beta$ -модификации. Для образования МФЦ – Cu пигментной формы наибольшее значение имеет наличие  $\alpha$ -модификации. ИК-спектры МФЦ – Cu, полученных с использованием хлорида меди (II), сульфата меди по группам полос поглощения аналогичны, но отличаются от спектра образца МФЦ – Cu, полученного на базе ацетата меди.

Анализ спектров показал, что в образцах, полученных на базе сульфата, ацетата, присутствуют характерные полосы поглощения фталевого ангидрида, связанные с наличием непрореагировавшего ФА. В ИК-спектре МФЦ – Cu, полученного на базе хлорида меди (I), присутствуют полосы поглощения фталонитрила, что связано с его образованием при взаимодействии ФА с аммиаком, выявлены полосы поглощения, соответствующие колебаниям связи C – Cl. В ИК-спектре МФЦ – Cu, полученного на базе сульфата, имеются характерные для колебаний группы анионов  $\text{SO}_3^{2-}$  полосы поглощения. На всех спектрах МФЦ – Cu отсутствуют полосы поглощения, характерные для группы ионов  $\text{NH}_4^+$ , что говорит о полном разложении катализатора (аммония молибденовокислого) и побочных продуктов (производных мочевины).

В образцах очищенных МФЦ характер полос поглощения в ИК-спектрах изменился. Они стали более четкими, исчезло раздвоение, количество полос уменьшилось, исчезли полосы поглощения, характерные для непрореагировавших ФА и фталонитрила; характер-



Пропускание

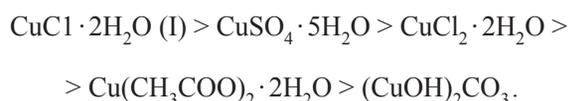
ИК-спектры с комплексообразователями:

A – CuCl (I); B – CuSO<sub>4</sub>; B – CuCl<sub>2</sub> (II); G – Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>; D – Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; Zh – CoSO<sub>4</sub>, Z – CoCl<sub>2</sub>;  
I – МФЦ – Cu; II – МФЦ – Co (очищенные образцы); III – МФЦ – Co; IV – МФЦ – Co (очищенные образцы)

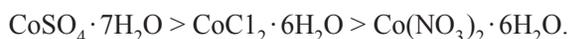
ные для  $\alpha$ -модификации полосы поглощения остались в образце МФЦ – Cu, полученного на базе хлорида меди (I); в остальных образцах сохранились полосы поглощения, соответствующие  $\alpha$  и  $\beta$ -модификациям, прослеживается та же тенденция, что и в технических образцах. В случае использования хлорида меди (I) цвет очищенного продукта ярко-синий, а в случае сульфата меди – темный с фиолетовым оттенком, в остальных случаях темно-зеленый.

Выход МФЦ – Cu при использовании в качестве реагента CuCl составлял 56,0 – 69,0 %; CuCl<sub>2</sub> – 37,1 %, CuSO<sub>4</sub> – 35,0 – 43,0 %, для остальных реагентов не превышал 18,0 %. Нужно отметить, что на синтез МФЦ – Co как и предполагалось состав испытанных солей металлов оказал влияние в меньшей степени. Выход МФЦ – Co составлял 29 – 35 %.

По снижению выхода МФЦ – Cu, увеличению длительности времени синтеза, увеличению полос поглощения примесей в технических и очищенных образцах МФЦ – Cu соли металлов можно расположить в такой последовательности:



ИК-спектры МФЦ – Co имели аналогичные группы характерных полос поглощения, как и для МФЦ – Cu, полученных с различными комплексообразователями. Сравнение ИК-спектров технических и очищенных образцов показало идентичность в расположении полос поглощения МФЦ – Co, полученных с использованием хлорида, сульфата, нитрата. По снижению выхода, увеличению полос поглощения побочных продуктов соли металлов при синтезе МФЦ – Co можно расположить так:



Дериватографический анализ МФЦ – Cu, синтезированных на базе различных солей, показал, что

относительная потеря массы при прокаливании больше у МФЦ – Cu, полученных из ацетата меди, по сравнению с МФЦ – Cu из хлорида и сульфата меди (табл. 1). Это подтверждает, что синтез из ацетата меди сопровождался образованием промежуточных продуктов разложения мочевины и комплексообразователей. Отмечалась в очищенных образцах большая потеря массы в интервале температур 100 – 200 °С за счет недостаточной промывки и прокалики готового продукта (табл. 2). В случае синтеза МФЦ – Co, с использованием сульфата и нитрата кобальта, образцы существенно различались по величине относительной и максимальной потери массы и температуре  $T_{\text{max}}$  максимальной скорости потери массы (табл. 1, 2). Необходимо отметить, что в очищенных образцах потеря массы (табл. 2) значительно выше за счет испарения водяных паров и реагентов очистки. В оптимальных условиях проведения процесса даже при использовании в качестве исходного сырья отходов производства ФА выход целевого продукта возрастал в 4 – 5 раз в сравнении с сухим запеканием. Результаты показали, что для синтеза металлофталоцианинов можно использовать различные соли комплексообразователей, но наиболее эффективным заменителем однохлористой меди является сульфат меди как более доступный реагент. В случае синтеза МФЦ – Co предпочтителен сульфат кобальта, дающий более высокий выход продукта.

**Выводы.** Разработана ресурсосберегающая технология производства уникальных продуктов – металлофталоцианинов на основе использования отходов производства фталевого ангидрида, замены дефицитных и дорогостоящих реагентов и увеличения эффективности процесса.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Назаров В.Г., Третьякова Г.Д., Другова Н.Я. // Кокс и химия. 1997. № 3. С. 22 – 25.
2. Леонов Е.С., Пахомов Л.Г., Кондраченко Л.А. и др. – В кн.: Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2009. № 5. С. 103 – 108.

Таблица 1

#### Результаты дериватографических исследований МФЦ при синтезе сухим спеканием

Образец	Комплексообразователь	$T_{\text{max}}$ , °С	$S_{\text{max}}$ , мм <sup>2</sup>	$S_{\text{ост}}$ , мм <sup>2</sup>	$K$ , %
МФЦ – Cu технический	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	330	1058	190	34,7
МФЦ – Cu очищенный	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	366	1458	240	21,3
МФЦ – Cu очищенный	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	300	1000	250	21,4
МФЦ – Co технический	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	340	750	527	65,6
МФЦ – Co очищенный	CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	360	780	–	92,3

Примечание.  $S_{\text{max}}$  – площадь максимума мерника эндо-эффекта (ДТА);  $S_{\text{ост}}$  – площадь максимума мерника экзо-эффекта (ДТА);  $K = 100/\Delta m (200 - 400) / \Delta m (200 - 500)$ , где  $K$  – относительная потеря массы;  $\Delta m (200 - 400)$ ,  $\Delta m (200 - 500)$  – потеря массы в соответствующих температурных интервалах.

Результаты дериватографических исследований МФЦ, полученных различными способами

Образец	Комплексо-образователь	Способ синтеза	Потеря массы образцов, мг, в процессе нагрева при температуре, °С									Максимальная потеря массы, мг, в температурных интервалах, °С
			100	200	300	400	500	600	700	800	900	
Пигмент МФЦ – Cu Д7060* (Голландия)	CuCl <sub>2</sub> (I)	В растворе	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0	<u>16,1</u> 16,1	<u>46,0</u> 29,9	<u>66,7</u> 20,7	<u>124,7</u> 57,5	<u>162,0</u> 37,8	–	29,9 (300 – 500)
МФЦ – Cu технический	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	Сухое запекание	<u>0,45</u> 0,45	<u>0,90</u> 0,45	<u>10,4</u> 8,5	<u>55,8</u> 45,4	<u>85,0</u> 39,2	<u>122,9</u> 27,9	<u>159,3</u> 36,4	<u>181,4</u> 22,1	<u>206,0</u> 24,6	54,9 (200 – 400)
МФЦ – Cu очищенный	CuCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	Сухое запекание	<u>9,9</u> 9,9	<u>30,8</u> 20,9	<u>116,6</u> 85,8	<u>136,4</u> 19,8	<u>154,0</u> 17,6	<u>167,2</u> 13,2	<u>200,2</u> 33,0	<u>287,1</u> 86,9	<u>442,2</u> 155,1	105,6 (170 – 370)
МФЦ – Cu очищенный	CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	В трансформаторном масле	<u>1,8</u> 1,8	<u>18,9</u> 17,1	<u>48,2</u> 29,3	<u>23,8</u> 25,6	<u>106,2</u> 32,4	<u>130,5</u> 24,3	<u>137,5</u> 27,0	<u>174,6</u> 17,1	<u>200,0</u> 25,4	27,5 (100 – 300)
МФЦ – Co технический	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Сухое запекание	<u>1,65</u> 1,70	<u>14,3</u> 13,7	<u>39,6</u> 25,3	<u>59,6</u> 10,0	<u>98,5</u> 42,9	<u>126,5</u> 28,0	<u>14,8</u> 21,5	–	–	32,5 (360 – 460)
МФЦ – Co очищенный	CoSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	Сухое запекание	<u>0,9</u> 0,9	<u>30,8</u> 20,9	<u>116,6</u> 85,8	<u>136,4</u> 19,8	<u>184,0</u> 17,6	<u>87,8</u> 8,4	<u>100,8</u> 18,0	<u>114,0</u> 13,2	<u>117,0</u> 3,0	87,9 (290 – 390)

Примечание. Числитель – интегральная потеря массы; знаменатель – потеря массы в интервале 100 °С; \* эталонный образец.

- Пахомов Г.Л., Пряхин Д.А., Травкин В.В., Лучников П.А. – В кн.: Матер. междунар. науч.-техн. конференции. г. Москва. 14 – 17 ноября 2011 г. – М.: МИРЭА, 2011. С. 190 – 195.
- Пат. 1803409 РФ. Способ получения активного компонента катализатора процесса очистки отходящих газов от оксидов азота / А.В. Величко, Ф.П. Снегирева, Г.П. Шапошников и др. // Изобретения. Полезные модели. 1993. № 1.
- Салтанов А.В., Самигулина Л.А., Павлович Л.Б. // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. № 9. С. 89 – 96.

© 2012 г. Л.А. Самигулина, А.В. Величко, Л.Б. Павлович  
Поступила 27 января 2012 г.

УДК 669.046:519.876.5:662.61

**С.П. Мочалов, И.А. Рыбенко, П.С. Мочалов, С.Н. Калашников**

Сибирский государственный индустриальный университет

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ В ВИХРЕВОЙ ТОПКЕ СУСПЕНЗИОННОГО ВОДОУГОЛЬНОГО ТОПЛИВА ИЗ ОТХОДОВ УГЛЕБОГАЩЕНИЯ\*

Каменный уголь является одним из главных и наиболее дешевых энергоносителей, используемых для сжигания в теплогенерирующих агрегатах различных отраслей промышленности и в жилищно-коммунальном

хозяйстве страны. Высокие требования потребителей к качеству угля способствуют развитию углеобогащения, что влечет за собой накопление тонкодисперсных отходов, которые не реализуются и сбрасываются в отвалы.

\* Работа выполнялась в соответствии с реализацией Минобрнаукой России комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства «Разработка технологии и создание пилотного образца автоматизированного энергогенерирующего комплекса, работающего на отходах углеобогащения», шифр 2010-218-02-174.

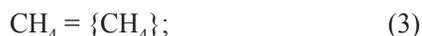
Наиболее эффективным направлением утилизации отходов углеобогащения является их сжигание в виде водоугольных суспензий [1]. В этом случае обеспечивается использование всего добытого угля по его прямому назначению, а образующаяся при сжигании зола

является хорошим строительным материалом. Одним из перспективных направлений в этой области является технология сжигания суспензионного водоугольного топлива (ВУТ) в вихревой топке.

При построении динамической математической модели физико-химических процессов, происходящих в вихревой топке при сжигании суспензионного угольного топлива, топочная камера и процесс горения рассматривались в следующем приближении. В топку подаются два входных потока: с первым поступает суспензионное угольное топливо, состоящее из органической части, золы, влаги и летучих компонентов, со вторым поступает воздух; гетерогенная смесь в топочном пространстве состоит из двух фаз: конденсированной и газовой.

Физико-химические процессы, протекающие при горении ВУТ, можно представить в виде следующих реакций [2]:

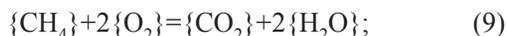
выделения летучих



испарения влаги



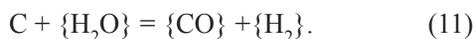
горения летучих



горения органического углерода



взаимодействия углерода с водяным паром



При формировании дифференциальных уравнений динамики изменения состава газовой фазы в топочной камере принято, что изменение объемной концентрации  $i$ -го вещества внутри топочного пространства определяется скоростью поступления данного вещества в агрегат, изменением концентрации внутри объема в результате протекания химических реакций

и скоростью отвода вещества из топки с отходящими газами:

$$\frac{dn_i^{06}}{d\tau} = \dot{n}_i^{\text{вх}} / V - \sum_{j=1}^K W_j - v_r n_i^{06} / V,$$

где  $n_i^{06}$  – объемная концентрация  $i$ -го вещества внутри топочной камеры, моль/м<sup>3</sup>;  $\dot{n}_i^{\text{вх}}$  – приход  $i$ -го вещества с входным потоком, моль/с;  $V$  – объем топочной камеры, м<sup>3</sup>;  $\sum_{j=1}^K W_j$  – суммарная скорость всех химических превращений  $i$ -го вещества в единице объема, моль/(м<sup>3</sup>·с);  $K$  – количество химических реакций с участием  $i$ -го вещества;  $v_r$  – объемная скорость выходного газового потока, м<sup>3</sup>/с.

Изменение концентраций веществ в объеме топки в единицу времени в результате химических превращений определяется разностью скоростей образования и расходования этих веществ в результате протекания всех химических реакций (1) – (11):

$$\frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{d\tau} = -W_6; \quad \frac{dn_{\{\text{CO}\}}}{d\tau} = W_1 + W_{10} - W_7 + W_{11};$$

$$\frac{dn_{\{\text{H}_2\}}}{d\tau} = W_4 - W_8 + W_{11}; \quad \frac{dn_{\{\text{CH}_4\}}}{d\tau} = W_3 - W_9;$$

$$\frac{dn_{\{\text{CO}_2\}}}{d\tau} = W_2 + W_7 + W_9; \quad \frac{dn_{\{\text{H}_2\text{O}\}}}{d\tau} = W_6 + W_8 + 2W_9 - W_{11};$$

$$\frac{dn_{\{\text{N}_2\}}}{d\tau} = W_5; \quad \frac{dn_{\text{C}}}{d\tau} = -W_{10} - W_{11};$$

$$\frac{dn_{\{\text{O}_2\}}}{d\tau} = -0,5W_7 - 0,5W_8 - 2W_9 - 0,5W_{10};$$

здесь  $W_1 - W_{11}$  – скорости химических реакций (1) – (11).

Для произвольной реакции  $v_A A + v_B B = v_C C + v_D D$  скорость находится так [3]:

$$W = kn_A^{v_A} n_B^{v_B};$$

здесь  $v_A, v_B$  – стехиометрические коэффициенты;  $n_A, n_B$  – объемные концентрации реагирующих веществ, моль/(м<sup>3</sup>·с);  $k$  – константа скорости химической реакции, с<sup>-1</sup>, определяется из соотношения

$$k = k_0 e^{E/(RT)},$$

где  $k_0$  – коэффициент, зависящий только от природы реагирующих веществ, с<sup>-1</sup>;  $E$  – энергия активации для реакции, кДж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, кДж/(моль·К);  $T$  – температура, К.

Обозначив константы скоростей реакций (1) – (11) через  $k_1, \dots, k_{11}$  соответственно, получаем систему дифференциальных уравнений изменения состава

газовой фазы во времени внутри топочной камеры в результате сжигания суспензионного водоугольного топлива:

$$\frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{об}}}{d\tau} = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{вх}} / V - k_{\text{rot}} k_6 \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{об}};$$

$$\frac{dn_{\text{CO}}^{\text{об}}}{d\tau} = \frac{\dot{n}_{\text{CO}}^{\text{вх}}}{V} - \frac{v_{\text{r}} n_{\text{CO}}^{\text{об}}}{V} + k_{\text{rot}} (k_1 \dot{n}_{\text{CO}}^{\text{об}} - k_7 \dot{n}_{\text{CO}}^{\text{об}} \dot{n}_{\text{O}_2}^{0,5\text{об}} + k_{10} \dot{n}_{\text{C}}^{\text{об}} \dot{n}_{\text{O}_2}^{0,5\text{об}} + k_{11} \dot{n}_{\text{C}}^{\text{об}} \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{об}});$$

$$\frac{dn_{\text{CO}_2}^{\text{об}}}{d\tau} = \frac{\dot{n}_{\text{CO}_2}^{\text{вх}}}{V} - \frac{v_{\text{r}} n_{\text{CO}_2}^{\text{об}}}{V} + k_{\text{rot}} (k_2 \dot{n}_{\text{CO}_2}^{\text{об}} - k_7 \dot{n}_{\text{CO}_2}^{\text{об}} \dot{n}_{\text{O}_2}^{0,5\text{об}} + k_9 \dot{n}_{\text{CH}_4}^{\text{об}} \dot{n}_{\text{O}_2}^{2\text{об}});$$

$$\frac{dn_{\text{H}_2}^{\text{об}}}{d\tau} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{вх}}}{V} - \frac{v_{\text{r}} n_{\text{H}_2}^{\text{об}}}{V} + k_{\text{rot}} (k_4 \dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{об}} - k_8 \dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{об}} \dot{n}_{\text{O}_2}^{0,5\text{об}} + k_{11} \dot{n}_{\text{C}}^{\text{об}} \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{об}});$$

$$\frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{об}}}{d\tau} = -\frac{v_{\text{r}} n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{об}}}{V} + k_{\text{rot}} (-k_5 \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{об}} + 2k_9 \dot{n}_{\text{CH}_4}^{\text{об}} \dot{n}_{\text{O}_2}^{2\text{об}} + k_8 \dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{об}} \dot{n}_{\text{O}_2}^{0,5\text{об}} - k_{11} \dot{n}_{\text{C}}^{\text{об}} \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{об}});$$

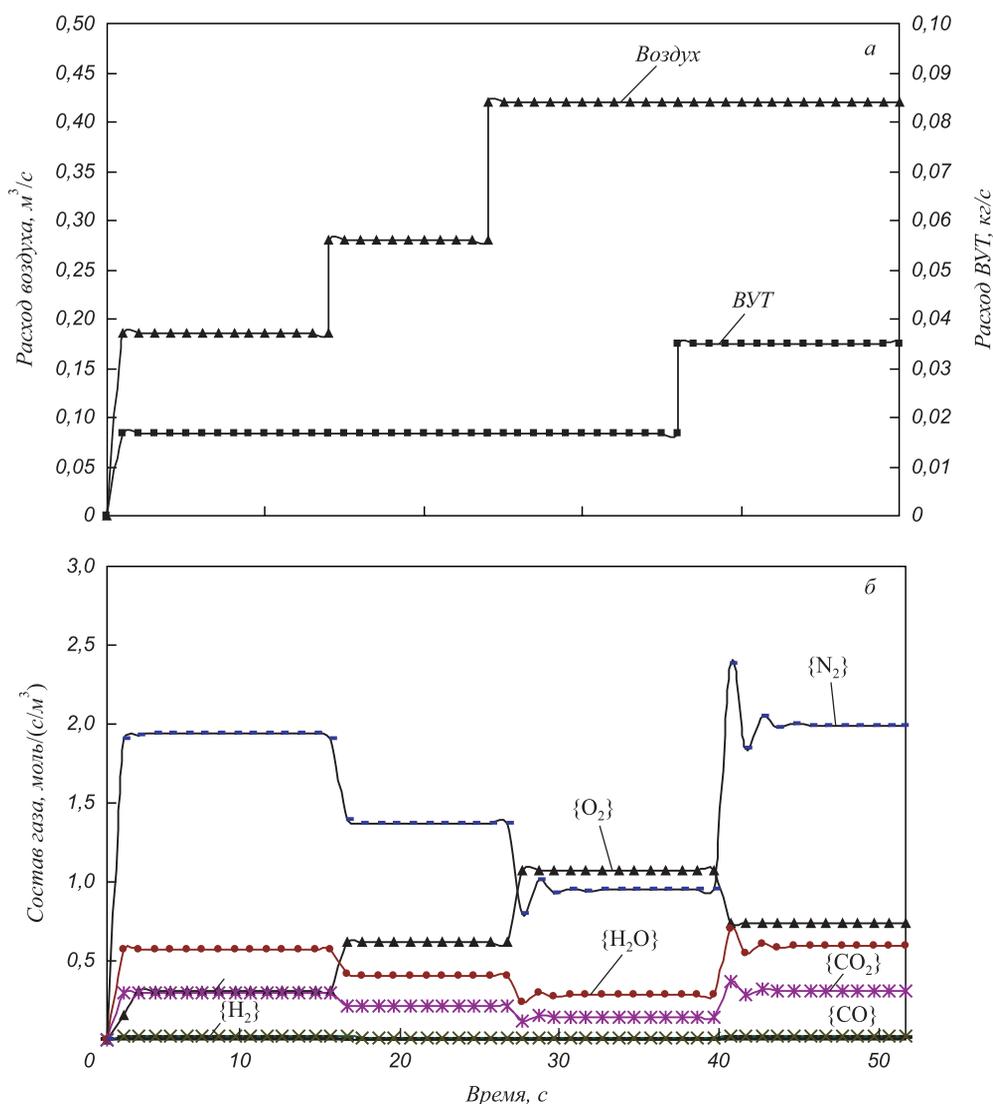
$$\frac{dn_{\text{CH}_4}^{\text{об}}}{d\tau} = \frac{\dot{n}_{\text{CH}_4}^{\text{вх}}}{V} + k_{\text{rot}} (k_3 \dot{n}_{\text{CH}_4}^{\text{об}} - k_9 \dot{n}_{\text{CH}_4}^{\text{об}} \dot{n}_{\text{O}_2}^{2\text{об}});$$

$$\frac{dn_{\text{C}}^{\text{об}}}{d\tau} = \frac{\dot{n}_{\text{C}}^{\text{вх}}}{V} + k_{\text{rot}} (-k_{10} \dot{n}_{\text{C}}^{\text{об}} \dot{n}_{\text{O}_2}^{0,5\text{об}} - k_{11} \dot{n}_{\text{C}}^{\text{об}} \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{об}});$$

$$\frac{dn_{\text{O}_2}^{\text{об}}}{d\tau} = \frac{\dot{n}_{\text{O}_2}^{\text{вх}}}{V} - \frac{v_{\text{r}} n_{\text{O}_2}^{\text{об}}}{V} + k_{\text{rot}} (-0,5k_6 \dot{n}_{\text{CO}}^{\text{об}} \dot{n}_{\text{O}_2}^{0,5\text{об}} - 0,5k_7 \dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{об}} \dot{n}_{\text{O}_2}^{0,5\text{об}} - 2k_9 \dot{n}_{\text{CH}_4}^{\text{об}} \dot{n}_{\text{O}_2}^{2\text{об}} - 0,5k_{10} \dot{n}_{\text{C}}^{\text{об}} \dot{n}_{\text{O}_2}^{0,5\text{об}});$$

$$\frac{dn_{\text{N}_2}^{\text{об}}}{d\tau} = \frac{\dot{n}_{\text{N}_2}^{\text{вх}}}{V} + k_{\text{rot}} (k_5 \dot{n}_{\text{N}_2}^{\text{об}}) - \frac{v_{\text{r}} n_{\text{N}_2}^{\text{об}}}{V};$$

$$\frac{dG_3}{d\tau} = \frac{\dot{G}_3^{\text{вх}}}{V} - \frac{v_{\text{r}} m G_3}{V},$$



Динамика изменения режимов горения ВУТ

где  $k_{\text{rot}}$  – коэффициент, учитывающий вихревую составляющую в процессе горения топлива;  $G$  – масса золы; индексами «л» и «з» обозначены летучие и зола.

Уравнение теплового баланса процесса горения суспензионного водоугольного топлива имеет вид

$$\frac{dQ}{d\tau} = -\Delta H_6 k_6 n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{об}} - \Delta H_7 k_7 n_{\{\text{CO}\}}^{\text{об}} - \Delta H_8 k_8 n_{\{\text{H}_2\}}^{\text{об}} - \Delta H_9 k_9 n_{\{\text{CH}_4\}}^{\text{об}} - \Delta H_{10} k_{10} n_{\text{C}}^{\text{об}} - \Delta H_{11} k_{11} n_{\text{C}}^{\text{об}} - \dot{Q}_{\text{пот}} - \dot{Q}_{\text{г}},$$

где  $\Delta H_6 - \Delta H_{11}$  – тепловые эффекты химических реакций (6) – (11), кДж/моль;  $\dot{Q}_{\text{пот}}$  – тепловые потери в окружающую среду, кДж/с;  $\dot{Q}_{\text{г}}$  – теплосодержание выходного потока, кДж/с.

Левая часть уравнения теплового баланса представляет собой скорость ассимиляции тепла в вихревой топке, правая часть включает суммарное поглощение (выделение) тепла при протекании всех химических реакций, связанных с превращением веществ, скорость тепловых потерь в окружающую среду и скорость уноса тепла с отходящими газами.

Теплосодержание выходного потока определили следующим образом:

$$\dot{Q}_{\text{г}} = v_{\text{г}} \rho_{\text{г}} C_{\text{г}}^{\text{вых}} (t - t_0),$$

тогда уравнение теплового баланса имеет вид

$$\frac{dt}{d\tau} = -k_{\text{г}} t + \left( -\Delta H_6 k_6 n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{об}} - \Delta H_7 k_7 n_{\{\text{CO}\}}^{\text{об}} - \Delta H_8 k_8 n_{\{\text{H}_2\}}^{\text{об}} - \Delta H_9 k_9 n_{\{\text{CH}_4\}}^{\text{об}} - \Delta H_{10} k_{10} n_{\text{C}}^{\text{об}} - \Delta H_{11} k_{11} n_{\text{C}}^{\text{об}} - \dot{Q}_{\text{пот}} - v_{\text{г}} \rho_{\text{г}} C_{\text{г}} (t - t_0) \right) / \rho_{\text{вх}} V C_{\text{Pвх}};$$

здесь  $\rho_{\text{г}}$  и  $\rho_{\text{вх}}$  – плотности отходящего газа и входного потока, кг/м<sup>3</sup>;  $C_{\text{Pг}}$  и  $C_{\text{Pвх}}$  – теплоемкости отходящего газа и входного потока, кДж/(моль·К);  $k_{\text{г}}$  – коэффициент, учитывающий инерционность теплообмена внутри вихревой топки, с<sup>-1</sup>.

В качестве примера на рисунке представлены результаты расчета изменения состава газовой фазы от времени внутри топочной камеры при различных расходах воздуха и топлива.

**Выводы.** Представлена математическая модель, которая используется при разработке режимов сжигания и создания систем управления автоматизированными энергогенерирующими комплексами.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Забродин А.Г. – В кн.: Современные технологии в машиностроении: Сб. статей XIII междунар. науч.-практ. конф. – Пенза: изд. ПДЗ, 2009. – С. 202.
2. Основы практической теории горения / Под ред. В.В. Померанцева. – Л.: Энергия, 1973. – 264 с.
3. Панченко Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. – М.: Изд-во МГУ, 1974. – 591 с.

© 2012 г. С.П. Мочалов, И.А. Рыбенко,  
П.С. Мочалов, С.Н. Калашиников  
Поступила 11 апреля 2012 г.

*Н.Ф. Якушевич, А.А. Бесхмельницкая*

Сибирский государственный индустриальный университет

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ $K_2O - SiO_2$

Силикаты калия входят в состав большого числа минералов и поэтому представляют исключительный интерес для химии, геохимии и петрологии. Они широко используются в производстве стекла, керамики, в металлургии, строительстве и т.п. Теоретический интерес к силикатам калия обусловлен, с одной стороны, уникальной способностью кремнезема образовывать неорганические полимерные молекулы произвольной величины и пространственной конфигурации и, с другой, – исключительно высокой интенсивностью гетеромолекулярного взаимодействия. Такое взаимодействие не находит адекватной трактовки с точки зрения господствующих представлений о расплавленных силикатах как ионных жидкостях (см., например, работы [1 – 3]).

В настоящее время информация о термодинамических свойствах расплавов  $K_2O - SiO_2$  противоречива. В значительной части выполненных работ [4 – 6] определены лишь относительные (по отношению к какому-нибудь составу) активности оксида калия. Экспериментальные исследования проведены в работах [7 – 10], но их результаты различаются более чем в 40 раз.

В исследованиях [3, 11 – 17] разработана методика, позволяющая существенно расширить концентрационно-температурный интервал исследований методом кнудсеновской масс-спектрометрии.

В настоящей работе с целью получения более корректных взаимосвязанных данных проведен дополнительный термодинамический анализ. Результаты работы [18] и других авторов представлены на диаграмме состояния системы  $K_2O - SiO_2$  в виде линий изоактивности  $a_{K_2O}$  как функции состава и температуры (рис. 1), что позволило ограничить пределы определения активности компонентов областью гомогенных шлаковых расплавов, зависящей от температуры и положения линии ликвидуса, обозначающей параметры равновесия оксидного расплава с твердым диоксидом кремния, а также показать возможность резкого изменения активностей компонентов при низких температурах при выделении из расплавов твердых силикатов. В этом случае линии изоактивностей пересекают двухфазные области (расплав и твердый силикат), в пределах которых состав жидкой фазы и активности компонентов расплавов должны иметь постоянные значения. Наложение

результатов исследований на диаграмму состояния позволило получить уточненные зависимости значений  $a_{K_2O}$ , закономерно возрастающих с повышением температуры и уменьшением концентрации диоксида кремния.

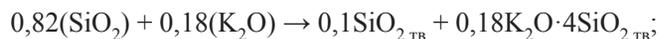
Приняв за основу скорректированные значения  $a_{K_2O}$ , рассчитали по уравнению Гиббса-Дюгема [19] значения  $a_{SiO_2}$ , также представленные в виде линий изоактивностей на диаграмме состояния, значения которых закономерно уменьшаются от 1 на линии ликвидус до 0,1 при  $x_{SiO_2} = 0,65$ .

Дополнительно, с целью оценки корректности полученных зависимостей, рассчитаны активности компонентов для инвариантных точек диаграммы состояния системы  $K_2O - SiO_2$ .

Для *эвтектической точки*  $E_1$  ( $T = 1040$  К,  $SiO_2 = 73,2$  %):



или, соблюдая условия материального баланса,



$$K_{(1)} = \frac{1}{a_{SiO_2}^{0,82} \cdot a_{K_2O}^{0,18}}, a_{SiO_2} = 1;$$

$$K_{(1)} = \frac{1}{a_{K_2O}^{0,18}} = a_{K_2O}^{-0,18}, \ln K_{(1)} = -0,18 \ln a_{K_2O},$$

$$-\ln a_{K_2O} = \frac{\ln K_{(1)}}{0,18} = -\frac{\Delta G_{(1)}^\circ}{0,18RT};$$

$$\Delta G_{(1)}^\circ = 0,18 \Delta G_{K_2O \cdot 4SiO_2(1040K)}^\circ;$$

$$\Delta G_{K_2O \cdot 4SiO_2(298K)}^\circ = -365,7246 \text{ кДж/моль} [20];$$

$$\Delta S_{K_2O \cdot 4SiO_2(298K)}^\circ = 0,026 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К)} [21];$$

$$\Delta G_{K_2O \cdot 4SiO_2(1040K)}^\circ = -338,2973 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{(1)}^\circ = 0,18(-338,2973) = 60,8935 \text{ кДж};$$

$$a_{K_2O} = 1,0 \cdot 10^{-17}.$$

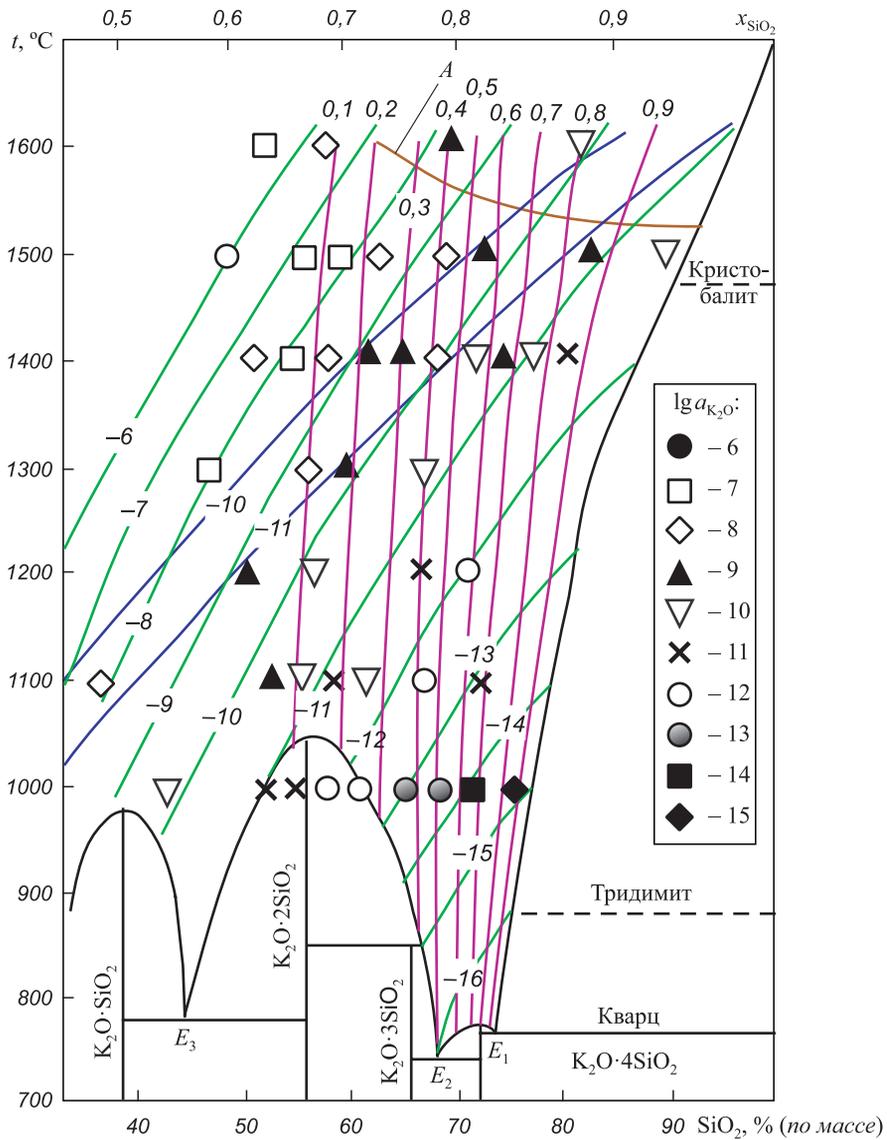
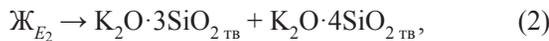


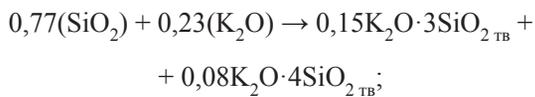
Рис. 1. Термодинамические характеристики системы  $K_2O - SiO_2$ :

—  $lg a_{K_2O}$ ; цифры  $-6 \div -16$  у кривых — значения  $lg a_{K_2O}$ ; —  $lg P_{K_2O}$ ; цифры  $-10 \div -11$  у кривых — значения  $lg P_{K_2O}$ ;  
 —  $a_{SiO_2}$ ; цифры  $0,1 \div 1,0$  у кривых — значения  $a_{SiO_2}$ ; — (A) — равновесие реакции (7).  
 Точки — значения  $lg a_{K_2O}$  по данным работ [4, 6 – 10, 18]

Для эвтектической точки  $E_2$  ( $T = 1015$  К,  $SiO_2 = 67,8\%$ ):



или из условий материального баланса



$$K_{(2)} = a_{SiO_2}^{-0,77} \cdot a_{K_2O}^{-0,23};$$

$$\ln K_{(2)} = -0,77 \ln a_{SiO_2} - 0,23 \ln a_{K_2O};$$

$$\ln K_{(2)} = -\frac{\Delta G_{(2)}^0}{RT};$$

$$\Delta G_{(2)} = 0,15 \Delta G_{K_2O \cdot 3SiO_2(1015 K)}^0 + 0,08 \Delta G_{K_2O \cdot 4SiO_2(1015 K)}^0;$$

$$\Delta H_{K_2O \cdot 3SiO_2(298 K)}^0 = -309,7774 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S_{K_2O \cdot 3SiO_2(298 K)}^0 = 3,3047 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Значения  $\Delta H_{f(298 K)}^0$  и  $\Delta S_{f(298 K)}^0$  для  $K_2O \cdot 3SiO_2$  рассчитаны по методике, представленной в работе [21]:

$$\Delta G_{K_2O \cdot 3SiO_2(1015 K)}^0 = -348,4980 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{K_2O \cdot 4SiO_2(1015 K)}^0 = -296,2272 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{(2)} = 0,15 \cdot (-348,4980) + 0,08 \cdot (-296,2272) = -75,9270 \text{ кДж};$$

$$\ln K_{(2)} = 9,0072.$$

При  $a_{K_2O} = 1 \cdot 10^{-16}$  получаем

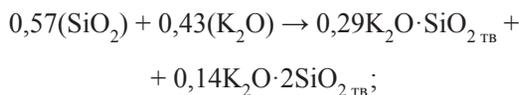
$$\ln a_{SiO_2} = \frac{\ln K_{(2)} + 0,23 \ln a_{K_2O}}{-0,77} = -0,693;$$

$$a_{SiO_2} = 0,5.$$

Для *эвтектической точки*  $E_3$  ( $T = 1053$  К,  $SiO_2 = 45,2\%$ ) расчет следующий:



или, соблюдая условия материального баланса,



$$K_{(3)} = a_{SiO_2}^{-0,57} \cdot a_{K_2O}^{-0,43};$$

$$\ln K_{(3)} = -0,57 \ln a_{SiO_2} - 0,43 \ln a_{K_2O} = \frac{-\Delta G_{(3)}^{\circ}}{RT};$$

$$\Delta G_{(3)}^{\circ} = 0,29 \Delta G_{K_2O \cdot SiO_2(1053K)}^{\circ} + 0,14 \Delta G_{K_2O \cdot 2SiO_2(1053K)}^{\circ};$$

$$\Delta H_{K_2O \cdot SiO_2(298K)}^{\circ} = -261,5 \text{ кДж/моль [20];}$$

$$\Delta S_{K_2O \cdot SiO_2(298K)}^{\circ} = 1,3458 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К) [20];}$$

$$\Delta G_{K_2O \cdot SiO_2(1053K)}^{\circ} = -260,8 \text{ кДж/моль;}$$

$$\Delta H_{K_2O \cdot 2SiO_2(298K)}^{\circ} = -2495,0855 \text{ кДж/моль [20];}$$

$$\Delta S_{K_2O \cdot 2SiO_2(298K)}^{\circ} = 0,1906 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К) [20];}$$

$$\Delta G_{K_2O \cdot 2SiO_2(1053K)}^{\circ} = -310,034 \text{ кДж/моль;}$$

$$\Delta G_{(3)}^{\circ} = 0,29(-260,8) + 0,14(-310,034) = -119,036 \text{ кДж;}$$

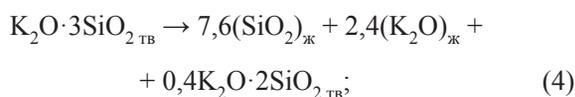
$$\ln K_{(3)} = 13,6.$$

При  $a_{K_2O} = 1 \cdot 10^{-10,5}$  находим, что

$$\ln a_{SiO_2} = \frac{\ln K_{(3)} + 0,43 \ln a_{K_2O}}{-0,57} = -5,627;$$

$$a_{SiO_2} = 0,0036.$$

Для *перитектической точки*  $J$  ( $T = 1123$  К,  $SiO_2 = 66\%$ ) с учетом условий материального баланса реакция запишется так:



$$K_{(4)} = a_{SiO_2}^{-7,6} \cdot a_{K_2O}^{-2,4};$$

$$\ln K_{(4)} = -7,6 \ln a_{SiO_2} - 2,4 \ln a_{K_2O} = \frac{-\Delta G_{(4)}^{\circ}}{RT};$$

$$\Delta G_{(4)}^{\circ} = 0,4 \Delta G_{K_2O \cdot 2SiO_2(1123K)}^{\circ} - \Delta G_{K_2O \cdot 3SiO_2(1123K)}^{\circ};$$

$$\Delta G_{K_2O \cdot 2SiO_2(1123K)}^{\circ} = -325,2877;$$

$$\Delta G_{K_2O \cdot 3SiO_2(1123K)}^{\circ} = -680,8906;$$

$$\Delta G_{(4)}^{\circ} = -811,0057 \text{ кДж;}$$

$$\ln K_{(4)} = 95,125;$$

При  $a_{K_2O} = 1 \cdot 10^{-15}$  находим

$$\ln a_{SiO_2} = \frac{\ln K_{(4)} + 2,4 \ln a_{K_2O}}{-7,6} = -1,61;$$

$$a_{SiO_2} = 0,2.$$

Сравнение результатов расчетов значений  $a_{K_2O}$  и  $a_{SiO_2}$  в инвариантных точках системы  $K_2O - SiO_2$  со значениями  $a_{SiO_2}$ , рассчитанными по уравнению Гиббса-Дюгема и принятыми скорректированными значениями  $a_{K_2O}$  (см. таблицу), показывает их хорошую сходимость и корректность принятых допущений.

Высокая прочность химических связей между компонентами расплава обуславливает очень низкую их химическую активность. Значения коэффициента активности  $\gamma_{SiO_2} = a_{SiO_2}/x_{SiO_2}$  представлены в логарифмической шкале на рис. 2, из которого видно, что в шлаках с высокой концентрацией  $SiO_2$  ( $x_{SiO_2} > 0,8$ ) при всех значениях температур коэффициент  $\gamma_{SiO_2} > 1$ , что является следствием высоких соотношений  $a_{SiO_2}/x_{SiO_2} > 1$ , далее коэффициент активности  $\gamma_{SiO_2}$  резко снижается до значений  $\gamma_{SiO_2} < 0,01$  (при  $x_{SiO_2} \approx 0,55$ ). При 1273 К в соответствии с диаграммой состояния системы  $K_2O-SiO_2$  (рис. 1) кривая  $\gamma_{SiO_2} = f(x_{SiO_2})$  пересекает инвариантную двухфазную область ( $Ж + K_2O \cdot 2SiO_{2TB}$ ), в которой существует твердая фаза  $K_2O \cdot 2SiO_2$  с жидкостью постоянного состава ( $x_{SiO_2} = 0,72$ ), а следовательно, и одинаковым значением активности ( $a_{SiO_2} = 0,2$ ,  $\gamma_{SiO_2} = 0,3$ ). Далее при снижении валовой концентрации диоксида кремния до значения  $x_{SiO_2} = 0,65$  параметры  $a_{SiO_2}$  и  $\gamma_{SiO_2}$  резко снижаются до значений  $a_{SiO_2} = 0,04$ ,  $\gamma_{SiO_2} = 0,17$  (при этом расплав кристаллизуется с образованием твердой фазы  $K_2O \cdot 2SiO_2$ ), далее в пределах двухфаз-

#### Сравнение результатов расчетных и опытных значений $a_{K_2O}$ (числитель) и $a_{SiO_2}$ (знаменатель)

Значения $a_{K_2O}/a_{SiO_2}$ для инвариантных точек			
$E_1$	$E_2$	$E_3$	$J$
Принятые			
-1,0	$10^{-16}/-$	$10^{-10,5}/-$	$10^{-15}/-$
Рассчитанные по реакциям (1) – (4)			
$10^{-17}/-$	-0,5	-0,0036	-0,2
Рассчитанные по уравнению Гиббса-Дюгема			
-1,0	-0,5	-0,004	-0,4

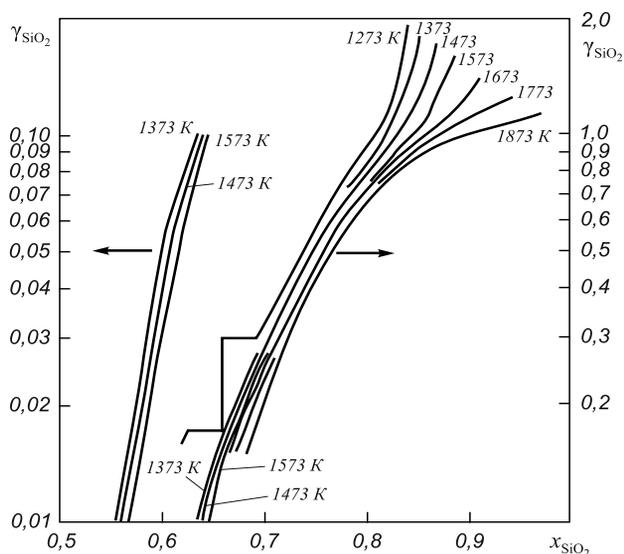


Рис. 2. Зависимость коэффициента активности  $\gamma_{\text{SiO}_2}$  от концентрации  $x_{\text{SiO}_2}$  и температуры

ной области при снижении концентрации  $x_{\text{SiO}_2}$  в смеси с 0,65 до 0,62 эти параметры остаются постоянными, при дальнейшем снижении концентрации диоксида кремния изотерма активности вновь перейдет в однофазную область гомогенного расплава, при этом  $a_{\text{SiO}_2}$  и  $x_{\text{SiO}_2}$  монотонно снижаются.

На рис. 3 полученные результаты значений  $\lg a_{\text{K}_2\text{O}}$  и  $\lg a_{\text{SiO}_2}$  сравниваются с имеющимися литературными данными, при этом следует отметить, что при удовлетворительной качественной сходимости количественные характеристики  $a_{\text{K}_2\text{O}}$  иногда отличаются весьма существенно (на 1 – 2 порядка).

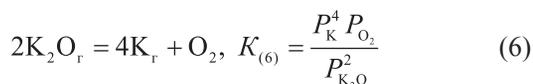
С целью оценки возможного влияния давления и состава газовой фазы на равновесное состояние системы  $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  дополнительно анализировалась диссоциация и испарение оксида калия в этой системе.

Возможность испарения  $\text{K}_2\text{O}$  рассчитывалась по уравнению

$$P_{\text{K}_2\text{O}} = P_{\text{K}_2\text{O}}^{\circ} a_{\text{K}_2\text{O}}. \quad (5)$$

Значения  $P_{\text{K}_2\text{O}}^{\circ}$  приняты по данным работы [22]. Результаты расчетов представлены на рис. 1, из которого следует, что испарение оксида калия из расплава вплоть до температур 1900 К практически не влияет на процесс газообразования и точность термодинамических оценок.

Расчет равновесия реакции диссоциации



с использованием данных работы [22] показывает, что при температурах 1400 – 1800 К степень диссоциации незначительна:  $\lg K_{1400} = -4,5$ ,  $\lg K_{1600} = -2,1$ ,

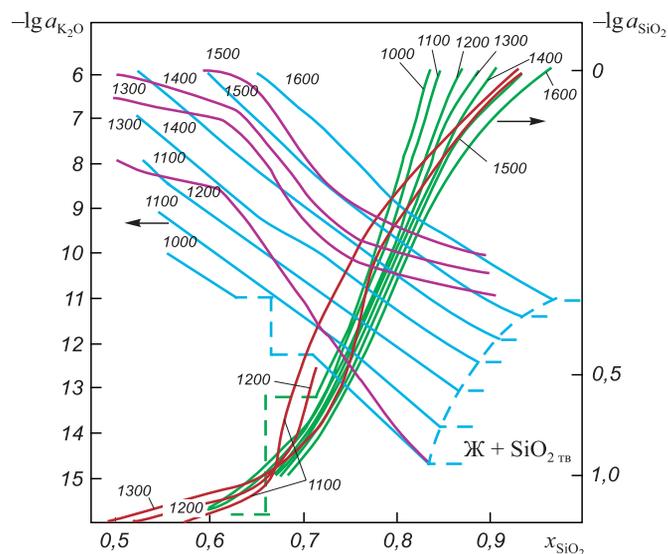
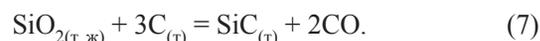


Рис. 3. Зависимости активностей  $a_{\text{K}_2\text{O}}$  и  $a_{\text{SiO}_2}$  от состава и температуры. Цифры у кривых – значения температур, °С:

— и — —  $\lg a_{\text{K}_2\text{O}}$  по данным [18] и по скорректированным данным;  
— и — —  $\lg a_{\text{SiO}_2}$  по данным [18] и по скорректированным данным

$\lg K_{1800} = -0,26$ , а при значениях  $\lg P_{\text{K}_2\text{O}} = -10 \div -14$  сумма  $4\lg P_{\text{K}} + \lg P_{\text{O}_2} = \lg P_{\text{K}_2\text{O}} + \lg K_{(6)}$  составляет очень маленькие величины, что говорит о невозможности диссоциации расплавов в пределах исследуемых интервалов концентраций и температур.

В связи с тем, что во многих технологических процессах расплавы силикатных стекол взаимодействуют с твердым углеродом (футеровка, сопла, конструкционные детали, тигли), оценивалась также возможность образования карбида кремния с учетом изменения величины  $a_{\text{SiO}_2}$  по реакции [20]



Образование карбида кремния возможно при температурах выше 1796 К. Температура начала реакции увеличивается с уменьшением концентрации  $\text{SiO}_2$  в расплаве (кривая А на рис. 1).

Возможность газификации расплава за счет образования монооксида кремния  $(\text{SiO})_{\text{r}}$ , также маловероятна, так как даже при  $a_{\text{SiO}_2} = 1$  в момент образования карбида кремния парциальное давление монооксида кремния составляет примерно  $2 \cdot 10^{-3}$  (при  $P_{\text{общ}} = 0,1$  МПа), при уменьшении  $a_{\text{SiO}_2}$  до 0,1 значения  $P_{\text{SiO}}$  при  $T = 1873$  К снижаются на порядок.

**Выводы.** В результате представления имеющихся в литературе экспериментальных данных в виде линий изоактивности компонентов в поле гомогенного жидкого расплава диаграммы состояния системы  $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  и расчета активностей компонентов в точках инвариантных равновесий системы получены достаточно корректные взаимосогласованные зависимости  $a_{\text{K}_2\text{O}} = (x_{\text{K}_2\text{O}}, T)$ .

Рассчитаны по уравнению Гиббса-Дюгема зависимость  $a_{\text{SiO}_2} = (x_{\text{SiO}_2}, T)$ . Оценена возможность испарения и диссоциации оксидов  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{SiO}_2$  из жидкого расплава. Указано, что эти процессы несут существенны во всех рассмотренных интервалах температур и концентраций. Показана возможность образования карбида  $\text{SiC}$  в кислых расплавах системы  $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  в присутствии твердого углерода при температуре выше 1796 К.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Neudorf D.A., Elliot J.F. // Met. Trans. 1980. V. 11B. P. 607.
2. Goto K.S., Yamaguchi S., Nagata K. Chemical Activity of Component Oxides in  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Based}$  Slags // Proc. of 2n Int. Symp. on Metallurgical Slags and Fluxes. The Metall. Soc. AIME. Lake Tahoe. N.Y., 1984. P. 467–481.
3. Zaitsev A.I., Shelkova N.E., Mogutnov B.M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1999.
4. Froberg M.G., Caung E., Kapoor M.L. // Arch. Eisenhüttenwes. 1973. V. 44. № 8. P. 585.
5. Ravaine D., Azandegbe E., Souquet J.L. // Silicates Industries. 1975. V. 12. P. 333.
6. Azandegbe E., Ansara I., Souquet J.L. // C.R. Acad. Sc. Paris. Serie C. 1973. T. 276. № 9. P. 1248.
7. Chastel R., Bergman C., Rogez J., Mathieu J.C. // Chemical Geology. 1987. V. 62. P. 265.
8. Plante E.R. // Natl. Bur. Stand. Gaithersburg. Spec. Publ. 1981. № 561. P. 265.
9. Steiler J.M. // Comm. Eur. Communities. [Rep.] EUR. 1982. V. EUR 7820. Pt. 2. P. 1 – 21.
10. Кожина Е.Л. // Физика и химия стекла. 1990. Т. 46. № 5. С. 679.
11. Zaitsev A.I., Mogutnov B.M. // J. Mater. Chem. 1995. V. 5. P. 1063.
12. Zaitsev A.I., Mogutnov B.M. // High Temp. Mater. Sci. 1995. V. 43. № 1–3. P. 155.
13. Zaitsev A.I., Litvina A.D., Tsaplin A.A., Mogutnov B.M. // Ibid. 1995. V. 34. № 1–3. P. 223.
14. Zaitsev A.I., Litvina A.D., Mogutnov B.M. // J. Chem. Thermodynamics. 1992. V. 24. P. 1039.
15. Зайцев А.И., Литвина А.Д., Могутнов Б.М. // Неорганические материалы. 1997. Т. 33. № 12. С. 1489.
16. Зайцев А.И., Могутнов Б.М. // Неорганические материалы. 1997. Т. 33. № 9. С. 975.
17. Zaitsev A.I., Litvina A.D., Lyakishev N.P., Mogutnov B.M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997. V. 93. № 17. P. 3089.
18. Зайцев А.И., Шелкова Н.Е., Лякишев Н.П., Могутнов Б.М. // Журнал физической химии. 2000. Т. 74. № 6. С. 1021 – 1028.
19. Лаптев Д.М. Термодинамика металлургических растворов. – Челябинск: Металлургия, Челябинское отд-е, 1992. – 352 с.
20. Карапетьянц А.Н., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. – М.: Химия, 1968. – 470 с.
21. Якушевич Н.Ф., Докиенко Н.С. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2007. № 4. С. 35 – 38.
22. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник в 4-х томах / Под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1978 – 1983.

© 2012 г. Н.Ф. Якушевич, А.А. Бесхмельницкая  
Поступила 13 декабря 2011 г.

УДК 669.046.546.2

**С.Г. Меламуд<sup>1</sup>, Б.П. Юрьев<sup>2</sup>, Н.А. Спирин<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> ОАО «Уралмеханобр»

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина (филиал в г. Первоуральске)

### ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА И КИНЕТИКИ ДЕСУЛЬФУРАЦИИ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ ОКАТЫШЕЙ\*

В железорудных концентратах сера обычно находится в виде пирита и пирротина, а содержание сульфатной серы составляет сотые доли процента. В процессе термической обработки офлюсованных окатышей, полученных из этих концентратов в окислительной атмосфере, пирит и пирротин выгорают с выделением диоксида серы, который практически полностью поглощается известняком флюса с образованием термостойкого сульфата кальция [1]. Избежать процесс сульфатизации в промышленных условиях, где содержание кислорода в газах не может быть ниже 1,5 – 2,0 % [2], практически невозможно, поэтому конечное содержание серы в офлюсованных окатышах определяется полнотой и скоростью разложения соединения  $\text{CaSO}_4$ . Для разработки

конкретных технологических схем получения малосернистых окатышей необходимы сведения о механизме и кинетике диссоциации сульфата кальция в диапазоне температур и составов газа, характерных для конвейерных обжиговых машин.

Исследования проводили на дериватографе 3427/Т с печью, допускающей нагрев до температуры 1500 °С. Испытанию подвергали офлюсованные до основности  $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 0,85$  брикеты диам. 12 и высотой 10 мм из концентрата Соколовско-Сарбайского горнообогатительного комбината (ССГОКа), содержащего 0,44 % S; 65,75 %  $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ; 4,00 %  $\text{SiO}_2$ ; 1,25 % CaO. Пористость П образцов варьировали изменением давления прессования от  $1,96 \cdot 10^7$  до  $4,9 \cdot 10^8$  Па.

В первой серии опытов брикеты нагревали со скоростью 0,25 °С/с на воздухе. В ходе опыта одновременно фиксировали кривые изменения температуры,

\* Работа выполнена в соответствии с государственным контрактом Федерального агентства по науке и инновациям № 02.740.11.0152.

массы и скорости изменения массы. Уменьшение массы образцов в области температур 100 – 200 °С объясняется удалением остаточной гигроскопической влаги. Экзотермические эффекты при температурах 300, 500 и 580 °С связаны с окислением магнетита [3]. При температуре 780 °С диссоциирует известняк флюса. В интервале температур 1000 – 1300 °С наблюдается интенсивное уменьшение массы.

Результаты химического анализа образцов, нагретых в исследуемом диапазоне до определенной температуры и охлажденных в воде, показали, что при температуре 1000 °С общее содержание серы практически то же, что и в исходном концентрате, но она полностью перешла из сульфидной формы в сульфатную. Дальнейшее повышение температуры ведет к снижению содержаний как сульфатной, так и общей серы: при значениях температур, равных 1000, 1120, 1280, 1300 °С, содержится соответственно 0,450; 0,220; 0,030; 0,009 % S<sub>общ</sub> и 0,430; 0,190; 0,023; 0,009 % S<sub>сул</sub>. Это однозначно указывает на разложение сульфата кальция, например, по реакции [3]



Обработка дериватограмм показала, что температура  $t_{\text{max}}$  достижения максимальной скорости диссоциации соединения CaSO<sub>4</sub> снижается с 1200 до 1100 °С при уменьшении исходной пористости брикетов с 32,0 до 28,5 и 26,5 %. В неизотермических экспериментах величина  $t_{\text{max}}$  непосредственно связана с кинетическими константами процесса. Для определения вида этой зависимости рассмотрим обобщенное кинетическое уравнение топохимической реакции [4] в неизотермических условиях:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{w} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha), \quad (2)$$

где  $\alpha$  – степень превращения, доли ед.;  $T$  – температура, К;  $A$  – кинетическая константа, зависящая от природы конденсированных реагентов и состава газовой фазы, мин<sup>-1</sup>;  $w$  – скорость нагрева образца, К/мин;  $E$  – кажущаяся энергия активации, кДж/моль;  $R$  – газовая постоянная, кДж/(моль·К);  $f(\alpha)$  – функция от степени превращения, вид которой определяется режимом и механизмом реакции.

Предполагая отсутствие существенной взаиморастворимости твердых веществ реакции (1), принимаем их активности равными единице. Тогда связь величины  $A$  с давлением диоксида серы и кислорода при неизменных режиме и механизме процесса можно представить в виде следующей формулы [5]:

$$A = A_0 \left(1 - \frac{P_{\text{SO}_2} P_{\text{O}_2}^{0,5}}{K_p}\right),$$

где  $A_0$  – постоянный множитель;  $P_{\text{SO}_2}$  и  $P_{\text{O}_2}$  – парциальные давления SO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> в газовом потоке;  $K_p$  – константа равновесия реакции (1).

Если отклонение от состояния равновесия велико, величина  $P_{\text{SO}_2} P_{\text{O}_2}^{0,5} / K_p \ll 1$ , тогда параметр  $A$  можно считать постоянным. В этом случае, дифференцируя соотношение (2) и принимая, что в точке максимума  $d^2\alpha/dT^2 = 0$ , получаем

$$A = \frac{E}{RT^2} \frac{w}{f'(\alpha_{\text{max}})} \exp\left(-\frac{E}{RT_{\text{max}}}\right), \quad (3)$$

где  $f'(\alpha_{\text{max}})$  – функция от максимальной степени превращения.

Из уравнения (3) следует, что в случае неизменного ( $E \approx \text{const}$ ) механизма процесса и близкого к симметричному хода дифференциально-термогравиметрической кривой ( $\alpha_{\text{max}} \approx 0,5$ ) рост константы скорости  $A$  сопровождается снижением температуры максимума. Учитывая, что кривые скорости изменения массы на дериватограммах в области разложения сульфата кальция симметричны, можно утверждать, что снижение температуры  $t_{\text{max}}$  свидетельствует об ускорении диссоциации соединения CaSO<sub>4</sub> в более плотных образцах. Увеличение скорости десульфурации с уменьшением исходной пористости можно объяснить, предполагая, что лимитирующей стадией разложения соединения CaSO<sub>4</sub> на воздухе являются процессы на границе раздела частичек оксида железа и сульфата кальция, связанные с твердофазным образованием и ростом зародышей соединения CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

С уменьшением пористости поверхность контакта между реагентами увеличивается, что вызывает увеличение скорости зародышеобразования и диффузионного обмена между CaSO<sub>4</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Для математического описания термогравиметрических кривых разложения сульфата кальция использовано уравнение (2). Проводя интегрирование при постоянной скорости нагрева и последующее логарифмирование, получили

$$\lg\left[\frac{F(\alpha)}{T^2}\right] = \lg \frac{AR}{wE} - \frac{E}{2,3RT} + \lg\left(1 - \frac{2RT}{E}\right), \quad (4)$$

где  $F(\alpha)$  – функция, полученная при интегрировании параметра  $f(\alpha)$  по температуре.

Поскольку изменение величины  $\lg(1 - 2RT/E)$  в интервале температур (1000 – 1200 °С) протекания процесса диссоциации соединения CaSO<sub>4</sub> на воздухе составляет не более 3 % от изменения отношения  $E(2,3RT)$ , уравнение (4) можно записать в виде

$$\lg\left[\frac{F(\alpha)}{T^2}\right] = \lg \frac{A_1 R}{wE} - \frac{E}{2,3RT},$$

где  $A_1$  – постоянная величина.

Проверка применимости различных кинетических уравнений, приведенных в работе [4], которые описывают наиболее часто встречающиеся механизмы реакций с участием твердых фаз, показала, что для уравнения Ерофеева  $F(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$  наблюдается спрямление в координатах  $\ln[F(\alpha)/T^2] - 1/T$ . Иными словами, дериватограммы диссоциации сульфата кальция, снятые на воздухе, описываются уравнением

$$-\frac{[\ln(1 - \alpha)]^{1/3}}{T^2} = \frac{A_1 R}{wE} \exp\left(-\frac{E}{2,3RT}\right). \quad (5)$$

Из данных о влиянии пористости на скорость процесса протекания реакции (1) следует, что ускорить десульфурацию можно путем уплотнения порошковой смеси, окускованной в виде окатышей или брикетов. Однако окатыши ССГОКа сравнительно неплотные ( $\Pi = 32 - 34 \%$ ). Одним из путей интенсификации этого процесса является использование слабоокислительного газа-теплоносителя, так как снижение содержания кислорода в газовой фазе сдвигает равновесие реакции (1) в сторону разложения соединения  $\text{CaSO}_4$ .

Для изучения кинетики десульфурации в слабоокислительном газе проводили опыты с брикетами пористостью 28,5 и 32,0 %. До температуры 900 °С их нагревали на воздухе, переводя практически всю серу в сульфатную форму, а в интервале температур 900 – 1250 °С в среде инертного газа (гелия), содержащего 10,0 и 0,1 %  $\text{O}_2$ . С помощью дериватограмм установлено, что в слабоокислительном газе температура начала диссоциации не превышает 1100 °С. Математическая обработка дериватограмм показала, что все они описываются уравнением (5).

Сопоставление кинетических параметров диссоциации сульфата кальция на воздухе и в нейтральном газе, рассчитанных с использованием уравнения (5), показывает, что со снижением пористости предэкспоненциальный множитель растет при протекании диссоциации на воздухе и не меняется в гелии.

Получены следующие кинетические параметры реакции разложения соединения  $\text{CaSO}_4$  для образцов с различной пористостью:

$(\text{O}_2)$ , %	21,0	21,0	21,0	10,0	0,10	0,10
$\Pi$ , %	26,5	28,5	32,0	28,5	28,5	32,0
$A$ , с <sup>-1</sup>	104,0	57,3	34,0	25,5	0,58	0,58
$E_i \cdot 10^{-3}$ , Дж/моль	125,4	125,4	125,4	115,4	72,7	72,7

Отметим, что кажущаяся энергия активации рассматриваемого процесса в гелии в два раза ниже, чем на воздухе. Низкие значения  $E$  свидетельствуют о заметной доле диффузионных затруднений при удалении газообразных продуктов реакции по микропорам реагирующих частиц и в газовой пленке вблизи их поверхности. Это объясняется тем, что разложение сульфата кальция в атмосфере нейтрального газа возможно при

низких упругостях диссоциации, равных парциальному давлению  $P_{\text{O}_2} \approx 1$  кПа кислорода в химически чистом гелии. При этом удаление газообразных продуктов реакции (1) идет путем молекулярной диффузии.

Разложение сульфата кальция на воздухе начинается при более высоких значениях  $P_{\text{O}_2} > 21,3$  кПа упругости диссоциации, и небольшое превышение температуры над температурой начала диссоциации ведет к тому, что суммарное равновесное давление кислорода и диоксида серы будет выше атмосферного. В этом случае их удаление возможно путем фронтального оттеснения прилегающих к разлагающимся частицам соединения  $\text{CaSO}_4$  газовых слоев, что вызывает резкое ускорение транспорта  $\text{O}_2$  и  $\text{SO}_2$  по сравнению с бескислородной атмосферой и снимает значительную долю диффузионных торможений.

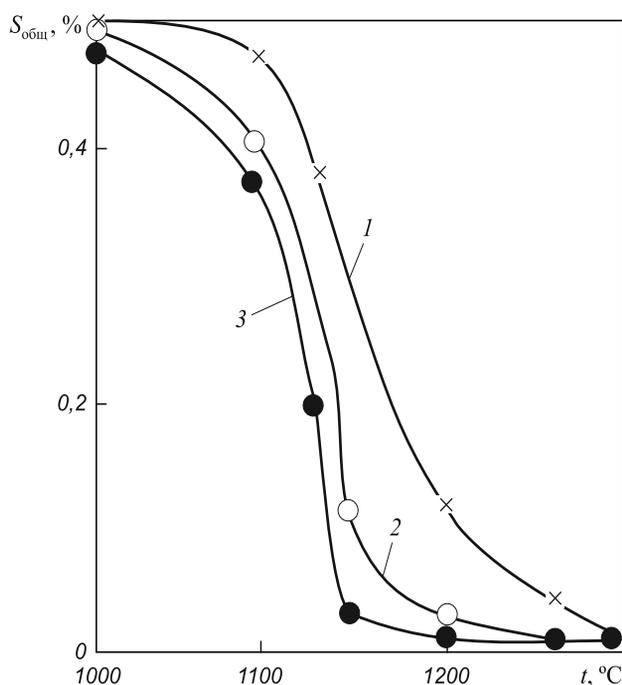
Изложенные закономерности справедливы для температур 1100 – 1200 °С, где в условиях дериватографических опытов разлагается основная масса сульфата кальция. Однако на конвейерных обжиговых машинах верхние слои окатышей обжигаются при температурах 1170 – 1330 °С, при которых наблюдается заметное уменьшение размера гранул. Спекание приводит к уменьшению пористости и может изменить режим диссоциации соединения  $\text{CaSO}_4$ .

Для разработки конкретных технологических схем получения малосернистых окатышей с использованием слабоокислительного газа-теплоносителя на установке типа чаша-горн и в трубчатой электропечи проведено моделирование процесса термической обработки на конвейерной машине.

В трубчатой печи окатыши основностью 1,2 нагревали до температуры обжига со скоростью 1,66 °С/с. Обжиг вели на воздухе или в среде гелия в течение 360 с, а также с комбинированным составом газовой фазы: в течение первых 180 с – на воздухе, а последующие 180 с – в гелии. Охлаждение вели на воздухе со скоростью 1,66 °С/с.

Зависимость конечного содержания серы от температуры обжига приведена на рисунке, из которого следует, что в процессе частичного и полного слабоокислительного обжига существенно снижается содержание серы в окатышах, обожженных при температуре 1100 – 1200 °С, по сравнению с окислительными условиями. При более низких температурах десульфурация не идет во всех испытанных атмосферах и содержание серы в окатышах близко к исходному. При более высоких температурах скорость десульфурации настолько велика, что окатыши практически не содержат серу после обжига.

В промышленных условиях трудно создать в горне полностью безокислительную атмосферу. Поэтому было изучено влияние степени окисленности газовой фазы на десульфурацию. Для этого окатыши обжигали при температуре 1200 °С в комбинированной (180 с – на воздухе, 180 с – в газе, содержащем 0,1 – 6,0 %  $\text{O}_2$ ) атмосфере. Результаты показали, что повышение содержания кислорода от 0,1 до 4,0 % практически не влия-



Зависимость содержания серы в обожженных окатышах от температуры обжига:

1 и 3 — обжиг на воздухе и в гелии в течение 360 с; 2 — обжиг на воздухе в течение 180 с и в гелии — 180 с

ет на десульфурацию. Дальнейшее увеличение до 6 % окисленности газовой фазы ведет к возрастанию содержания серы в два раза.

**Выводы.** Приведены результаты изучения механизма и кинетики десульфурации сульфата кальция в офлюсованных окатышах ССГОКа. Предложены способы интенсификации низкотемпературной десульфурации за счет снижения содержания кислорода в газовой фазе зоны обжига конвейерной машины, а в окислительных условиях — снижения исходной пористости окатышей.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Берман Ю.А. Основные закономерности производства окатышей. — Челябинск: Metallurgy, 1991. — 184 с.
2. Абзалов В.М., Судай А.В., Юрьев Б.П. // Сталь. 2008. № 12. С. 20 — 24.
3. Окунев А.Н., Галимов М.Д. Окисление железа и серы в оксидно-сульфидных системах. — М.: Наука, 1983. — 126 с.
4. Уэндлант У. Термические методы анализа. — М.: Мир, 1978. — 526 с.
5. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. 1. — Свердловск: Metallurgizdat, 1962. — 672 с.

© 2012 г. С.Г. Меламуд, Б.П. Юрьев, Н.А. Спирин  
Поступила 13 декабря 2011 г.

УДК 669.141.247.2:669.181.422

*А.М. Амдур, А.М. Потапов, А.Л. Разницина, М. Лхамсурен*

Уральский государственный горный университет (г. Екатеринбург)

### КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗОРУДНОГО КОНЦЕНТРАТА УГЛЕМ\*

Технология металлизации с использованием угля в качестве восстановителя в России в настоящее время не реализована в промышленных условиях. Такая же проблема существует и при переработке пыли и шламов.

Таким образом, разработка физико-химических основ процесса металлизации углем является актуальной проблемой, научная сторона которой также имеет значение для технологии вдувания пылеугольного топлива в металлургические агрегаты.

Уголь содержит значительное количество летучих компонентов: от 4 — 6 % в антрацитах, 14 — 16 % в тощих углях и до 35 — 40 % в бурых. Роль продуктов термической деструкции угля в процессах восстановления железных руд и науглероживания металла не изучена.

Исследована металлизация магнетитового концентрата, содержащего 63,4 % железа, бурый (содержание углерода 77,0 % и содержание летучих компо-

нентов в пересчете на сухое беззолное состояние ( $V^{daf}$ ) — 36,88 %) и тощим (содержание углерода 85,0 % и  $V^{daf} = 7,45$  %) каменным углем. Для предварительного удаления летучих компонентов и влаги измельченный уголь подвергали термической обработке в токе диоксида углерода или аргона при температуре 1000 °C в течение часа.

Результаты опытов, представленных ниже, показали, что восстановительная способность бурого угля значительно выше, чем тощего. Это, вероятно, связано с тем, что с ростом степени метаморфизма угля увеличиваются размеры углеродных сеток, и уменьшается количество активных концевых атомов углерода.

Наименование угля	Степень металлизации, %, при времени восстановления, мин				
	30	40	50	60	90
Бурый уголь	94,3	93,2	96,3	94,6	98,6
Тощий уголь	29,6	43,6	47,6	52,5	61,7

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Carl Zeiss AG.

Согласно экспериментальным данным, приведенных ниже, присутствие летучих в угле повышает степень металлизации  $\phi_m$  железорудного концентрата.

$C/C_{ст} = 1, \tau = 60 \text{ мин}$				
$T, ^\circ\text{C}$	800	1000	1100	1150
$\phi_m, \%$	44,3/35,5	94,6/93,0	96,2/92,2	92,7/87,2
$C/C_{ст} = 1, T = 1000 ^\circ\text{C}$				
$\tau, \text{мин}$	30	50	60	90
$\phi_m, \%$	94,3/82,1	96,3/91,3	94,6/93,0	98,6/95,7

Пр и м е ч а н и е. В числителе и знаменателе данные для угля с летучими и удаленными летучими.

Изучение фазового состава металлизированных материалов на оптическом микроскопе Аxiophot 2 показало, что в образцах с величиной  $\phi_m = 91,1 - 94,6 \%$ , восстановленных при температурах 1000 – 1150  $^\circ\text{C}$ , присутствует металлическое железо и вюстит (рис. 1). Выявлено наличие стекла и силикатов. При температурах 1100 – 1150  $^\circ\text{C}$  частицы металлического железа несколько оплавлены, что свидетельствует о растворении углерода в железе. Зерна вюстита окаймлены пленками металлического железа. Фазовый состав и макроструктура рассматриваемого продукта близки к составу и структуре металлизированных окатышей из лебединских магнетитовых суперконцентратов, восстановленных конвертированным природным газом [1, 2].

Для изучения кинетики восстановления, термической деструкции угля и ее роли в восстановлении использовали термоанализатор STA 449C Jupiter, оборудованный масс-спектрометром QMC 230. Термоанализатор позволяет определять небольшие изменения массы и тепловые эффекты с высокой точностью (погрешность взвешивания и измерения

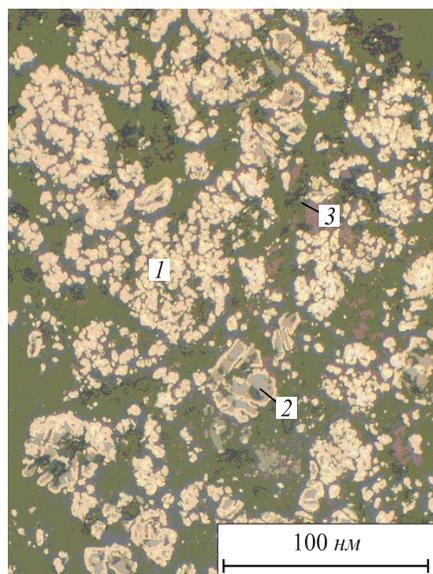


Рис. 1. Фазовый состав металлизированного продукта: 1 – железо металлическое; 2 – вюстит; 3 – силикаты

тепловых эффектов составляет  $10^{-8}$  г и 1 мВ). Масса образцов в виде смеси порошков угля (фракция – 0,071 мм) и концентрата (фракция – 0,045 мм) составляла 17,4 – 51,3 мг.

Исследование TG, DTG, DSC и состава газа при нагреве железорудного концентрата показало, что на них есть эффекты, связанные только с удалением воды. Следовательно, пики DTG и DSC, присутствующие в опытах для смеси концентрата с углем, относятся к восстановлению и термической деструкции угля.

Результаты опытов по исследованию кинетики восстановления магнетитового концентрата бурым углем показаны на рис. 2, из которого видно, что на кривых DTG имеется несколько пиков, которые согласуются с пиками на кривых DSC. Первые два пика сопровождаются эндотермическими эффектами и связаны с удалением свободной воды при температуре  $T = 120 ^\circ\text{C}$  из угля и концентрата, а также гигроскопической влаги, которая продолжает удаляться при более высоких (320  $^\circ\text{C}$ ) температурах. Пик при 440  $^\circ\text{C}$ , начинающийся при 360  $^\circ\text{C}$  и заканчивающийся при 560  $^\circ\text{C}$ , полностью соответствует предварительно изученному процессу термической деструкции использованного

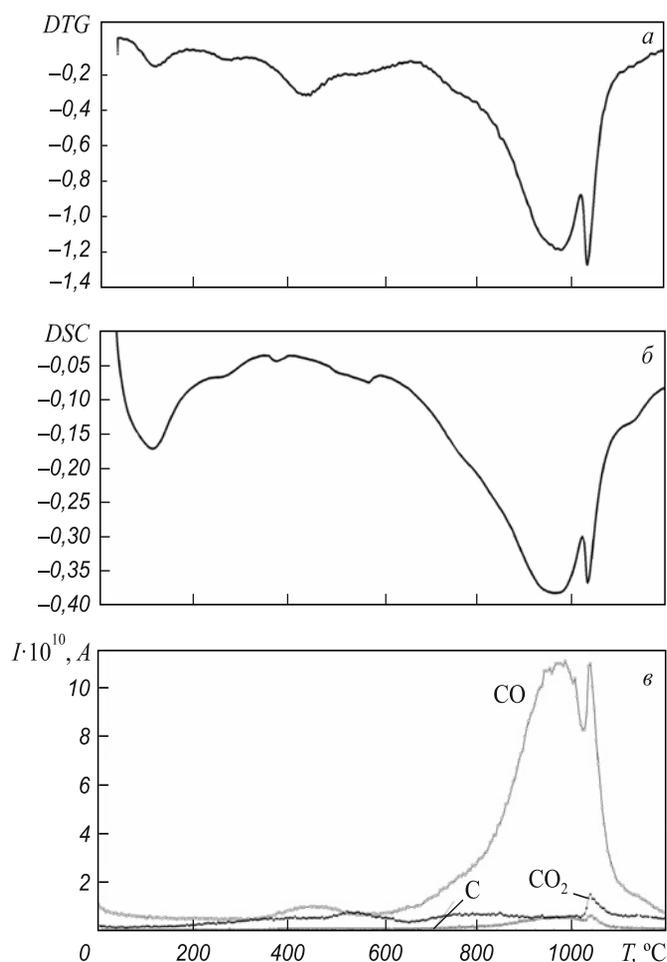


Рис. 2. Кинетика восстановления магнетитового концентрата бурым углем, скорость нагрева составила 0,17  $^\circ\text{C}/\text{с}$  (ионный ток  $I$  по данным масс-спектрометра)

угля. Поэтому восстановление оксидов железа, начинающееся при температуре 680 °С, происходит тогда, когда термическая деструкция угля, сопровождающаяся выделением газообразных продуктов, при выбранных скоростях нагрева близка к завершению. Исходя из этого можно предположить, что летучие компоненты угля не участвуют в процессе восстановления непосредственно. Их удаление приводит к росту пористости, удельной поверхности и соответствующему увеличению восстановимости железорудного концентрата и химической активации поверхности зерен концентрата [3].

Для обоснования этого предположения определили удельную поверхность  $S_{уд}$  исходного угля, а также после удаления летучих компонентов из образцов на приборе СОРБИ N 4.1. Нахождение величины  $S_{уд}$  основано на измерении количества газа-адсорбата ( $N_2$ ), сорбируемого на поверхности исследуемого образца при температуре жидкого азота. Непосредственно перед измерениями проводили дегазацию образцов на станции подготовки «SorbiPrep». Измерения показали, что удельная поверхность угля резко возрастает с  $2,04 \pm 0,20$  до  $161,30 \pm 4,26$  м<sup>2</sup>/г после удаления летучих компонентов, то есть более чем в 80 раз. В результате максимальная скорость восстановления железа из концентрата углем, содержащим летучие компоненты, определенная на термоанализаторе, оказывается в два раза выше, чем отожженным углем. Это согласуется с приведенными выше результатами опытов.

Поскольку термическая деструкция угля заканчивается до восстановления железа, продукты ( $CO$ ,  $CH_4$ ) этого процесса практически не участвуют в науглероживании восстановленных железорудных материалов, и содержание углерода в металлизированных продуктах не зависит от того, есть ли в угле летучие компоненты или нет.

Восстановление характеризуется раздвоенными пиками на кривых скорости и кривых DSC (экстремумы при температурах 980 и 1040 °С), а также раздвоенными пиками на содержании углерода и его монооксида в газовой фазе, что свидетельствует о сложном характере процесса.

Картина восстановления углем после удаления из него летучих компонентов меняется. Температура начала восстановления железа возрастает до 855 °С. Максимальная скорость восстановления оксидов железа уменьшается, как уже отмечено, примерно в два раза и также сдвигается в область более высоких температур. Раздвоенность пиков DSC и DTG в области максимальной скорости сохраняется, но появляется дополнительный пик при температуре 730 °С.

Анализ газовой фазы показал следующее. Ее состав при восстановлении неотожженным углем отличается присутствием воды (максимальное содержание наблюдается при температурах 100 и 450 °С),

и наличием метана (максимум при температуре 430 °С – начало термической деструкции угля и при 990 °С – область максимальной скорости восстановления). Продуктом восстановления в этом случае является монооксид углерода (максимумы при температурах 520 и 1000 °С), при восстановлении отожженным углем – диоксид углерода (максимумы при температурах 1000 и 1097 °С). Масс-спектрометром в обоих случаях зафиксировано присутствие углерода, содержание которого имеет экстремумы. Вероятно, углерод является продуктом вторичных реакций в газовой фазе (рис. 2).

Количественное описание зависимости степени превращения от времени и температуры в неизотермических условиях проводили, основываясь на допущении, что неизотермическую реакцию в бесконечно малом промежутке времени можно рассматривать как изотермическую. Обобщенное кинетическое уравнение гетерогенной реакции при постоянной температуре можно представить в виде

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha),$$

где  $da/dt$  – скорость убыли массы;  $A$  – предэкспоненциальный множитель;  $E$  – эффективная энергия активации;  $f(\alpha)$  – функция степени превращения, вид которой определяется механизмом процесса.

После приближенного интегрирования при постоянной скорости нагрева  $dT/dt = a$  и логарифмирования получим

$$\lg\left(\frac{\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}}{T^2}\right) \approx \lg\left(\frac{AR}{aE}\right) - \frac{E}{2,3RT}.$$

Вид функции  $f(\alpha)$  искали, строя зависимость в координатах  $\lg f(\alpha) - T^{-1}$ . Если экспериментальные результаты описываются соответствующей функцией степени превращения, то в указанных координатах связь должна быть линейной. Анализировали применимость диффузионных моделей, а также уравнений, полученных для случаев, когда лимитирующим звеном является зародышеобразование или реакция на границе раздела фаз. На основе регрессионного анализа с учетом погрешностей воспроизводимости, критерия Стьюдента и отсутствия промахов установлено, что все экспериментальные данные описываются уравнением диффузионной кинетики (см. таблицу):

$$f(\alpha) = [(1 + \alpha)^{1/3} - 1]^2.$$

Значения эффективной энергии активации близки к полученным ранее результатам для восстановления оксидов железа [1 – 3].

**Регрессионный анализ кинетического уравнения**

Условия опыта	<i>R</i>	<i>A</i> , с <sup>-1</sup>	<i>a</i> , °С/с	<i>E</i> , кДж/моль	Кинетическое уравнение
Восстановление магнетитового концентрата: – бурым углем	0,931	2,9·10 <sup>-7</sup>	0,17	67,9	$\lg[(1+\alpha)^{1/3} - 1]^2/T^2 =$ $= \lg(3,5 \cdot 10^{-11}/a) - 3553,7/T$
– бурым углем без летучих компонентов	0,971	1,5·10 <sup>-6</sup>	0,17	103,6	$\lg[(1+\alpha)^{1/3} - 1]^2/T^2 =$ $= \lg(1,5 \cdot 10^{-10}/a) - 5425,5/T$
– бурым углем без летучих компонентов	0,971	3,6·10 <sup>-6</sup>	0,03	108,8	$\lg[(1+\alpha)^{1/3} - 1]^2/T^2 =$ $= \lg(2,7 \cdot 10^{-10}/a) - 5696,2/T$
Восстановление Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ч.Д.А) спектрально чистым графитом	0,864	1,7·10 <sup>-8</sup>	0,17	117,1	$\lg[(1+\alpha)^{1/3} - 1]^2/T^2 =$ $= \lg(1,2 \cdot 10^{-12}/a) - 6127,3/T$

Примечание. *R* – коэффициент корреляции.

**Выводы.** Экспериментально изучена кинетика восстановления магнетитового железорудного концентрата углем.

- Бескоксовая переработка титаномагнетитовых руд / В.А. Ровнушкин, Б.А. Боковиков, С.Г. Брагчиков, А.М. Амдур. – М: Металлургия, 1988. – 245 с.
- Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. 1. – Свердловск: ГНТИ, 1962. – 671 с.

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

- Юсфин Ю.С., Пашков Н.Ф. Металлургия железа. – М.: Академкнига, 2007. – 464 с.

© 2012 г. А.М. Амдур, А.М. Потапов, А.Л. Разницына, М. Лхамсурен  
Поступила 15 декабря 2011 г.

УДК 621.746

**В.П. Антонов, Н.И. Таран, В.Я. Климов, Н.И. Швидков**

Сибирский государственный индустриальный университет

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРАВЛИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СПИРАЛЬНОЙ ПРОБЫ НА ЖИДКОТЕКУЧЕСТЬ**

Как следует из обзора литературных данных [1–4], для определения жидкотекучести металлов и сплавов лучшей считается спиральная проба (см. рисунок). Для того, чтобы ее использовать как инструмент для определения таких теплофизических величин, как коэффициент теплоотдачи  $\alpha$  и количества твердой фазы  $\epsilon_0$  при остановке потока, необходимо для каждой конкретной пробы уточнять коэффициент расхода пробы  $\mu$  и суммарный коэффициент сопротивления пробы  $\sum \xi$ .

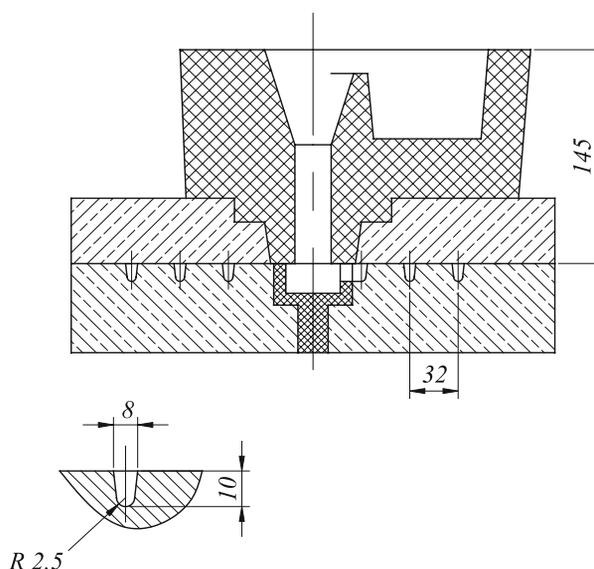
Скорость  $V_x$  потока металла по каналу пробы на расстоянии  $x$  от места подвода определяется в результате решения уравнения Бернулли [4]:

$$V_x = \sqrt{\frac{2gH}{1 + \lambda x / D + \sum \xi}} = \sqrt{\frac{2gH}{1 / \mu^2 + \lambda x / D}}, \quad (1)$$

где  $H$ ,  $\lambda$ ,  $D$ ,  $\sum \xi$ ,  $\mu$  – гидростатический напор, коэффициент потерь напора на трение, гидравлический диаметр канала пробы, сумма сопротивлений в литниковой системе, коэффициент расхода литниковой системы, определяемый уравнением [5]

$$\mu = 1 / \sqrt{1 + \sum \xi}. \quad (2)$$

Для определения коэффициента расхода литниковой системы любой сложности в работе [5] для линейного подсчета величины  $\sum \xi$  предлагается эмпирическое уравнение



Спиральная проба на жидкотекучесть

$$\sum \xi = 0,5 + 1,1n + 0,15m + 0,04 \sum (L/D), \quad (3)$$

где 0,5 – значение коэффициента местного сопротивления при входе металла из чаши в стояк;  $n$  – число поворотов на  $90^\circ$  при значении  $\xi_{90} = 1,1$ ;  $m$  – число изменений сечений при  $\xi = 0,15$  для одного изменения сечения;  $\sum (L/D)$  – сумма отношений длин к диаметрам для всех элементов литниковой системы.

Для спиральной пробы, применяемой в настоящей работе (см. рисунок), литниковая система состоит из чаши высотой  $H_{\text{ч}} = L_{\text{ч}} = 6,5$  см и средним диаметром  $D_{\text{ч}} = 4$  см, стояка высотой  $H_{\text{ст}} = L_{\text{ст}} = 8$  см и диаметром  $D_{\text{ст}} = 1,8$  см, зумпфа средним диаметром  $D_{\text{зум}} = 3,5$  см и «питателя», которым является начало канала диаметром  $D_{\text{п}} = D = 0,75$  см при  $L_{\text{п}} = 0$ . При  $n = 1, m = 3, \lambda = 0,04$  и подстановке указанных параметров литниковой системы в уравнения (3) и (2) получим  $\sum \xi = 2,29; \mu = 0,55$ .

При решении уравнения Бернулли совместно с уравнением неразрывности жидкости ( $VF = \text{idem}$ ) в работе [6] получено выражение для определения величины  $\sum \xi$  литниковой системы любой сложности:

$$\sum \xi = \sum_{i=1}^N \left( \frac{jF_{\text{п}}}{F_i} \right)^2 \xi_i, \quad (4)$$

где  $N$  – количество элементов литниковой системы по ходу металла к одному из питателей;  $F_{\text{п}}$  – площадь одного питателя;  $j$  – количество питателей, обслуживаемых  $i$ -м элементом литниковой системы;  $\xi_i = \xi_{\text{вх}} + \lambda(L_i/D_i)$  – суммарный коэффициент сопротивления  $i$ -го элемента;  $\xi_{\text{вх}}$  – коэффициент сопротивления при входе в элемент.

Для литниковой системы спиральной пробы уравнение (4) запишется в виде

$$\sum \xi = \left( \frac{F_{\text{п}}}{F_{\text{ст}}} \right)^2 \left[ \xi_{\text{ст}} + \lambda \left( \frac{L_{\text{ст}}}{D_{\text{ст}}} \right) \right] + \left( \frac{F_{\text{п}}}{F_{\text{зум}}} \right)^2 \xi_{\text{зум}} + \xi_{\text{п}}. \quad (5)$$

Коэффициенты сопротивлений в работе [6] определены следующим образом:  $\xi_{\text{ст}} = 0,25$  – внезапное сужение при скругленных кромках;  $\xi_{\text{зум}} = (F_{\text{зум}}/F_{\text{ст}} - 1)^2 = 7,7$  – внезапное расширение при входе из стояка в зумпф (формула Карно-Борда);  $\xi_{\text{п}} = 1 + 0,47 = 1,47$ , где 1 – коэффициент сопротивления при повороте потока на  $90^\circ$ ; 0,47 – коэффициент сопротивления при внезапном сужении, подсчитанный по формуле  $\xi = 0,5(1 - F_{\text{п}}/F_{\text{зум}})$ .

Подставив указанные значения в формулу (5), получим  $\sum \xi = 2,49; \mu = 0,63$ .

Для спиральной пробы рассчитанные по формулам (3) и (5) значения  $\sum \xi$  отличаются на 8 – 9 %. По-видимому, для технологических расчетов такая точность вполне допустима, но если спиральную пробу использовать как инструмент для последующего определения теплофизических параметров, то необходимо уточнить величины  $\sum \xi$  и  $\mu$ .

Из теории гидравлики известно, что расположенные рядом местные сопротивления влияют друг на друга. В зумпфе сосредоточены сразу три местных сопротивления – внезапное расширение, поворот на  $90^\circ$  и внезапное сужение, т.е. зумпф является уникальным местным сопротивлением и величину этого сопротивления для технологической пробы необходимо определить экспериментально.

Экспериментально значения  $\sum \xi$  и  $\lambda$  определялись электроконтактным методом (до 16 контактов по длине канала). Например, если по длине канала установить четыре контакта на расстоянии 20, 30, 50 и 60 см от входа в канал, то среднюю скорость  $V_1$  конца потока металла на расстоянии  $x_1 = 25$  см и  $V_2$  на расстоянии  $x_2 = 55$  см можно определить по формулам

$$V_1 = 10/\Delta\tau_1; V_2 = 10/\Delta\tau_2, \quad (6)$$

где  $\Delta\tau_1$  и  $\Delta\tau_2$  – измеренное осциллографом Н041 время течения металла между отметками 20 – 30 и 50 – 60 см соответственно с точностью 0,001 с.

Решая уравнение (1) для скоростей  $V_1$ , и  $V_2$  относительно величины  $\sum \xi$  и приравнявая правые части этого решения, получим

$$\lambda = \frac{2gH(V_1^2 - V_2^2)D}{(x_2 - x_1)(V_1V_2)^2}; \quad (7)$$

$$\sum \xi = \frac{2gH}{V_1^2} - \left( 1 + \lambda \frac{x_1}{D} \right). \quad (8)$$

В лабораторных условиях СибГИУ, Московского института ЦНИТИМ, а также в литейных цехах Новокузнецкого металлургического завода и Иркутского завода тяжелого машиностроения производили заливку спиральных проб чугуном, сталью и силумином. Среднее время по данным 30 измерений (см. таблицу) составило  $\Delta\tau_1 = 0,139 \pm 0,002$  с и  $\Delta\tau_2 = 0,158 \pm 0,002$  с.

Как видно из таблицы, вид сплава и температура заливки фактически не влияют на время течения металла на участках  $x_1$  и  $x_2$ .

Средняя скорость потока металла на расстоянии  $x_1 = 25$  см и  $x_2 = 55$  см составила соответственно  $V_1 = 71,9$  см/с и  $V_2 = 63,3$  см/с. Это подтверждает положение о том, что металл течет как ньютоновская жидкость и к расчету этого течения применимы законы гидравлики.

Значения  $\sum \xi$ , рассчитанные по формулам (3) и (5), получены без учета влияния друг на друга сопротивлений в зумпфе пробы: были просто просуммированы коэффициенты всех местных сопротивлений (расширения, поворота, сужения) по законам гидравлики. Определенные в результате экспериментов скорости  $V_1$  и  $V_2$  на участках пробы позволили рассчитать по выражению (8) более точное суммарное сопротивление литниковой

**Скорости  $V_1$  и  $V_2$  потока на расстоянии  $x_1 = 25$  см и  $x_2 = 55$  см соответственно при различной температуре заливки  $t_3$  при заполнении спиральной пробы на жидкотекучесть**

Значения параметров				
$t_3, ^\circ\text{C}$	$\Delta\tau_1, \text{с}$	$\Delta\tau_2, \text{с}$	$V_1, \text{см/с}$	$V_2, \text{см/с}$
Для стали				
1650	0,139	0,158	71,9	63,3
1655	0,139	0,158	71,9	63,3
1660	0,140	0,158	71,4	63,3
1665	0,140	0,156	71,4	64,1
1670	0,139	0,157	71,9	63,7
1675	0,141	0,158	70,9	63,3
1680	0,139	0,160	71,9	62,5
1685	0,138	0,158	72,5	63,3
1690	0,139	0,158	71,9	63,3
1695	0,139	0,158	71,9	63,3
Для чугуна				
1210	0,139	0,158	71,9	63,3
1240	0,137	0,158	73,0	63,3
1275	0,139	0,156	71,9	64,1
1285	0,139	0,158	71,9	63,3
1300	0,140	0,158	71,4	63,3
1315	0,139	0,157	71,9	63,7
1340	0,138	0,158	72,5	63,3
1350	0,139	0,158	71,9	63,3
1370	0,139	0,158	71,9	63,3
1400	0,139	0,158	71,9	63,3
Для силумина				
640	0,139	0,158	71,9	63,3
655	0,140	0,157	71,4	63,7
665	0,138	0,158	72,5	63,3
675	0,139	0,156	71,9	64,1
690	0,139	0,158	71,9	63,3
700	0,139	0,158	71,9	63,3
710	0,138	0,157	72,5	63,7
715	0,139	0,158	71,9	63,3
720	0,139	0,158	71,9	63,3
725	0,139	0,158	71,9	63,3

системы пробы. В результате расчета по формулам (7), (8) и (2) получили  $\lambda = 0,04$ ;  $\sum \xi = 3,16$ ;  $\mu = 0,49$ .

Приравнивая величину  $V_x$  из выражения (1) к производной от пути по времени и проведя интегрирование, в работе [4] получили уравнение для определения времени  $\tau$  течения металла по каналу в зависимости от длины заполнения канала (жидкотекучести)  $L$ , которое после произведенных преобразований запишется в виде

$$\tau = \frac{(1 + AL)^{3/2} - 1}{B}; \quad A = \frac{\mu^2 \lambda}{D}; \quad B = \frac{3}{2} \mu^3 \lambda / D \sqrt{2gH}. \quad (9)$$

Подставляя в соотношение (9) значения  $\lambda = 0,04$ ,  $\mu = 0,49$ ,  $D = 0,75$  см,  $H = 14,5$  см, получили  $A = 0,0128 \text{ см}^{-1}$ ,  $B = 1,587 \text{ с}^{-1}$ . Тогда расчетное уравнение для определения параметра  $\tau$  примет вид

$$\tau = \frac{(1 + 0,0128L)^{3/2} - 1}{1,587} \text{ с}. \quad (10)$$

**Выводы.** Уточненный коэффициент расхода спиральной пробы на жидкотекучесть позволяет более точно рассчитать по законам гидравлики (по формуле (10)) время течения сплава до остановки в пробе по замеренной жидкотекучести. Приравнивая это время к времени, рассчитанному с учетом теплового взаимодействия металла и материала пробы, можно точно вычислить коэффициент теплоотдачи, который в теории теплообмена рассчитывается по эмпирическим формулам, и количество твердой фазы при остановке потока металла.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Нехендзи Ю.А. Стальное литье. – М.: Металлургиздат, 1948. – 766 с.
2. Рабинович Б.В. Введение в литейную гидравлику. – М.: Машиностроение, 1966. – 423 с.
3. Пикун М.В. Плавка металлов. Кристаллизация сплавов. Затвердевание отливок. Учеб. пособие для вузов. – М.: изд. МИСиС, 1997. – 376 с.
4. Гуляев Б.Б. Литейные процессы. – М. – Л.: Машгиз, 1960. – 416 с.
5. Гуляев Б.Б. Теория литейных процессов. – Л.: Машиностроение, 1976. – 216 с.
6. Таран Н.И., Храпов А.Я // Изв. вуз. Черная металлургия. 1965. № 8. С. 151 – 155.

© 2012 г. В.П. Антонов, Н.И. Таран,  
В.Я. Климов, Н.И. Шейдков  
Поступила 12 марта 2012 г.

УДК 621.771

И.В. Копылов<sup>1</sup>, К.В. Волков<sup>1</sup>, А.Ю. Ромадин<sup>1</sup>, В.Н. Перетяцько<sup>2</sup><sup>1</sup> ЕВРАЗ Объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат<sup>2</sup> Сибирский государственный индустриальный университет

## ОСОБЕННОСТИ СПОСОБОВ ПРОДОЛЬНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ РАСКАТА ПРИ ПРОКАТКЕ АРМАТУРНЫХ ПРОФИЛЕЙ

Увеличение доли мелких профилей (№ 10, 12) в сортаменте мелкосортного стана 250–1 ОАО «ЕВРАЗ Объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат» вызвало необходимость освоения и внедрения технологии прокатки этих профилей с разделением. За период освоения были разработаны и опробованы различные схемы калибровки валков для формирования ослабленного сечения и различные способы разделения раската.

Используемые способы формирования ослабленного сечения в значительной степени зависят от существующей последовательности расположения прокатных клеток, что существенно ограничивает реализацию процесса. Применяемые в ходе освоения технологии способы формирования ослабленной перемычки подробно описаны в работах [1, 2].

В настоящей работе рассмотрен окончательный этап деления раската непосредственно в калибрах и деление раската с применением специальных устройств.

Первые эксперименты прокатки с разделением производили с применением делительной выводной арматуры. Но ввиду недостаточного количества этих устройств, их сложной конструкции, затрудняющей обслуживание, а также низкой стойкостью разрезных роликов было принято решение применить схему двухручьевого прокатки арматурных профилей с делением раската непосредственно в валках. При использовании этой схемы существенно упрощается конструкция выводных проводок, однако в процессе ее использования были выявлены некоторые особенности, которые, если их не учитывать, могут практически остановить весь процесс производства. В настоящее время с приобретением в достаточном количестве делительных устройств, имеющих легкую в обслуживании конструкцию, и применением роликов из износостойких материалов освоена и внедрена в производство технология «слиттинг-процесс» для арматурного проката № 8, 10, 12, 14 с применением специальных устройств деления раскатов.

Реализацию процесса продольного разделения раската контролируемым разрывом в валках осуществляли путем создания в зоне перемычки растягивающих напряжений под действием осевых сил со стороны боковых поверхностей гребней разрезного калибра, внедряемых в металл (рис. 1). Для этого разрезной калибр

спроектирован таким образом, чтобы во время разрезки перемычки отсутствовал контакт металла с дном и боковыми гранями калибра ( $h > H$ ), либо имелся минимальный контакт с незначительным обжатием по высоте  $h \leq H$ . В момент захвата валками (рис. 1, а) и в период установившегося процесса прокатки осуществляется контакт металла и валков по всей ширине внутренних гребней калибра.

В начале очага деформации в связи с тем, что осевые силы меньше суммы сил пластического изгиба профилей и силы сопротивления перемычки растяжению  $Q < G + F$  (где  $Q$  – осевые силы;  $G$  – сила пластического изгиба;  $F$  – сила сопротивления перемычки растяжению), имеет место пластическая деформация раската с незначительным обжатием перемычки гребнями калибра

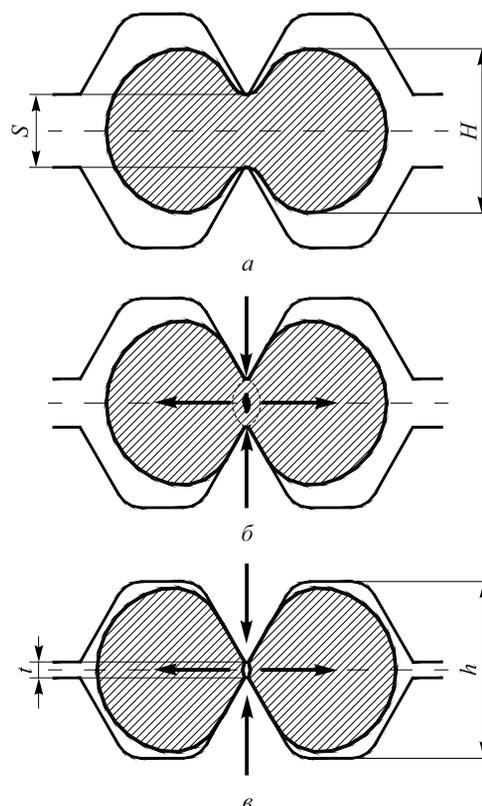


Рис. 1. Схема продольного разделения двухниточного раската контролируемым разрывом:  
а – момент захвата раската валками; б – внедрение разрезных гребней, зарождение трещины в очаге деформации; в – разделенные профили при выходе из очага деформации

ра. По мере утонения перемычки уменьшается сила  $F$  сопротивления перемычки растяжению и с момента, когда  $Q > G + F$ , начинается растяжение перемычки, сопровождаемое взаимным перемещением разделенных профилей в поперечном направлении. Под действием растягивающих сил увеличивается интенсивность напряжений в перемычке, повышается вероятность появления первой трещины на оси симметрии полосы. После этого под расклинивающим действием гребней валков трещина распространяется к вершинам гребней до разрушения перемычки. Так как трещина зарождается на оси симметрии, то при ее разрастании к вершинам гребней разрезного калибра наблюдаются вогнутые внутрь полосы поверхности разделения (схема формирования таких поверхностей показана на рис. 1, б, в).

Приведенные выше рассуждения подтверждают полученные темплатами разделенных профилей (рис. 2, а, б). Происходит рваное вскрытие зернистой структуры металла в месте разделения заготовок, которое остается заметным после обжатия в последующем овальном калибре (рис. 2, в).

Для уменьшения влияния места разделения на качество готового профиля необходимо свести к минимуму ширину дорожки разрыва со вскрытой зернистой структурой. Для этого следует уменьшить толщину перемычки задаваемого раската в разрезной калибр и зазор между разрезными гребнями в этом калибре. Минимальный зазор между разрезными гребнями (с учетом «пружины» валков и их регулировки) должен составлять не менее 0,5 мм на новых калибрах. От износа калибра этот зазор быстро увеличивается до 1,0 мм. Поэтому главная роль в обеспечении гарантированного деления отводится выдерживанию определенной толщины перемычки на подкате. Опыт проведенных прокаток показал, что изменение отношения величины зазора между разделяющими гребнями разрезного калибра к толщине перемычки на подкате меняет не только условия разделения раската, но и радиус кривизны передних концов разделенных профилей на выходе из валков.

С целью получения аналитических зависимостей, определяющих процесс продольного разделения двухниточного раската контролируемым разрывом, были проведены экспериментальные исследования на лабораторном прокатном стане 120. Выявлено, что при отношении зазора  $t$  между разрезными гребнями к толщине  $s$  задаваемой перемычки  $t/s = 0,25$  разделение профилей проходит неустойчиво только на переднем конце (рис. 3, а). С уменьшением этого отношения наблюдается уверенное разделение с большим радиусом кривизны изгиба вплоть до прямолинейного выхода разделенных заготовок. При дальнейшем уменьшении отношения  $t/s$  (до 0,15) происходит уменьшение радиуса изгиба разделенных профилей на выходе из калибра с разбросом передних концов в противоположные стороны (рис. 3, б).

При двух крайних значениях отношения  $t/s$  происходит дорывание перемычки о внутреннюю перегородку выводной проводки с образованием наварки металла (при  $t/s \geq 0,25$ ); передние концы заготовок упираются в боковые стенки выводной проводки с образованием «крючка», способствующего застреванию раскатов во вводной проводке последующей клетки, или происходит неправильный захват в калибре (при  $t/s \leq 0,15$ ).

Полученные зависимости использованы при конструировании калибров, что позволило на новых калибрах получить минимальную ширину дорожки разрыва при прямолинейном выходе разделенных профилей. От износа калибров в процессе прокатки оба компонента этих зависимостей постепенно увеличиваются, тем самым величина отношения меняется незначительно, процесс деления не нарушается, но при этом увеличивается ширина рваной дорожки с зернистой структурой. Уменьшение зазора разрезного калибра без корректировки зазоров предшествующих калибров приводит к изгибу передних концов полосы и последующему «забурированию» в процессе прокатки.

Реализация процесса продольного разделения раската разрезным устройством («слиттинг-процесс») состоит из двух операций: подготовки раската к разделению

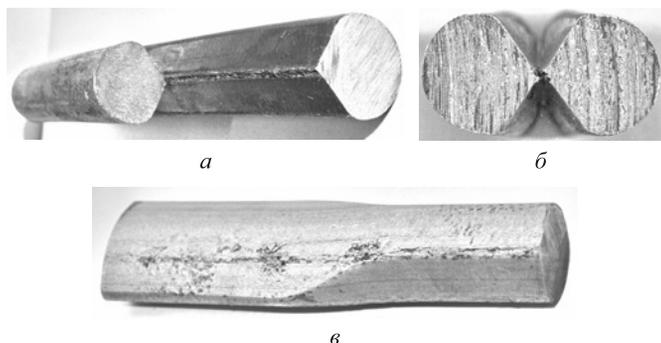


Рис. 2. Темплаты очагов деформации:

а – рваная дорожка разрыва после разделения; б – поперечное сечение очага деформации в месте разрыва перемычки; в – вид дорожки разрыва после обжатия в овальном калибре

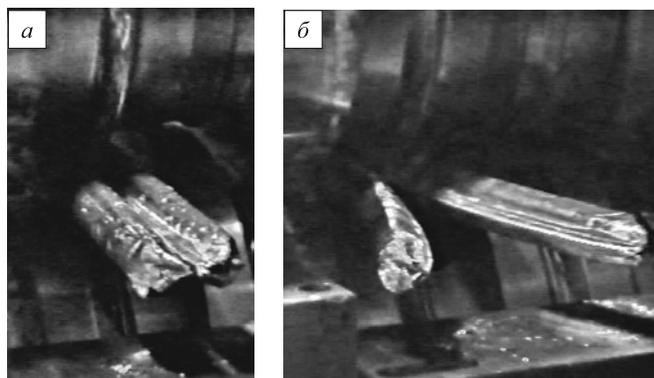


Рис. 3. Разделение профилей:

а – разрыв не произошел; б – разрыв с изгибом разделенных профилей

и самого разделения. Продольное разделение раската, состоящего из двух круглых или другой формы профилей, соединенных тонкой перемычкой, осуществляется разрывом перемычки специальным устройством, устанавливаемым на выходе из валков, под действием выталкивающей силы, создаваемой прокатными валками. Устройство для разделения содержит одну или две пары горизонтальных роликов с гребнями по середине бочки.

Для реализации этого процесса калибр, формирующий тонкую (порядка 0,8 – 1,0 мм) перемычку, спроектирован так, чтобы у обжимаемой в ней полосы не происходило деление. В начале очага деформации (рис. 4, *a*) осуществляется контакт металла с валками только по всей ширине внутренних гребней калибра. По мере утонения перемычки гребнями валков уменьшается сила  $F$  сопротивления перемычки растяжению

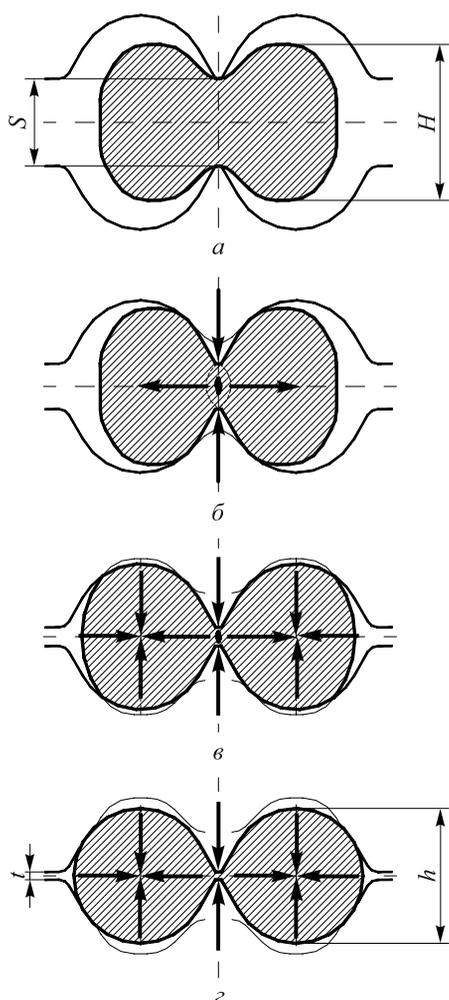


Рис. 4. Схема продольного разделения двухниточного раската при «слиттинг-процессе»:

*a* – момент захвата раската валками; *б* – внедрение разрезных гребней до контакта по дну и боковым граням калибра, начало зарождения трещины в очаге деформации; *в* – внедрение разрезных гребней в момент контакта с дном и боковыми гранями калибра, прекращение зарождения трещины в очаге деформации; *г* – профиль двух половинок, соединенных тонкой перемычкой при выходе из очага деформации

и с момента, когда  $Q > G + F$ , начинается растяжение перемычки, сопровождаемое взаимным перемещением профилей в поперечном направлении. Под действием растягивающих сил увеличивается интенсивность напряжения в перемычке, что способствует зарождению трещины на оси симметрии полосы (рис. 4, *б*). Далее по ходу очага деформации начинается обжатие профиля дном калибра и боковыми стенками, тем самым уравновешиваются растягивающие напряжения, останавливается процесс зарождения трещины в очаге деформации (рис. 4, *в*). На выходе из очага деформации профиль обжимается по всему контуру, разрыва перемычки не происходит (рис. 4, *г*).

Продольное разделение завершается в клиновидных роликах делительного устройства. Увеличенный угол клиновидных роликов (относительно угла сформированной канавки профиля) обеспечивает взаимное смещение соединенных половинок. Под действием осевых сил происходит растяжение и разрыв перемычки. Место разделения показано на рис. 5, *a*. Конструкция калибров и форма разрезных роликов делительного устройства позволяют на новых калибрах получать минимальную величину шейки разрыва. При обжатии такой полосы в овальном калибре происходит растяжение острой кромки в поперечном направлении без образования заката (рис. 5, *б*). При значительном износе разрезных гребней калибра клиновидные ролики начинают выполнять работу не только взаимного смещения половинок профиля, но и дорезать перемычку. В этом случае величина шейки разрыва увеличивается, появляется вероятность образования заката.

При реализации «слиттинг-процесса» большое значение имеют два фактора: точная задача раската в калибр и положение выводного делительного устройства относительно калибра. Выполнение этих условий значительно затрудняет настройку процесса. Однако в отличие от деления полосы контролируемым разрывом непосредственно в валках наличие делительного устройства обеспечивает выполнение заданных параметров при осуществлении процесса разделения раската. При выкрашивании разрезного гребня в калибре клинообразные ролики разрезного устройства дорезают дефектный участок. В таком режиме продолжать прокатку не рекомендуется, но появляется возможность до обнаружения сколов, не получая «бурений» и несоответствия требованиям к готовой продукции, докатать находящиеся в линии стана заготовки.

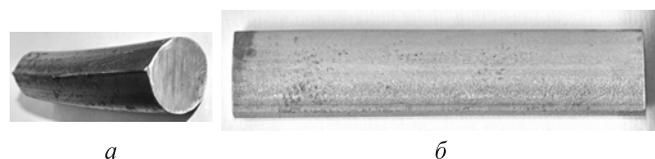


Рис. 5. Темплеты очагов деформации: *a* – дорожка разделения; *б* – вид дорожки разделения после обжатия в овальном калибре на темплете

Преимущества процесса продольного разделения раската контролируемым разрывом:

- возможность осуществлять деление раската при больших зазорах между разрезными гребнями упрощает настройку валков;
- отсутствие шейки разрыва в месте разделения заготовок;
- надежное самоцентрирование раската в двухручьевом калибре;
- возможность увеличения угла до 90° у вершин гребней двухручьевого калибра повышает срок службы валков;
- простота конструкции выводной валковой арматуры.

К недостаткам продольного разделения раската следует отнести:

- вскрытие зернистой структуры металла в месте разделения заготовок;
- необходимость осуществлять деление раската в узком диапазоне значений отношения зазора между разрезными гребнями к толщине перемычки, влияющего на радиус кривизны передних концов разделенных профилей на выходе из валков.

Преимущества технологии «слиттинг-процесс»:

- ровная поверхность шейки разрыва, растягивающаяся от обжатия в овальном калибре без оставления видимых следов;
- наличие делительного устройства «подстраховывает» протекание процесса разделения, дорезая дефектный участок от выкрошенных гребней калибра.

К недостаткам технологии «слиттинг-процесс» следует отнести:

- разделение в делительном устройстве полосы, полученной в калибре со значительным износом

разрезных гребней, увеличивает шейку разрыва, появляется вероятность образования заката;

- необходимость в формировании на раскате очень тонкой (порядка 0,8 – 1,0 мм) перемычки, что снижает срок службы валков (низкая стойкость формирующего калибра);
- наличие разделяющего устройства сложной конструкции, требующего квалифицированного обслуживания.

Отличия способа продольного разделения контролируемым разрывом от «слиттинг-процесса»:

- отсутствует шейка разрыва, при этом происходит рваное вскрытие зернистой структуры металла, следы которого заметны после обжатия в последующем овальном калибре;
- простота конструкции выводной проводки, но при этом необходимо выдерживать величину отношения зазора между разделяющими гребнями калибра к толщине перемычки для получения прямолинейного выхода разделенных профилей из калибра.

**Выводы.** Рассмотрены особенности, преимущества и недостатки продольного разделения раската в калибрах и разделения раската с применением специальных устройств при прокатке арматурных профилей. Выявлены отличия способа продольного разделения контролируемым разрывом от «слиттинг-процесса».

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Погорелов А.И., Копылов И.В., Ефимов О.Ю. и др. // Сталь. 2004. № 5. С. 63 – 66.
2. Ефимов О.Ю., Чинокалов В.Я., Копылов И.В. и др. // Сталь. 2008. № 8. С. 78 – 80.

© 2012 г. И.В. Копылов, К.В. Волков,  
А.Ю. Ромадин, В.Н. Перетяшко  
Поступила 22 мая 2012 г.

УДК 669.184.66

**Е.В. Протопопов<sup>1</sup>, Р.Ф. Калимуллин<sup>1</sup>, А.Г. Чернятевич<sup>2</sup>, П.С. Харлашин<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Сибирский государственный индустриальный университет

<sup>2</sup> Национальная металлургическая академия Украины

<sup>3</sup> Приазовский государственный технический университет

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ГАЗОПОРОШКОВОГО ТЕЧЕНИЯ В ФУРМЕ С ВНЕШНИМ СМЕШЕНИЕМ

Раздувка конечного шлака с целью нанесения шлакового гарнисажа стала неотъемлемой частью технологии горячих ремонтов футеровки кислородных конвертеров. С использованием такой технологии и других мероприятий в мировой практике рекордная стойкость футеровки уже достигла 20 – 30 тыс. плавов [1]. Выполненные исследования [2, 3] показывают перспективность использова-

ния для нанесения шлакового гарнисажа газопорошковой раздувки конечного шлака, что позволяет значительно снизить расход дорогостоящих магнезиальных материалов, присаживаемых в ванну по ходу плавки для придания шлаку специальных «гарнисажных» свойств.

Как установлено промышленными экспериментами [4], отсутствие в конвертере в период нанесения

гарнисажа металла позволяет отказаться от водяного охлаждения дутьевого устройства и использовать специальные газоохлаждаемые фурмы. Однако в газопорошковых фурмах с внутренним смешением ввод порошка в несущие газовые струи осложняет их течение, вызывает абразивный износ трактов и значительное усложнение конструкции фурмы. Именно поэтому важно выработать такие технические решения, чтобы динамический напор и мощность внедряющихся в шлаковый расплав газопорошковых струй значительно увеличивались. Накопленный опыт и наличие над конвертерами двух-трех позиционных стенов машины подачи кислорода позволяют устанавливать в резервный стенд специальные дутьевые устройства, приспособленные для нанесения шлакового гарнисажа. Если используются фурмы многоцелевого назначения (например, факельное торкретирование и раздувка шлака) или две фурмы (для кислородной продувки металла и специальная фурма для нанесения гарнисажа), то возможным решением для газопорошковой раздувки может быть использование фурмы с внешним смешением (рис. 1). В такой конструкции за счет подвода теплоты из полости конвертера мощность истекающих газопорошковых струй можно увеличить в несколько раз.

Целью настоящей работы является установление закономерностей и влияния теплоподвода к фурме на концентрацию порошка, размер частиц, а также установление влияния длины фурмы на распределение по высоте фурмы и в выходном сечении сопла давления, скорости фаз и объемной доли твердой фазы.

В работе приняты обозначения:  $p$  – абсолютное давление газопорошкового потока, МПа;  $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_w$  – термодинамическая температура несущего газа, частиц порошка и стенки трубы, К;  $\rho_1$  и  $\rho_2$  – плотность газа и по-

рошка, кг/м<sup>3</sup>;  $h$  – энтальпия, кДж/кг;  $w_1$  и  $w_2$  – скорость газа и частиц, м/с;  $V_n$  – объемный расход несущего газа (азота) при нормальных физических условиях, м<sup>3</sup>/мин;  $G$  – приведенный массовый расход несущего газа, кг/(с·м<sup>2</sup>);  $\mu = m_2/m_1$  – массовая концентрация порошка в газозвеси, кг/кг;  $m_1$  и  $m_2$  – массовый расход газа и порошка, кг/с;  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  – объемная доля газовой и твердой фазы;  $n_2 = \varepsilon_2/V$  – счетная концентрация частиц, 1/м<sup>3</sup>;  $V$  – объем частицы, м<sup>3</sup>;  $F_{1w}$  и  $F_{12}$  – потеря импульса за счет взаимодействия газа со стенкой трубы и между фазами, Н/м<sup>2</sup>;  $C_D$  – коэффициент аэродинамического сопротивления частиц;  $Q_{1w}$  – интенсивность конвективного теплообмена между стенкой трубы и несущим газом, кВт/м<sup>2</sup>;  $Q_{12}$  – интенсивность межфазного теплообмена, кВт/м<sup>2</sup>;  $\delta$  – эквивалентный диаметр частиц, м;  $S$  – площадь миделевого сечения частиц, м<sup>2</sup>;  $D$  – внутренний диаметр, м;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К);  $a$  – температуропроводность, м<sup>2</sup>/с;  $\nu$  и  $\eta$  – кинематическая и динамическая вязкость, м<sup>2</sup>/с и Па·с;  $k_f$  – коэффициент формы частиц; Re, Nu, Pr и St – числа подобия Рейнольдса, Нуссельта, Прандтля и Стантона.

Индексы 1 и 2 обозначают несущий газ и частицы порошка, 12 – газозвесь, г – газы в полости конвертера, ф – фурму, к – конвертер.

В основу математической модели положены идеи и допущения, изложенные в работах [3, 5, 6]. Отличительной особенностью использования такого метода при течении двухскоростного потока в газоохлаждаемой фурме, находящейся в высокотемпературной полости конвертера, является необходимость для каждой из фаз численно решать дифференциальные уравнения движения и энергии. Так, в одномерном приближении уравнения движения и энергии для газа-носителя в монодисперсном потоке имеют вид

$$\varepsilon_1 \rho_1 w_1 \frac{dw_1}{dx} = -\varepsilon_1 \frac{dp}{dx} - F_{1w} - F_{12} + \varepsilon_1 \rho_1 g \cos \alpha; \quad (1)$$

$$\varepsilon_1 \rho_1 w_1 \frac{d}{dx} \left( h_1 + \frac{w_1^2}{2} \right) - F_{12} (w_1 - w_2) - Q_{1w} = Q_{12}, \quad (2)$$

где  $g$  – гравитационное ускорение, м/с<sup>2</sup>;  $\alpha$  – угол наклона пневмопровода к горизонту.

Аналогичную систему уравнений необходимо решить и для второй фазы. В такой постановке эти четыре дифференциальных уравнения обладают высокой информативностью, однако по каждому слагаемому должны быть представлены решения.

В полости конвертера теплоперенос от запыленных газов к фурме осуществляется излучением и конвекцией. В этом случае суммарный тепловой поток  $q_r$  можно определить по формуле

$$q_r = \varepsilon_\phi c_0 \left[ \left( \frac{T_r}{100} \right)^4 - \left( \frac{T_\phi}{100} \right)^4 \right] + \alpha_r (t_r - t_\phi), \quad (3)$$

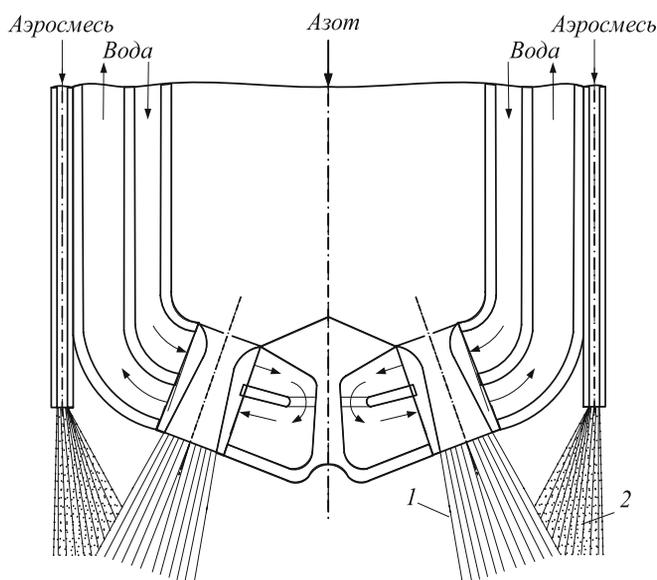


Рис. 1. Схема подачи огнеупорного порошка в истекающие азотные струи:  
1 – азотная струя; 2 – газопорошковый поток

где  $\varepsilon_\phi = 0,8$  – степень черноты поверхности фурмы;  $c_0 = 5,67 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}^4)$  – коэффициент лучеиспускания абсолютно черного тела;  $\alpha_r$  – коэффициент теплоотдачи газа,  $\text{Дж}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{К})$ .

Средний коэффициент теплоотдачи газа  $\bar{\alpha}_r$  находили из критериального уравнения

$$\bar{\text{Nu}}_r = 0,017 \text{Re}_r^{0,8} \text{Pr}_r^{0,4} \left( \frac{D_k}{D_\phi} \right)^{0,18}, \quad (4)$$

где  $\bar{\text{Nu}}_r = \frac{\alpha_r (D_k - D_\phi)}{\lambda_r}$ .

Контроль правильности расчетов параметров дисперсного потока в каждом сечении фурмы выполняли по уравнению совместного движения фаз  $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 1$ .

Силу межфазного взаимодействия ( $F_{12}$ ) определяли по следующему выражению:

$$F_{12} = C_D S \rho_1 (w_1 - w_2)^2 n_2 k_f / 2; \quad (5)$$

здесь  $k_f = (12,4 - 11,4)/f$  – поправочный коэффициент, учитывающий форму частиц (в расчетах для шара принимали  $f = 1$ ).

Методика расчета коэффициента аэродинамического сопротивления  $C_D$  изложена ранее в работе [3]. Потери импульса газа и частиц  $F_{1w}$  и  $F_{2w}$  раздельно по фазам, а также коэффициенты трения несущего газа  $\xi_1$  и частиц  $\xi_2$  о стенку фурмы определяли аналогично [5].

Интенсивность конвективного теплоподвода от стенки трубы фурмы к газовой фазе ( $Q_{1w}$ ) рассчитывали по выражению

$$Q_{1w} = 4 \text{St} \rho_1 c_p w_1 (T_w - T_1) / D_\phi, \quad (6)$$

где  $c_p$  – теплоемкость,  $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ .

Так как течение в фурме дозвуковое, то число Стантона вычисляли по формуле Гухмана

$$\text{St} = 0,0167 (\text{Re}, \text{Pr})^{-0,18} (T_1 / T_w)^{0,35}, \quad (7)$$

где  $\text{Re}_1 = w_1 D \rho_1 / \eta$ ;  $\text{Pr} = \nu / a_1$ .

Интенсивность межфазного теплообмена рассчитывали по уравнению теплового баланса между газовой и твердой фазами

$$Q_{12} = 6 \lambda_1 \text{Nu}_{12} (T_1 - T_2) \varepsilon_2 / \delta^2. \quad (8)$$

Без учета сжимаемости число Нуссельта можно определить по выражению

$$\text{Nu}_{12} = 2 + 0,6 \text{Re}_{12}^{0,5} \text{Pr}^{0,33}, \quad (9)$$

где  $\text{Re} = (w_1 - w_2) \delta / \nu_1$ .

Коэффициент теплопроводности  $\lambda_1$  и кинематическую вязкость  $\nu_1$  азота выбирали в зависимости от температуры  $t_1$ .

При выполнении расчетов использовали параметры 350-т конвертеров ККЦ № 2 ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК». Диаметр канала для подачи газопорошкового потока составляет 30 мм, длина фурмы 16 м. При этом участок фурмы длиной 10 м находится в полости конвертера, поэтому омывается высокотемпературным отходящим газом. Диаметр  $\delta$  частиц порошка меняли в диапазоне 0,05 – 0,30 мм, плотность  $\rho_2$  частиц принимали равной  $2000 \text{ кг}/\text{м}^3$ , коэффициент формы  $k_f = 1,30$ . Расход транспортирующего порошок азота принимали постоянным  $V_n = 275 \text{ м}^3/\text{ч}$ , а расход  $m_2$  порошка меняли в пределах 86 – 201 кг/мин. Таким значениям  $V_n$  и  $m_2$  соответствовала концентрация порошка 15 – 35 кг/кг. В расчетах размер частиц принимали равным 0,10 мм.

Представим наиболее характерные примеры численного интегрирования уравнений движения и теплообмена по длине фурмы и в ее выходном сечении с учетом ряда определяющих факторов, существенно влияющих на конечный результат.

### Распределение параметров по длине фурмы

**Дисперсность порошка.** Напомним, что если  $m_2 = \text{const}$ , а диаметр  $\delta$  частиц уменьшается в  $x$  раз, то их количество возрастает в  $x^3$  раз. В таких условиях динамическое скольжение фаз  $\Delta w = w_1 - w_2$  становится меньше, растет диссипация энергии, что неизбежно приводит к повышению давления на входе в фурму. Необходимость увеличивать это давление на входе возникает также при интенсивном теплоподводе к газозвеси, так как появляется дополнительное, так называемое тепловое сопротивление. В этом случае такая же масса дисперсной примеси более мелких частиц в фурме перемещается с большей скоростью и интенсивнее нагревается. Как следует из расчетов, если, например, диаметр частиц уменьшается с 0,30 до 0,05 мм, то при  $\mu = 15 \text{ кг}/\text{кг}$  средняя температура  $t_{w, \text{ср}}$  стенки на участке фурмы длиной 10 м, находящейся в полости конвертера, увеличивается с 334 до 600 °С. Это объясняется тем, что при уменьшении значения  $\delta$ , несмотря на снижение значений  $\text{Re}_{12}$  и  $\text{Nu}_{12}$ , тепловой поток  $Q_{12}$ , как это следует из формулы (8), увеличивается.

Как видно (рис. 2, а), при уменьшении  $\delta$ , например, с 0,30 до 0,05 мм, вследствие диссипативных потерь, связанных с ускорением более мелких частиц (при одном и том же значении расходов газа  $V_n$  и порошка  $m_2$ ), давление  $p$  на входе в фурму необходимо увеличивать с 0,395 до 0,635 МПа.

Таким образом, если газозвесь состоит из более мелких частиц, то они нагреваются до более высокой температуры, как следует из выражения (8) и рис. 2, а, б. Можно утверждать, что на участке фурмы длиной 6 м, расположенной за пределами опускного газохода и кон-

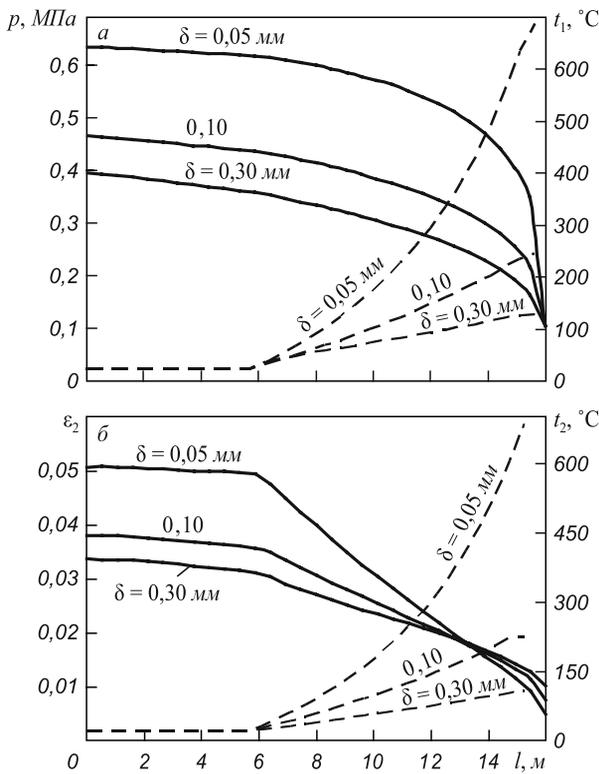


Рис. 2. Влияние диаметра частиц ( $\delta$ ) на распределения давления  $p$  (—), температуры несущего газа  $t_1$  (---) (а), а также объемной доли твердой фазы  $\epsilon_2$  (—) и температуры частиц  $t_2$  (---) (б) по длине фурмы при  $\mu = 15$  кг/кг

вертера, диаметр частиц  $\delta$  не влияет на температуры несущего газа  $t_1$  (рис. 2, а) и частиц  $t_2$  (рис. 2, б).

При этом объемная доля твердой фазы

$$\epsilon_2 = \left( 1 + \frac{\psi \rho_2}{\mu \rho_1} \right)^{-1} \quad (10)$$

зависит в основном от плотности газа  $\rho_1$  и коэффициента динамического скольжения фаз  $\psi = w_2/w_1$ . При одном и том же значении  $\mu$  по длине участка интенсивного теплоподвода (10 м) объемная доля твердой фазы снижается (рис. 2, б).

**Длина фурмы.** Известно, что в результате преодоления сил трения в трубе постоянного сечения статическое давление  $p$  уменьшается, и в сжимаемом потоке плотность  $\rho_1$  падает, а скорость  $w_1$  возрастает. При учете особенностей двухфазного течения в фурме постоянного сечения (учитывается только одно физическое воздействие – трение) для равновесного течения ( $w_1 = w_2 = w_p$ ,  $t_1 = t_2 = t$ ) уравнение обращения воздействия имеет вид

$$\frac{dw_p}{w_p} (\text{Ma}^2 - 1) = - \frac{n}{a_p^2} dl_{\text{тр}}, \quad (11)$$

где  $\text{Ma} = w_p/a_p$  – число Маха;  $a_p = \sqrt{n \frac{1}{1-\mu} R_1 T}$ ;  $l_{\text{тр}}$  – длина трубы (фурмы).

Показатель политропы газовзвеси  $n$  зависит от показателя адиабаты  $k$ , теплоемкостей газа  $c_p$ ,  $c_v$ , теплоемкости  $c_2$  и концентрации порошка  $\mu$ . Из уравнения (11) следует, что так как всегда  $dl_{\text{тр}} > 0$ , то в дозвуковом потоке ( $\text{Ma} < 1$ ) изменение скорости  $dw_p > 0$ . Для рассматриваемого случая при неравновесном потоке уравнение (11) усложняется, однако общие закономерности остаются такими же; за счет трения дозвуковой поток в фурме ускоряется. Естественно, что в соответствии с уравнением (11) при сверхзвуковом течении трение будет тормозить поток.

Совместное решение дифференциальных уравнений движения и энергии (1) и (2), а так же целого ряда замыкающих алгебраических соотношений, приведенных в работах [3, 5], дает возможность установить распределение по длине фурмы  $l$  совместного давления фаз  $p$ , отдельно их скоростей  $w_1$  и  $w_2$ , температур  $t_1$  и  $t_2$ , объемных долей  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$ , плотности несущего газа  $\rho_1$  и температуры металлической стенки ствола фурмы ( $t_w$ ). При принятых исходных параметрах (емкость конвертера 350 т, длина фурмы 16 м) абсолютное давление по длине фурмы будет падать с 0,37 МПа (без теплоподвода) и 0,64 МПа (при наличии интенсивного теплоподвода) до атмосферного ( $p = 0,1$  МПа) (рис. 2, а).

**Концентрация порошка  $\mu$ .** В отличие от местной объемной концентрации порошка  $\epsilon_2$ , массовая концентрация  $\mu$  по длине фурмы остается постоянной. Численные эксперименты показали, что при принятых исходных данных увеличение значения  $\mu$ , например, с 15 до 35 кг/кг (путем повышения  $m_2$  с 86 до 201 кг/мин при  $V_H = 275$  м<sup>3</sup>/ч,  $\delta = 0,1$  мм и наличии теплоподвода) приводит к необходимости увеличения давления  $p$  на входе в фурму с 0,47 до 0,59 МПа (рис. 3, а). Дисперсная примесь будет тормозить газопорошковый поток в фурме. При одном и том же значении  $\delta$  более существенно ускоряется газовзвесь с меньшей концентрацией порошка (рис. 3, а). Например, при  $\mu = 15$  кг/кг порошкообразные частицы в стволе фурмы ускоряются с 27 до 131 м/с, а при  $\mu = 35$  кг/кг – с 23 до 84 м/с.

При постоянном диаметре фурмы ( $D_\phi = \text{const}$ ) на скорость  $w_1$  несущего газа в каждом сечении фурмы влияют только плотность  $\rho_1$  несущего газа и объемная доля  $\epsilon_2$  твердой фазы, которая, в свою очередь, зависит от значений  $\mu$ ,  $\psi$ ,  $\rho_2$  и  $\rho_1$ . То есть, в газодисперсном потоке зависимость  $\rho_1$  – это функция многих переменных. При этом характерным является факт, что нагрев газа решающим образом влияет на значение  $\rho_1$ . На интенсивно нагреваемом участке фурмы ( $l = 16 - 6 = 10$  м) при любом значении  $\mu$  происходит резкое падение плотности  $\rho_1$  (рис. 3, б). На этом же участке порошок нагревается тем интенсивнее, чем меньше значение  $\mu$ . Например, если  $\mu = 15$  кг/кг в выходном сечении сопла при средней температуре стенки  $t_{w\text{ср}} = 385$  °С температура частиц составляет 131 °С, а при  $\mu = 35$  кг/кг порошок нагревается только до 114 °С ( $t_{w\text{ср}} = 311$  °С).

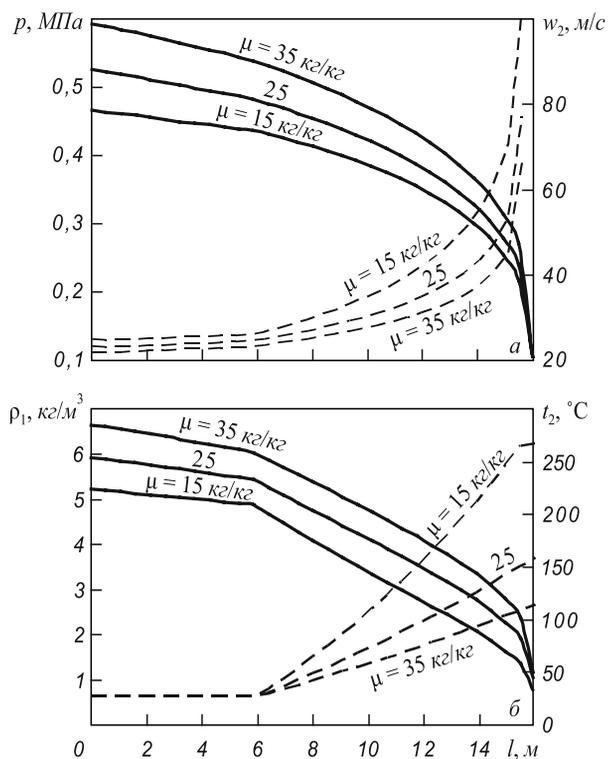


Рис. 3. Изменение давления  $p$  (—) и скорости частиц  $w_2$  (---) (а), а также плотности несущего газа  $\rho_1$  (—) и температуры частиц  $t_2$  (---) (б) по длине фурмы при различной концентрации порошка  $\mu$

Таким образом, затраты на преодоление сил трения по длине фурмы зависят в основном от концентрации, размера частиц и температуры стенки фурмы.

**Теплоподвод к транспортирующему газу.** Результаты исследований, приведенные в работе [6], показывают, что после раздувки шлака и извлечения газоохлаждаемой фурмы из конвертера температура поверхности ствола достигает примерно 500 °С. При движении вдоль фурмы газ нагревается, поэтому ближе к выходному сечению при одной и той же температуре в полости конвертера меньше охлаждающая способность движущегося по фурме подогретого газа и выше температура стенки  $t_w$ . Температура несущего газа  $t_1$  является функцией многих переменных, в том числе  $t_w$ ,  $l$ ,  $\delta$ ,  $\mu$ ,  $\rho_2$ ,  $V_H$ ,  $p$ ,  $m_2$ ,  $k_f$  и т.д. Температура  $t_1$  наиболее существенно влияет на плотность газа  $\rho_1$ . По длине фурмы плотность газа уменьшается как в результате падения статического давления  $p$ , так и в результате нагрева за счет конвективного потока, передаваемого от стенки трубы фурмы, разогретой до температуры  $t_w$ .

Как следует из выражения (10), в условиях многофакторного воздействия плотность  $\rho_{12}$  газопорошкового потока функционально связана с целым рядом величин, в том числе  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $w_1$ ,  $w_2$ ,  $\rho_2$ ,  $\epsilon_2$ . В свою очередь эти параметры зависят от давления  $p$ , температуры  $t_1$  несущего газа, изменяющихся по длине фурмы. Например, если  $D = 30$  мм,  $m_2 = 86$  кг/мин,  $V_H = 275$  м<sup>3</sup>/ч,  $\mu = 15$  кг/кг,  $\rho_2 = 2000$  кг/м<sup>3</sup>,  $\delta = 0,07$  мм, скорость исте-

чения газа  $w_1 = 264$  м/с и скорость порошка  $w_2 = 155$  м/с ( $t_w = 605$  °С), то в выходном сечении фурмы плотность несущего газа составляет  $\rho_1 = 0,516$  кг/м<sup>3</sup> (рис. 3, б). В этих условиях температура стенки  $t_w$  по длине фурмы (10 м) увеличивается с 290 до 605 °С, т.е. в среднем на 315 °С. Таким образом, плотность газа  $\rho_1$  по длине фурмы 16 м снижается с 5,890 кг/м<sup>3</sup> на входе до 0,516 кг/м<sup>3</sup> в выходном сечении (почти в 11 раз). При таком интенсивном теплоподводе в пределах фурмы несущий газ разогревается с 40 до 431 °С, скорость несущего газа  $w_1$  увеличивается с 24 до 264 м/с, а скорость частиц порошка  $w_2$  увеличивается с 23 до 154 м/с. Объемная доля твердой фазы уменьшается почти в шесть раз (с 0,0424 на входе до 0,0065 в выходном сечении).

Расчеты показывают, что если бы подводящая газопорошковая труба диам. 30 мм не нагревалась (как в фурме с внутренним смешением), то при тех же расходах газа  $V_{H1}$ , порошка  $m_2$  и диаметре частиц  $\delta$  скорости фаз в выходном сечении фурмы составили бы  $w_1 = 112$  м/с,  $w_2 = 92$  м/с. При принятых выше исходных параметрах кинетическая энергия (мощность)  $N = mw^2/2$  в выходном сечении снизилась бы для газовой фазы с 3,33 до 0,60 кВт и для двухфазного порошка с 17,20 до 4,69 кВт, т.е. в 3,7 – 5,6 раза.

### Распределение параметров в выходном сечении сопла фурмы

Программа, разработанная в соответствии с представленной моделью, позволяет рассчитать термодинамические параметры монодисперсного двухскоростного, двухтемпературного потока по длине фурмы и в любом ее контрольном сечении. Однако наибольший интерес для исследователей представляет изменение параметров в выходном сечении сопла фурмы, так как по ним можно вычислить определяющие характеристики истекающей двухфазной струи (импульс  $I_x$  и мощность  $N_x$ ).

Как уже было показано, в газодинамических расчетах иногда пользуются не абсолютным значением скорости, например, транспортирующего газа  $w_1$ , а относительной его величиной  $Ma = w_1/a_1$ . Соответственно, для газовой фазы местная скорость звука определяется как  $a_{зв} = \sqrt{kR_1T_1}$ . В настоящей работе рассматривается двухскоростной поток, поэтому по рассчитанным в каждом текущем сечении значениям  $w_1$  и  $t_1$  для газовой фазы двухфазного потока можно найти величину  $Ma$ . В выходном сечении с увеличением  $\delta$  число  $Ma$  уменьшается при любом значении концентрации порошка  $\mu$  (рис. 4, а). Однако в рассматриваемом интервале изменения величины  $\mu$  наибольшее снижение значения числа  $Ma$  с увеличением  $\delta$  наблюдается при  $\mu = 15$  кг/кг. Это объясняется тем, что, как было показано выше, при увеличении  $\delta$  температура газовой фазы  $t_1$  уменьшается, при этом скорость несущего газа  $w_1$  падает интенсивнее, чем снижается скорость звука.

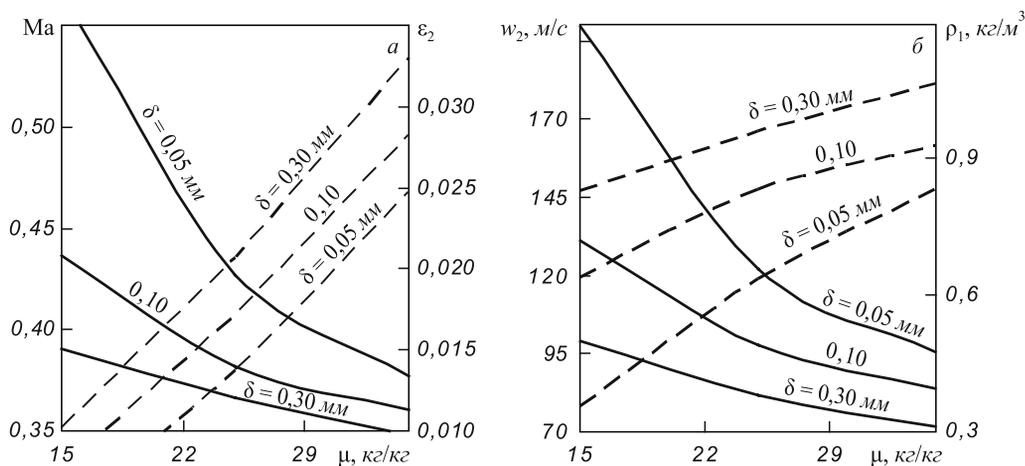


Рис. 4. Влияние концентрации порошка  $\mu$  на число Маха (—) и объемную долю твердой фазы (---) (а), а также скорость частиц  $w_2$  (—) и плотность несущего газа  $\rho_1$  (---) (б) в выходном сечении фурмы

Увеличение концентрации порошка приводит к существенному понижению температуры  $t_1$ , интенсивность уменьшения числа  $Ma(\delta)$  падает.

Если значение  $\delta$  возрастает с 0,05 до 0,30 мм, то увеличение  $\epsilon_2$  в 1,3 – 2,0 раза объясняется уменьшением температуры  $t_1$  и повышением плотности несущего газа  $\rho_1$  (рис. 4, а).

Причины роста скорости частиц  $w_2$  при снижении концентрации  $\mu$  и диаметра частиц  $\delta$  особых объяснений не требуют – это очевидные связи между параметрами газопорошкового потока (рис. 4, б).

Увеличение концентрации  $\mu$  и диаметра  $\delta$  частиц вызывает необходимость увеличения давления  $p$ , что приводит к снижению температуры  $t_1$  и росту плотности  $\rho_1$  несущего потока (рис. 4, б).

Полученные закономерности чрезвычайно сложно проверить экспериментально, особенно для условий внутреннего объема конвертера. Адекватность модели подтверждается следующими частными решениями:

- несущий газ и частицы порошка нагреваются только начиная с того сечения фурмы, которое уже находится в высокотемпературной полости газохода, т.е. на расстоянии 6 – 16 м (рис. 2, а, б; 3, б);
- выполнено условие дозвукового истечения ( $Ma < 1$ ) – при всех рассмотренных режимах течения при любых значениях  $\mu$ ,  $\delta$ ,  $t_w$  в выходном сечении фурмы давление  $p$  равно атмосферному ( $p_{ат} = 0,1$  МПа) (рис. 2, а; 3, а);
- выполнено требование уравнения обращения воздействия – так как течение газозвеси дозвуковое, то дисперсный поток в фурме ускоряется (рис. 3, а);
- концентрация порошка  $\mu$  при любом значении  $\delta$  всегда связана с объемной долей твердой фазы  $\epsilon_2$  пропорциональной зависимостью, что подтверждает правильность решения (рис. 4, а);

- при любом значении  $\mu$  тонкодиспергированные частицы летят с большей скоростью (рис. 4, б);
- при условиях  $m_2 = 0$ ,  $\mu = 0$  модель дает решение для хорошо изученного движения чистого газа в трубе с теплоподводом.

Таким образом, результаты расчета полностью согласуются с общепринятыми представлениями гидродинамики потоков газозвесей.

**Выводы.** Нагрев газодисперсного потока в фурме за счет высокотемпературной среды, находящейся в полости конвертера, обеспечивает увеличение мощности истекающих газопорошковых струй в два – четыре раза. Влияние диаметра частиц и концентрации порошка на параметры истекающего потока проявляется тем существеннее, чем сильнее нагрет газодисперсный поток. Модель является универсальной и может использоваться как для расчета параметров двухскоростных пылегазовых потоков, так и для нахождения параметров газа при течении в трубах, фурмах, соплах.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Су Тяньсен // Черные металлы. 2003. № 5. С. 64 – 67.
2. Нугуманов Р.Ф., Протопопов Е.В., Чернятевич А.Г. и др. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2006. № 12. С. 7 – 12.
3. Протопопов Е.В., Чернятевич А.Г., Харлашин П.С. и др. // Новости науки Приднепровья. 2008. № 1-2. С. 98 – 100.
4. Чернятевич А.Г., Сигарев Е.Н., Протопопов Е.В. и др. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2011. № 2. С. 15 – 20.
5. Протопопов Е.В., Чернятевич А.Г., Харлашин П.С. и др. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2009. № 6. С. 14 – 17.
6. Протопопов Е.В., Чернятевич А.Г., Харлашин П.С. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2009. № 4. С. 16 – 20.

© 2012 г. Е.В. Протопопов, Р.Ф. Калимуллин, А.Г. Чернятевич, П.С. Харлашин  
Поступила 25 мая 2012 г.

Э.Е. Бейгельзимер<sup>1</sup>, Я.Е. Бейгельзимер<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Научно-производственное общество «Доникс»

<sup>2</sup> Донецкий национальный технический университет

## РАСЧЕТ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ РАЗМЕРОВ ПЯТНА ОРОШЕНИЯ СПРЕЙЕРНОЙ СТРУИ С УЧЕТОМ НАКЛОНА И ПОВОРОТА ФОРСУНКИ

Форсунки для охлаждения, закалки или очистки от окалины металлических листов спрейерными струями обычно устанавливают наклонно к плоскости листа, организуя, тем самым, направленное стекание жидкости с поверхности и увеличивая *пятно орошения* (область, в пределах которой происходит первичный контакт капель с поверхностью листа). Кроме этого, форсунки, имеющие некруглую форму выпускного отверстия (например, веерные), разворачивают на некоторый угол относительно их продольной оси с тем, чтобы обеспечить технологическое перекрытие пятен орошения по ширине листа. Поэтому пятно орошения одной и той же форсунки может быть разным в зависимости от ее положения относительно охлаждаемой поверхности на реальном объекте.

В общем случае аналитический расчет размеров пятна орошения осложняется эффектом искривления траекторий полета капель под действием силы тяжести и сопротивления среды. Однако в первом приближении этот общий случай путем соответствующих преобразований исходных данных может быть сведен к случаю струи с прямолинейными границами. Кроме этого, при истечении струй под высоким давлением искривление их формы настолько мало, что им можно пренебречь. Поэтому в качестве основы для расчета действительных размеров пятна орошения спрейерной струи может быть использовано решение подобной задачи для струи с прямолинейными образующими. Размеры пятна орошения струи в предположении того, что капли сохраняют прямолинейность своей траектории после вылета из форсунки, называют «теоретическими».

Методика расчета теоретических размеров пятна орошения наклонной струи известна<sup>1</sup>. Однако она не учитывает угол поворота форсунки вокруг ее продольной оси, что может вносить существенную ошибку для струй с некруглым поперечным сечением (например, для плоскофакельных струй из веерных форсунок). В связи с этим была поставлена задача расчета теоретических размеров пятна орошения для наиболее общего случая расположения форсунки, учитывающего

не только ее наклон к поверхности листа, но и поворот вокруг своей оси. Решение выполнено для так называемых *незакрученных* струй, т.е. струй, в которых все векторы скорости в выпускном сечении форсунки проходят через ее продольную ось.

В рассматриваемом случае траектории всех капель являются прямыми линиями, и граничная поверхность струи (так называемый *конус орошения*) имеет вид усеченного прямолинейного конуса (рис. 1). Малым основанием этого конуса является выпускное сечение форсунки, большим – пятно орошения на поверхности листа. Выпускное сечение форсунки перпендикулярно продольной оси струи, которая, в свою очередь, наклонена к вертикали под углом  $\gamma$ . Форсунка в общем случае имеет некруглую форму выпускного сечения и повернута вокруг своей продольной оси на угол  $\chi$  относительно нейтрального положения (под «нейтральным» понимается такое положение форсунки, при котором наибольший размер ее выпускного сечения параллелен плоскости листа).

Точку пересечения любого сечения струи с ее продольной осью будем называть осевой. На рис. 1, например,  $O$  – осевая точка выпускного сечения,  $O'$  – осевая точка пятна орошения. Любой отрезок, соединяю-

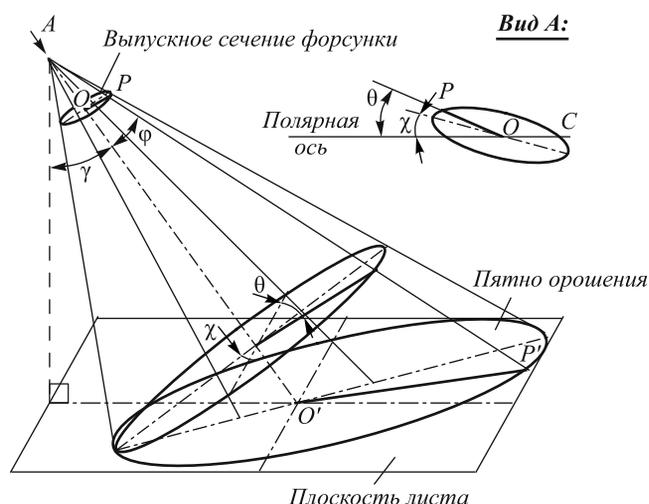


Рис. 1. Конус орошения спрейерной струи (справа сверху – выпускное сечение форсунки)

<sup>1</sup> Visaria M., Mudawar I. // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2008. V. 51. P. 2398 – 2410.

щий осевую точку с границей сечения, будем называть *радиусом*. Для расчета размеров пятна орошения струи на поверхности листа достаточно найти функцию, связывающую длину произвольно выбранного радиуса  $OP$  выпускного сечения форсунки с длиной центральной проекции  $O'P'$  этого радиуса на плоскости листа. При этом под *центральной проекцией точки  $P$*  понимается точка  $P'$  пересечения образующей конуса орошения, проходящей через точку  $P$ , с плоскостью листа. Проведем в плоскости выпускного сечения форсунки прямую  $OC$ , проходящую через осевую точку  $O$  и параллельную плоскости листа. Этой прямой, которую будем называть «*полярной осью*»<sup>2</sup>, выпускное сечение делится на две части: *верхнюю* (расположенную дальше от поверхности листа) и *нижнюю* (расположенную ближе к поверхности листа). Положение произвольно выбранного радиуса  $OP$  будем задавать углом  $\theta$  его наклона к полярной оси выпускного сечения; причем для радиусов, расположенных в верхней части сечения, угол  $\theta$  полагаем положительным и меньшим  $180^\circ$ , т.е.  $0 < \theta < 180^\circ$ , а для радиусов, расположенных в нижней части выпускного сечения, – большим  $180^\circ$ , т.е.  $180^\circ < \theta < 360^\circ$ .

Расчет размеров пятна орошения удобно производить в прямоугольной системе координат, связанной со струей (а не с плоскостью листа), поэтому расчетную схему представим следующим образом (рис. 2). Направим ось  $z$  по продольной оси струи. Выберем произвольный радиус  $OP$  выпускного сечения форсунки, который будет расчетным. Образующая конуса орошения, проходящая через точку  $P$ , пересекает ось струи в фокусе  $F$ , а плоскость  $\omega$  листа – в точке  $P'$ . Поместим в точке  $F$  начало координат<sup>3</sup>. Отрезок  $O'P'$  является искомой центральной проекцией расчетного радиуса  $OP$  выпускного сечения форсунки. Вдоль образующей  $PP'$  от точки  $P$  к точке  $P'$  направим вектор  $\vec{p}$  единичной длины. Угол  $\varphi$  между этим вектором  $\vec{p}$  и положительным направлением оси  $z$  назовем углом раствора струи по расчетному радиусу. Из точки  $O'$  восстановим вектор нормали  $\vec{n}$  к плоскости листа единичной длины. Угол  $\gamma$  между положительным направлением оси  $z$  и нормалью  $\vec{n}$  назовем углом наклона продольной оси струи. Через ось  $z$  и вектор  $\vec{n}$  как через две пересекающиеся прямые проведем плоскость  $xz$ . Она пересекает плоскость листа по прямой  $O'K$ . Опустим перпендикуляр из точки  $O$  на плоскость  $\omega$  листа. Точка  $E$  пересечения этого перпендикуляра с плоскостью лежит на прямой  $O'K$ . Длина  $H = |OE|$  является расстоянием от центра выпускного сечения форсунки до плоскости листа и связана с длиной струи по оси  $L = |OO'|$  соотношением  $H = L \cos \gamma$ .

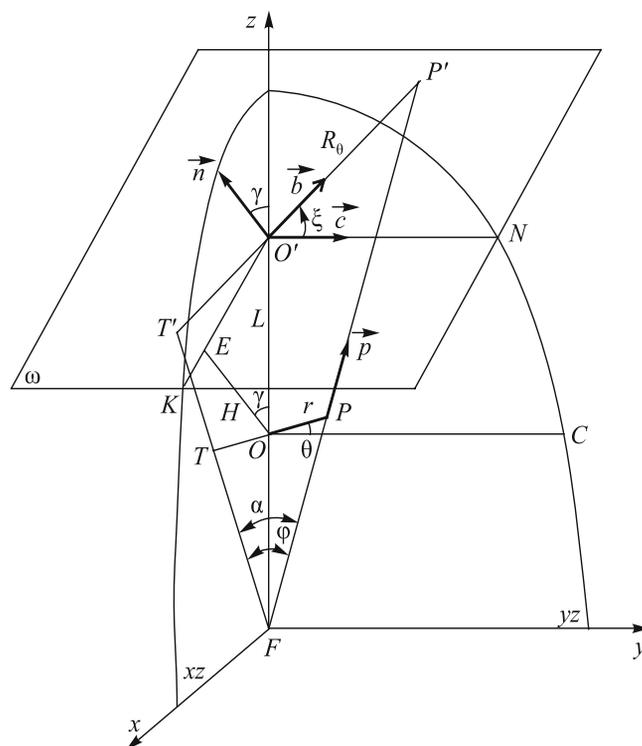


Рис. 2. Расчетная схема к определению теоретических размеров пятна орошения спрейерной струи

Из фокуса  $F$  в плоскости  $xz$  перпендикулярно оси  $z$  проведем ось  $x$ , а перпендикулярно плоскости  $xz$  – ось  $y$ . Поскольку нормаль  $\vec{n}$  лежит в плоскости  $xz$ , ось  $y$  перпендикулярна к этой нормали. Следовательно, ось  $y$  параллельна плоскости листа  $\omega$  (как прямая и плоскость, перпендикулярные одной прямой). Для наглядности через оси  $y$  и  $z$  проведем плоскость  $yz$ . Она пересекает плоскость листа  $\omega$  по прямой  $O'N$ , параллельной оси  $y$ . В плоскости  $yz$  через точку  $O$  проведем прямую  $OC$ , параллельную оси  $y$ . Прямая  $OC$  является полярной осью выпускного сечения форсунки. Угол  $\theta$  между расчетным радиусом  $OP$  и полярной осью назовем полярным углом в выпускном сечении. Прямую  $O'N$  назовем полярной осью пятна орошения струи. Положение расчетного радиуса  $OP$  определяется углом  $\xi$  относительно полярной оси  $O'N$ . Назовем его полярным углом в пятне орошения.

Обозначим длину расчетного радиуса  $OP$  через  $r$ , т.е.  $|OP| = r$ .

Координаты точки  $P$  составят  $x_p = -r \sin \theta$ ,  $y_p = r \cos \theta$ ,  $z_p = r \operatorname{ctg} \varphi$ .

Уравнение луча  $FP$  имеет вид  $\frac{z - z_p}{0 - z_p} = \frac{x - x_p}{0 - x_p} = \frac{y - y_p}{0 - y_p}$ ,

что при подстановке координат соответствующих точек приводит к системе

$$\begin{cases} x = -z \operatorname{tg} \varphi \sin \theta; \\ y = z \operatorname{tg} \varphi \cos \theta. \end{cases} \quad (1)$$

Уравнение плоскости листа  $\omega$  записывается так:

<sup>2</sup> Полярная ось как прямая, параллельная плоскости листа, в большинстве технических приложений имеет достаточно простую интерпретацию. Например, в установках охлаждения или закалки горячих листов она сонаправлена с продольной осью коллектора, на котором расположены форсунки.

<sup>3</sup> Отметим, что для другого расчетного радиуса фокус и, соответственно, начало координат могут находиться в другой точке оси  $z$ .

$$n_x(x-0) + n_y(y-0) + n_z(z-z_{O'}) = 0, \quad (2)$$

где  $n_x = \sin \gamma$ ,  $n_y = 0$  и  $n_z = \cos \gamma$  – координаты единичного вектора нормали  $\vec{n}$ ;  $z_{O'} = z_O + L = r \operatorname{ctg} \varphi + L$  – координата точки  $O'$  по оси  $z$ .

Подставляя координаты в уравнение (2), запишем

$$x \sin \gamma + \cos \gamma (z - L - r \operatorname{ctg} \varphi) = 0. \quad (3)$$

Система уравнений (1) и (3) определяет координаты точки пересечения луча  $FP$  с плоскостью  $\omega$ , т.е. точки  $P'$ :

$$\begin{cases} x_{P'} = -z_{P'} \operatorname{tg} \varphi \sin \theta; \\ y_{P'} = z_{P'} \operatorname{tg} \varphi \cos \theta; \\ x_{P'} \sin \gamma + \cos \gamma (z_{P'} - L - r \operatorname{ctg} \varphi) = 0. \end{cases} \quad (4)$$

Из этой системы находим

$$x_{P'} = -\sin \theta \frac{L \operatorname{tg} \varphi + r}{1 - \sin \theta \operatorname{tg} \gamma \operatorname{tg} \varphi}; \quad (5a)$$

$$y_{P'} = \cos \theta \frac{L \operatorname{tg} \varphi + r}{1 - \sin \theta \operatorname{tg} \gamma \operatorname{tg} \varphi}; \quad (5б)$$

$$z_{P'} = \frac{L + r \operatorname{ctg} \varphi}{1 - \sin \theta \operatorname{tg} \gamma \operatorname{tg} \varphi}. \quad (5в)$$

Длина радиуса  $O'P'$  пятна орошения, которую обозначим через  $R_0$ , составит

$$R_0 \equiv |O'P'| = \sqrt{(0 - x_{P'})^2 + (0 - y_{P'})^2 + (z_{O'} - z_{P'})^2}. \quad (6)$$

Подстановка в эту формулу соответствующих координат с учетом соотношения  $H = L \cos \gamma$  приводит к следующему результату:

$$R_0 = \left( r + \frac{H}{\cos \gamma} \operatorname{tg} \varphi \right) \sqrt{\frac{1 + \sin^2 \theta \operatorname{tg}^2 \gamma}{(1 - \sin \theta \operatorname{tg} \gamma \operatorname{tg} \varphi)^2}}. \quad (7)$$

Полученная формула действительна при любых сочетаниях углов  $\gamma$ ,  $\theta$  и  $\varphi$ , при которых расчетная образующая  $PP'$  конуса орошения пересекает плоскость листа по ходу струи, а именно, при выполнении условия<sup>1</sup>

$$1 - \sin \theta \operatorname{tg} \gamma \operatorname{tg} \varphi > 0. \quad (8)$$

Например, для расчетного радиуса, лежащего в продольной плоскости листа, т.е. при  $\theta = 90^\circ$ , это условие можно записать так:

$$\gamma < 90^\circ - \varphi. \quad (9)$$

<sup>1</sup> В том случае, когда левая часть этого неравенства равна нулю, расчетная образующая параллельна плоскости листа, если она меньше нуля – плоскость листа пересекается с продолжением образующей на стороне, обратной течению струи.

Условие (9) определяет теоретический предел, до которого можно наклонять струю, чтобы она пересекала лист по всему конусу орошения.

Формулу (7) можно переписать в виде

$$R_0 = k_{R_0} R_0, \quad (10)$$

где  $R_0 = r + \frac{H}{\cos \gamma} \operatorname{tg} \varphi$  – радиус пятна орошения, отвечающий нулевому полярному углу ( $\theta = 0^\circ$ );  $k_{R_0} = \frac{\sqrt{1 + \sin^2 \theta \operatorname{tg}^2 \gamma}}{1 - \sin \theta \operatorname{tg} \gamma \operatorname{tg} \varphi} \geq 1, 0$  – коэффициент влияния полярного угла на радиус пятна орошения (учтено соотношение (8)).

Полярный угол  $\xi$ , определяющий положение расчетного радиуса  $O'P'$  пятна орошения, можно найти из скалярного произведения двух единичных векторов: вектора  $\vec{b}$ , направленного вдоль радиуса  $O'P'$ , и вектора  $\vec{c}$ , направленного вдоль полярной оси  $O'N$ :

$$\cos \xi = \vec{b} \vec{c} = b_x c_x + b_y c_y + b_z c_z, \quad (11)$$

где  $b_x$ ,  $b_y$  и  $b_z$  – координаты вектора  $\vec{b}$ ;  $c_x$ ,  $c_y$  и  $c_z$  – координаты вектора  $\vec{c}$ .

Координаты вектора  $\vec{c}$  следующие:  $c_x = 0$ ,  $c_y = 1$ ,  $c_z = 0$ , поэтому из выражения (11) следует  $\cos \xi = b_y$ .

В свою очередь координата вектора  $\vec{b}$  по оси  $y$  может быть определена так:

$$b_y = \frac{y_{P'}}{R_0} = \frac{\cos \theta}{\sqrt{1 + \sin^2 \theta \operatorname{tg}^2 \gamma}}. \quad (12)$$

В последнем равенстве использованы выражения (5б) и (7) соответственно для  $y_{P'}$  и  $R_0$ . Учитывая соотношение  $\cos \xi = b_y$ , находим

$$\cos \xi = \frac{\cos \theta}{\sqrt{1 + \sin^2 \theta \operatorname{tg}^2 \gamma}}. \quad (13)$$

Выражение (13) связывает полярные углы поворота соответствующих радиусов в пятне орошения и в выпускном сечении форсунки.

Рассмотрим влияние полярного угла на диаметр пятна орошения. На практике выпускное сечение форсунки симметрично относительно осевой точки  $O$ , и углы раствора струи по симметричным радиусам равны между собой. В этом случае удобно ввести понятие *сопряженного радиуса пятна орошения* как продолжения расчетного радиуса в обратную сторону от осевой точки. На рис. 2 сопряженный радиус пятна орошения обозначен отрезком  $O'T'$ . Этот радиус является центральной проекцией радиуса  $OT$  выпускного сечения, симметричного расчетному радиусу  $OP$ . Полярный угол поворота радиуса  $OT$  равен  $\theta + \pi$ , остальные параметры этого радиуса равны соответствующим параметрам расчетного радиуса  $OP$ : угол раствора конуса орошения также ра-

вен  $\varphi$ , а длина –  $r$ . Поэтому для расчета длины сопряженного радиуса пятна орошения  $O'T'$  (обозначим его длину символом  $R_{\theta+\pi}$ ) достаточно в формуле (7) заменить угол  $\theta$  на  $\theta+\pi$ . В результате получим

$$R_{\theta+\pi} = \left( r + \frac{H}{\cos \gamma} \operatorname{tg} \varphi \right) \sqrt{\frac{1 + \sin^2 \theta \operatorname{tg}^2 \gamma}{(1 + \sin \theta \operatorname{tg} \gamma \operatorname{tg} \varphi)^2}}, \quad (14)$$

или иначе:

$$R_{\theta+\pi} = k_{R_{\theta+\pi}} R_0, \quad (15)$$

где

$$k_{R_{\theta+\pi}} = \frac{\sqrt{1 + \sin^2 \theta \operatorname{tg}^2 \gamma}}{1 + \sin \theta \operatorname{tg} \gamma \operatorname{tg} \varphi}. \quad (16)$$

Суммируя формулы (7) и (14), находим выражение для расчета длины диаметра пятна орошения  $|P'T'| = D_\theta$ , отвечающего расчетному диаметру выпускного сечения форсунки  $|PT| = d$ :

$$D_\theta = \left( d + \frac{2H}{\cos \gamma} \operatorname{tg} \varphi \right) \sqrt{\frac{1 + \sin^2 \theta \operatorname{tg}^2 \gamma}{(1 - \sin^2 \theta \operatorname{tg}^2 \gamma \operatorname{tg}^2 \varphi)^2}}, \quad (17)$$

или иначе:

$$D_\theta = k_{D_\theta} D_0, \quad (18)$$

где  $D_0 = d + \frac{2H}{\cos \gamma} \operatorname{tg} \varphi$  – диаметр пятна орошения, отвечающий нулевому полярному углу ( $\theta = 0^\circ$ );

$k_{D_\theta} = \frac{k_{R_0} + k_{R_{\theta+\pi}}}{2} = \frac{\sqrt{1 + \sin^2 \theta \operatorname{tg}^2 \gamma}}{1 - \sin^2 \theta \operatorname{tg}^2 \gamma \operatorname{tg}^2 \varphi}$  – коэффициент влияния полярного угла на диаметр пятна орошения. Здесь угол  $\varphi$  фактически является половиной угла  $\alpha$  раскрытия струи по расчетному диаметру, т.е.  $\varphi = \alpha/2$ .

На рис. 3 показаны графики зависимости коэффициента  $k_{D_\theta}$  от полярного угла  $\theta$  поворота расчетного диаметра в выпускном сечении форсунки при разных значениях углов наклона  $\gamma$  и раскрытия  $\alpha$  струи. Из приведенных данных, например, видно, что если конусная форсунка, имеющая круглое выпускное сечение, с углом раскрытия  $110^\circ$  наклонена к нормали под углом  $30^\circ$ , то диаметр пятна орошения в направлении длины листа (полярный угол  $\theta = 90^\circ$ ) в 3,6 раза больше, чем в направлении ширины листа (полярный угол  $\theta = 0^\circ$ ).

Считая, что при всех допустимых углах наклона и раскрытия струи (см. условие (9)) форма пятна орошения близка к эллипсу, площадь этого пятна в первом приближении равна

$$A = \pi \frac{D_\chi D_{\chi+\pi/2}}{4}, \quad (19)$$

где  $\chi$  – угол наклона наибольшего диаметра выпускного сечения форсунки к полярной оси (рис. 1), назовем его полярным углом поворота форсунки;  $D_\chi$  и  $D_{\chi+\pi/2}$  – диа-

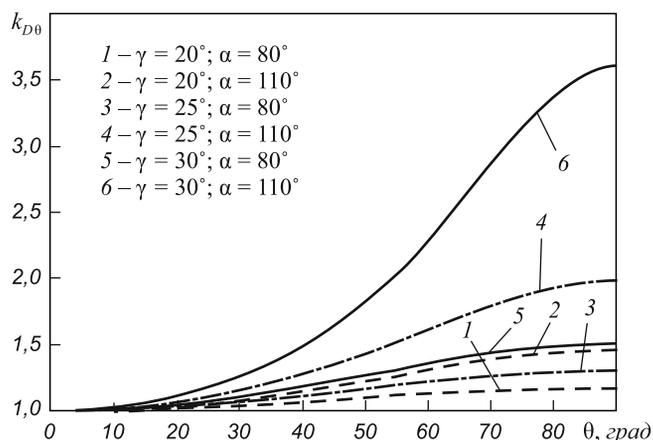


Рис. 3. Коэффициент влияния полярного угла на диаметр пятна орошения ( $\gamma$  – угол наклона продольной оси струи;  $\alpha$  – угол раскрытия струи по расчетному диаметру)

метры пятна орошения, отвечающие соответственно наибольшему и наименьшему диаметрам выпускного сечения форсунки.

Пренебрегая при этом размером выпускного сечения форсунки по сравнению с размерами пятна орошения, т.е. считая  $d = 0$  в формуле  $D_0 = d + \frac{2H}{\cos \gamma} \operatorname{tg} \varphi$ , выражение (19) можно записать в виде

$$A \approx k_{A_\chi} k_{A_0} \frac{\pi H^2}{\cos^2 \gamma} \operatorname{tg} \frac{\alpha_{\max}}{2} \operatorname{tg} \frac{\alpha_{\min}}{2}; \quad (20)$$

$$k_{A_0} = \frac{\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \gamma}}{1 - \operatorname{tg}^2 \gamma \operatorname{tg}^2(\alpha_{\min}/2)}; \quad (21)$$

$$k_{A_\chi} = \frac{1}{k_{A_0}} \frac{\sqrt{1 + \sin^2 \chi \operatorname{tg}^2 \gamma}}{1 - \sin^2 \chi \operatorname{tg}^2 \gamma \operatorname{tg}^2(\alpha_{\max}/2)} \times \frac{\sqrt{1 + \cos^2 \chi \operatorname{tg}^2 \gamma}}{1 - \cos^2 \chi \operatorname{tg}^2 \gamma \operatorname{tg}^2(\alpha_{\min}/2)}; \quad (22)$$

здесь  $\alpha_{\max}$  и  $\alpha_{\min}$  – углы раскрытия струи соответственно по наибольшему и наименьшему диаметру.

Коэффициент  $k_{A_\chi}$  принимает значения  $k_{A_\chi} \geq 1,0$  и характеризует влияние полярного угла поворота форсунки на площадь пятна орошения струи. На рис. 4 показаны графики функции (22) при  $\alpha_{\min} = 6^\circ$  и разных значениях углов  $\gamma$  и  $\alpha_{\max}$ , реализуемых в практике использования веерных форсунок. Из приведенных данных видно, что для форсунок с углом раскрытия  $\alpha_{\max} = 120^\circ$  влияние полярного угла поворота значительно больше, чем для форсунок с  $\alpha_{\max} = 80^\circ$ . Например, при  $\alpha_{\max} = 120^\circ$  и  $\gamma = 30^\circ$  с ростом полярного угла  $\chi$  от  $0$  до  $25^\circ$  площадь пятна орошения увеличивается на 22 %.

**Выводы.** Исследована геометрия пятна орошения спрейерной струи на плоской листовой поверхности при допущении о прямолинейности траектории капель после вылета из форсунки. Предложены формулы для расчета линейных размеров и площади такого пятна

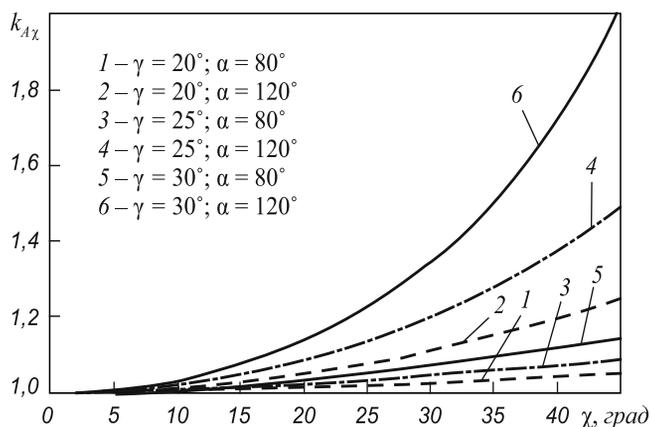


Рис. 4. Коэффициент влияния полярного угла поворота форсунки на площадь пятна орошения

орошения. В отличие от известных формул они учитывают не только наклон форсунки, но и ее поворот вокруг продольной оси. Это позволяет рассчитывать размеры пятна орошения струи с некруглым поперечным сечением при произвольной ориентации форсунки относительно плоскости листа. Показано, что при реализуемых на практике углах наклона и раскрытия плоскофакельных струй поворот форсунок вокруг оси может изменять площадь пятна орошения на 20 % и более. Полученные формулы предназначены для использования в программах проектирования установок, разработки технологии и управления процессом контролируемого охлаждения плоских металлических изделий.

© 2012 г. Э.Е. Бейгельзимер, Я.Е. Бейгельзимер  
Поступила 12 января 2012 г.

УДК 621.926.323

**А.Г. Никитин, С.А. Лактионов, Д.Ф. Сахаров**

Сибирский государственный индустриальный университет

### МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА РАЗРУШЕНИЯ ХРУПКОГО МАТЕРИАЛА В ОДНОВАЛКОВОЙ ДРОБИЛКЕ\*

Многие промышленные (металлургические, горные и др.) производства перерабатывают и используют в больших количествах сыпучие материалы различных классов крупности. В большинстве случаев нужный размер материала достигается измельчением более крупных кусков на дробилках, в том числе и одновалковых.

Дробление куска хрупкой породы неправильной формы – сложный процесс, так как при разрушении возникает несколько точек соприкосновения с поверхностью дробильных элементов, через которые передается разрушающее воздействие на кусок хрупкой породы. Так как форма дробимого материала не влияет на величину и направление сил, действующих на кусок в одновалковой дробилке, то принимается, что разрушению будут подвергаться куски правильной кубической формы. Это упрощение позволяет теоретически обосновать характер разрушения кусков материала в одновалковой дробилке и дает возможность проверки полученных результатов исследования с помощью эксперимента.

Кусок дробимого материала в одновалковой дробилке подвергается одновременному действию скручивающих и сжимающих нагрузок [1]. Для анализа напряженного состояния выбрана произвольная точка, взятая в куске дробимого материала. Главные напряжения в

этой точке дробимого куска выражаются через напряжения на площадке его поперечного сечения, проходящей через эту точку.

От кручения в поперечном сечении дробимого куска возникают касательные напряжения, а от сжатия – нормальные. Выбирается направление осей координат в соответствии с рис. 1. Вследствие такого выбора осей координат компоненты напряжений в рассматриваемой точке будут следующими:  $\sigma_y$  – нормальное напряжение, возникающие от силы сжатия;  $\tau_{yz} = \tau_{zy}$  – касательные напряжения, возникающие от кручения;  $\sigma_x = \sigma_z = \tau_{xz} = \tau_{zx} = \tau_{xy} = \tau_{yx} = 0$ . Таким образом, в рас-

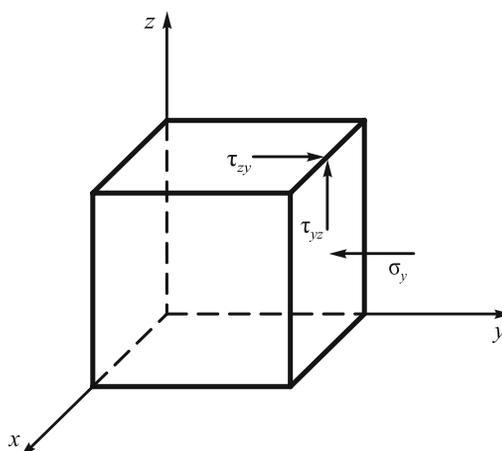


Рис. 1. Напряжения, действующие в точке, расположенной в дробимом куске

\* Работа выполнена в соответствии с государственным контрактом Министерства образования и науки № 7.4662.2011.

смаатриваемой точке имеет место частный случай плоского напряженного состояния.

Из положений теории упругости известно [2]

$$\begin{vmatrix} \sigma_x - \sigma_i & \tau_{yx} & \tau_{zx} \\ \tau_{xy} & \sigma_y - \sigma_i & \tau_{zy} \\ \tau_{xz} & \tau_{yz} & \sigma_z - \sigma_i \end{vmatrix} = 0, \quad (1)$$

где  $\sigma_i$  – нормальное напряжение на главной площадке.

По заданным компонентам с учетом того, что напряжение  $\sigma_y$  направлено в обратную сторону направления оси  $y$ , получим определитель

$$\begin{vmatrix} -\sigma_i & 0 & 0 \\ 0 & -\sigma_y - \sigma_i & \tau_{zy} \\ 0 & \tau_{yz} & -\sigma_i \end{vmatrix} = 0, \quad (2)$$

решение которого имеет вид:

$$\sigma_i [(-\sigma_y - \sigma_i) \sigma_i + \tau_{zy}^2] = 0. \quad (3)$$

Приравнивая к нулю каждый из сомножителей формулы (3), получим

$$\sigma_i^2 + \sigma_i \sigma_y - \tau_{zy}^2 = 0 \text{ и } \sigma_i = 0. \quad (4)$$

Решение полученного квадратного уравнения (4) запишется следующим образом:

$$\sigma_i = -\frac{\sigma_y}{2} \pm \frac{\sqrt{\sigma_y^2 + 4\tau_{zy}^2}}{2}. \quad (5)$$

Второе слагаемое в выражении (5) для величины  $\sigma_i$  всегда больше первого, следовательно, в дробимом кубике, в отличие от общего случая плоского напряженного состояния, сразу можно главным напряжениям приписать соответствующие индексы, учитывая, что  $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$ , тогда

$$\begin{cases} \sigma_1 = \frac{1}{2} \sqrt{\sigma_y^2 + 4\tau_{zy}^2} - \frac{\sigma_y}{2}; \\ \sigma_2 = 0; \\ \sigma_3 = -\frac{1}{2} \sqrt{\sigma_y^2 + 4\tau_{zy}^2} - \frac{\sigma_y}{2}. \end{cases} \quad (6)$$

Решение  $\sigma_2 = 0$  приводит к уже известной главной площадке, перпендикулярной оси  $x$ . На этой площадке, как видно из рис. 2,  $\tau_{xz} = \tau_{xy} = \sigma_x = 0$ . Другие два решения системы уравнений (6) определяют напряжения на двух других главных площадках, параллельных оси  $x$ .

Для определения положения какой-либо главной площадки надо совместно решить следующие уравнения [2]:

$$\begin{cases} (\sigma_x - \sigma_i) \cos \alpha + \tau_{yx} \cos \beta + \tau_{zx} \cos \gamma = 0; \\ \tau_{xy} \cos \alpha + (\sigma_y - \sigma_i) \cos \beta + \tau_{zy} \cos \gamma = 0; \\ \tau_{xz} \cos \alpha + \tau_{yz} \cos \beta + (\sigma_z - \sigma_i) \cos \gamma = 0. \end{cases} \quad (7)$$

Поскольку в рассматриваемом случае плоского напряженного состояния направляющие косинусы нормали к главной площадке примут значения  $\cos \alpha = \cos 90^\circ = 0$  и  $\cos \gamma = \sin \beta$ , то для определения угла  $\alpha$  достаточно только второго уравнения системы (7):

$$(\sigma_y - \sigma_i) \cos \beta + \tau_{zy} \sin \beta = 0. \quad (8)$$

Тогда угол, на который нужно повернуть ось  $y$ , чтобы она совпала с направлением нормали к первой главной площадке с напряжением  $\sigma_i = \sigma_1$ , определится как

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{\sigma_i - \sigma_y}{\tau_{zy}}. \quad (9)$$

Разрушение дробимого куска определяется касательными напряжениями, максимальная величина которых достигается на площадках, ориентированных под углом  $45^\circ$ . Положительным значениям  $\operatorname{tg} \beta$  при правой системе координатных осей  $x, y, z$  соответствует их поворот против часовой стрелки.

На рис. 2 видно, что максимальные касательные напряжения действуют в плоскости, расположенной по линии  $a - a$ .

Так как  $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$ , наибольшее из касательных напряжений равно полуразности крайних главных напряжений [2]:

$$\tau_{\max} = \frac{\sigma_1 - \sigma_3}{2} = \frac{\sqrt{\sigma_y^2 + 4\tau_{zy}^2}}{2}. \quad (10)$$

Из вышесказанного следует, что разрушение куска правильной кубической формы в одновалковой дробилке при одновременном действии сжимающих сил и

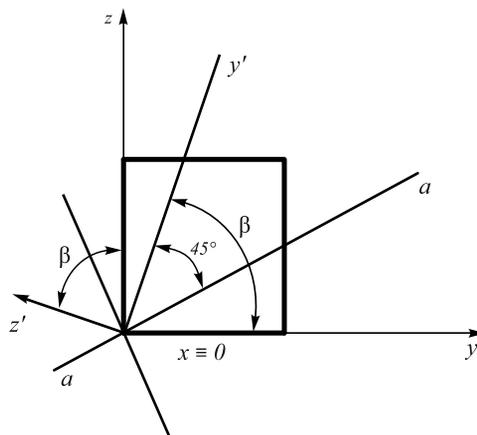


Рис. 2. Положение нормалей к главным площадкам  $z', y'$  – нормали к главным площадкам

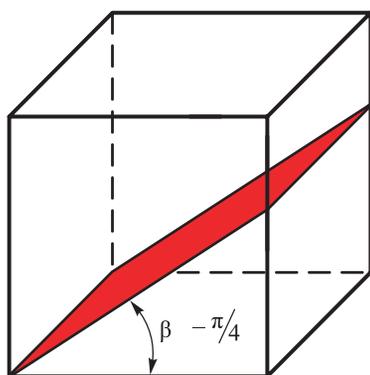


Рис. 3. Положение плоскости действия максимальных касательных напряжений

крутящего момента будет проходить по плоскости максимальных касательных напряжений, как показано на рис. 3.

Для проверки достоверности математической модели процесса разрушения кубического куска в процессе дробления была спроектирована и изготовлена исследовательская установка, представляющая собой одновалковую дробилку [3]. Для проведения экспериментов были изготовлены образцы кубической формы со стороной 40 мм из цементно-песчаной смеси.

На рис. 4 представлены результаты разрушения образцов кубической формы, подтверждающие достоверность математической модели процесса разрушения кубического куска.

**Выводы.** Теоретически определено и экспериментально подтверждено, что при дроблении хрупких материалов в одновалковой дробилке разрушение кусков



Рис. 4. Образцы кубической формы после разрушения в одновалковой дробилке

происходит по плоскости действия максимальных касательных напряжений.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Никитин А.Г., Сахаров Д.Ф. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2010. № 10. С. 41, 42.
2. Кац А.М. Теория упругости. 2-е изд., стер. – СПб.: Изд-во «Лань», 2002. – 208 с.
3. Никитин А.Г., Сахаров Д.Ф. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2011. № 6. С. 53.

© 2012 г. А.Г. Никитин, С.А. Лактионов,  
Д.Ф. Сахаров  
Поступила 22 марта 2012 г.

# ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И АВТОМАТИЗАЦИЯ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

УДК 669.046:532.5:536.7

*В.Д. Сарычев, И.А. Кукусов, С.П. Мочалов, А.Е. Шендриков*

Сибирский государственный индустриальный университет

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГАЗОДИНАМИЧЕСКИХ ТЕЧЕНИЙ В ВИХРЕВОЙ КАМЕРЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПАКЕТА STAR CMM+\*

Научные основы использования водоугольного топлива (ВУТ) были заложены Г.Н. Делягиным в 60-х годах. Вода, содержащаяся в топливе в виде высокодисперсных частиц, принципиально изменяет процесс горения, что дает возможность сжигать низкокалорийное топливо (отходы углеобогащения и др.). При этом значительно снижаются вредные выбросы. Однако однозначной оценки роли ВУТ в энергетике и металлургии на сегодняшний день нет. Это связано со сложностью и многообразием процессов, протекающих при горении водоугольного топлива. Одна из основных задач состоит в выявлении особенностей газодинамических течений в топочном пространстве.

В настоящее время появилось большое число работ, в которых приводятся результаты расчетов физико-химических процессов на фоне сложных гидродинамических течений [1 – 7]. Математическому моделированию течения в вихревых камерах посвящены работы [8, 9], где использовались специфические для рассматриваемых там случаев геометрия камеры и подводящих каналов, а также параметры среды. Эти расчеты позволяют качественно и количественно описать аэродинамическую ситуацию в конкретной вихревой камере.

Поэтому математическое моделирование газодинамических течений во вновь созданной вихревой камере является важным для выявления управляющих параметров и их диапазона изменения. Для сжигания ВУТ в условиях Сибирского государственного индустриального университета создана и используется вихревая камера, состоящая из цилиндрической емкости, коллектора – восьми сопел, собранных по четыре в ряд, и четырех форсунок для подачи и сжигания ВУТ (рис. 1, а). Цель настоящей работы заключается в определении поля скоростей в вихревой камере при заданных расходе воздуха через коллектор и давлении в верхнем сечении.

В коллектор воздух подается с расходом, изменяющимся в пределах от 600 до 900 м<sup>3</sup>/ч. Тогда скорость воздуха на выходе из одного сопла коллектора диаметром  $d = 29$  мм при полном расходе  $\dot{V} = 750$  м<sup>3</sup>/ч составляет 40 м/с. При комнатной температуре коэффициент кинематической вязкости воздуха  $\nu = 1,32 \cdot 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/с и скорость звука 330 м/с, тогда числа Рейнольдса и Маха составят  $Re = 10^4$  и  $Ma = 0,13$ . Это означает, что из каналов коллектора истекают турбулентные струи с дозву-

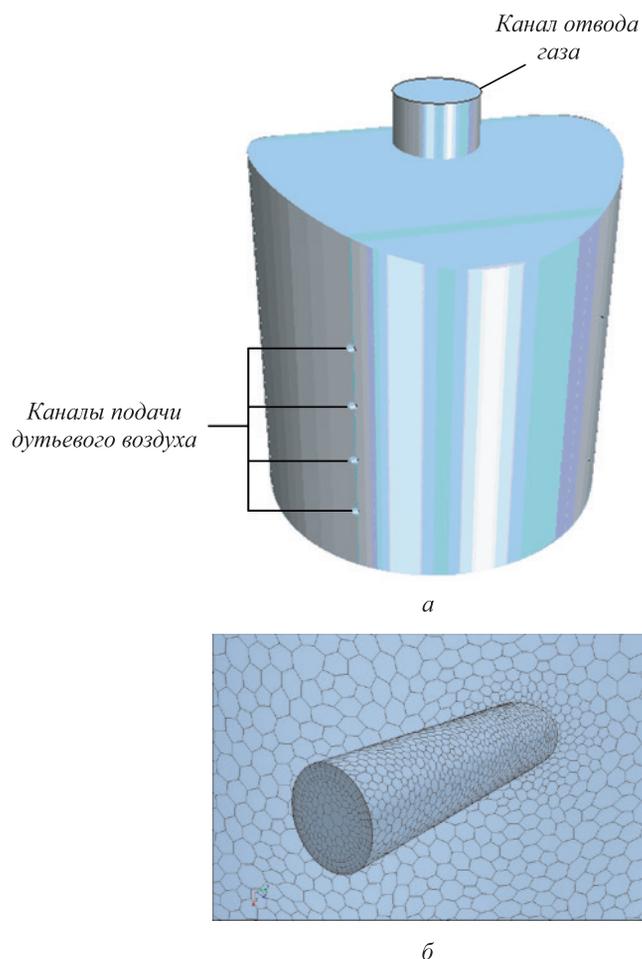


Рис. 1. К постановке задачи:  
а – схема вихревой камеры; б – фрагмент расчетной сетки

\* Работа выполнена в рамках проекта № 2010-218-02-174 по Постановлению Правительства РФ от 09.04.2010 г. № 218 «О мерах государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства».

ковыми скоростями. Поэтому в расчетах применяются нестационарные, осредненные по Рейнольдсу, уравнения Навье-Стокса с  $k - \epsilon$  моделью турбулентности для идеального газа. В декартовой системе координат  $(x_1, x_2, x_3)$  нестационарное течение, зависящее от времени  $t$ , вязкого сжимаемого газа относительно осредненных переменных описывается системой уравнений в дивергентном виде:

$$\frac{\partial R}{\partial t} + \frac{\partial P_1}{\partial x_1} + \frac{\partial P_2}{\partial x_2} + \frac{\partial P_3}{\partial x_3} = 0, \quad (1)$$

где

$$R = \begin{pmatrix} \rho \\ \rho u_1 \\ \rho u_2 \\ \rho u_3 \\ \rho e \end{pmatrix}, \quad P_i = \begin{pmatrix} \rho u_i \\ \pi_{i1} \\ \pi_{i2} \\ \pi_{i3} \\ \rho h - u_k \tau_{ik} \end{pmatrix}; \quad (2)$$

$$\pi_{ij} = \rho u_i u_j + \delta_{ij} p - \tau_{ij}, \quad h = e + p / \rho; \quad (3)$$

здесь  $\rho$  – плотность;  $u_1, u_2, u_3$  – осредненные компоненты вектора скорости в направлениях  $x_1, x_2, x_3$ ;  $p$  – давление;  $h$  – энтальпия;  $e$  – внутренняя энергия;  $\tau_{ij}$  – компоненты тензора вязких напряжений;  $\delta_{ij}$  – символ Кронекера; индексы  $i, j, k$  принимают значения 1, 2, 3.

Система (1) – (3) дополняется уравнением состояния идеального газа:

$$p = (\gamma - 1) \rho (e - 0,5(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2)), \quad (4)$$

где  $\gamma$  – отношение удельных теплоемкостей.

Компоненты тензора вязких напряжений определяются из соотношений

$$\tau_{ij} = \mu \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \right), \quad (5)$$

где  $\mu$  – эффективные значения вязкости.

Уравнения (1) формально совпадают с уравнениями Навье-Стокса с эффективной вязкостью, вычисляемой по формуле

$$\mu = \mu_m + \mu_t, \quad (6)$$

где  $\mu_m$  – молекулярная вязкость для воздуха;  $\mu_t$  – турбулентная вязкость, для расчета которой используется описываемая ниже модель.

Осредненные напряжения Рейнольдса определяют как произведение плотности на средние значения квадратичной формы возмущенных скоростей. А оно в свою очередь выражается через компоненты тензора фильтрованных скоростей деформаций аналогично закону Стокса с использованием турбулентной вязкости и средней кинетической энергии  $k$ :

$$\tau_{ij} = -\rho \overline{u'_i u'_j} = \mu_t \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \left( \mu_t \frac{\partial u_k}{\partial x_k} + \rho k \right) \delta_{ij}. \quad (7)$$

Система уравнений (1) – (7) – это осредненные по Рейнольдсу уравнения Навье-Стокса (RANS). Эту систему обычно дополняют моделью эмпирической турбулентности.

В стандартной  $k - \epsilon$  модели используются уравнения переноса турбулентной кинетической энергии  $k$  и диссипации энергии  $\epsilon$ , для которых записывается система уравнений [4 – 6]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho k}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \rho u_i k - \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_i} \right) = \\ = \mu_t \left( P + P_B + P_{NL} - \frac{2}{3} (\text{div} \vec{V})^2 \right) - \rho \left( \epsilon + \frac{2}{3} k \text{div} \vec{V} \right); \quad (8) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho \epsilon}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \rho u_i \epsilon - \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial \epsilon}{\partial x_i} \right) = \\ = \mu_t \frac{\epsilon}{k} \left( C_{\epsilon 1} \left( P + P_{NL} - \frac{2}{3} (\text{div} \vec{V})^2 \right) + C_{\epsilon 3} P_B \right) - \\ - \rho \epsilon \left( C_{\epsilon 2} + \frac{2}{3} C_{\epsilon 4} k \text{div} \vec{V} \right), \quad (9) \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} P = \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \frac{\partial u_i}{\partial x_j}; \quad P_B = -\frac{g_i}{\sigma_{h,t}} \frac{\partial \rho}{\partial x_i}, \\ P_{NL} = -\frac{\rho}{\mu_t} \tau_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \left( P - \frac{2}{3} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right). \quad (10) \end{aligned}$$

Для нахождения турбулентной вязкости используется формула

$$\mu_t = f_\mu \frac{C_\mu \rho k^2}{\epsilon}, \quad (11)$$

в которой  $f_\mu$  – эмпирическая функция; константы модели имеют следующие значения:

$$C_\mu = 0,09; \quad C_{\epsilon 1} = 1,44; \quad C_{\epsilon 2} = 1,92; \quad \sigma_k = 1,0; \quad \sigma_\epsilon = 1,3. \quad (12)$$

Таким образом, задача (1) – (12) является полностью замкнутой, т.е. число уравнений совпадает с числом неизвестных функций.

Граничные условия заданы в соответствии с параметрами вихревой камеры. Примем декартову систему координат: ось  $x$  направлена по оси камеры (рис. 1, а), а оси  $y, z$  лежат в плоскости перпендикулярной оси  $x$  сечения. На входной границе – срезах каналов коллектора – заданы массовый расход и угол между направлением скорости и нормалью, равный  $42^\circ$ . Выходная граница для расчетной области – это канал отвода продуктов сгорания, расположенный в верхней части

камеры. На этой границе задается давление, которое создается вентилятором дымососа.

Расчет газодинамических процессов, протекающих в вихревой камере, осуществлялся посредством программного пакета STAR CCM+ (версия 6.02), разработанного компанией CD-adapco. Для численного решения поставленной математической задачи используется метод конечного объема, который является основным в пакете STAR CCM+. Шаг по времени для данного расчета принят равным 0,01с. Для контроля сходимости задачи использовался массовый расход газа на входной и выходной границах. Метод расчета – неявный. Параметры расчетной сетки следующие: сетка многогранная, базовый размер ячейки сетки 0,005 м, количество пристеночных призматических слоев равно двум, коэффициент сжатия пристеночных слоев 1,5; количество ячеек объемной сетки 1 272 732. Построение расчетной сетки и разбиения на ячейки происходит автоматически. При надлежащей настройке параметров объемная сетка получается приемлемой для расчетов. Пример точного разбиения представлен на рис. 1, б, где отчетливо видны призматические слои вблизи внутренней поверхности подводящего канала. На основе численных расчетов из условий сходимости был выбран базовый размер ячейки в камере, который составил 0,01 м.

На рис. 2 представлены различные виды распределения скорости газа в сечении, проходящем через оси, которые дают представление о векторном поле скоростей в сечении, проходящем через оси  $x$  и  $z$ . Из рис. 2, а следует, что течение в вихревой камере можно характеризовать как вращательное относительно оси с изменяющимся модулем скорости, при этом на оси камеры модуль скорости значительно меньше, чем у стенки. На рис. 2, б изображены проекции скоростей на плоскость  $x, z$ , откуда следует, что присутствует осевое течение, обусловленное перепадом давления.

На рис. 3 представлены распределения скоростей в плоскости  $y, z$ . На рис. 3, а показано поле направлений векторов скорости. Представление о величине вектора скорости можно получить из рис. 3, б.

Из представленных данных следует, что течение в вихревой камере можно разбить на две зоны. В первой зоне  $0 < r < R_1$  течение аналогично течению Куэтта–Пуазейля с вращающимся с угловой скоростью  $\Omega$  цилиндром радиусом  $R_1$  и средним перепадом давления  $\Delta P$  между верхней и нижними сечениями цилиндрической камеры высотой  $H$ . Во второй зоне  $R_1 < r < R_0$  формируется сложное течение, обусловленное взаимодействием двух пограничных слоев от вращающегося цилиндра радиуса  $R_1$  и неподвижного цилиндра радиуса  $R_0$ .

**Выводы.** Приведенные расчеты позволили представить сложное трехмерное течение в вихревой камере как наложение течений типа течения Куэтта–Пуазейля в трубе с радиальным расходом газа и течения между двумя цилиндрами со вдувом газа через сопла коллектора (внешний цилиндр) и отводом газа через внутренний.

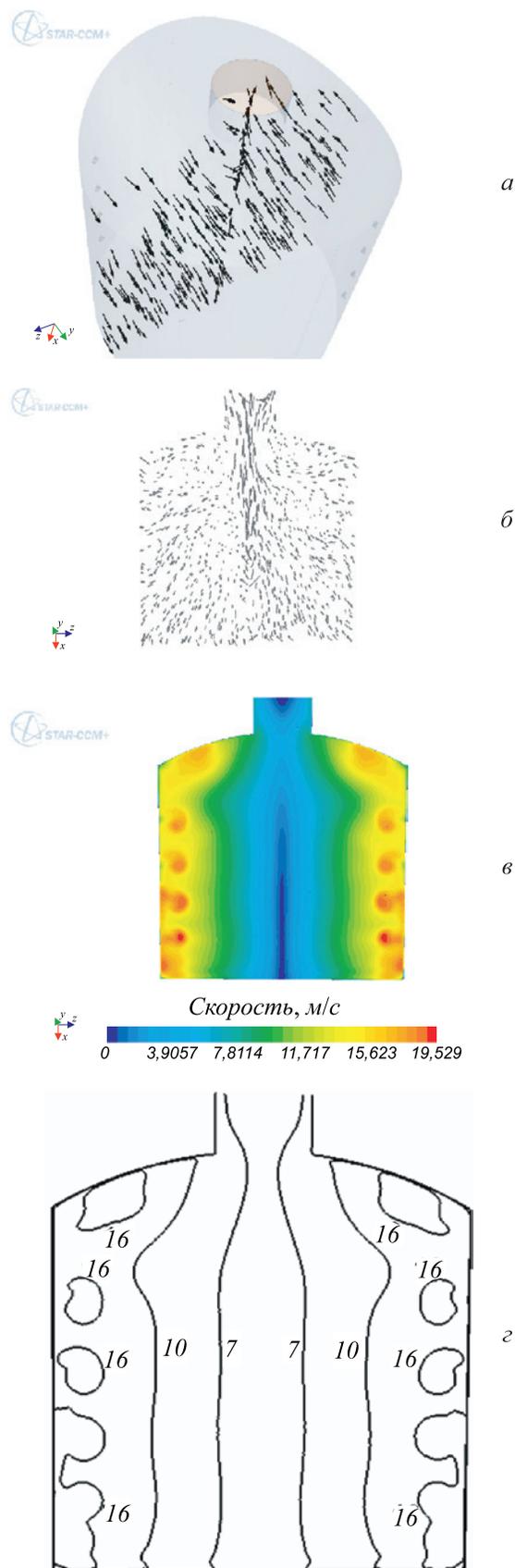


Рис. 2. Поле скоростей в осевом сечении вихревой камеры: а – векторное поле скоростей; б – проекция поля скоростей на осевое сечение; в – линии постоянного поля скорости в осевом сечении; г – изолинии модуля скорости (цифры – значения скорости, м/с)

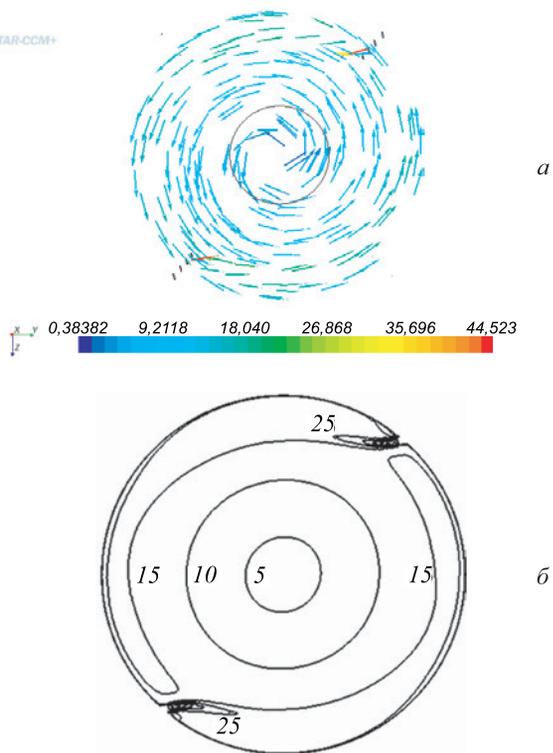


Рис. 3. Поле скоростей в сечении, перпендикулярном оси и проходящем через первый ряд сопел:  
*a* – векторная диаграмма направлений скорости; *б* – изолинии модуля скорости

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Липанов А.М., Кисаров Ю.Ф., Ключников И.Г. Численный эксперимент в классической гидромеханике турбулентных потоков. – Екатеринбург: Изд-во УрРАН, 2001. – 160 с.
2. Волков К.Н., Емельянов В.Н. Моделирование крупных вихрей в расчетах турбулентных течений. – М.: Физматлит, 2008. – 368 с.
3. Белов И.А., Исаев С.А. Моделирование турбулентных течений. – СПб.: Изд-во Балтийского гос. техн. ун-та, 2001. – 108 с.
4. Ахметов В.К., Шкадов В.Я. Численное моделирование вязких вихревых течений для технических приложений. – М.: Изд-во АСВ, 2009. – 176 с.
5. Юн А.А. Теория и практика турбулентных течений с теплообменом, смешением, химическими реакциями и двухфазных течений. – М.: URSS, 2009. – 272 с.
6. Бубенчиков А.М., Старченко А.В. Численные модели динамики и горения аэродисперсных смесей в каналах. – Томск: Изд-во ТГУ, 1998. – 236 с.
7. Митрофанова О.В. Гидродинамика и теплообмен закрученных потоков в каналах ядерно-энергетических установок. – М.: Физматлит, 2010. – 288 с.
8. Анохина Е.С. – В кн.: Тезисы XVIII Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых ВНКСФ-18. Красноярск, 2012, апрель. – Красноярск: изд. Красноярского гос. ун-та, 2012. С. 661, 662.
9. Алексеенко С.В., Куйбин П.А., Окулов В.Л. Введение в теорию концентрированных вихрей. – Новосибирск: Изд-во ин-та теплофизики СО РАН, 2003. – 504 с.

© 2012 г. В.Д. Сарычев, И.А. Кусков,  
 С.П. Мочалов, А.Е. Шендриков  
 Поступила 2 апреля 2012 г.

*А.М. Амдур, М. Лхамсурэн, А.Л. Разницина*

Уральский государственный горный университет (г. Екатеринбург)

## СТРУКТУРА САЖИСТОГО УГЛЕРОДА И ЕГО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Сажистый углерод выделяется в менее горячих (ниже температуры 720 °С) зонах металлургических агрегатов по реакции Будуара:  $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ . Рассмотрим, как повышенная активность сажистого углерода связана с его структурой.

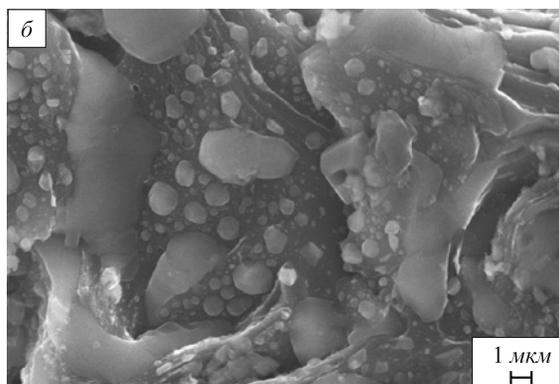
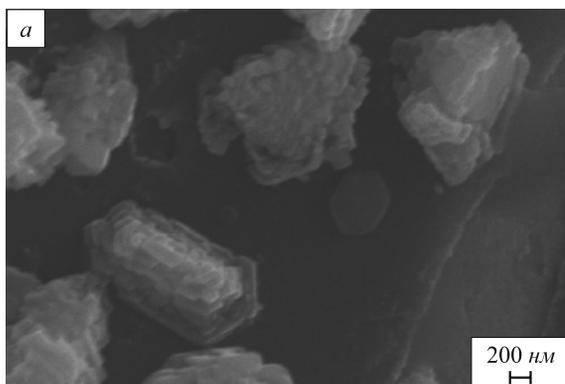
Структуру частиц исследовали на сканирующем электронном микроскопе EVO 40. Размеры порошков сажистого углерода находятся в диапазоне 50 – 100 мкм. Из рисунка видно, что сажистый углерод образует глобулы, близкие к неправильным сферам, размер которых меняется приблизительно от 0,1 до 3 мкм. Они находятся на чешуйчатых графитизированных поверхностях. Глобулярная форма частиц характерна для аморфных фаз. Глобулы не являются изолированными. Они образуют мостики и перемычки между собой, толщина которых находится в нанометровом диапазоне. Повышение энергии Гиббса  $\Delta G$  вследствие аморфизации структуры достигает величины  $\Delta H_{\text{суб}}$  теплоты сублимирования или значения  $RT_{\text{суб}}$ , т.е.  $\Delta G = \Delta H_{\text{суб}} = RT_{\text{суб}}$ . Поскольку  $T_{\text{суб}} \approx 4000$  К, следовательно значение  $\Delta G$  весьма велико. Кроме того, в результате диспергирования энергия Гиббса увеличивается на величину  $\Delta G = 3\sigma M/dr$ , где  $\sigma$  – поверхностное натяжение,  $M$  – молекулярная масса,  $d$  – плотность,  $r$  – радиус частиц. Давление  $P$  паров, термодинамическая активность и константы равновесия реакций  $K$ , в которых участвует дисперсное вещество, зависят от потенциала  $G$  по экспоненте. Следовательно, увеличение потенциала  $G$

приведет к росту давления  $P$  пара и констант  $K$  равновесия реакций металлизации типа  $\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$ , газификации и других, т.е.  $\frac{P}{P_0} = \exp\left(\frac{3\sigma M}{drRT}\right)$ ;

$\frac{K}{K_0} = \exp\left(\frac{3\sigma M}{drRT}\right)$ . Для наночастиц углерода с радиусом 1 нм при температуре  $T = 1000$  К константы равновесия увеличатся примерно в 1000 раз. Увеличение термодинамической активности вдвое получается по расчету для частиц на порядок крупнее. Если нанести на диаграмму межфазных равновесий, например, оксиды железа – газ ( $\text{CO} + \text{CO}_2$ ) кривую равновесия реакции газификации при активности углерода, увеличенной на порядок ( $a_{\text{C}} = 10$ ) по сравнению с величиной ( $a_{\text{C}} = 1$ ) активности углерода, характерной для макроразмеров, то температура начала восстановления соединения FeO снижается на 263 °С. Следовательно, сажистый углерод способен восстанавливать железо при более низких температурах, чем традиционно используемые углеродсодержащие восстановители.

Таким образом, скорость химической реакции определится как  $v = K\Delta G$ , поэтому большая термодинамическая активность сажистого углерода приводит к известным из опытов высоким скоростям реакций восстановления оксидов металлов.

© 2012 г. *А.М. Амдур, Л. Мунхтуул,  
А.Л. Разницина*  
Поступила 23 января 2012 г.



Структура сажистого углерода при различном увеличении

УДК 669.04:621.771

*Р.З. Валиев<sup>1,2</sup>, Г.И. Рааб<sup>2</sup>, А.В. Боткин<sup>1</sup>, С.В. Дубинина<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Уфимский государственный авиационный университет

<sup>2</sup> Институт физики перспективных материалов НИЧ УГАТУ

### ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ МЕТОДАМИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ: НОВЫЕ ПОДХОДЫ В РАЗРАБОТКЕ ТЕХНОЛОГИЙ\*

Размер зерна поликристаллического металла играет важную роль при создании новых материалов, так как непосредственно определяет их механические свойства. Известно, что при низких температурах согласно уравнению Холла-Петча прочность значительно повышается при уменьшении размера зерна. Уменьшение размера зерна возможно и при высоких температурах: сверхпластичное течение и получение изделий при помощи сверхпластичной штамповки, как правило, реализуется при размере зерна материала меньше 10 мкм [1].

Традиционно зерна в металлах измельчают при помощи термомеханических обработок, что позволяет получать размер зерна микроструктуры порядка нескольких микрон. Однако этими методами нельзя измельчать зерна до субмикронного (0,1 – 1,0 мкм) или нанометрового (< 100 нм) размеров. Для получения таких ультрамелких размеров зерна необходимо использовать альтернативные методы обработки на основе интенсивной пластической деформации [2]. В этом случае материалы подвергаются большим деформациям при высоких давлениях, при этом не наблюдаются значительных изменений габаритных размеров заготовок [3, 4].

На сегодняшний день известно несколько методов обработки ИПД, которые активно используются для получения ультрамелкозернистых металлов и сплавов, их комплексное описание представлено в работах [2 – 4]. Особый интерес вызывают два метода ИПД обработки – это равноканальное угловое прессование, когда заготовка или прутки повторно продавливается через матрицу внутри канала под определенным углом, и интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК), когда тонкий диск одновременно подвергается высокому давлению и деформации кручением. В начале 1990-х гг. именно эти два метода были использова-

ны в «пионерских» исследованиях по получению УМЗ материалов [3, 4]. В ходе последующих многочисленных лабораторных исследований эти методы развиты и применены для обработки разнообразных материалов, в том числе чистых металлов, металлических сплавов и композитов. Тем не менее (хотя РКУП и ИПДК являются на сегодняшний день наиболее популярными методами обработки) в обоих случаях присутствуют трудности и ограничения, сужающие сферу их практического применения.

Основная трудность обработки методом РКУП заключается в ее прерывистости. Для достижения исключительно высоких деформаций образец повторно вынимается из матрицы, вставляется в нее и продавливается в ходе дополнительных проходов. Этот процесс является трудоемким и, соответственно, не особо эффективным. Вторым недостатком традиционной обработки РКУП заключается в том, что в качестве образцов обычно используется прутки или бруски, в то время как в промышленности востребованы листовые металлы. В этой связи недавно был предпринят ряд попыток по обработке пластин и листовых материалов методом РКУП, которые успешно продемонстрировали возможность применения такой обработки и для таких материалов [5, 6]. Третье ограничение – относительно небольшой размер заготовок, предназначенных для РКУП обработки: размер поперечного сечения обычно составляет порядка 10 – 15 мм. Кроме того, концы заготовок не эффективно обрабатываются в процессе РКУП, в результате количество непроизводительных расходов растет. Однако в этом вопросе также наметился прогресс в недавних исследованиях, где была подтверждена возможность масштабирования процесса РКУП для обработки заготовок с большими поперечными сечениями [7].

В настоящем исследовании рассматриваются различные подходы, разработанные за последние несколько лет, для использования РКУП как конкурентного метода обработки широкого круга применений, в частности, в промышленности.

\* Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России и Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), а также в рамках выполнения международных проектов МНТЦ г. Москва.

Традиционная обработка РКУП представляет собой продавливание заготовки под определенным углом, зафиксированным в матрице. В этом случае уровень накопленной деформации главным образом зависит от угла  $\Phi$  пересечения каналов и в меньшей степени от угла  $\Psi$  внешней арки кривой, где пересекаются две части канала [7]. При угле пересечения каналов  $\Phi = 90^\circ$  накопленная деформация составляет порядка  $\sim 1$  при одном проходе. Следовательно, требуются повторные циклы для достижения более высоких деформаций.

Альтернативным вариантом является применение многопроходной установки: например, в работе [8] канал матрицы изогнут пять раз под углом  $90^\circ$ ; таким образом, общая деформация составляет примерно 5 за один проход через матрицу. Проведенные экспериментальные исследования [8] подтвердили возможность использования многопроходной РКУП матрицы для достижения высокой деформации за один проход, при этом не требуется удалять образец между отдельными проходами. Следует отметить, что в результате многопроходной обработки матрица подвергается очень высоким нагрузкам, соответственно, требуются специальные технические решения, особенно для труднодеформируемых и малопластичных металлов и сплавов.

В этой связи большой интерес имеет применение РКУП оснастки в параллельных каналах. На рис. 1 представлена принципиальная схема РКУП в параллельных каналах: поперечное сечение матрицы и принцип прессования в трех измерениях, когда образец можно удалить из матрицы слева и вставить справа в матрицу, как показано стрелочкой [9]. Канал (рис. 1, а) изогнут два раза под углом  $\Phi$ ; важное техническое требование заключается в том, что диаметр  $x$  канала равен горизонтальному смещению  $y$  между двумя центральными линиями каналов [10]. Обработка с помощью такой установки исследована при помощи моделирования методом конечных элементов [10]. Такую обработку применяли для различных металлов, в том числе меди, титана [10] и алюминиевых сплавов [9 – 12]. В ходе обработки степень деформации за один проход через матрицу РКУП в параллельных каналах составила примерно 2 (рис. 1).

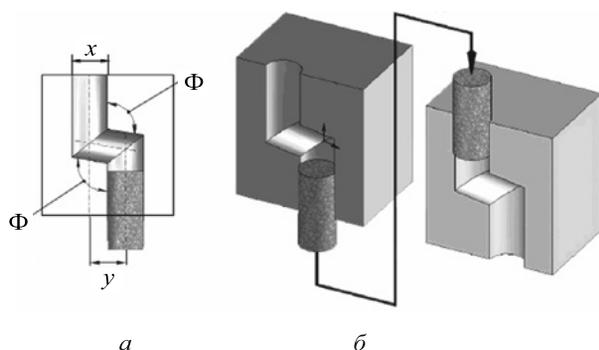


Рис. 1. Поперечное сечение матрицы (а) и принцип работы для многократных проходов [2, 10] (б) РКУП в параллельных каналах

Еще один новый технологический процесс – это сочетание РКУП и Конформ-обработки [13]. Конформ-процесс был разработан почти 40 лет назад для проведения непрерывной экструзии с последующей формовкой проволоки. По ходу этого процесса возникают силы трения между заготовкой и отсеком экструзии в форме канавки во вращающемся колесе. При разработке нового способа, сочетающего РКУП и Конформ-обработку [13], процесс РКУП был проведен на выходном канале в установке Конформ. Показано, что размер зерна технически чистого алюминия был измельчен от начального (примерно 5 – 7 мкм) размера до 650 нм [13]. Недавно были проведены исследования процесса обработки РКУП – Конформ и представлено применение этого процесса для обработки алюминиевых сплавов и технически чистого титана [14].

На рис. 2 показан принцип установки РКУП – Конформ для обработки алюминиевого сплава 6061. Вращающийся внутренний вал зафиксирован в наружной неподвижной матрице. Материал поступает во входной канал, затем продавливается в канавку с круговым поперечным сечением, продвигается вперед под действием сил трения при вращении вала и затем входит в канавку с прямоугольным поперечным сечением, вращается около оси вращения установки, и, наконец, попадает в зону сдвига, где продавливается во входной канал под углом  $90^\circ$ . При такой обработке степень деформации составляет примерно единицу за один проход через установку РКУП – Конформ.

Весьма актуальным вопросом при разработке процессов получения полуфабрикатов методами ИПД и последующего пластического формоизменения заготовок в операциях ОМД является прогнозирование разрушения металла. Решение этого вопроса важно, поскольку накапливаемые в ходе ИПД деформации велики. При этом материал заготовки, исчерпав свою способность к деформированию, начинает разрушаться после определенного числа проходов РКУП или при выполнении последующей операции ОМД.

К настоящему времени опубликовано достаточно много моделей, с помощью которых можно оценить поврежденность (или использованный ресурс пластич-

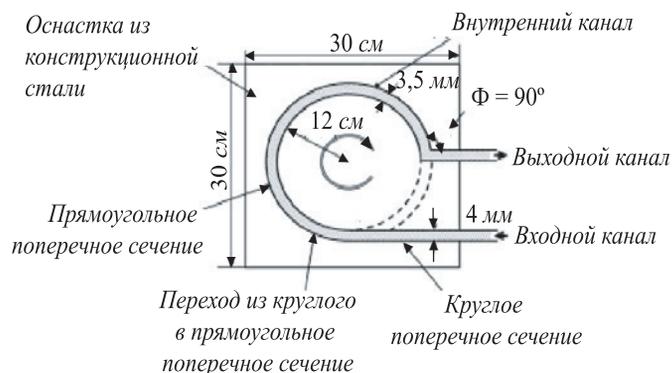


Рис. 2. Принцип РКУП – Конформ обработки

ности) металла. Интенсивно развиваются феноменологические модели деформируемости.

Вместе с тем существующие критерии позволяют удовлетворительно прогнозировать разрушение металла в процессах ОМД только тогда, когда напряженное состояние и направление деформирования не изменяются (когда справедлива линейная модель накопления повреждаемости). При «смягчении» схемы напряженного состояния (увеличении уровня сжимающих напряжений), при изменении направления деформирования, способствующего частичному уменьшению (залечиванию) повреждаемости металла, при «ужесточении» схемы напряженного состояния, способствующем дополнительному приросту повреждаемости, существующие критерии далеко не удовлетворительны в случаях деформации металла с термическими и механическими условиями, отличающимися от условий проведения испытаний образцов.

В Институте физики перспективных материалов Уфимского государственного авиационного университета на основе испытательной машины Инстрон разработан экспериментальный измерительный комплекс с программным управлением (рис. 3). Комплекс позволяет осуществлять программируемые (с изменяющимися во времени осевой и угловой скоростями) комбинированные нагружения: растяжение с кручением, сжатие с кручением образцов в оправке и без оправки, а также осуществлять ступенчатое нагружение образцов [15, 16].

Комплекс позволяет провести физическое деформирование образца в термических и механических условиях деформации заготовки при РКУП, с высокой точностью спрогнозировать разрушение металла, определить благоприятные термо-скоростные режимы обработки РКУП. Решение этих задач актуально для развития метода РКУП и его модификаций с точки зрения повышения их производительности и масштабирования

при обработке различных промышленных сплавов в условиях массового производства.

Рассмотренные выше разработки методов ИПД для получения объемных УМЗ металлов и сплавов в форме полуфабрикатов, прутков, проволок и листов делают эти процессы особенно привлекательными для их массового применения. Недавние исследования показали, что улучшенные свойства металлов после ИПД обусловлены не только УМЗ микроструктурой, но и другими наноструктурными особенностями, структурой границ зерен, дислокационной субструктурой, влиянием сегрегаций и выделений вторичных фаз, которые, в свою очередь, определяются режимом обработки. Области перспективных применений наноструктурных материалов очень велики: от биомедицинских устройств и до спортивного оборудования, например, велосипедов с высокими эксплуатационными данными. Кроме того, особый интерес вызывает обработка металлов методами ИПД для их применения в экстремальных средах, например, использование материалов при криогенных температурах, в нефтегазовом секторе или энергетике в арктических и субарктических условиях [17].

Многочисленные исследования свидетельствуют, что ИПД обработка с использованием РКУП позволяет достигнуть значительного измельчения зерен и обеспечить такие свойства в металлах и сплавах, которые нельзя получить при помощи традиционных методов обработки. Последние разработки в области технологии процессов ИПД позволяют ожидать уже в ближайшие годы перехода от лабораторных исследований ИПД материалов к их промышленному производству, поскольку методы ИПД обработки успешно совершенствуются для применения в серийном производстве.

**Выводы.** Традиционные методы интенсивной пластической деформации являются трудоемкими, с их использованием можно получать относительно небольшие объемы материала. Равноканальное угловое прессование является наиболее широко используемым методом ИПД для получения ультрамелкозернистых металлов и сплавов с улучшенными свойствами. Недавние разработки по улучшению этой технологии направлены на масштабирование процесса и повышение его эффективности. В последние годы в технике и медицине начинают применять материалы после интенсивной пластической деформации. Ожидается, что области их применения будут быстро расширяться, так как эти технологии совершенствуются и завоевывают все большую известность и распространение.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кайбышев О.А. Сверхпластичность промышленных сплавов. – М.: Металлургия, 1984. – 264 с.
2. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные материалы. – М.: Академкнига, 2007. – 398 с.
3. Valiev R.Z., Islamgaliev R.K. and Alexandrov I.V. // Progr. Mater. Sci. 2000. V. 45. P. 89 – 103.



Рис. 3. Экспериментальный измерительный комплекс

4. Valiev R.Z., Estrin Y., Horita Z., Langdon T.G., Zehetbauer M.J. and Zhu Y.T. // JOM. 2006. V. 58 (4). P. 33 – 39.
5. Kaibyshev R., Tagirov D., Mogudeva A. // Adv. Eng. Mater. 2010. № 12. P. 735 – 739.
6. Валиев Р.З., Рааб Г.И., Гундеров Д.В. и др. // Нанотехника. 2006. № 2. С. 32 – 42.
7. Равноканальное угловое прессование металлических материалов: достижения и направления развития / Под ред. В.М. Сегала, С.В. Добаткина, Р.З. Валиева. – Тематический выпуск. Металлы. 2004. № 1. С. 2 – 115.
8. Nakashima K., Horita Z., Nemoto M. and Langdon T.G. // Mater Sci. Eng. A. 200. V.1. A281. P. 82 – 87.
9. Мурашкин М.Ю., Бобрук Е.В., Кильмаметов А.Р., Валиев Р.З. // Физика металлов и металловедение. 2009. Т. 108. № 4. С. 439 – 443.
10. Raab G.I. // Mater. Sci. Eng. A. 2005. V. A410-411. P. 33 – 230.
11. Valiev R.Z., Murashkin M.Yu., Bobruk E.V., Raab G.I. // Mater. Trans. 2009. V. 50. P. 87 – 91.
12. Sabirov I., Perez-Prado M.T., Murashkin M., Molina-Aldareguia J.M., Bobruk E.V., Yunusova N.F., Valiev R.Z. // Int. J. Mater. Form. 2010. V. 3 (suppl. 1). P. 14 – 411.
13. Raab G.J., Valiev R.Z., Lowe T.C., Zhu Y.T. // Mater. Sci. Eng. A. 2004. V. A382. P. 30 – 34.
14. Raab G.I., Valiev R.Z., Gunderov D.V., Lowe T.C., Misra A., Zhu Y.T. // Mater. Sci. Forum. 2008. V. 584-586. P. 80 – 85.
15. Боткин А.В., Валиев Р.З., Степин П.С., Баймухаметов А.Х. // Деформация и разрушение материалов. 2011. № 7. С. 17 – 22.
16. Боткин А.В., Валиев Р.З., Дубинина С.В. и др. // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. 2011. № 4. С. 38 – 42.
17. Valiev R.Z., Langdon T.G. // Adv. Eng. Mater. 2010. V. 12. P. 90 – 677.

© 2012 г. Р.З. Валиев, Г.И. Рааб, А.В. Боткин, С.В. Дубинина  
Поступила 1 марта 2012 г.

УДК 669.04:620.172.25

**А.А. Федоткин<sup>1,2</sup>, В.Э. Меденцов<sup>1</sup>, В.В. Столяров<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН  
<sup>2</sup> Московский государственный индустриальный университет

## СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ С ТОКОМ\*

Идея управления механическим поведением твердых тел с помощью электрических полей весьма перспективна и выглядит сравнительно просто реализуемой. Этим объясняется большой интерес, проявленный исследователями к проблеме электропластического эффекта (ЭПЭ) в проводящих материалах и к технологиям, основанным на совместном или последовательном действии деформации и тока [1 – 3]. Такими технологиями являются электропластическая деформация (ЭПД) и электроимпульсная обработка (ЭИО) металлов и сплавов.

Физической основой этих технологий является ЭПЭ или взаимодействие тока высокой (100 – 1000 А/мм<sup>2</sup>) плотности (или «электронного ветра») с дефектами кристаллической решетки при деформации материалов, а также возникновение сопутствующих теплового эффекта Джоуля–Ленца и пинч-эффекта [4]. Предполагалось, что все эти эффекты отражают взаимодействие между электронами и дислокациями в металлах. Первым доказательством связи электронных свойств с динамикой дислокаций и внутренним трением была работа [5]. Позже было показано, что и механические свойства металла зависят от его электронного состояния [6 – 9].

Впервые ЭПЭ в виде скачков напряжения наблюдали при растяжении моно- и поликристаллов чистых металлов [10]. С тех пор опубликовано много работ, посвященных феноменологии ЭПЭ, т.е. зависимости от режимов деформации и тока [11 – 14]. При этом зависимость ЭПЭ от структуры не исследовалась. Первые результаты в этом направлении получены в работах [15, 16], где скачки напряжений обнаружены при растяжении с током в сплаве TiNi с размером зерен менее 100 нм.

Однако влияние структурных особенностей самого материала (морфологии структурных элементов, типа границ и размера зерен, фазовых и полиморфных превращений и т.д.) до сих пор остается не исследованным. Особую актуальность представляет изучение ЭПЭ в современных титановых сплавах: с памятью формы, наноструктурных и аморфных материалах, деформационная обработка которых затруднена. В основе деформационной обработки таких материалов может быть использована деформация с током.

Целью настоящей работы является исследование особенности проявления ЭПЭ в зависимости от размера зерен и режимов импульсного тока в различных титановых сплавах.

Исследования проводили на образцах трех титановых сплавов: никелиде титана (Ti<sub>49,3</sub>Ni<sub>50,7</sub>) с эффектом памяти формы (ЭПФ), двухфазном сплаве ВТ6 и технически чистом титане (ВТ1-0). Выбор объектов исследования и структурных состояний обусловлен

\* Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований грант № 11-08-00327-а и государственного контракта с Министерством образования и науки РФ № 14.740.11.0825 от 01 декабря 2010 г.

отсутствием экспериментальных данных о влиянии электрического тока на проявление ЭПЭ и ЭПФ в наноструктурных материалах и сравнении их с материалом в крупнозернистом состоянии. Исследовали материал в двух структурных состояниях – крупнозернистом (КЗ) и наноструктурном (НС).

Для получения КЗ состояния сплав  $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$  подвергли закалке при  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч, а для получения НС состояния – электропластической прокатке (ЭПП) при  $e = 0,8$  и отжигу при  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч.

Для исследования сплава ВТ6 были использованы горячекованные заготовки сплава (Верхнесалдинское металлургическое производственное объединение), из которых вырезали полосы размером  $2 \times 5 \times 100$  мм. Сплав ВТ6 содержал 6,5 % Al; 5,1 % V; 0,3 % Zr; 0,3 % Fe; 0,2 % O; 0,1 % C; 0,05 % N; 0,015 % H, остальное титан (по массе). Образцы предварительно подвергали изотермическому отжигу при  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ , выдержке в течение 1 ч, охлаждали их с печью. Отожженные образцы из сплава ВТ6 были подвергнуты плоской прокатке с максимальной истинной деформацией  $e = 0,7$  с током плотностью  $j = 150\text{ А/мм}^2$ ; длительность импульса ( $\tau$ ) составляла 120 мкс, частота  $f = 830$  Гц.

Технически чистый титан ВТ1-0 использовали в виде горячекатаного прутка диам. 50 мм, структура которого в исходном состоянии поставки является крупнозернистой со средним размером зерен 15 мкм.

Для измельчения структуры ВТ1-0 прутки подвергали тепловому равноканальному упрочнению (РКУП) [17, 18]. В процессе подготовки к РКУП прутки из ВТ1-0 механически обрабатывали до диам. 40 мм длиной 100 мм. Теплое РКУП было выполнено за 8 проходов в интервале температур  $400 - 450\text{ }^{\circ}\text{C}$  по так называемому маршруту прессования  $B_c$ , согласно которому заготовку после каждого прохода поворачивали на  $90^{\circ}$  вокруг продольной оси. Полученные прутки подвергали холодной прокатке со степенью деформации 75 % и кратковременному низкотемпературному отжигу.

Статические испытания на растяжение с применением импульсного тока проводили для выявления особенностей ЭПЭ и/или ЭПФ (скачков напряжений) в

исследуемых сплавах и для определения механических свойств сплавов в различных структурных состояниях. Испытания приводили при комнатной температуре на горизонтальной разрывной машине ИР 5081-20 со скоростью 0,5 мм/мин с подключением генератора импульсного тока (ГИТ) (для пропускания через образец импульсного тока). Из анализа предыдущих работ [15] были выбраны параметры: плотность тока  $1500\text{ А/мм}^2$ , длительность импульса 100 и 1000 мкс. Для измерения параметров тока использовали осциллограф. Схема подвода тока представлена на рис. 1.

Испытания на растяжение выполнены в соответствии с ГОСТ 11701 – 84 для тонких (толщиной до 3 мм) листов и лент.

В результате РКУП, прокатки и отжига была получена однородная по объему прутка наноструктура с размером зерен 0,1 мкм [19, 20]. Микроструктуры сплава ВТ1-0 после отжига при  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч, а также после РКУП и холодной прокатки показаны на рис. 2.

Наблюдаемая в оптическом микроскопе металлографическая структура сплава ВТ6 в исходном горячекатаном состоянии приведена в соответствии с рис. 3, а. Наблюдается неоднородная двухфазная структура, состоящая из областей  $\alpha$ -Ti (светлые области) и  $\beta$ -Ti (темные области). Объемная доля межзеренной  $\beta$ -фазы составляет примерно 40 %. Средний размер зерен  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз составляет 10 – 12 и 7 – 8 мкм соответственно.

Тонкая микроструктура сплава после электропластической прокатки (при  $e = 0,7$ ), изученная методом просвечивающей электронной микроскопии, приведена на рис. 3, б. Средний размер фрагментов составляет примерно 250 нм.

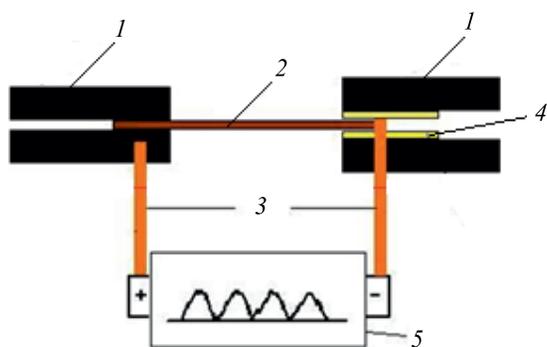


Рис. 1. Схема подвода тока:

1 – захват; 2 – образец; 3 – шина для подвода тока; 4 – изоляционный материал; 5 – генератор импульсного тока

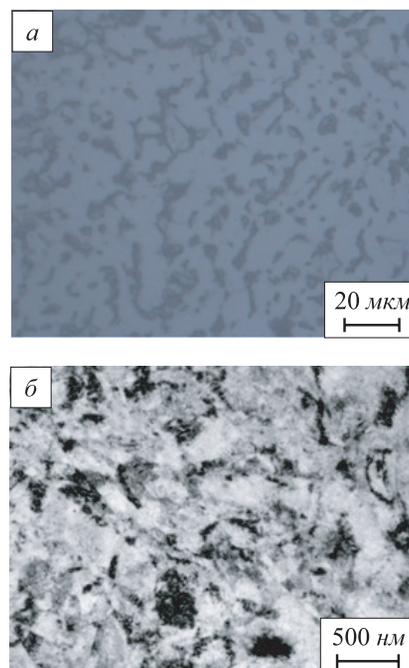


Рис. 2. Микроструктура сплава ВТ1-0 после отжига при  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч (а), а также после РКУП и холодной прокатки (б)

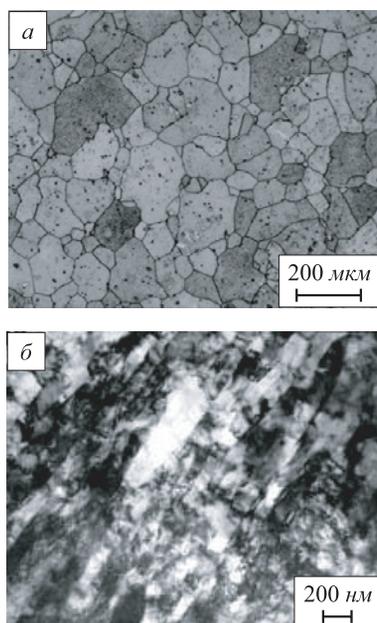


Рис. 3. Микроструктура сплава ВТ6 в исходном состоянии (а) и после ЭПП при  $e = 0,7$  (б)

Микроструктуры сплава  $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$  в исходном состоянии и после ЭПП с последующим отжигом приведены на рис. 4. Микроструктура закаленного сплава состоит из полиэдрических зерен средним размером 80 нм, представляет собой пересыщенный твердый раствор никеля в упорядоченном интерметаллидном соединении TiNi (B-2 аустенитная фаза). Средний размер зерен после ЭПП (при  $e = 0,8$ ) и отжига при 400 °C в течение 1 ч составил 50 нм.

Рассмотрим механическое поведение чистого титана. На рис. 5 приведены диаграммы условных напряжений  $\sigma - \epsilon$  при растяжении с током сплава ВТ1-0 в крупнозернистом и ультрамелкозернистом (УМЗ) состояниях.

При воздействии импульсов тока на титан в КЗ состоянии (рис. 5, а) появляются скачки напряжения, амплитуда  $\Delta\sigma$  которых при увеличении длительности импульса от 100 до 1000 мкс увеличивается с 15 до 85 МПа. При подаче импульса тока наблюдается мгновенный спад напряжения, а затем быстрое, но более плавное восстановление. При подаче импульсов длительностью 100 мкс в титане в УМЗ состоянии (рис. 5, б) скачков напряжения не наблюдалось; применение импульсов длительностью 1000 мкс вызвало появление скачков спадов напряжения амплитудой 20 МПа.

Рассмотрим деформационное поведение двухфазного сплава ВТ6. Условные деформационные кривые при растяжении с током образцов сплава ВТ6 в крупнозернистом и УМЗ состояниях показаны на рис. 6.

Амплитуда скачков напряжений при воздействии импульсов тока в сплаве ВТ6 в КЗ состоянии (примерно 20 МПа) в четыре раза больше, чем в сплаве в УМЗ состоянии (примерно 5 МПа). Отметим, что амплитуды

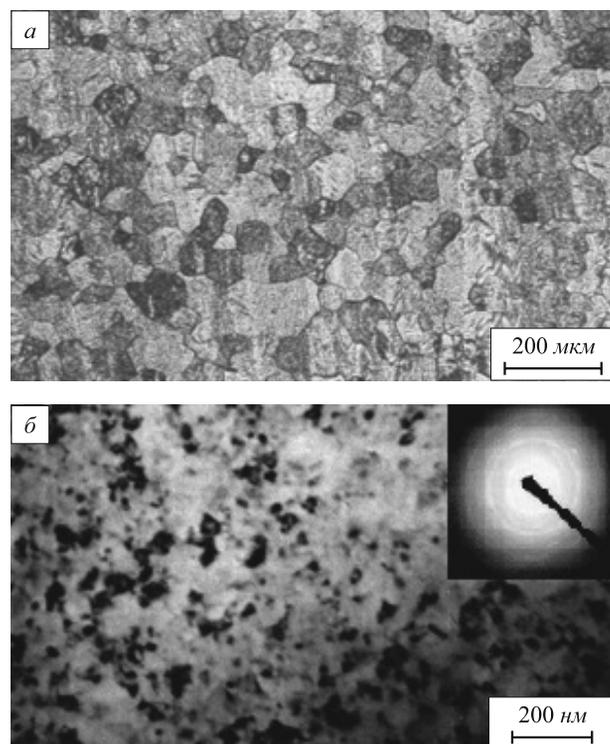


Рис. 4. Микроструктура сплава  $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$ , закаленного при 700 °C в течение 1 ч (а), а также после ЭПП при  $e = 0,8$  и отжига при 400 °C в течение 1 ч (б)

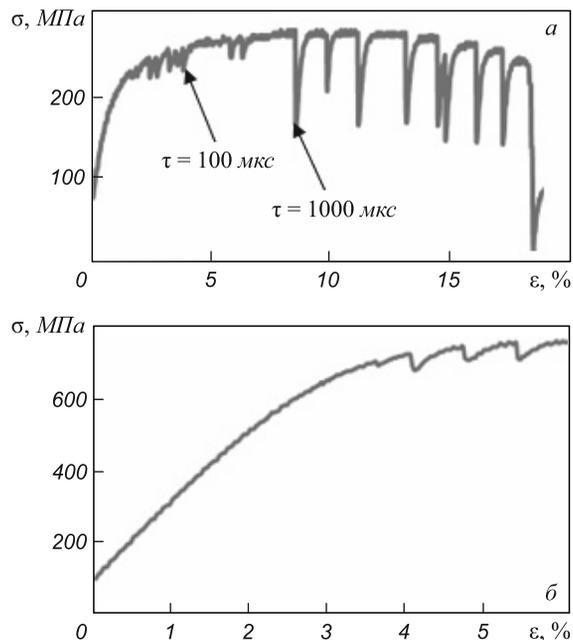


Рис. 5. Диаграммы  $\sigma - \epsilon$  при растяжении с током сплава ВТ1-0 в крупнозернистом (а) и ультрамелкозернистом (б) состояниях

скачков напряжения в сплаве ВТ6 в четыре раза меньше, чем в сплаве ВТ1-0.

Из сравнения кривых (рис. 6) видно, что использование импульсного тока в сплаве ВТ6 в УМЗ состоянии сопровождается снижением напряжения течения и пре-

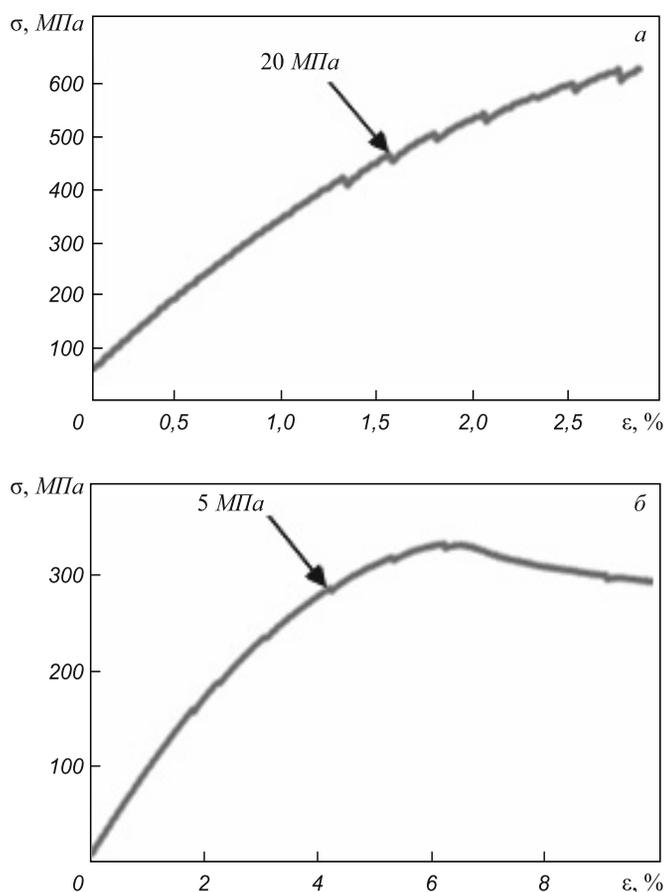


Рис. 6. Диаграммы  $\sigma - \epsilon$  при растяжении с током сплава ВТ6 в крупнозернистом (а) и ультрамелкозернистом (б) состояниях

дела прочности. Для растяжения с током сплава ВТ6 в КЗ и УМЗ состояниях разрушение происходит примерно при одинаковой ( $\epsilon \approx 3\%$ ) степени деформации. Таким образом, ЭПЭ зависит как от величины зерна, так и от фазового состава сплава. В сплавах ВТ6 и ВТ1-0 амплитуда скачков спадов напряжений при растяжении с током уменьшается с уменьшением размера зерен. Величина ЭПЭ в сплавах с УМЗ-структурой меньше, чем в сплавах с КЗ структурой. Важно отметить, что ЭПЭ проявляется в двухфазном сплаве ВТ6 слабее, чем в однофазном сплаве ВТ1-0. Действительно, амплитуда скачков напряжений в сплавах ВТ6 и ВТ1-0 составляет 20 и 80 МПа соответственно.

Влияние размера зерен на проявление ЭПЭ в сплавах титана при переходе от КЗ к УМЗ состоянию, по-видимому, связано с уменьшением длины свободного пробега дислокаций. Этот факт подтверждает дислокационный механизм ЭПЭ и его структурную чувствительность к размеру зерен. На снижение ЭПЭ в сплаве ВТ6 (по сравнению с ВТ1-0) может влиять наличие второй фазы ( $\beta$ -фазы), а так же наличие ОЦК решетки для  $\beta$ -фазы в отличие от ГПУ решетки  $\alpha$ -фазы. Таким образом, для получения сравнимого по величине ЭПЭ необходимо введение большего по величине импульса тока для сплава ВТ6 по сравнению с однофазным сплавом ВТ1-0.

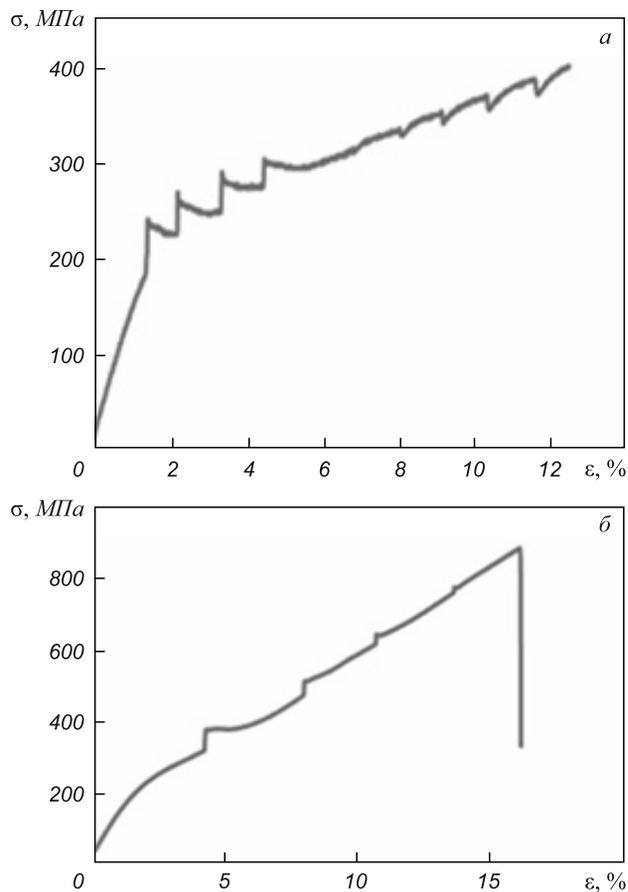


Рис. 7. Диаграммы  $\sigma - \epsilon$  при растяжении с током никелида титана в крупнозернистом (а) и НС (б) состояниях

Рассмотрим деформационное поведение сплава TiNi. На рис. 7 представлены типичные кривые условных напряжений при растяжении с током образцов сплава  $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$  в КЗ и НС состояниях.

Поскольку применение импульсов тока длительностью 100 мкс не вызывает видимых изменений на диаграмме растяжения, то длительность импульсов была повышена до 1000 мкс, при которой были обнаружены скачки напряжения. Отметим, что в никелиде титана в КЗ состоянии амплитуда скачка напряжений для аналогичных импульсов тока составляла 85 МПа, а в НС состоянии – только 20 МПа.

При растяжении образца в КЗ состоянии при применении импульсного тока на диаграмме условных напряжений наблюдаются два вида скачков напряжения (вверх и вниз) (рис. 7, а). Скачки вверх, свидетельствующие о росте напряжений, наблюдались только в области площадки фазового превращения аустенита в мартенсит. При использовании импульсного тока наблюдается также общий рост напряжений в этой области, хотя фазовое превращение в отсутствие импульсного тока происходит без изменения напряжения. Разрушение образцов также происходит при одинаковом значении удлинения, но с заметной разницей в напряжении течения.

На диаграмме условных напряжений при применении импульсного тока для образцов в НС состоянии все наблюдаемые скачки свидетельствуют об увеличении напряжений в образце под действием импульсов тока, уменьшающихся с ростом деформации.

В технически чистом титане в отсутствие фазового превращения на диаграмме условных напряжений наблюдаются только спады напряжения, амплитуда которых зависит как от длительности импульса тока, так и от размера зерен. Увеличение длительности импульса повышает ЭПЭ (рис. 5, а), а уменьшение размера зерен снижает его; так, в технически чистом титане в наноструктурном состоянии ЭПЭ наблюдается только при повышенной длительности импульсов (1000 мкс) (рис. 5, б). Такое влияние длительности импульса на ЭПЭ является типичным для многих материалов и объясняется зависимостью количества электронов, воздействующих на дислокацию в единицу времени [21].

Влияние размера зерен при переходе титана от КЗ к УМЗ состоянию связано с уменьшением длины свободного пробега дислокаций. Этот факт подтверждает дислокационный механизм ЭПД и его структурную чувствительность к размеру зерен.

Другой особенностью деформационных кривых с током является значительное снижение напряжений течения при практически неизменной величине относительного удлинения до разрушения.

В сплаве TiNi с наличием фазового превращения роль импульсного тока является более сложной. В никелиде титана в КЗ состоянии, как и в чистом титане в КЗ состоянии, наблюдаются скачки напряжения, свидетельствующие о проявлении ЭПЭ (рис. 7). В отличие от титана в никелиде титана их амплитуда растет с увеличением степени деформации. Это связано с одновременным влиянием двух противоположных эффектов (ЭПФ и ЭПЭ) на всей диаграмме  $\sigma - \epsilon$ . В точке  $\epsilon = 6\%$  суммарное действие от двух эффектов равно нулю, о чем свидетельствует отсутствие скачка напряжения от импульса тока.

Наиболее важной отличительной особенностью никелида титана по сравнению с титаном является появление скачков (повышений) напряжения за пределом упругости, природа которых связана с обратимым фазовым превращением  $A \leftrightarrow M$  (рис. 7). Эти скачки затухают с ростом деформации при одинаковых параметрах тока, а спады, наоборот, начинают проявляться в большей степени с ростом деформации. При деформации  $\epsilon = 6\%$  был дан импульс тока, который не вызвал соответствующего скачка напряжений. По-видимому, ток способствует проявлению одновременно двух эффектов (ЭПЭ и ЭПФ), которые из-за разнонаправленности могут компенсировать друг друга. В общем случае их вклад в значение  $\Delta\sigma$  с ростом деформации и количеством аустенита будет различен в каждый момент времени.

При малых (менее 50 МПа) напряжениях на кривых  $\sigma - \epsilon$  для TiNi в КЗ состоянии после закалки всегда наблюдалась дополнительная горизонтальная площадка, длина которой соответствовала  $0 \leq \epsilon \leq 0,5\%$ . Причиной появления площадки является наличие в исходной аустенитной структуре небольшой доли мартенсита, который переориентируется под действием напряжений.

Возможно для TiNi в НС состоянии (рис. 7, б) общая тенденция падения напряжения течения под действием тока обуславливается повышением подвижности дислокаций вследствие передачи им дополнительной энергии от электронов.

Уменьшение амплитуды повышений напряжения в никелиде титана в НС состоянии от импульсов тока с увеличением степени деформации связано с изменением соотношения аустенитной и мартенситной фаз, а также со стабилизацией одной из этих фаз.

Таким образом, в однофазном сплаве VT1-0 в отсутствие фазового превращения импульсный ток вызывает скачки напряжения (только спады), связанные с проявлением ЭПЭ. В двухфазном сплаве VT6 также наблюдаются только спады напряжений. В сплаве TiNi с наличием обратимого фазового превращения помимо спадов наблюдаются также скачки повышения напряжения, обусловленные ЭПФ. Электропластический эффект является структурно-чувствительным свойством сплавов. Измельчение зерен от десятков микрон до десятков и сотен нанометров уменьшает амплитуду скачков спадов напряжения в сплавах VT1-0 и VT6, а в сплаве TiNi сопровождается их полным исчезновением. Амплитуда скачков напряжения при введении импульсного электрического тока в сплаве VT6 снижается в четыре раза в связи с наличием двух фаз и с уменьшением размера структурных составляющих сплава. Увеличение степени деформации никелида титана при растяжении с током приводит к постепенному затуханию скачков подъемов напряжения и росту скачков спадов напряжения. Для сплавов VT1-0 и VT6 увеличение степени деформации не влияет на амплитуду скачков напряжения вниз. Увеличение длительности импульса с 100 до 1000 мкс приводит к повышению амплитуды скачка спада напряжения для сплава VT1-0 с 15 до 85 МПа. В сплавах TiNi и VT6 скачки напряжения наблюдались только при длительности импульса 1000 мкс.

**Выводы.** Исследовано влияние исходного структурно-фазового состояния в различных сплавах и параметров импульсного тока на деформационное поведение при растяжении. Импульсный ток приводит к появлению на диаграмме растяжения скачков напряжения, связанных с проявлением электропластического эффекта или фазовым превращением. Показано, что амплитуда и направление скачков напряжения зависят от количества фаз, дисперсности микроструктуры, наличия мартенситных превращений в сплавах и длительности импульса тока.

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Спицын В.И., Троицкий О.А. Электропластическая деформация металлов. – М.: Наука, 1985. – 160 с.
2. Okazaki K., Kagawa M., Conrad H. // Scripta MET. 1978. Vol. 12. P. 1063 – 1068.
3. Физические основы электроимпульсной и электропластической обработок и новые материалы / Ю.В. Баранов, О.А. Троицкий, Ю.С. Авраамов, А.Д. Шляпин. – М.: изд. МГИУ, 2001. – 844 с.
4. Фикс В.Б. Ионная проводимость в металлах и полупроводниках (Электроперенос). – М.: Наука, 1969. – 296 с.
5. Tittmann B.R., Bommel H.E. // Phys. Rev. Letters. 1956. № 14. P. 296.
6. Kojima H., Suzuki T. // Phys. Rev. Letters. 1968. № 21. P. 896.
7. Электростимулированная пластичность металлов и сплавов / В.Е. Громов, Л.Б. Зуев, Э.В. Козлов, В.Я. Целлермаер. – М.: Недра, 1996. – 280 с.
8. Buck O., Alers G.A., Tittmann B.R. // Scripta Met. 1970. № 4. P. 503.
9. Huffman G.P., Laust N. Fundamental Aspects of Dislocation Theory // NBS Spec. Publ. 1970. № 318. Vol. II. P. 1303.
10. Troitskii O.A. Electromechanical effect in metals // Zh. Eksp. Teor. Fiz. 1969. № 10 (1). P. 18 – 22.
11. Conrad H. Electroplasticity in metals and ceramics // Materials Science and Engineering. 2000. A287. P. 276 – 287.
12. Buck O., Alers G.A., Tittmann B.R. // Scripta Met. 1970. № 4. P. 503.
13. Huffman G.P., Laust N. Fundamental Aspects of Dislocation Theory // NBS Spec. Publ. 1970. № 318. V. II. P. 1303.
14. Soldatov V.P., Startsev V.I., Vainblat T.I. // Phys. Stat. Sol. 1970. Vol. 37. P. 47.
15. Столяров В.В., Угурчиев У.Х. Влияние импульсного тока на деформационное поведение наноструктурного сплава с памятью формы TiNi // Физика и техника высоких давлений. 2009. № 19(1). С. 92 – 96.
16. Stolyarov V.V. Deformation behavior at rolling and tension under current in TiNi alloy // ESOMAT-2009. No 06033 (2009). Режим доступа: [http://www.esomat.org/index.php?option=com\\_toc&url=/articles/esomat/abs/2009/01/contents/contents.html](http://www.esomat.org/index.php?option=com_toc&url=/articles/esomat/abs/2009/01/contents/contents.html)
17. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000. – 272 с.
18. Stolyarov V.V., Zhu Y.T., Alexandrov I.V. et al. Grain refinement and properties of pure Ti, processed by warm ECAP and cold rolling // Materials Science and Engineering. A. 2003. V. 343. P. 43 – 50.
19. Колобов Ю.Р., Голосов Е.В., Иванов М.Б., Пенкин А.В. – В кн.: Разработка технологии получения полуфабрикатов из наноструктурного титана медицинского назначения // Международный форум по нанотехнологиям RusNanoTech-2008. Режим доступа: <http://rusnanotech08.rusnanoforum.ru/Post.aspx/Show/19288>
20. Столяров В.В. – В кн.: Машиностроение и инженерное образование. – М.: изд. МГИУ, 2010. № 2. С. 25 – 30.
21. Гегузин Я.Е. Живой кристалл. – М.: Наука, 1981. – 192 с.

© 2012 г. А.А. Федоткин, В.Э. Меденцов,  
В.В. Столяров  
Поступила 31 января 2012 г.

УДК 539.2

**В.В. Кулагина<sup>1</sup>, А.И. Потеев<sup>2</sup>, А.А. Клопотов<sup>3</sup>, М.Д. Старостенков<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> Сибирский государственный медицинский университет

<sup>2</sup> Сибирский физико-технический институт им. акад. В.Д. Кузнецова

<sup>3</sup> Томский архитектурно-строительный университет

<sup>4</sup> Алтайский государственный технический университет

**ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ПЛАНАРНЫХ ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ  
НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ  
ОТНОСИТЕЛЬНО СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ  
В СЛАБОУСТОЙЧИВОМ СОСТОЯНИИ СПЛАВОВ**

Слабоустойчивые длиннопериодические наноразмерные состояния экспериментально наблюдаются в сплавах с ГЦК и ГПУ решетками, причем подавляющее большинство сплавов имеют решетку ГЦК, а состав сплавов находится в интервале от  $A_3B$  до  $AB$  [1 – 3]. По указанным причинам в качестве объекта исследования целесообразно выбирать бинарный сплав именно с ГЦК решеткой состава  $A_3B$ .

Основная цель настоящей работы – изучение влияния плотности периодических антифазных границ (т.е. слабоустойчивых длиннопериодических состояний) на устойчивость системы по отношению к структурно-фазовым превращениям.

Целесообразно рассмотреть образование слабоустойчивой длиннопериодической структуры (ДПС)

релаксационного типа [4 – 9]. Так как подавляющее большинство сплавов с ДПС обнаружено в ГЦК системах вблизи состава  $A_3B$ , то выберем в качестве объекта изучения модельный сплав типа  $Cu_3Au$  с базовой сверхструктурой  $L1_2$ . Для исключения эффектов перераспределения компонентов и влияния энтропийного фактора рассмотрение проведем при  $T = 0$  К. В этом случае энергетическая выгодность ДПС по сравнению с базовой сверхструктурой будет обеспечиваться только модуляцией решетки в форме атомных смещений.

Решение этой задачи позволит не только проиллюстрировать взаимосвязь появления периодических антифазных границ (т.е. слабоустойчивых длиннопериодических состояний) и устойчивости системы по отношению к структурно-фазовым превращениям, но

и позволит исследовать микроструктуру антифазных областей в длиннопериодическом состоянии сплава, что экспериментально является чрезвычайно сложной проблемой.

**Полуфеноменологическое описание формирования ДПС**

Рассмотрим модельный сплав состава  $A_3B$  с базовой сверхструктурой  $L1_2$ , прототипом которого является сплав  $Cu_3Au$ , при  $T = 0$  К. Естественно, что состояние системы в принятых условиях будет полностью определяться внутренней энергией системы.

Из геометрии решетки (рис. 1) полностью упорядоченного сплава несложно видеть, что существуют два типа узловых плоскостей: плоскости типа  $\alpha$ , в которых могут располагаться атомы  $A$  и  $B$ , и плоскости типа  $\beta$ , в которых могут находиться только атомы  $A$ . Эти плоскости являются плоскостями различного заполнения.

При рассмотрении длиннопериодического состояния будем считать, что сплав состоит из одинаковых по величине антифазных доменов с нечетным количеством атомных плоскостей, нормальных длинному периоду. На рис. 2 показаны половины двух соседних доменов. Центральные атомные плоскости этих доменов обозначены  $O$  и  $O'$ , а стрелки указывают положение антифазных границ (АФГ). Несложно заметить, что в центрах доменов находятся разные атомные плоскости. По этой причине в рассматриваемый комплекс необходимо включать весь набор плоскостей, заключенных между центрами антифазных доменов  $O$  и  $O'$ . Задавая

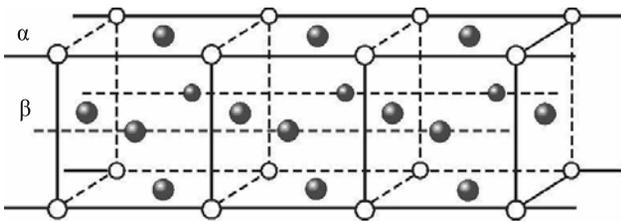


Рис. 1. Решетка ГЦК сплава состава  $A_3B$  со сверхструктурой  $L1_2$

количество атомных плоскостей в половине домена ( $n$ ), нетрудно найти размер соответствующего антифазного домена  $M = (2n + 1)/2$ , который измеряется в параметрах исходной ГЦК решетки.

В дальнейшем для простоты будем считать, что при переходе в длиннопериодическое состояние каждый атом рассматриваемого комплекса имеет в направлении длинного периода  $x$  индивидуальную координату  $x_i^k$ , где  $k = \alpha, \beta$  и  $i = 0, \dots, 2n + 1$ . В двух других направлениях смещаются соответствующие плоскости атомов (рис. 2).

В принятом приближении из симметрии рассматриваемого комплекса на его границах условия для координат атомов имеют следующий вид:

$$x_0^k = 0; x_{2n+1}^\alpha = x_{2n+1}^\beta = x_M;$$

$$x_{-l}^k = -x_l^k; x_{(2n+1)+m}^k = 2x_M - x_{(2n+1)-m}^k,$$

где  $k = \alpha, \beta; m, l = 1, \dots, 2n + 1$ .

Обозначим потенциал центрального парного взаимодействия атомов, например,  $A$  и  $B$ , находящихся на расстоянии  $R$ , как  $V_{AB}(R)$ . Тогда взаимодействие атомов, находящихся в узлах  $k$  и  $d$  ( $k, d = \alpha, \beta$ ) плоскостей  $i$  и  $j$  (рис. 2), можно записать следующим образом:

$$w_{ij}^{kd}(R_{ij}^{kd}) = P_i^k P_j^d V_{AA}(R_{ij}^{kd}) + (1 - P_i^k)(1 - P_j^d) \times$$

$$\times V_{BB}(R_{ij}^{kd}) + [P_i^k(1 - P_j^d) + (1 - P_i^k)P_j^d] V_{AB}(R_{ij}^{kd}),$$

где  $P_i^k$  – числа заполнения атомом  $A$  узлов  $k$  плоскости  $i$ .

Энергия взаимодействия атома, расположенного в узле  $k$  плоскости  $i$ , с окружающими его соседями вплоть до  $Z$  соседства выражается как

$$W_i^k = \frac{1}{2} \sum_{j,d} w_{ij}^{kd}(R_{ij}^{kd}).$$

Суммирование проводится таким образом, чтобы взаимодействующие атомы входили в  $Z$  соседство, и исключалось самодействие, то есть при  $i = j$  выполнялось бы условие  $k = d$ .

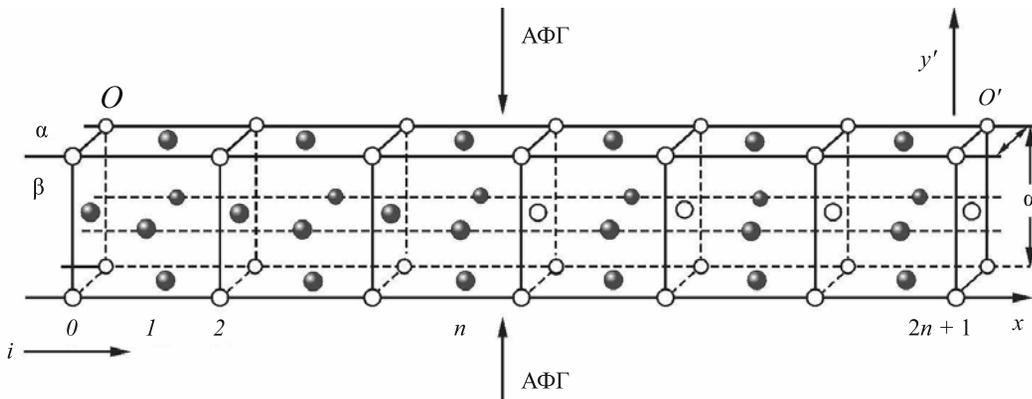


Рис. 2. Схема рассматриваемого комплекса (между  $O$ - и  $O'$ -центрами соседних антифазных доменов):

● – атом  $A$ ; ○ – атом  $B$

Внутренняя энергия  $e_1$  сплава с антифазными доменами размера  $M = 2n + 1$  в расчете на один атом может быть записана так:

$$e_1 = \frac{1}{2(2n+1)} \sum_{k=\alpha,\beta} \left[ \sum_{i=1}^{2n} W_i^k + \frac{W_0^k + W_{2n+1}^k}{2} \right]$$

Тогда термодинамическую возможность перехода в длиннопериодическое состояние будет характеризовать величина

$$e' = e_1 - e_0,$$

где  $e_0$  – внутренняя энергия на атом сплава с базовой сверхструктурой  $L1_2$ .

В дальнейшем величину  $e'$  будем называть внутренней энергией АФГ на атом сплава.

После введения периодических АФГ при выбранной величине  $n$  равновесное (срелаксированное) значение ее внутренней энергии на атом сплава ( $e$ ) находилось минимизацией величины  $e'$  по всем независимым  $4n + 2$  переменным:  $a, x_m$  и  $4n$  переменных типа  $x_i^k$ , где  $k = \alpha, \beta$  и  $i = 1, \dots, 2n$ . Это означает, что при переходе в равновесное состояние линейные размеры рассматриваемого комплекса и индивидуальные координаты атомов изменяются таким образом, что происходит понижение общей внутренней энергии системы.

### Взаимосвязь плотности периодических антифазных границ и устойчивости системы к структурно-фазовым превращениям

В расчетах при записи энергии взаимодействия атома с окружением  $W_i^k$  учитывались ближайшие и вторые соседи. Для аппроксимации потенциала центрального парного взаимодействия атомов, например  $V_{AA}(R)$ , использовали функцию Морза

$$V_{AA}(R) = D_{AA} \left\{ \exp \left[ -2\alpha_{AA} (R - R_{AA}^0) \right] - 2 \exp \left[ -\alpha_{AA} (R - R_{AA}^0) \right] \right\},$$

где  $D_{AA}$  – характеристика энергии диссоциации пары атомов  $A$ ;  $\alpha_{AA}$  – «жесткость» связи;  $R$  – расстояние между атомами;  $R_{AA}^0$  – равновесное значение  $R$  для пары  $A - A$ .

Очевидно, что потенциал не является дальнедействующим. Однако есть основания надеяться, что наряду с изменением микроскопических характеристик решетки он будет отражать термодинамическую возможность структурно-фазовых превращений в сплаве. Принималось во внимание появление «ионности» при упорядочении вследствие переноса заряда при распределении атомов по узлам решетки [3]. Для отражения «ионности» с помощью потенциала Морза задавали анизотропию взаимодействия атомов. Считали, что для атомов,

находящихся в однотипных узлах ( $\alpha - \alpha$  или  $\beta - \beta$ ), «жесткость» связи  $\alpha(1)$  отличается от «жесткости» связи  $\alpha(2)$  тех же атомов, расположенных в разнотипных узлах ( $\alpha - \beta$  или  $\beta - \alpha$ ). Используемые при расчетах параметры потенциалов близки к приведенным в работе [1] для упорядоченных сплавов  $Cu_3Au$

$$D_{AA} = 7,8 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}; R_{AA}^0 = 2,62 \cdot 10^{-10} \text{ м};$$

$$D_{BB} = 9,5 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}; R_{BB}^0 = 3,10 \cdot 10^{-10} \text{ м};$$

$$D_{AB} = 8,0 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}; R_{AB}^0 = 2,75 \cdot 10^{-10} \text{ м};$$

$$\alpha 1_{AA} = 1,93 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1}; \alpha 2_{AA} = 1,50 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1};$$

$$\alpha 1_{BB} = 1,35 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1}; \alpha 2_{BB} = 1,65 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1};$$

$$\alpha 1_{AB} = 1,25 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1}; \alpha 2_{AB} = 1,40 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1}.$$

Используя выбранное взаимодействие, необходимо определить характеристики исходного состояния. Для этого записывали внутреннюю энергию кубического ГЦК сплава со сверхструктурой  $L1_2$ . В результате минимизации энергии такого состояния сплава по параметру решетки находили отвечающее минимуму значение внутренней энергии системы на атом  $e_0$  и соответствующую ей величину параметра решетки  $a_{нач}$ .

Выбранное взаимодействие и численное значение  $e_0$  позволяют работать с величиной  $e'$ . На рис. 3 представлены результаты расчетов внутренней энергии АФГ

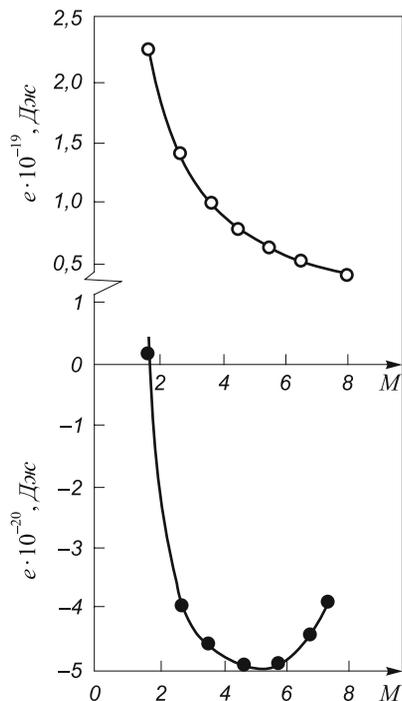


Рис. 3. Зависимость внутренней энергии АФГ на атом от величины антифазного домена:  
○ – внутренняя энергия на атом для нерелаксационной АФГ; ● – внутренняя энергия для релаксированных равновесных состояний ДПС

на атом сплава в зависимости от величины антифазного домена  $M = (2n + 1)/2$ . Кривая 1 относится к вновь введенной нерелаксированной АФГ. Такие периодические антифазные границы при любой их плотности повышают внутреннюю энергию системы, что следует из положительного знака величины  $e'$ . Таким образом, длиннопериодическая структура без релаксационных эффектов в форме модуляции решетки невыгодна для кристалла по сравнению с исходным состоянием сплава без АФГ. Результаты расчетов релаксированных равновесных состояний ДПС представлены кривой 2. Значение внутренней энергии АФГ на атом сплава для домена размера  $M = 1,5$  лежит в положительной области значений  $e$ , что свидетельствует о результирующем повышении энергии сплава при формировании такой длиннопериодической структуры даже при реализации релаксационных эффектов. Однако дальнейшее увеличение размера домена (понижение плотности АФГ) приводит к энергетической выгоде длиннопериодического состояния по сравнению с исходным состоянием. Об этом свидетельствует ход кривой 2 в область отрицательных значений  $e$ . Заметим, что различные длиннопериодические состояния обеспечивают разный выигрыш внутренней энергии системы, т.е. чем больше по модулю отрицательное значение  $e$  имеет состояние с длинным периодом  $2M$ , тем больше выигрыш внутренней энергии, который обеспечивается релаксационными эффектами в ходе формирования данного длиннопериодического состояния. Минимум кривой при  $M = 11/2$  означает, что при заданном взаимодействии энергетически выгодно при  $T = 0$  К длиннопериодическое состояние с длинным периодом  $2M$ , равным 11. Заметим, что энергии антифазных доменов различной величины отличаются в области минимума очень слабо (порядка 10 – 20 Дж). При конечных температурах следует ожидать, что энтропийный фактор  $Q = ST$  (принимая во внимание, что комбинаторная энтропия  $S \sim k \ln \Omega$ , где  $k = 1,38 \cdot 10^{-20}$  Дж/К – постоянная Больцмана;  $\Omega$  – термодинамическая вероятность) будет реализовывать смешанное по  $M$  состояние сплава.

Следует особо подчеркнуть, что различные длиннопериодические состояния (т.е. с разной плотностью антифазных границ) обеспечивают разный выигрыш внутренней энергии системы, причем внутренние энергии состояний системы с антифазными доменами различной величины отличаются очень слабо. При конечных температурах следует ожидать, что энтропийный фактор будет реализовывать смешанное по  $M$  состояние сплава. Последнее означает, что при отличных от абсолютного нуля температурах будет реализовываться некоторый набор состояний антифазного домена, то есть появится функция распределения доменов по размерам с некоторым спектром значений  $M$ . Такое слабое термодинамическое различие симметрично разных структурных состояний системы означает, что переход из состояния с одним длинным периодом (с одной плотностью

антифазных границ) в состояние с другим периодом (с другой плотностью антифазных границ) может осуществляться при сравнительно малых внешних термодинамических воздействиях. В этом смысле длиннопериодические состояния являются слабоустойчивыми.

Рассмотрим структуру антифазного домена при варьировании его величины, т.е. плотности антифазных границ. При увеличении  $M$  (уменьшении плотности антифазных границ) параметры решетки  $\bar{a} = 2x_M/(2n + 1)$  и  $a$  (кривые 1 и 2 рис. 4) стремятся к значению соответствующей величины в исходной структуре. Однако постоянная решетки вдоль длинного периода приближается сверху, а параметр решетки нормальных к  $x$  направлений – снизу. Таким образом, формируемая конечная структура приобретает тетрагональность  $\bar{a}/a$ , которая для рассчитанного интервала значений  $M$  уменьшается при его росте от 1,021 до 1,010 (кривая 3 рис. 4). Увеличение  $M$  (уменьшение плотности антифазных границ) приближает структуру сплава к исходному кубическому состоянию, что и подчеркивается убыванием тетрагональности конечной структуры. На рис. 5 представлено в зависимости от  $M$  отношение среднего параметра решетки вдоль длиннопериодического направления  $\bar{a}$  к величине параметра решетки исходного состояния  $a_{нач}$  (кривая 1). Кривая 2 отражает зависимость от  $M$  отношения параметра решетки ДПС в двух

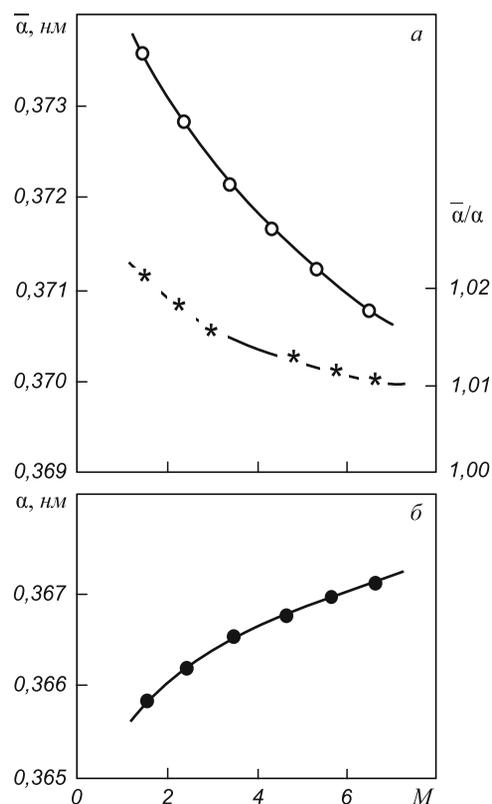


Рис. 4. Характеристики антифазного домена в зависимости от его величины:  
 ○ и ● – параметры решетки соответственно вдоль длинного периода (а) и нормальных (б) ему направлений, × – тетрагональность конечной структуры (а)

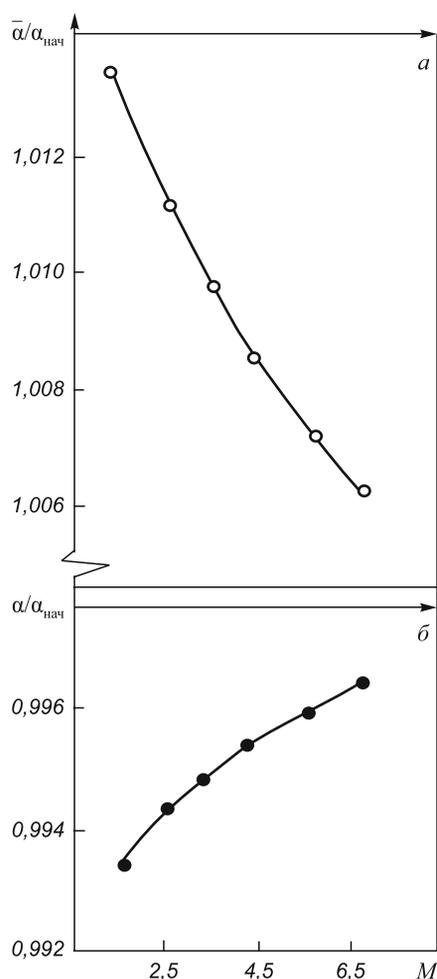


Рис. 5. Относительные изменения параметров решетки:  
 ○ – вдоль длинного периода; ● – в нормальных к длинному периоду направлениях

других направлениях к  $a_{нач}$ . Очевидно, что с увеличением размера домена (с уменьшением плотности антифазных границ) величина искажений решетки уменьшается, причем это снижение больше вдоль длинного периода. Можно предполагать, что вследствие именно такого резкого спада искажений вдоль  $x$  при росте  $M$  экспериментально не отмечалось искажений решетки в сплаве  $Cu_3AuII$ , в котором  $M = 8,5$  [1]. Уменьшение искажений при увеличении размера домена согласуется с имеющимися экспериментальными данными [2].

Искажения решетки при переходе от исходного состояния к ДПС ( $1 - \bar{a}/a_{нач}$ ) и ( $1 - a/a_{нач}$ ) составляют по порядку величины примерно  $10^{-3}$ . Из анализа рис. 4 и 5 следует, что в результате формирования длиннопериодического состояния происходит увеличение постоянной решетки вдоль длинного периода, подобно ситуации в сплавах  $Au_3Cd$  [10] и  $CuAuII$  [11] и сжатие решетки в нормальных к нему направлениях.

Рассмотрим внутреннюю структуру антифазного домена. Экспериментально установлено, что в сплаве  $Au_3Cd$  [10] при появлении длиннопериодической структуры более легкие атомы  $Au$  сдвигаются к АФГ, а более

тяжелые атомы  $Cd$  – от нее. Отмеченные смещения составляют по величине примерно 1 % от межатомного расстояния. Аналогичная картина наблюдается в сплаве  $CuAuII$  [11], причем максимальные смещения локализованы именно вблизи АФГ, а при удалении внутрь домена быстро убывают. В связи с этим интересно проанализировать координаты атомов внутри домена. В таблице приведены рассчитанные координаты атомов рассматриваемого комплекса для размера антифазного домена  $M = 9/2$  ( $n = 4$ ). Аналогично поведению атомов в сплавах  $Au_3Cd$  и  $CuAuII$  более «легкие» атомы  $A$ , расположенные в  $\beta$  узлах, смещены к АФГ, а более «тяжелые» атомы  $B$ , расположенные в  $\alpha$  узлах, смещены от АФГ. Из анализа таблицы несложно отметить, что расщепление положений атомов плоскостей  $i$  охватывает около трех атомных плоскостей вблизи АФГ.

Интересно сравнить структуру области возмущений периодической антифазной границы с соответствующей характеристикой одиночной АФГ. В работах [12 – 14] приведены результаты расчетов одиночной изолированной АФГ типа  $1/2\langle 110 \rangle \{100\}$  в полностью упорядоченном сплаве  $Cu_3Au$  в приближении потенциала парного межатомного взаимодействия, учитывающего взаимодействия каждого атома в трех координационных сферах. В работах [12 – 14] было получено, что в сплаве  $Cu_3Au$  возмущения практически исчезают уже на третьей плоскости от АФГ. Сопоставляя с периодической АФГ, можно заключить, что области возмущений одиночной и периодической АФГ не различаются по размерам.

Рассмотрим внутреннюю структуру области возмущений. В случае одиночной АФГ [12 – 14] атомные плоскости (100), параллельные дефекту, расщепляются

**Рассчитанные координаты атомов в конечном состоянии**

$M = 4,5 \quad (n = 4)$				
Номер плоскости	Атом в узле $\alpha$	Координата $x_i^k$	Координата $x_i^k$	Атом в узле $\beta$
0	B	0	0	A
1	A	1,8595	1,8596	A
2	B	3,7178	3,7177	A
3	A	5,5560	5,5759	A
4	B	7,4237	7,4431	A
Номер плоскости	Атом в узле $\beta$	АФГ	АФГ	Атом в узле $\alpha$
5	A	9,2820	9,3873	A
6	A	11,1459	11,1653	B B
7	A	13,0115	13,0115	A
8	A	14,8671	14,8664	B A A
9	A	16,7218	16,7218	A

на моноатомные подплоскости. Расщепление практически прекращается уже на третьей плоскости от АФГ. В сплаве  $\text{Cu}_3\text{Au}$  направления смещений компонентов относительно идеальной упаковки противоположны по знаку, амплитуда смещений затухает к третьей плоскости от дефекта. Причем большие по атомным размерам атомы смещены к АФГ, а малые атомы – от АФГ. Несложно отметить, что и внутренняя структура возмущений области одиночной АФГ соответствует аналогичной области периодической АФГ. Более того, отмечается [12 – 14], что, несмотря на трехмерную возможность атомной релаксации, атомы компонентов сплава смещаются только по нормали к плоскости АФГ.

Таким образом, независимо полученные данные о структуре области возмущений одиночной АФГ [12 – 14] хорошо согласуются с рассчитанными особенностями соответствующей области периодической АФГ. Из сопоставления с одиночной АФГ можно сделать вывод о неизменности размера и структуры области возмущений в случае одиночной и периодической АФГ.

**Выводы.** При сопоставлении размеров и структуры областей возмущений в окрестности одиночной и периодической антифазных границ наблюдается неизменность размера и структуры области возмущений в случае одиночной и периодической АФГ. Следует особо подчеркнуть, что различные длиннопериодические наносостояния (состояния с различной плотностью антифазных границ) обеспечивают разный выигрыш внутренней энергии системы, причем внутренние энергии состояний системы с различной плотностью антифазных границ отличаются очень слабо. При конечных температурах следует ожидать, что энтропийный фактор будет реализовывать смешанное состояние сплава. Последнее, в свою очередь, означает, что при отличных от абсолютного нуля температурах будет реализовываться некоторый набор наносостояний, то есть появится функция распределения по состояниям

с некоторым спектром значений. Такое слабое термодинамическое различие симметрично разных структурных наносостояний системы означает, что переход из состояния с одним длинным периодом (с одной плотностью антифазных границ) в состояние с другим периодом (с другой плотностью антифазных границ) может осуществляться при сравнительно малых внешних термосиловых воздействиях.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Roy D., Manna A., SenGupta S.P. // J. Phys. F: Metal Physics. 1972. V. 2. No. 6. P. 1092 – 1095.
2. Ogawa S. // Order-disorder Transformations in Alloys / Eds. H. Waretimont, V. Heidelberg. – N. Y.: Springer, 1974. P. 240 – 264.
3. Слабоустойчивые длиннопериодические структуры в металлических системах / А.И. Потекаев, С.В. Дмитриев, В.В. Кулагина и др. Под ред. А.И. Потекаева. – Томск: Изд-во НТЛ, 2010. – 308 с.
4. Потекаев А.И., Кулагина В.В. // Изв. вуз. Физика. 2009. № 8/2. С. 456 – 459.
5. Клопотов А.А., Потекаев А.И., Кулагина В.В. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2010. № 10. С. 61 – 67.
6. Потекаев А.И., Дудник Е.А., Старостенков М.Д. и др. // Изв. вуз. Физика. 2010. Т. 53. № 3. С. 3 – 13.
7. Потекаев А.И., Дудник Е.А., Старостенков М.Д. и др. // Изв. вуз. Физика. 2010. Т. 53. № 5. С. 33 – 46.
8. Клопотов А.А., Потекаев А.И., Козлов Э.В. и др. // Изв. вуз. Физика. 2010. № 1. С. 65 – 69.
9. Дмитриев С.В., Потекаев А.И., Баимова Ю.А. и др. // Изв. вуз. Физика. 2010. Т. 53. № 3. С. 20 – 25.
10. Iwasaki H., Hirabayashi M., Ogawa S. // J. Phys. Soc. Japan. 1965. V. 20. P. 89 – 97.
11. Okamura K., Iwasaki H., Ogawa S. // J. Phys. Soc. Japan. 1966. V. 21. P. 1616, 1617.
12. Старостенков М.Д., Потекаев А.И., Синица Н.В. и др. // Изв. вуз. Физика. 2010. Т. 53. № 8. С. 38 – 47.
13. Старостенков М.Д., Потекаев А.И., Синица Н.В. и др. // Изв. вуз. Физика. 2011. Т. 54. № 2. С. 41 – 48.
14. Старостенков М.Д., Потекаев А.И., Синица Н.В. и др. // Изв. вуз. Физика. 2011. Т. 54. № 3. С. 42 – 47.

© 2012 г. В.В. Кулагина, А.И. Потекаев,  
А.А. Клопотов, М.Д. Старостенков  
Поступила 31 января 2012 г.

УДК 669.1.017

**Т.Н. Вершинина<sup>1</sup>, Ю.Р. Колобов<sup>1</sup>, М.В. Леонтьева-Смирнова<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Белгородский государственный университет

<sup>2</sup> Высотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов  
им. акад. А.А. Бочвара (г. Москва)

## АНАЛИЗ ХАРАКТЕРИСТИК ЗЕРНОГРАНИЧНОГО АНСАМБЛЯ В ХРОМИСТОЙ ФЕРРИТО-МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ ЭК-181

Хромистые стали феррито-мартенситного класса, содержащие 9 – 12 % хрома, широко распространены в качестве материала для изготовления деталей электростанций высокотемпературного применения, в частности, таких элементов, как бойлеры, турбины и т.д. Весь-

ма перспективна возможность использования таких сталей в ядерной и термоядерной технике.

В России разработана жаропрочная малоактивируемая сталь ЭК-181 феррито-мартенситного класса, содержащая 12 % хрома [1]. Для обеспечения быстрого

спада наведенной активности из ее базового состава выведены наиболее активируемые элементы, такие, как молибден, ниобий, никель и т.д. [2]. В связи с особенностями технологии получения эта сталь обладает высокой стойкостью к низкотемпературному радиационному охрупчиванию [3].

Получение заданных механических свойств основывается на формировании оптимальной микроструктуры стали или сплава. При высоких температурах эксплуатации ( $T \geq 0,4 T_{пл}$ ) активизируются такие диффузионно-контролируемые процессы, как рекристаллизация, зарождение и рост вторичных фаз; поэтому немаловажным является изучение структуры стали ЭК-181 с точки зрения ее стабильности по отношению к этим процессам.

Как известно, практически все стадии рекристаллизации связаны с миграцией большеугловых границ (БУГ). Как показали экспериментальные исследования подвижности границ, существует взаимосвязь между их структурой и скоростью миграции [4 – 8]. Так, например, при исследовании границ специального типа (в отличие от границ общего типа) в одинаковых условиях наблюдаются более низкие скорости миграции и максимальные значения энергии активации. Экспериментальные данные показывают, что в случае, когда взаимная ориентация кристаллов, между которыми образуется граница, отклоняется от идеальной, специальные границы не сразу теряют свои специфические свойства, а сохраняют их в некотором угловом диапазоне вплоть до отклонений от специальной разориентировки примерно до  $5^\circ$  [6]. Найдена следующая зависимость: чем больше обратная плотность совпадающих узлов ( $\Sigma$ ), тем меньше угловой интервал существования специальных границ [9]. Также обнаружено, что с ростом температуры происходит переход специальных границ в границы общего типа, и лишь границы, обратная плотность совпадающих узлов которых равна трем, сохраняют свои свойства вплоть до температуры плавления [9]. Показано, что наибольшими скоростями миграции в ОЦК и ГЦК металлах обладают границы зерен с углами разориентации  $15^\circ - 45^\circ$  [10].

Помимо изложенного выше, анализ эволюции зернограницного ансамбля актуален с точки зрения диффузионных свойств границ. Известно, что малоугловые границы (МУГ) характеризуются пониженной по сравнению с БУГ диффузионной проницаемостью [11, 12], и следовательно, выделившаяся на них карбидная фаза будет менее склонна к росту. С другой стороны, формирование МУГ в структуре пакетного мартенсита носит негативный характер в связи с тем, что они оказываются менее стабильными в процессе парной коалесценции расположенных рядом кристаллов мартенсита при высокотемпературном отжиге [13, 14].

Таким образом, одним из важнейших факторов, определяющих стабильность структуры пакетного мартенсита в сталях феррито-мартенситного класса при высокотемпературном отжиге, является соотно-

шение количества БУГ и МУГ, а также доля границ специального типа.

В настоящей работе проведены исследования стали ЭК-181 в следующих состояниях: после закалки от  $1100^\circ\text{C}$  (охлаждение на воздухе); после закалки от  $1100^\circ\text{C}$  (охлаждение на воздухе) и отпуска при  $720^\circ\text{C}$  в течение 3 ч.

Образцы в виде шайб вырезали из прутков diam. 12 мм на электроискровом станке. Поверхность шлифов готовили методом механической полировки.

Микроструктуру исследовали методом дифракции обратно-рассеянных электронов (ДОРЭ) на растровом электронном микроскопе Quanta 600 FEG, оснащенный интегрированной системой Pegasus 2000 для микроанализа (рентгеновский детектор Sapphire со сверхультратонким окном (диапазон определяемых элементов от бериллия до урана, энергетическое разрешение спектрометра на линии  $K_{\alpha Mn}$  132 эВ) и определения кристаллографических характеристик зерен при рабочих увеличениях 200 – 80 000 крат.

Анализ полученных методом ДОРЭ данных (рис. 1, а, б) показал, что доля малоугловых границ в структуре закаленного от  $1100^\circ\text{C}$  мартенсита составляет 39 %, а доля большеугловых границ – 61 %. Причем для такого состояния характерно наличие двух максимумов углов разориентировок (рис. 2, а, б), в связи с чем их можно дифференцировать на три группы: I – с углами  $1,5 - 20,0^\circ$ ; II – с углами  $20 - 45^\circ$ ; III – с углами  $45 - 65^\circ$ . Согласно данным работы [9] большеугловые границы, соответствующие группе II, при рекристаллизации обла-

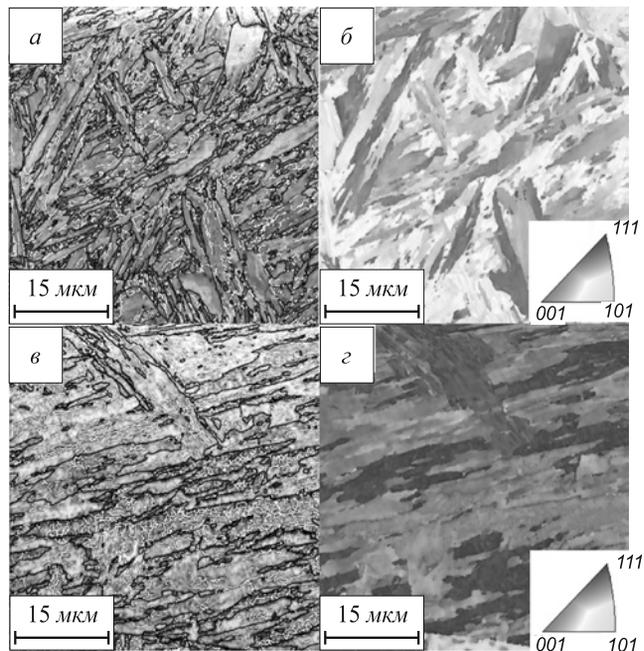


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение структуры стали ЭК-181, закаленной от  $1100^\circ\text{C}$  (а) и отпущенной при температуре  $720^\circ\text{C}$  в течение 3 ч (в), и соответствующие карты распределения кристаллографических ориентировок (б, г) (черными и белыми линиями показаны большеугловые и малоугловые границы)

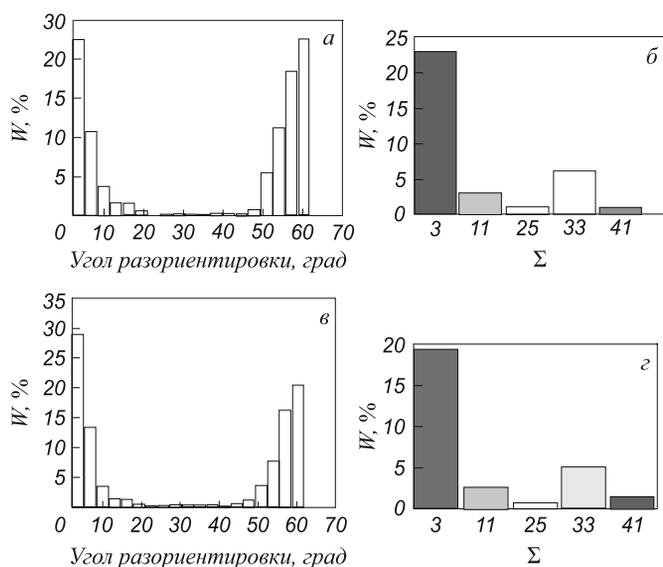


Рис. 2. Распределения углов разориентировок (а, в) и доли границ специального типа (б, г) в зависимости от общего числа границ в стали ЭК-181 в состояниях после закалки от 1100 °С (а, б) и после последующего отпуска при температуре 720 °С в течение 3 ч (в, г)

дают высокими скоростями миграции. В стали ЭК-181 в закаленном состоянии доля таких границ незначительна.

Что касается границ специального типа, то их доля составляет 34 %, причем основная их масса представлена двойниковыми границами (рис. 2, а).

На рис. 3 приведено распределение осей разориентировок в стандартном стереографическом треугольнике (ССТ). Можно заметить, что в области 1 стандартного стереографического треугольника располагаются оси разориентировок, соответствующие границам с Σ, равной 3 и 33, в области 2 – значения Σ составляют 11, 33 и 41, в области 3 – Σ = 25.

В структуре стали, подвергнутой отпуску при 720 °С в течение 3 ч, наблюдаются зерна с высокой плотностью малоугловых границ (рис. 1, в, г). Причина этого – протекание фрагментации в отдельных кристаллах пакетного мартенсита; этот процесс характеризуется снижением плотности дислокаций [12] и их выстраиванием в дислокационные стенки (МУГ). Если обратить

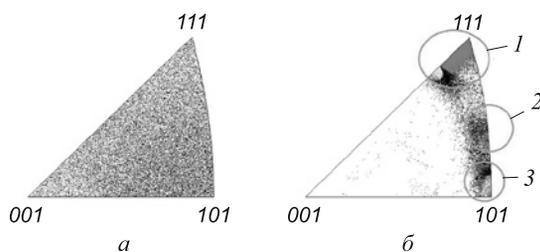


Рис. 3. Распределение осей разориентировок в стандартном стереографическом треугольнике при углах разориентировок 0 – 15° (а), 45° – 65° (б)

внимание на распределение углов разориентировок в отпущенной стали, то можно отметить, что доля МУГ выросла до 47 % (рис. 2, в).

Что касается границ специального типа, то в результате отпуска их общая доля незначительно снизилась (до 30 %). При этом соотношение между количеством границ с разными значениями Σ (рис. 2, г) и характер распределения осей разориентировок в ССТ не изменились.

Поскольку границы специального типа характеризуются меньшими значениями скорости миграции по сравнению с границами общего типа, то сохранение их высокого содержания в структуре стали, подвергнутой штатной термической обработке, должно способствовать подавлению процессов рекристаллизации.

Увеличение доли МУГ после отпуска при 720 °С в течение 3 ч носит двоякий характер. С одной стороны, на этих границах возможно зарождение и выделение частиц вторичных фаз, скорость роста которых будет ограничена малой диффузионной проницаемостью малоугловых границ по сравнению с большеугловыми. С другой стороны, в процессе высокотемпературной ползучести малоугловые границы склонны к рассыпанию или способствуют огрублению структуры путем коалесценции субзерен в результате миграции тройных стыков [14].

**Выводы.** Проведенные методом дифракции обратно-рассеянных электронов исследования зернограницного ансамбля в закаленной стали ЭК-181 показали, что соотношение количества большеугловых и малоугловых границ составляет 3:2. Такое состояние характеризуется высоким (34 %) содержанием специальных границ, основная масса которых относится к двойниковому типу (Σ = 3). В процессе отпуска происходит фрагментация отдельных кристаллов мартенсита, что приводит к увеличению доли малоугловых границ до 47 %; доля специальных границ незначительно снижается (до 30 %).

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Ioltukhovskiy A.G., Leonteva-Smirnova M.V., Solonin M.I. et al. // Journal of Nuclear Materials. 2002. № 307 – 311. P. 532 – 535.
2. Solonin M.I., Chernov V.M., Gorokhov V.A. et al. // Journal of Nuclear Materials. 2000. № 283-287. P. 1468 – 1472.
3. Леонтьева-Смирнова М.В., Агафонов А.Н., Ермолаев Г.Н. и др. // Перспективные материалы. 2006. № 6. С. 40 – 52.
4. Humphreys F.J., Hatherly M. Recrystallization and related annealing phenomena. – Elsevier, 2004. – 628 p.
5. Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1978. – 568 с.
6. Гляйтер Г., Чалмерс Б. Большеугловые границы зерен. – М.: Мир, 1975. – 376 с.
7. Маклин Д. Границы зерен в металлах. – М.: ГНТИ литературы по черной и цветной металлургии, 1960. – 323 с.
8. Колобов Ю.Р. Диффузионно-контролируемые процессы на границах зерен и пластичность металлических поликристаллов. – Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1998. – 184 с.

9. Страумал Б.Б., Швиндлерман Л.С. // Поверхность. Физика. Химия. Механика. 1986. № 10. С. 5 – 14.
10. Титоров Д.Б. // Физика металлов и металловедение. 1973. Т. 36. № 1. С. 91 – 96.
11. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов / Ю.Р. Колобов, Р.З. Валиев, Г.П. Грабовецкая и др. – Новосибирск: Наука, 2001. – 232 с.
12. Fujita T., Horita Z., Langdon T.G. // Materials Science Forum. 2002. V. 396-402. P. 1061 – 1066.
13. Вершинина Т.Н., Иванов М.Б., Колобов Ю.Р. и др. // Изв. вуз. Физика. 2007. № 1. С. 36 – 42.
14. A b e F. // Materials Science and Engineering A. 2004. № 387 – 389. P. 565 – 569.

© 2012 г. Т.Н. Вершинина, Ю.Р. Колобов,  
М.В. Леонтьева-Смирнова  
Поступила 21 февраля 2012 г.

УДК 669.295:54-116

**Ю.П. Шаркеев<sup>1</sup>, А.Ю. Ерошенко<sup>1</sup>, В.А. Кукареко<sup>2</sup>,  
А.В. Белый<sup>3</sup>, В.А. Батаев<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск)

<sup>2</sup> Объединенный институт Машиностроения НАН Беларуси (г. Минск)

<sup>3</sup> Физико-технический институт НАН Беларуси (г. Минск)

<sup>4</sup> Новосибирский государственный технический университет

## **НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ ТИТАН. ПРИМЕНЕНИЕ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА\***

Материалом для изготовления имплантатов в большинстве случаев служат титановые сплавы или нержавеющие стали, которые обладают хорошими механическими свойствами. Однако эти материалы содержат вредные для живого организма легирующие элементы, такие как никель, алюминий, ванадий и др. Наиболее предпочтительными для применения в медицине являются чистые титан [1, 2], цирконий, ниобий и их сплавы, обладающие комплексом уникальных физико-механических и биологических свойств. Основным недостатком и сдерживающим фактором для расширения спектра применения, в частности, титана, для имплантатов являются низкие механические свойства титана, в том числе его выносливость в условиях действия периодических нагрузок и циклическая долговечность. Преобразование титана в наноструктурированное (ультрамелкозернистое) состояние позволяет решить эту проблему. В настоящее время задача получения объемных заготовок из наноструктурированного титана с высокими механическими свойствами решена [3]. Для этого применяют различные методы интенсивной пластической деформации [3 – 7]: равноканальное угловое прессование [3, 4] и его модификации, *abc*-прессование и его модификации [5 – 7] и др. В результате интенсивной пластической деформации в титане по всему объему заготовки может быть сформировано наноструктурированное состояние, которое обеспечивает механические свойства на уровне

показателей среднелегированных титановых сплавов, например, ВТ6.

Создание объемной наноразмерной структуры позволяет кардинально повысить прежде всего механические свойства металлических материалов: пределы текучести и прочности, сопротивление усталостному разрушению, износостойкость, циклическую долговечность и др. Отметим, что для получения наноструктурированного состояния титана требуется использование не менее двух последовательно применяемых методов интенсивной пластической деформации [6, 7], которые могут быть объединены в едином цикле [3].

В работах [6, 7] предложен комбинированный двухэтапный метод интенсивной пластической деформации, включающий *abc*-прессование в пресс-форме и многоходовую прокатку в ручьевых валках. Применяется осадка заготовки в пресс-форме с трех- или четырехкратным последовательным изменением оси сжатия (что аналогично многоступенчатому *abc*-прессованию [5]) в сочетании с прокаткой. На первом этапе деформацию заготовки проводят на гидравлическом прессе со скоростью  $10^{-3} - 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ . Каждый цикл при заданной температуре включает однократную осадку на 40 – 50 % с последующей сменой оси деформации путем поворота заготовки вокруг продольной оси на  $90^\circ$ . Температура заготовки понижается ступенчато в интервале 700 – 400 °С при переходе к следующему циклу. На втором этапе заготовки деформируют путем прокатки в ручьевых или гладких валках при комнатной температуре. Величина накопленной деформации при прокатке достигает 90 %. В результате прокатки получают заготовки в виде прутков или пластин. Готовые заготовки для снятия внутренних напряжений и увели-

\* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН, проект 18.2; Программы фундаментальных исследований СО РАН на 2010 – 2012 гг., проект № III.20.2.2, РФФИ, грант № 11-08-98057\_p\_сибирь\_a.

чения пластичности подвергаются отжигу в среде аргона при температуре 250 или 300 °С.

В результате двухэтапной обработки и низкотемпературного отжига в заготовке титана формируется однородная зеренно-субзеренная наноструктура (рис. 1) со средним размером элементов (зерен, субзерен, фрагментов) менее 100 нм. Такое наноструктурированное состояние обеспечивает пластичность до 6–10 %, пределы текучести и прочности 1100 и 1160 МПа соответственно.

В ряде случаев требуется обеспечить значения механических характеристик несколько ниже вышеприведенных, тогда на первом этапе пресс-форму не используют. Формирующуюся структуру при этом необходимо будет отнести к ультрамелкозернистой [7].

Предел текучести  $\sigma_{0,2}$ , предел прочности  $\sigma_b$ , относительное удлинение  $\delta$  до разрушения при растяжении, предел выносливости  $\sigma_0$  при циклическом изгибе на базе  $3 \cdot 10^6$  циклов, микротвердость  $H_\mu$  заготовок титана ВТ1-0 в наноструктурированном, субмикроструктурированном и крупнозернистом состояниях, а также применяемых в медицине сплава ВТ6 и титана марки Grade 4 (США) приведены в таблице (данные для ультрамелкозернистого состояния приведены для случая прессования без пресс-формы). Прокатка в ручьевых и гладких валках является необходимым условием, так как обеспечивает формирование достаточно однородной структуры по всему объему заготовки.

Измельчение структуры титана приводит к существенному повышению его усталостных характеристик. Однако циклическая долговечность титана в наноструктурированном состоянии при требуемом уровне действующих напряжений, как правило, составляет  $5 \cdot (10^5 - 10^6)$  циклов, что недостаточно для долговременной работы медицинских имплантатов или изделий. Проблема повышения циклической долговечности, в том числе наноструктурированного титана, актуальна, ее следует решать при температурах ниже порога рекристаллизации, что позволит сохранить наноструктурированное состояние. Одним из способов повышения усталостных свойств является модифицирование поверхностных слоев методом высокоинтенсивной ионной имплантации [8]. Введение в поверхностный слой азота с высокой концентрацией приводит к увеличению предела выносливости и циклической долговечности материала. В настоящей работе приведены

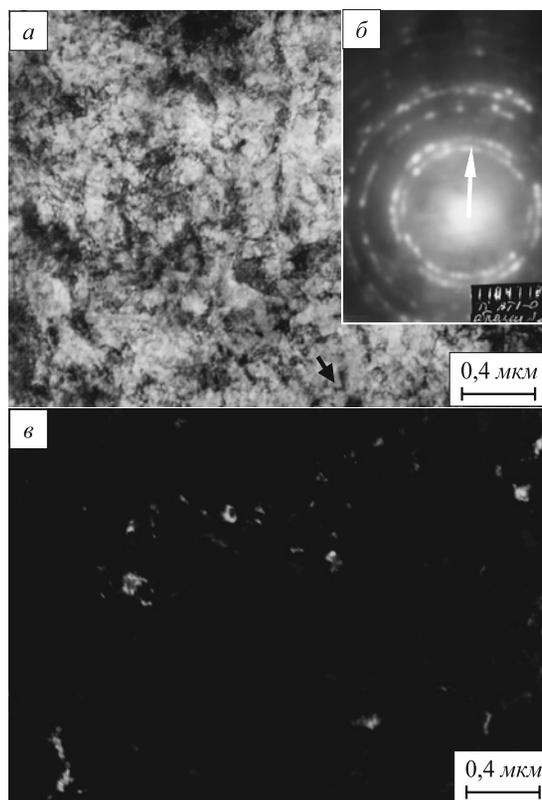


Рис. 1. Наноструктурированный титан: а и б – светлопольное изображение и соответствующая микродифракционная картина; в – темнопольное изображение в рефлексе [100]

результаты авторов по применению высокоинтенсивной ионной имплантации для повышения циклической долговечности наноструктурированного (ультрамелкозернистого) титана марки ВТ1-0.

Заготовки титана в виде прутков получали комбинированным методом, включающим *abc*-прессование без пресс-формы и многоходовую прокатку с последующим дорекристаллизационным отжигом [7]. Крупнозернистое состояние для сравнительных исследований было получено рекристаллизационным отжигом наноструктурированного титана при температуре 850 °С, после отжига средний размер зерна составил 20 мкм. Для многоцикловых испытаний из заготовок титана в различных структурных состояниях были вырезаны плоские образцы в форме лопаток [9].

Часть образцов титана в наноструктурированном и крупнозернистом состояниях подвергали высокоин-

#### Механические характеристики титана и титановых сплавов

Материал, состояние	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_b$ , МПа	$\sigma_0$ , МПа	$\delta$ , %	$H_\mu$ , МПа
ВТ1-0, крупнозернистое	270	400	280	23	1800
ВТ1-0, наноструктурированное	1100	1160	580	6	3200
ВТ1-0, ультрамелкозернистое	700	1000	>300	7	2700
Grade 4	≥480	≥550	–	15	2200
ВТ6	1010	1100	570	>6	3500

тенсивной ионной имплантации азота при энергии ионов 2–3 кэВ и плотности ионного тока 2 мА/см<sup>2</sup> [9]. Интегральная доза падающих ионов составляла  $(3 \div 4) \cdot 10^{19}$  ион/см<sup>2</sup>. В зависимости от исходного структурного состояния образцов и с учетом термической стабильности наноструктурированного титана температура в процессе ионной обработки составляла 350, 400 и 550 °С.

Циклические испытания образцов проводили на установке УИП-2 по методу симметричного поперечного изгиба консольно закрепленного пластинчатого образца при заданных амплитудах деформации, которые соответствовали уровням знакопеременных напряжений 270–800 МПа. Испытывали пять партий образцов титана в различных состояниях: 1 – исходное крупнозернистое со средним размером зерен 20 мкм; 2 – исходное наноструктурированное (ультрамелкозернистое) со средним размером элементов структуры до 200 нм; 3 – крупнозернистое после высокоинтенсивной ионной имплантации азотом при 550 °С в течение 1,5 ч; 4 и 5 – наноструктурированное после высокоинтенсивной ионной имплантации при 350 °С в течение 1,5 ч и при 400 °С в течение двух часов соответственно.

Для всех образцов титана зависимость числа циклов до разрушения ( $N$ ) от напряжения циклических испытаний ( $\sigma_{\max}$ ) имеет стандартный вид прямой Вёллера [9]. Результаты усталостных испытаний приведены на рис. 2.

В случае крупнозернистой структуры титана в исследованном диапазоне циклических напряжений разрушение происходит при  $N \leq 5 \cdot 10^4$ . При амплитуде циклических напряжений 280 МПа образец в крупнокристаллическом состоянии разрушился после  $10^5$  цик-

лов (рис. 2, линия 1). Переход от крупнозернистого состояния к наноструктурированному (ультрамелкозернистому) значительно повышает циклическую долговечность титана (рис. 2, линия 2); в частности, при напряжениях испытаний 270 МПа число циклов до разрушения возрастает до  $1,8 \cdot 10^6$ .

Ионная обработка титана как в крупнокристаллическом, так и в наноструктурированном состояниях существенно повышает циклическую долговечность титана. Ограниченный предел выносливости (на базе  $2 \cdot 10^6$  циклов) для титана в крупнокристаллическом состоянии после ионной обработки при 550 °С составил 300 МПа (рис. 2, линия 3).

Ионная обработка титана в наноструктурированном состоянии при 400 °С приводит, с одной стороны, к рекристаллизации и укрупнению элементов наноструктурированной структуры титана, что способствует снижению его выносливости, а с другой стороны, насыщение азотом поверхностных слоев увеличивает сопротивление зарождению в них усталостных микротрещин, в том числе за счет возникновения в них сжимающих напряжений [8], что повышает выносливость титана. В результате комплексного воздействия прямая выносливости для титана, имплантированного при 400 °С, располагается выше аналогичной прямой для ультрамелкозернистого титана, не подвергнутого ионной обработке (рис. 2, линия 4), что указывает на определяющую роль состояния поверхностного слоя в процессах разрушения при знакопеременном нагружении. В случае ионной имплантации ультрамелкозернистого титана при температуре 350 °С зарегистрировано увеличение в 2,5 раза числа циклов до разрушения по сравнению с этим же параметром для неимплантированного состояния (рис. 2, линия 5). Увеличение циклической долговечности имплантированного сплава связано с замедлением процессов формирования зародышевых усталостных трещин в модифицированных азотом поверхностных слоях титана [9].

Одним из перспективных применений титана в высокопрочном наноструктурированном состоянии является дентальная имплантология, где требуются небольшие объемы материала для изготовления имплантата при умеренной цене изделия, а температура эксплуатации имплантата – это температура организма. В институте физики прочности и материаловедения СО РАН совместно с Новокузнецким государственным институтом усовершенствования врачей и ОАО «Сибирский химический комбинат» разработаны современные конструкции внутрикостных винтовых дентальных имплантатов [10]. Комплект дентальных имплантатов из наноструктурированного титана VT1-0, инструменты и принадлежности показаны на рис. 3. Поверхность имплантата имеет двухуровневую шероховатость и несет на себе резорбируемое аморфное микродуговое кальций-фосфатное покрытие, обеспечивающее стабильную остеоинтеграцию имплантата в костной ткани.

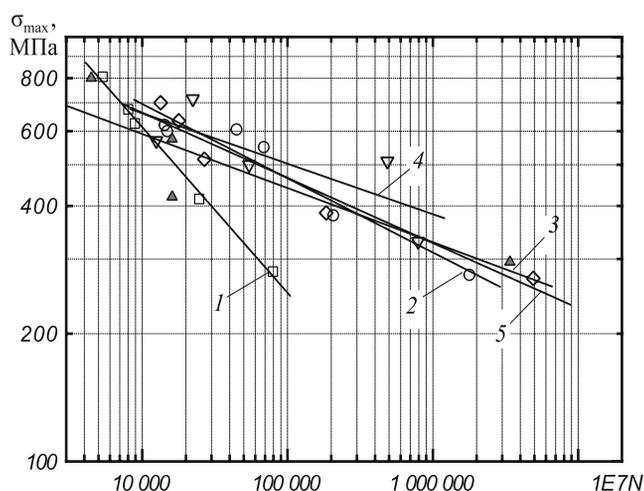


Рис. 2. Зависимость числа циклов до разрушения ( $N$ ) от амплитуды циклических напряжений  $\sigma_{\max}$  для образцов титана в различных состояниях:

1, □ – крупнозернистое; 2, ○ – наноструктурированное; 3, △ – крупнозернистое после ионной имплантации при 550 °С; 4, ▽ и 5, ◇ – наноструктурированное после ионной имплантации при 400 и 350 °С



Рис. 3. Дентальные винтовые имплантаты, инструменты и принадлежности из наноструктурированного (ультрамелкозернистого) титана

Нанесение кальций-фосфатного покрытия на титан производится на оригинальной установке микродугового нанесения покрытий с импульсным источником питания Microarc-3.0 в электролите на основе ортофосфорной кислоты, гидроксиапатита и карбоната кальция, что позволяет значительно увеличить содержание кальция в покрытии по сравнению с традиционно используемыми покрытиями [11].

Выполненные исследования морфологических особенностей изменений костной ткани в зоне введения имплантатов показали, что дентальные имплантаты из наноструктурированного титана обладают повышенной остеоинтеграцией. Конструкции обеспечивают первоначальную устойчивость при введении в костную ткань, сокращение длительности операции имплантации и снижение степени травмирования костной ткани.

**Выводы.** Предложен комбинированный двухэтапный метод интенсивной пластической деформации, включающий *abc*-прессование в пресс-форме и многоходовую прокатку в ручьевых или плоских валках, позволяющий получать заготовки титана ВТ1-0 с однородной структурой по всему объему заготовки. Средний размер элементов сформированной зеренной-субзеренной структуры составляет менее 100 нм. Такое наноструктурированное (ультрамелкозернистое) состояние обеспечивает механические свойства на уровне показателей среднепрочных титановых сплавов. Значитель-

ное (до  $10^7$  циклов) повышение циклической долговечности изделий из наноструктурированного титана достигнуто при высокоинтенсивной низкоэнергетической ионной имплантации азота. Ионно-лучевое легирование поверхностных слоев титана проводится при температурах ниже предела термической стабильности наноструктурированного титана, тем самым сохраняется наноструктура. Разработан комплект дентальных имплантатов из наноструктурированного (ультрамелкозернистого) титана, инструменты и принадлежности, которые прошли все необходимые (включая клинические) испытания и апробированы на практике.

Авторы признательны своим коллегам, принимавшим участие при выполнении работы на различных этапах.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Параскевич В.Л. // Новое в стоматологии. 2000. № 8. С. 7 – 15.
2. Шаркеев Ю.П., Поленичкин В.К. // Перспективные материалы. 2009. Спец. выпуск. № 7. С. 372 – 377.
3. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 398 с.
4. Копылов В.И., Чувильдиев В.Н. – В кн.: Наноструктурные материалы: получение и свойства. – Минск: НАНБ, 2000. С. 13 – 17.
5. Салишев Г.А., Галеев Р.М., Малышева С.П. и др. // МиТОМ. 2006. № 2. С. 19 – 26.
6. Шаркеев Ю.П., Ерошенко А.Ю., Братчиков А.Д. и др. // Нанотехника. 2007. № 3 (11). С. 81 – 88.
7. Ерошенко А.Ю., Шаркеев Ю.П., Толмачев А.И. и др. // Перспективные материалы. 2009. Спец. выпуск. № 7. С. 107 – 112.
8. Белый А.В., Кукареко В.А., Патеюк А. Инженерия поверхностей конструкционных материалов концентрированными потоками ионов азота. – Минск: Белорусская наука, 2007. – 244 с.
9. Шаркеев Ю.П., Кукареко В.А., Ерошенко А.Ю. и др. // Перспективные материалы. 2011. Спец. выпуск. № 12. С. 126 – 132.
10. Патент № 2441621 РФ. Дентальный внутрикостный имплантат и абатмент для него. / Шаркеев Ю.П., Поленичкин В.К., Белявская О.А., Поленичкин А.В., Шешуков С.И. // Изобретения. Полезные модели. 2012. № 4. С. 98. Заявл. 16.08.2010. Опубл. 10.02.2012.
11. Легостаева Е.В., Комарова Е. Г., Шаркеев Ю. П. и др. // Перспективные материалы. 2011. Спец. выпуск. № 13. С. 456 – 464.

© 2012 г. Ю.П. Шаркеев, А.Ю. Ерошенко, В.А. Кукареко, А.В. Белый, В.А. Батаев  
Поступила 8 февраля 2012 г.

УДК 621.785:669.14.08.29

*А.В. Ионина<sup>1</sup>, Е.С. Ващук<sup>1</sup>, С.В. Райков<sup>1</sup>, Ю.Ф. Иванов<sup>2</sup>,  
Е.А. Будовских<sup>1</sup>, В.Е. Громов<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Сибирский государственный индустриальный университет

<sup>2</sup> Институт сильноточной электроники СО РАН

## ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКЕ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО БОРОАЛИТИРОВАНИЯ И БОРОМЕДНЕНИЯ\*

Электровзрывное легирование (ЭВЛ) [1] осуществляется с целью модификации структуры, фазового состава и функциональных свойств поверхностных слоев металлов и сплавов. Инструментом воздействия на поверхность при ЭВЛ являются импульсные многофазные плазменные струи, формируемые из продуктов электрического взрыва проводников. Обработка поверхности проводится с ее оплавлением. При этом вблизи поверхности образуется ударно-сжатый слой с высокими температурой и давлением, а в оплавляемой зоне легирования, которая насыщается компонентами плазмы, развиваются интенсивные процессы конвективного перемешивания, приводящие к перераспределению легирующих элементов по всей глубине расплава. Послойные электронно-микроскопические исследования показали [1], что при ЭВЛ в зоне легирования образуются наноразмерные упрочняющие фазы (карбиды, бориды, интерметаллиды и др.).

В работе [2] показано, что последующая электронно-пучковая обработка (ЭПО) с оплавлением поверхности электровзрывного алитирования стали 45 позволяет выгладить ее рельеф, при этом сохраняется высокий уровень микротвердости.

Целью настоящей работы является анализ влияния импульсно-периодической ЭПО на рельеф, структуру и фазовый состав поверхностных слоев стали 45 после электровзрывного бороалитирования и боромеднения.

В качестве материала подложки использованы образцы в виде шайб диам. 20 мм толщиной 3 мм. Исходная структура стали в отожженном состоянии представлена колониями перлита пластинчатой морфологии и зернами структурно-свободного феррита.

Электровзрывное легирование осуществляли на установке ЭВУ 60/10 [1]. Для формирования струи использовали алюминиевую и медную фольги толщиной 20 и 15 мкм и массой 40 и 35 мг, на которых размещали навески порошка аморфного бора массой 60 и 20 мг соответственно. Режимы ЭВЛ обеспечивали по-

глощаемую плотность мощности ( $q_p$ ) 4,7 и 8,6 ГВт/м<sup>2</sup> соответственно. При этом глубина зоны легирования достигала 20 – 25 мкм.

Электронно-пучковую обработку поверхности образцов после ЭВЛ осуществляли на лабораторной установке «Соло» Института сильноточной электроники СО РАН [3]. Импульсные плазменные струи, используемые при ЭВЛ, и низкоэнергетические сильноточные электронные пучки имеют сопоставимые значения времени импульсного воздействия на поверхность (приблизительно 10 – 100 мкс), диаметра зоны воздействия (несколько десятков мм) и поглощаемой плотности мощности (порядка 1 ГВт/м<sup>2</sup>), что дает возможность их эффективного совместного использования.

В настоящей работе на основании ранее выполненных исследований [2] выбраны режимы ЭПО поверхности стали после ЭВЛ, при которых поглощаемая плотность мощности  $q_e$  пучка электронов находилась в пределах 1,0 – 4,0 ГВт/м<sup>2</sup>, длительность  $\tau$  импульсов составляла 50, 100 и 200 мкс, частота их следования 0,3 Гц, число  $N$  импульсов составляло 5 и 10.

Исследования структуры и фазового состава поверхностных слоев стали после обработки проводили методами сканирующей, дифракционной электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Размеры структурных составляющих материала определяли с применением методов планиметрии.

Сканирующая электронная микроскопия показала, что электровзрывное бороалитирование и боромеднение сопровождаются формированием на поверхности высокоразвитого рельефа (рис. 1, а, б), что обусловлено, прежде всего, радиальным течением расплава от центра зоны легирования к ее периферии и осаждением на поверхности частиц капельной фракции продуктов взрыва из тыла струи [1]. Видны деформированные капли, образовавшиеся при разрушении фольги, и шарообразные частицы размерами от 1 до 10 мкм, которые могли образоваться в результате взаимодействия продуктов взрыва фольги с частицами порошковой навески бора. Размер деформированных капель достигает нескольких десятков микрометров. Хорошо различима сетка микротрещин, пронизывающая как частицы покрытия, так и поверхность зоны легирования. После-

\* Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 гг. (гос. контракт № 14.740.11.0813), грантами РФФИ (проекты № 11-02-91150-ГФЕН-а, № 11-02-12091-офи-м-2011) и госзадания Минобрнауки № 2.4807.2011.

дующая ЭПО приводит к выглаживанию поверхности образцов (рис. 1, в, з). Вместе с тем сохраняются отдельно расположенные островки с рельефом, сформированным при ЭВЛ, по-видимому, с частицами бора (рис. 1, в). Их количество и размеры после обработки при  $q_e = 1,0$  ГВт/м<sup>2</sup> меньше, чем после обработки при  $q_e = 4,0$  ГВт/м<sup>2</sup>. Релаксация термических напряжений, возникающих в поверхностном слое стали в результате высоких скоростей нагрева и охлаждения при ЭПО, приводит к сохранению сетки микротрещин (рис. 1, з).

Детальный анализ структуры поверхности после электровзрывного бороалитирования и ЭПО выявил декорирование границ зерен частицами вторых фаз (рис. 2). Их размеры изменяются в пределах 0,25 – 0,50 мкм. Включения второй фазы обнаруживаются и в объеме зерен (рис. 2, б). В этом случае размеры частиц изменяются в пределах 0,15 – 0,17 мкм.

Электровзрывное боромеднение и последующая ЭПО приводят к формированию на поверхности структуры дендритной и ячеистой кристаллизации (рис. 3). При плотности мощности пучка электронов 2,0 и 2,5 ГВт/м<sup>2</sup> и длительности импульсов 100 и 200 мкс количество зерен с дендритной кристаллизацией заметно

больше, чем с ячеистой, а при  $q_e = 3,0$  ГВт/м<sup>2</sup> формируется только структура дендритной кристаллизации. С ростом значений  $q_e$  и  $\tau$  среднее расстояние  $\lambda_1$  между ячейками и осями первого порядка дендритов и средний диаметр  $D$  зерен увеличиваются в 1,5 – 2,0 раза. При плотности мощности пучка электронов 2,0, 2,5 и 3,0 ГВт/м<sup>2</sup> и  $\tau = 100$  мкс значения  $\lambda_1$  составляют 0,51, 0,66 и 1,00 мкм, а значения  $D$  – 5,8, 9,0 и 10,7 мкм соответственно. При тех же значениях  $q_e$  и длительности импульсов 200 мкс значения  $\lambda_1$  увеличиваются до 0,84, 1,18 и 1,50 мкм, а значения  $D$  – до 10,5, 12,8 и 13,5 мкм соответственно. С учетом ошибок измерений можно говорить о линейном характере этих зависимостей. Особенностью дендритов является то, что они имеют только слабо выраженные оси второго порядка, которые соприкасаются друг с другом.

Просвечивающая электронная микроскопия зоны электровзрывного бороалитирования в слое на глубине 10 – 15 мкм после обработки при  $q_e = 4,0$  ГВт/м<sup>2</sup> и длительности импульсов 50 мкс выявила многофазную структуру. Эта структура представлена кристаллами мартенсита пакетной и пластинчатой морфологии, прослойками остаточного аустенита (рис. 4, а – в), зернами

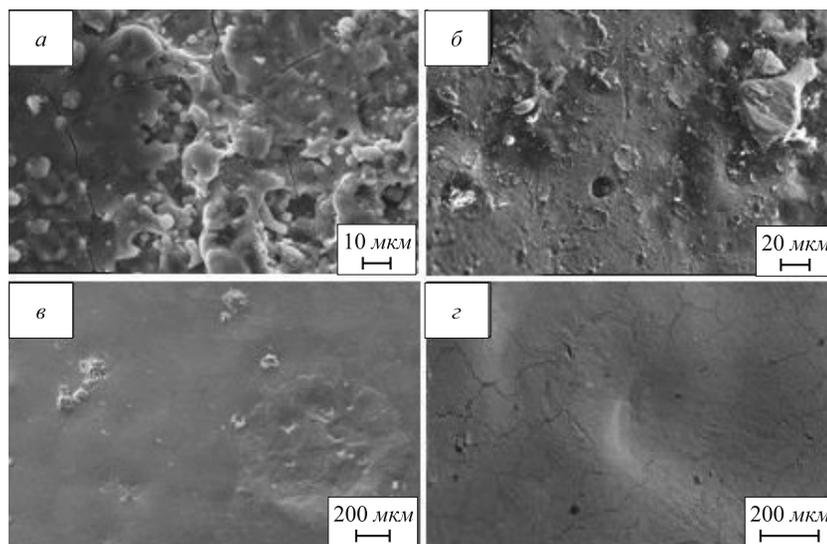


Рис. 1. Структура поверхности стали 45 после электровзрывного боромеднения (а), бороалитирования (б) и последующей электронно-пучковой обработки соответственно (в, з) (сканирующая электронная микроскопия)

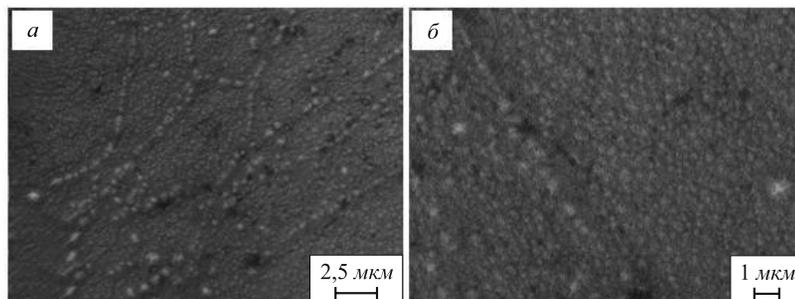


Рис. 2. Структура поверхности образца стали 45 после электровзрывного бороалитирования и последующей электронно-пучковой обработки (сканирующая электронная микроскопия)

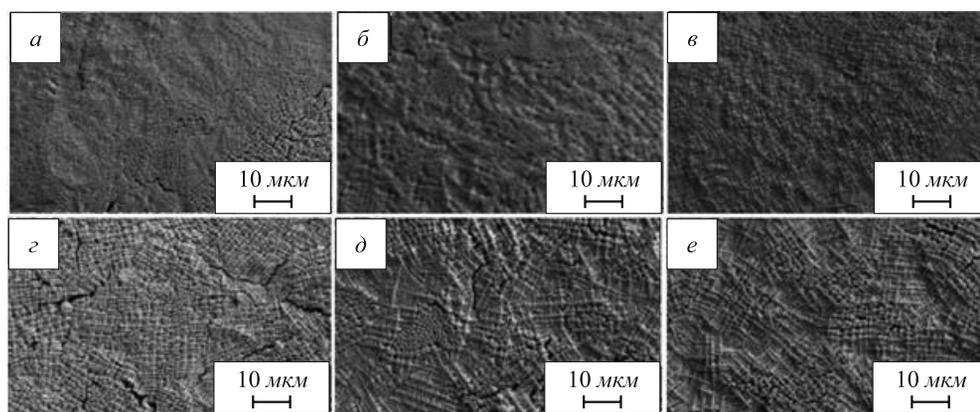


Рис. 3. Структура поверхности после электровзрывного боромеднения и электронно-пучковой обработки  $N = 10$  имп., при плотности мощности пучка электронов 2,0 (а), 2,5 (б) и 3,0 (в) ГВт/м<sup>2</sup>,  $\tau = 100$  мкс (а – в) и 200 мкс (г – е) (сканирующая электронная микроскопия)

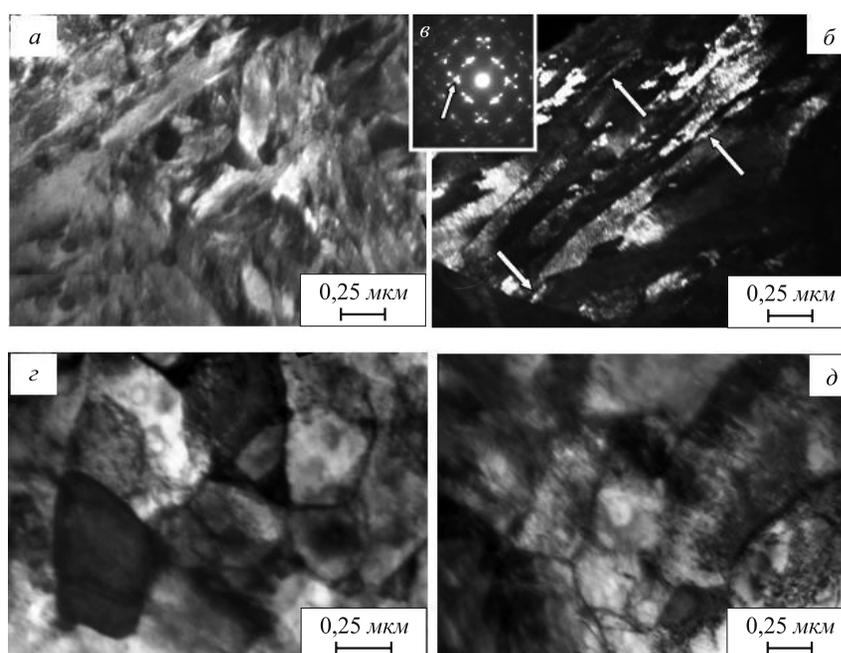


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение структуры слоя стали, расположенного на глубине 10 – 15 мкм: а, г и д – светлое поле; б – темное поле в рядом расположенных рефлексах [110]α-Fe + [002]γ-Fe; в – микроэлектронграмма (стрелками на поз. б показаны прослойки остаточного аустенита; на поз. в – рефлекс, в котором получено темное поле)

и субзернами феррита (рис. 4, г, д). Присутствие зерен структурно-свободного феррита свидетельствует о том, что ЭПО в этом режиме обработки не приводит к полной гомогенизации стали. Сохраняются объемы стали как обогащенные, так и обедненные углеродом. Первые из них закаляются с образованием мартенсита, вторые – с образованием зерен феррита. Обнаруживаются также выделения частиц вторых фаз – алюминидов железа и бора, расположенные вдоль границ зерен и в объеме зерен феррита соответственно (рис. 5).

Рентгеноструктурный анализ показал, что в результате электровзрывного боромеднения на поверхности стали сформировалась смесь, состоящая из α-Fe и γ-Fe, меди, упрочняющих субмикроструктурных частиц боридов FeB, Fe<sub>2</sub>B, FeB<sub>2</sub>, метастабильной фазы

Fe<sub>23</sub>(C, B)<sub>6</sub> и карбида В<sub>4</sub>С. С увеличением поглощаемой плотности мощности  $q_p$  наблюдается уменьшение содержания α-Fe и увеличение содержания γ-Fe и Cu, что свидетельствует об увеличении степени легирования расплава медью. Влияние ЭПО сводится к растворению боридов в слое, уменьшению содержания аустенита, перераспределению меди и увеличению содержания α-Fe (рис. 6, а). В частности, с ростом поглощаемой плотности мощности  $q_e$  содержания α-фазы и метастабильной фазы Fe<sub>23</sub>(C, B)<sub>6</sub> увеличиваются, а при увеличении длительности импульсов исчезают пики γ-Fe и Fe<sub>23</sub>(C, B)<sub>6</sub> (рис. 6, б). Согласно металлографическим исследованиям это является следствием увеличения глубины зоны легирования и перераспределения легирующих элементов по ее объему.

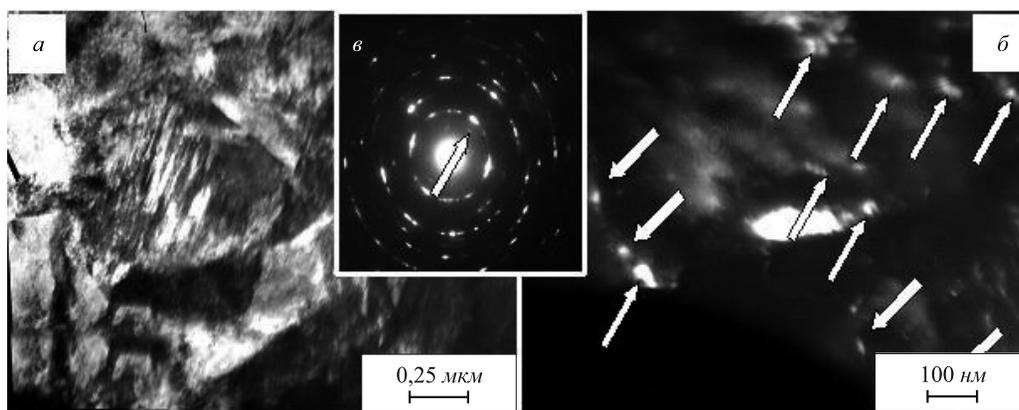


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение структуры слоя стали, расположенного на глубине 10 – 15 мкм: *a* – светлое поле; *б* – темное поле в рефлексе  $[320]AlB_{12}$ ; *в* – микроэлектронграмма (стрелками на поз. *б* показаны частицы второй фазы; на поз. *в* – рефлекс, в котором получено темное поле)

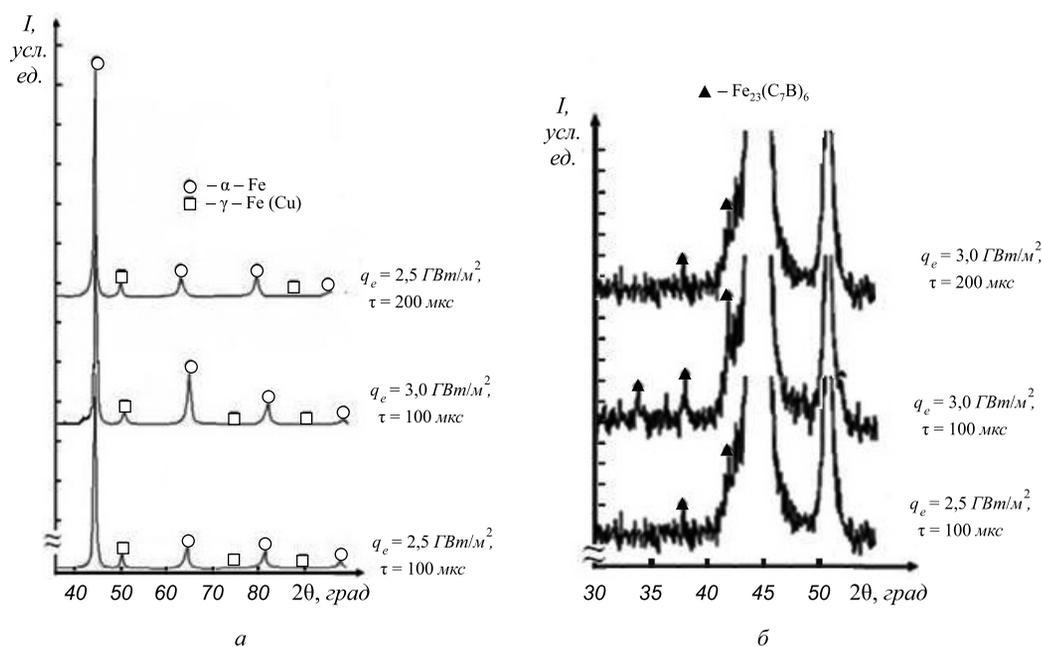


Рис. 6. Фрагменты дифрактограмм стали 45 после электровзрывного боромеднения и последующей электронно-пучковой обработки при  $N = 5$  имп.: *a* – влияние режимов электронно-пучковой обработки на содержание фаз  $\alpha$ -Fe и  $\gamma$ -Fe; *б* – влияние режимов электронно-пучковой обработки на содержание частиц фазы  $Fe_{23}(C_7B)_6$

**Выводы.** Электронно-пучковая обработка стали 45 после электровзрывного легирования приводит к выглаживанию рельефа поверхности, выравниванию элементного состава зоны легирования, образованию поверхностного слоя с ячеистой и дендритной кристаллизацией. Упрочнение при комбинированной обработке, сочетающей электровзрывное бороалитирование и последующую электронно-пучковую обработку, достигается вследствие формирования структуры мартенсита с наноразмерными кристаллами, выделением наноразмерных частиц вторых фаз, формированием твердого раствора алюминия и бора в кристаллической решетке железа. После электровзрывного боромеднения и электронной обработки упрочнение достигается

вследствие образования многофазной измельченной структуры, включающей мартенсит, бориды, карбоборид железа и карбид бора.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Физические основы электровзрывного легирования металлов и сплавов / А.Я. Багаутдинов, Е.А. Будовских, Ю.Ф. Иванов, В.Е. Громов. – Новокузнецк: изд. СибГИУ, 2007. – 301 с.
2. Иванов Ю.Ф., Колубаева Ю.А., Тересов А.Д. и др. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2009. № 2. С. 41 – 45.
3. Devyatkov V.N., Koval N.N., Schanin P.M. et al. // Laser and Particle Beams. 2003. V. 21. P. 243 – 248.

© 2012 г. А.В. Ионина, Е.С. Вацук, С.В. Райков, Ю.Ф. Иванов, Е.А. Будовских, В.Е. Громов  
Поступила 29 февраля 2012 г.

**В.П. Алехин**

Московский государственный индустриальный университет

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНО- И СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР В СТАЛЯХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ\*

Ультразвуковая обработка (УЗО) материалов основана на использовании энергии механических колебаний инструмента-индентора. Колебания амплитудой 5 – 50 мкм совершаются с ультразвуковой частотой 20 кГц. Энергия в зону обработки вводится посредством статического усилия прижима инструмента к поверхности обрабатываемой детали. Технологическое оборудование для ультразвуковой обработки имеет постоянную структуру независимо от физико-механических свойств обрабатываемых металлов: источник питания, аппаратура управления процессом обработки, механическая колебательная система, привод давления. Схема установки для УЗО представлена на рис. 1.

Как показывают исследования, на состояние поверхности обработанной детали (шероховатость, твердость и др.) большое влияние оказывают статическая нагрузка (сила  $P_{ст}$ , прижимающая инструмент к детали), амплитуда смещения  $A$ , частота колебаний  $f$ , размеры и форма инструмента. Сила  $P_{ст}$  обеспечивает акустический контакт инструмента и обрабатываемой детали; амплитуда и частота определяют максимальную скорость деформирования поверхностного слоя обрабатываемой детали и интенсивность ультразвуковой волны. Число ударов  $n$  инструмента на  $1 \text{ мм}^2$  обрабатываемого материала при УЗО составляет  $n = 60f/(vS)$ , где

$f$  – частота, кГц;  $v$  – окружная скорость, мм/мин;  $S$  – подача, мм/об. При соответствующем подборе значений параметров  $v$  и  $S$  число ударов на  $1 \text{ мм}^2$  достигает 5000 – 7000. Исследование структуры материалов после УЗО проводили на трансмиссионном электронном микроскопе EM2010 высокого разрешения с увеличением более  $10^6$  (рабочее напряжение 200 кВ).

Методом электронной микроскопии высокого разрешения показана возможность получения нанокристаллической структуры с размером зерен 5 – 10 нм (рис. 2) на любых массивных деталях из закаленной стали 4Х5МФ1С на глубине  $h = 15 \div 20$  мкм от поверхности (рис. 3) и субмикрокристаллической структуры на глубине 250 – 300 мкм от поверхности обработанного материала. При этом наблюдается увеличение твердости от исходного уровня HRC 48 – 50 до HRC 62 – 64, а в ряде случаев до HRC 69 – 70.

Учитывая, что до настоящего времени проблема получения нанокристаллических структур с соответствующим повышением уровня физико-механических свойств на массивных деталях еще не решена, полученные результаты являются весьма нетривиальными. При использовании компьютеризированной ультразвуковой технологии возможно получение очень тонкой нанокристаллической структуры на глубине 15 – 20 мкм деталей любых размеров и любой геометрии. Подобная нанокристаллическая структура с размером зерен 5 – 7 нм и резким повышением твердости получена на

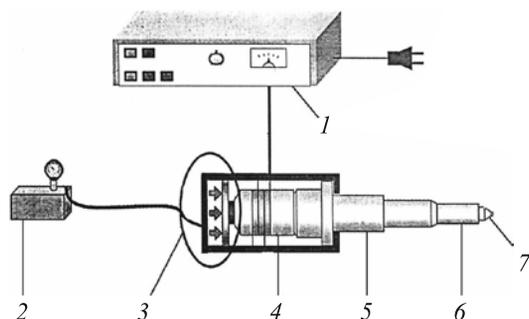


Рис. 1. Схема установки для ультразвуковой упрочняющей обработки с пьезокерамическим преобразователем:

1 – ультразвуковой генератор; 2 – воздушный компрессор для обеспечения статической нагрузки на инструмент; 3 – механизм регулировки усилия, обеспечиваемого пневмосистемой; 4 – пьезокерамический преобразователь; 5 – бустер; 6 – волновод; 7 – рабочий инструмент

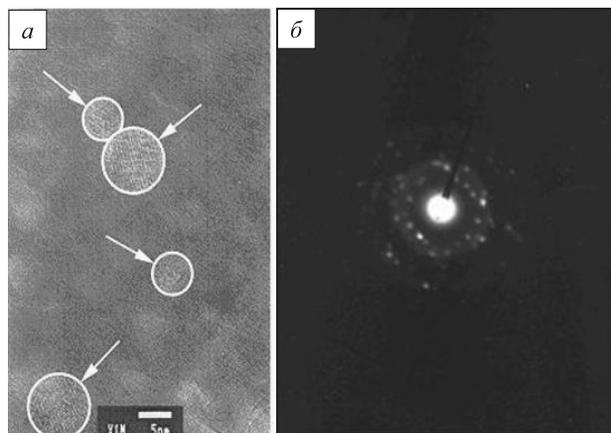


Рис. 2. Выявленная методом электронной микроскопии высокой разрешающей способности ( $\times 10^6$ ) нанокристаллическая структура стали 4Х5МФ1С после ультразвукового упрочнения (с разрешением атомных рядов) (а) и микроэлектроннограмма (б)

\* Работа выполнена при финансовой поддержке проекта № П545 в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 гг.

массивной детали при обработке вала прокатного стана диам. 800 мм длиной 1500 мм массой 5200 кг.

Разработанный метод ультразвуковой финишной и упрочняющей обработки металлических материалов позволяет получить 10 – 12 класс чистоты поверхности любых массивных деталей (валов прокатных станов, штампов, плунжеров и др.) с одновременным ее упрочнением по сравнению с исходным состоянием за счет получения нанокристаллических структур с размером зерна 5 – 10 нм на глубине 15 – 20 мкм и микрокристаллических структур на глубине до 250 – 300 мкм от поверхности, что существенно повышает твердость, прочность, износостойкость и ресурс работы различных деталей и узлов.

Изменение структуры от поверхности в глубину материала после ультразвуковой обработки представлено на рис. 3. Для стали 4X5MФ1С, имеющей после закалки твердость HRC 46 – 48, ультразвуковая обработка повышает твердость до HRC 62 – 64. Для ряда других инструментальных материалов с исходной твердостью HRC 54 – 55, ультразвуковая обработка поднимает твердость до HRC 69 – 71. При этом шероховатость  $R_a$  снижается до 0,05 – 0,08 мкм, уменьшается коэффициент трения более чем в два раза, увеличивается износостойкость деталей. В поверхностных слоях на глубине до 150 – 200 мкм возникают остаточные напряжения сжатия, резко повышающие предел хрупкой и усталостной прочности. Процессы рекристаллизации при такой обработке практически заторможены, поскольку обработка ведется с охлаждением смазочно-охлаждающих жидкостей.

В приповерхностных слоях подвергаемого УЗО материала наблюдается градиент плотности дислокаций и остаточных напряжений до глубины 150 – 200 мкм. С точки зрения термодинамики наличие приповерхностного градиента повышенной плотности дислокаций и соответствующего поля внутренних остаточных напряжений является движущей силой, приводящей к образованию направленного диффузионного потока примесей внедрения из объемных внутренних слоев металла в его приповерхностные слои. Осаждающиеся на дислокации быстро диффундирующие примеси внедрения (углерод, азот) приводят к более жесткому их закреплению, то есть к дополнительному упрочнению поверхностного слоя.

Практическая значимость этого явления характеризуется тем, что обнаруживается аномально высокое дополнительное упрочнение поверхностных слоев, выражающееся в двух-трехкратном росте микротвердости на глубине до 1 мкм при содержании в малоуглеродистой стали 0,08 – 0,10 % С. С ростом глубины слоя и увеличением содержания углерода в стали отмеченная аномалия постепенно исчезает. Кроме того, непосредственно в процессе поверхностной упрочняющей обработки приповерхностные слои обрабатываемого материала будут испытывать циклические нагрузки

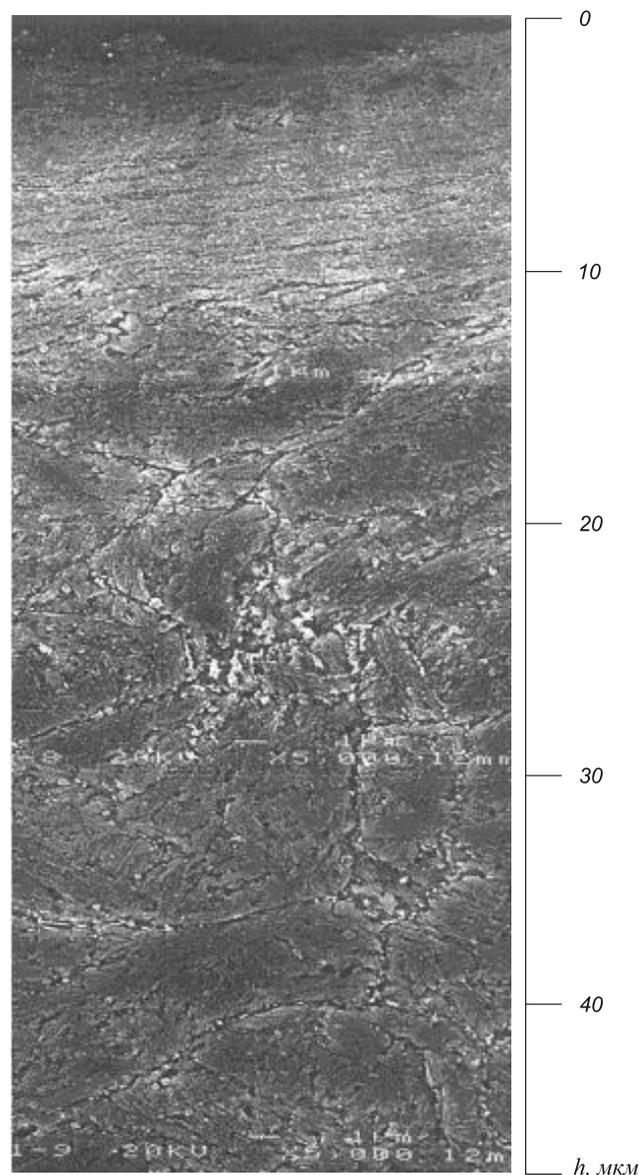


Рис. 3. Изменение структуры стали 4X5MФ1С после ультразвуковой обработки от поверхности (верх рисунка) в глубину материала

(сжатие-разгрузка) по мере прохождения инструмента по поверхности образца. При этом будет меняться энергия упругого взаимодействия примесного атома с данным участком кристаллической решетки. Согласно данным работ [1, 2] в этом случае можно ожидать реализации механизма «диффузионной накачки» примесей внедрения в приповерхностные слои обрабатываемого материала. Важной особенностью в понимании физической природы и механизмов деформационного старения является то, что в спектре стопоров, закрепляющих дислокации по механизму Коттрелла, возможно наличие не только примесных атомов внедрения (С, N, O, H), но и собственных точечных дефектов, вакансий и междоузлий, которые, осаждаясь на винтовых компонентах дислокаций, образуют неконсервативно движущиеся ступеньки, являющиеся при движении дислокаций не менее эффективными стопорами, чем примесные

атомы. Собственные точечные дефекты (вакансии и междоузлия) также могут действовать и закреплять дислокации как в режиме постоянно действующего диффузионного потока, макроскопически направленного из объема кристалла к его поверхности, так и в режиме «диффузионной накачки» [1, 2] непосредственно в процессе поверхностной упрочняющей обработки, о чем уже упоминалось выше применительно к подсистеме примесных атомов внедрения.

Основным аргументом в пользу предлагаемого подхода по учету в механизме закрепления дислокационной структуры не только примесей внедрения, но и собственных точечных дефектов (вакансий и междоузлий) является тот факт, что, как известно [1, 2], потенциальный рельеф кристаллической решетки с линейными дефектами в ОЦК металлах обладает следующей особенностью. В этих металлах напряжение Пайерлса для винтовой дислокации приблизительно в  $10^3$  раз больше, чем для краевой. Поскольку энергия активации образования двойного перегиба пропорциональна корню квадратному из напряжения Пайерлса, должна наблюдаться приблизительно 30-кратная разница в энергиях активации образования двойного перегиба на краевой и винтовой дислокациях, что, как следствие, ведет к значительно большей скорости движения краевых компонент по сравнению с винтовыми. При этом последовательность стадий движения дислокаций в области микродеформации может быть следующей: движение геометрических перегибов; образование двойных перегибов на всех краевых компонентах; окончание микродеформации и начало макроскопического течения с образованием двойных перегибов на винтовых компонентах дислокаций.

Таким образом, при проведении поверхностной упрочняющей обработки (как и вообще в случае общей деформации ОЦК металлов выше предела текучести) следует ожидать явления быстрого истощения наиболее подвижных краевых компонент дислокационной структуры и накопления преимущественно винтовых компонент [1, 2]. Данные по прямому наблюдению дислокационной структуры с помощью просвечивающей электронной микроскопии четко подтверждают указанную закономерность. При действии постоянного или циклического (в случае «диффузионной накачки») диффузионного потока вакансий и междоузлий к стокам в виде винтовых дислокаций на последних образуются неконсервативно движущиеся ступеньки. Поскольку при движении таких винтовых дислокаций со ступеньками требуется диффузионный подвод или отвод вакансий или междоузлий (в зависимости от знака ступень-

ки), такой вид закрепления дислокационной структуры является не менее эффективным, чем примесными атомами внедрения.

Разработана технология поверхностной упрочняющей ультразвуковой обработки массивных деталей из закаленных конструкционных и инструментальных сталей для получения высокой твердости и прочности за счет создания нанокристаллических структур с размером зерна 5 – 10 нм на глубине 15 – 20 мкм от поверхности и микроструктурной структуры на глубине 250 – 300 мкм от поверхности. При этом наблюдается увеличение твердости от HRC 44 – 46 до HRC 54 – 56, а в ряде случаев до HRC 68 – 70. Методом рентгеновского анализа исследован характер распределения внутренних остаточных напряжений от поверхности в глубину подвергнутых ультразвуковой обработке материалов. Уровень внутренних сжимающих напряжений составляет 800 – 850 МПа на глубине до 150 мкм от обработанной УЗО поверхности.

Исследован предел усталостной прочности закаленной штамповой стали 4X5MФ1С на базе  $10^7$  циклов нагружения, показано, что после УЗО предел усталостной прочности увеличивается в два раза (с 650 до 1150 МПа).

Технология ультразвуковой финишной и упрочняющей обработки отработана на широком круге реальных промышленных деталей и изделий с различной геометрической формой поверхности (цилиндрической, сферической, тороидальной, винтовой, и другой, более сложной формой, например, авиационных турбинных лопаток, штампов и др.) за счет применения компьютеризированной технологии. При этом общие размеры и масса обрабатываемых деталей в ряде случаев достигали весьма значительных величин.

**Выводы.** При использовании ударных контактных воздействий инструмента с ультразвуковой частотой и сферическим наконечником возможно получение нано- и субмикроструктур при обработке конструкционных и инструментальных сталей.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Алехин В.П., Боровин Ю.М., Жаркий С.М. и др. – В кн.: Сб. докладов Международного конгресса «Механика и трибология транспортных систем – 2003». Т. 1. – Ростов-на-Дону, 2003. С. 35 – 38.
2. Алехин В.П., Пьен Й.С., Ким Ч.С, Сонг Й.В. – В кн.: Сб. науч. тр. Международной конференции «Новые перспективные материалы и технология их получения – 2004». Т. 1. – Волгоград, 2004. С. 22 – 24.

© 2012 г. В.П. Алехин  
Поступила 31 января 2012 г.

## СОДЕРЖАНИЕ

### РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Самигулина Л.А., Величко А.В., Павлович Л.Б. Синтез металлофталоцианинов с различными комплексообразователями .....	3
Мочалов С.П., Рыбенко И.А., Мочалов П.С., Калашников С.Н. Математическое моделирование динамических процессов горения в вихревой топке суспензионного водоугольного топлива из отходов углеобогащения .....	6

### МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Якушевич Н.Ф., Бесхмельницкая А.А. Термодинамический анализ расплавов системы $K_2O - SiO_2$ .....	10
Меламуд С.Г., Юрьев Б.П., Спириин Н.А. Изучение механизма и кинетики десульфурации железорудных окатышей .....	14
Амдур А.М., Потапов А.М., Разнищина А.Л., Лхамсурен М. Кинетика восстановления железорудного концентрата углем .....	17
Антонов В.П., Таран Н.И., Климов В.Я., Швидков Н.И. Определение гидравлических параметров спиральной пробы на жидкотекучесть .....	20
Копылов И.В., Волков К.В., Ромадин А.Ю., Перетяшко В.Н. Особенности способов продольного разделения раската при прокатке арматурных профилей .....	23
Протопопов Е.В., Калимуллин Р.Ф., Чернятевич А.Г., Харлашин П.С. Моделирование газопорошкового течения в фурме с внешним смещением .....	26

### ИНЖИНИРИНГ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Бейгельзимер Э.Е., Бейгельзимер Я.Е. Расчет теоретических размеров пятна орошения спрейерной струи с учетом наклона и поворота форсунки .....	32
Никитин А.Г., Лактионов С.А., Сахаров Д.Ф. Математическая модель процесса разрушения хрупкого материала в одновалковой дробилке .....	36

## ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И АВТОМАТИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Сарычев В.Д., Куксов И.А., Мочалов С.П., Шендриков А.Е. Математическое моделирование газодинамических течений в вихревой камере с использованием пакета STAR CMM+ .....	39
---	----

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Амдур А.М., Лхамсурэн М., Разнищина А.Л. Структура сажи-того углерода и его термодинамическая активность .....	43
--	----

### Тематическая подборка статей «НАНОСТРУКТУРНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ» (продолжение, начало в ж. № 6 – 12 г.)

Валиев Р.З., Рааб Г.И., Боткин А.В., Дубинина С.В. Получение ультрамелкозернистых металлов и сплавов методами интенсивной пластической деформации: новые подходы в разработке технологий .....	44
Федоткин А.А., Меденцов В.Э., Столяров В.В. Структурно-фазовые превращения при растяжении с током .....	47
Кулагина В.В., Потекаев А.И., Клопотов А.А., Старостенков М.Д. Влияние плотности планарных дефектов структуры на термодинамическую устойчивость относительно структурно-фазовых превращений в слабоустойчивом состоянии сплавов .....	52
Вершинина Т.Н., Колобов Ю.Р., Леонтьева-Смирнова М.В. Анализ характеристик зернограничного ансамбля в хромистой феррито-мартенситной стали ЭК-181 .....	57
Шаркеев Ю.П., Ерошенко А.Ю., Кукареко В.А., Белый А.В., Батаев В.А. Наноструктурированный титан. Применение, структура, свойства .....	60
Ионина А.В., Ващук Е.С., Райков С.В., Иванов Ю.Ф., Будовских Е.А., Громов В.Е. Формирование поверхностных слоев при электронно-пучковой обработке углеродистой стали после электровзрывного бороалитирования и боро-меднения .....	64
Алехин В.П. Получение нано- и субмикроструктур в сталях с использованием ультразвуковой технологии .....	68

## CONTENTS

### RESOURCES SAVING IN FERROUS METALLURGY

<b>Samigulina L.A., Velichko A.V., Pavlovich L.B.</b> Synthesis of metal-phthalocyanines with various complexing agents .....	3
<b>Mochalov S.P., Rybenko I.A., Mochalov P.S., Kalashnikov S.N.</b> Mathematical modeling of dynamic burning processes in the swirl combustion chamber for suspension coal-water-slurry fuel from coal-enrichment wastes .....	6

### METALLURGICAL TECHNOLOGIES

<b>Yakushevich N.F., Beskhemel'nitskaya A.A.</b> Thermodynamic analysis of melt system $K_2O - SiO_2$ .....	10
<b>Melamud S.G., Yur'ev B.P., Spirin N.A.</b> Study of mechanism and kinetics for the iron-ore pellets desulfurization .....	14
<b>Amdur A.M., Potapov A.M., Raznitsina A.L., Lkhamsuren M.</b> Reduction kinetics of iron ore concentrate with coal .....	17
<b>Antonov V.P., Taran N.I., Klimov V.Ya., Shvidkov N.I.</b> Determination of hydraulic parameters of the castability spiral test .....	20
<b>Kopylov I.V., Volkov K.V., Romadin A. Yu., Peretyat'ko V.N.</b> Characteristics of the ways of breakdown bar longitudinal separation by the rebar rolling .....	23
<b>Protopopov E. V., Kalimullin R.F., Chernyatevich A.G., Kharlashin P.S.</b> Modeling of gas-powder flow in the tuyere with external mixing .....	26

### FERROUS METALLURGY ENGINEERING

<b>Beygel'zimer E.E., Beygel'zimer Ya.E.</b> Theoretical size calculation of the irrigation drip of the spray jet subject to incline and rotating of the sprayer .....	32
<b>Nikitin A.G., Laktionov S.A., Sakharov D.F.</b> Mathematical model of the fracture process of brittle material in the single-roll crusher .....	36

## INFORMATION TECHNOLOGIES AND FERROUS METALLURGY AUTOMATIC MANAGEMENT

<b>Sarychev V.D., Kuksov I.A., Mochalov S.P., Shendrikov A.E.</b> STAR CMM+ based mathematical modeling of gas-dynamic flows in the swirl chamber .....	39
---	----

### SHORT COMMUNICATIONS

<b>Amdur A.M., Lkhamsuren M., Raznitsina A.L.</b> The structure of the soot carbon of its thermodynamic activity .....	43
--	----

### Topical collection of articles «NANOSTRUCTURED MATERIAL SCIENCE» (continuation, beginning in the journal № 6 – 2012)

<b>Valiev R.Z., Raab G.I., Botkin A.V., Dubinina S.V.</b> Ultrafine metals and alloys production by methods of severe plastic deformation: new approaches to technology development .....	44
<b>Fedotkin A.A., Medentsov V.E., Stolyarov V.V.</b> Structural phase transformations in tension with the current .....	47
<b>Kalugina V.V., Potekaev A.I., Klopotov A. A., Starostenkov M.D.</b> The influence of density of planar defects in the structure on the thermodynamic stability relative to the structural phase transformations in the weak steady state of alloys .....	52
<b>Vershinina T.N., Kolobov Yu.R., Leont'eva-Smirnova M.V.</b> Characteristics analysis of grain boundary ensemble in chromium EK-181 ferritic-martensitic steel .....	57
<b>Sharkeev Yu.P., Eroshenko A.Yu., Kukarenko V.A., Belyi A.V., Bataev V.A.</b> Nanostructured titanium. Use, structure, properties .....	60
<b>Ionina A.V., Vashchuk E. S., Raykov S.V., Ivanov Yu.F., Budovskikh E.A., Gromov V. E.</b> Formation of surface layers during electron-beam processing of carbon steel after electro-explosive boroaluminizing and copper-boron plating .....	64
<b>Alekhin V.P.</b> Production of nano- and submicrocrystalline structures in steels using ultrasonic technology .....	68

---

Подписано в печать 04.09.2012. Формат 60×90 1/8. Бум. Офсетная № 1.  
Печать цифровая. Усл. печ. л. 9,0. Заказ.

---

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