

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

№ 10, 2015

Издается с января 1958 г. ежемесячно

Том 58

ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Главный редактор: **ЮСФИН Ю.С.**

(Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)

Заместитель главного редактора: **ПРОТОПОВ Е.В.**

(Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк)

Ответственный секретарь: **ПОЛУЛЯХ Л.А.**

(Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)

Заместитель ответственного секретаря: **ОЛЕНДАРЕНКО Н.П.**

(Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк)

Члены редакционной коллегии:

АСТАХОВ М.В. (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)

АШИХМИН Г.В. (ОАО «Институт Цветметобработка», г. Москва)

БЕЛОВ В.Д. (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)

ВОЛЫНКИНА Е.П. (Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк)

ГОРБАТЮК С.М. (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)

ГРИГОРОВИЧ К.В., редактор раздела «Ресурсосбережение в черной металлургии» (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва)

ГРОМОВ В.Е. (Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк)

ДУБ А.В., редактор раздела «Инжиниринг в черной металлургии» (Госкорпорация «Росатом», г. Москва)

КАВАЛЛА Р. (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)

КОЛОКОЛЬЦЕВ В.М. (Магнитогорский государственный технический университет, г. Магнитогорск)

КОСЫРЕВ К.Л., редактор раздела «Металлургические технологии» (ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», г. Москва)

КУРНОСОВ В.В. (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)

ЛАЗУТКИН С.С. (ГК «МетПром», г. Москва)

МЫШЛЯЕВ Л.П., редактор раздела «Информационные технологии и автоматизация в черной металлургии» (Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк)

НИКУЛИН С.А. (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)

ПОДГОРОДЕЦКИЙ Г.С. (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)

ПЫШМИНЦЕВ И.Ю., редактор раздела «Высокопрочные стали для энергетики» (Российский научно-исследовательский институт трубной промышленности, г. Челябинск)

СИМОНЯН Л.М., редактор раздела «Рациональное природопользование в черной металлургии» (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)

СОЛОДОВ С.В. (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)

СПИРИН Н.А. (Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург)

ТАНГ ГУОИ (Институт перспективных материалов университета Циньхуа, г. Шеньжень, Китай)

ТЕМЛЯНЦЕВ М.В. (Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк)

ФИЛОНОВ М.Р., редактор раздела «Материаловедение и нанотехнологии» (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)

ШПАЙДЕЛЬ М.О. (Швейцарская академия материаловедения, Швейцария)

ЮРЬЕВ А.Б. (ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК», г. Новокузнецк)

Учредители:



Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»



Сибирский государственный
индустриальный университет

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: (495) 638-44-11, (499) 236-14-27
E-mail: fermet.misis@mail.ru, ferrous@misis.ru
www.fermet.misis.ru

654007, Новокузнецк, 7,
Кемеровской обл., ул. Кирова, д. 42
Сибирский государственный
индустриальный университет,
Тел.: (3843) 74-86-28
E-mail: redjizvz@sibsiu.ru

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

IZVESTIYA

VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA

IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY

Chief editor: YUSFIN YU.S.

(National Research Technological University "MISIS", Moscow)

Deputy chief editor: PROTOPOPOV E.V.

(Siberian State Industrial University, Novokuznetsk)

Responsible secretary: POLULYAKH L.A.

(National Research Technological University "MISIS", Moscow)

Deputy responsible secretary: OLENDARENKO N.P.

(Siberian State Industrial University, Novokuznetsk)

Editorial board:

ASTAKHOV M.V. (National Research Technological University "MISIS", Moscow)

ASHIHMIN G.V. (OJSC "Institute Tsvetmetobrabotka", Moscow)

BELOV V.D. (National Research Technological University "MISIS", Moscow)

VOLYNKINA E.P. (Siberian State Industrial University, Novokuznetsk)

GORBATYUK S.M. (National Research Technological University "MISIS", Moscow)

GRIGOROVICH K.V., Editor of the section *"Resources Saving in Ferrous Metallurgy"* (Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS, Moscow)

GROMOV V.E. (Siberian State Industrial University, Novokuznetsk)

DUB A.V., Editor of the section *"Engineering in Ferrous Metallurgy"* (State Corporation "Rosatom", Moscow)

KAVALLA R. (National Research Technological University "MISIS", Moscow)

KOLOKOL'TSEV V.M. (Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk)

KOSYREV K.L., Editor of the section *"Metallurgical Technologies"* (FSUE "TsNIIchermet named after Bardin I.P.", Moscow)

KURNOSOV V.V. (National Research Technological University "MISIS", Moscow)

LAZUTKIN S.S. (Group of Companies "MetProm", Moscow)

MYSHLYAEV L.P., Editor of the section *"Information Technologies and Automatic Control in Ferrous Metallurgy"* (Siberian State Industrial University, Novokuznetsk)

NIKULIN S.A. (National Research Technological University "MISIS", Moscow)

PODGORODETSKIY G.S. (National Research Technological University "MISIS", Moscow)

PYSHMINTSEV I.YU., Editor of the section *"High-strength Steel for Power Engineering"* (Russian Research Institute of the Pipe Industry, Chelyabinsk)

SIMONYAN L.M., Editor of the section *"The Rational Use of Natural Resources in the Steel Industry"* (National Research Technological University "MISIS", Moscow)

SOLODOV S.V. (National Research Technological University "MISIS", Moscow)

SPIRIN N.A. (Ural Federal University, Ekaterinburg)

TANG GUOI (Institute of Advanced Materials of Tsinghua University, Shenzhen, China)

TEMLYANTSEV M.V. (Siberian State Industrial University, Novokuznetsk)

FILONOV M.R., Editor of the section *"Materials Science and Nanotechnologies"* (National Research Technological University "MISIS", Moscow)

SPAIDEL' M. (Swiss Academy of Materials, Switzerland)

YUR'EV A.B. (OJSC "EVRAZ WSMP", Novokuznetsk)

Founders:



National Research
Technological University "MISIS"



Siberian State
Industrial University

This issue of the journal was prepared by
Siberian State Industrial University

Editorial addresses:

119049, Moscow, Leninskii prosp., 4
National Research Technological
University "MISIS",
Tel./fax: +7 (495) 638-44-11, +7 (499) 236-14-27
E-mail: fermet.misis@mail.ru, ferrous@sisiu.ru
www.fermet.misis.ru

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

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

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

СОДЕРЖАНИЕ

РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Козырев Н.А., Протопопов Е.В., Уманский А.А., Бойков Д.В. Совершенствование технологии раскисления и внепечной обработки рельсовой электростали с целью повышения качества рельсового проката	721
---	-----

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Полубояров В.А., Коротаева З.А., Жданок А.А., Кузнецов В.А., Самохин А.В. Внутриформенное модифицирование чугунов. Влияние состава и концентрации наноразмерных модификаторов на эксплуатационные характеристики серого чугуна. Сообщение 3	728
Вдовин К.Н., Феоктистов Н.А., Синицкий Е.В., Горленко Д.А., Дуров Н.А. Выплавка высокомарганцевистой стали в дуговой сталеплавильной печи. Технология. Сообщение 1	735
Темлянцева М.В., Филиппова М.В., Перетятко В.Н. Горячая пластическая деформация стали марки 08X21H5T	740
Якубайлик Э.К., Балаев А.Д., Ганженко И.М., Бутов П.Ю. Корреляция магнитных свойств и содержания железа в продуктах мокрой магнитной сепарации	744
Селянин И.Ф., Феоктистов А.В., Деев В.Б., Модзелевская О.Г., Куценко А.А. Физико-химический анализ и практика модифицирующей способности барий-стронциевого карбоната БСК-2 при изготовлении чугуна	749

Калиногорский А.Н., Протопопов Е.В., Чернятевич А.Г., Фейлер С.В., Багрянцев В.И. Исследование особенностей применения вихревых технологий для нанесения огнеупорных покрытий на футеровку конвертеров. Сообщение 1. Особенности дробления жидкого шлака при раздувке вихревой фурмой	756
---	-----

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

Гаврилюк В.Г. Углерод, азот и водород в сталях: пластичность и хрупкость	761
Райков С.В., Коновалов С.В., Капралов Е.В., Будовских Е.А., Целлермаер В.Я. Формирование износостойких поверхностных слоев наплавкой	769
Иванов Ю.Ф., Денисова Ю.А., Тересов А.Д., Крысина О.В. Формирование поверхностного сплава при плавлении системы пленка – подложка высокоинтенсивным импульсным электронным пучком. Сообщение 2	775
Громов В.Е., Морозов К.В., Юрьев А.Б., Перегудов О.А. Фрагментация зеренной структуры закаленных рельсов	781

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Скребцов А.М., Терзи В.В., Проценко Д.Н. Уникальный эксперимент по термодиффузии элементов в жидком чугуне	785
К 85-летию В.Е. Панина	787

IZVESTIYA VUZov. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2015. Vol. 58. No. 10

CONTENTS

RESOURCES SAVING IN FERROUS METALLURGY

N.A. Kozыrev, E.V. Protopyov, A.A. Umanskii, D.V. Boikov Improved deoxidation technologies and secondary treatment of rail electric steel in order to improve the quality of railway rolling	721
--	-----

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

V.A. Poluboyarov, Z.A. Korotaeva, A.A. Zhdanok, V.A. Kuznetsov, A.V. Samokhin Intraform modification of cast iron. Influence of the composition and concentration of nanosized modifiers on the service characteristics of gray cast iron. Report 3	728
K.N. Vdovin, N.A. Feoktistov, E.V. Sinitskii, D.A. Gorlenko, N.A. Durov High-manganese steel smelting in electric arc furnace. Technology. Report 1	735
M.V. Temlyantsev, M.V. Filippova, V.N. Peretyat'ko Hot plastic deformation of 08Cr21Ni5Ti steel	740
E.K. Yakubailik, A.D. Balaev, I.M. Ganzhenko, P.Yu. Butov Correlation of magnetic parameters and iron content in products of wet magnetic separation	744
I.F. Selyanin, A.V. Feoktistov, V.D. Deev, O.G. Modzelevskaya, A.A. Kutsenko Physical and chemical analysis of practice modifying ability of barium-strontium carbonate BSK-2 in cast iron manufacturing	749

A.N. Kalinogorskii, E.V. Protopyov, A.G. Chernyatevich, S.V. Feiler, V.I. Bagryantsev Application of vortex technologies of refractory coating formation for converter lining. Report 1. Features of liquid slag crushing at blowing by vortex tuyere	756
---	-----

MATERIAL SCIENCE AND NANOTECHNOLOGIES

V.G. Gavriljuk Carbon, nitrogen and hydrogen in steels: plasticity and brittleness	761
S.V. Raikov, S.V. Kononov, E.V. Kapralov, E.A. Budovskikh, V.Ya. Tsellermaer Formation of wear-resistant weld surface	769
Yu.F. Ivanov, Yu.A. Denisova, A.D. Teresov, O.V. Krysinina Formation of surface alloys at melting of film-substrate system by high-intensity pulsed electron beam. Report 2	775
V.E. Gromov, K.V. Morozov, A.B. Yur'ev, O.A. Peregudov Grain structure fragmentation of quenched rails	781

BRIEF COMMUNICATIONS

A.M. Skrebtsov, V.V. Terzi, D.N. Protsenko Unique experiment on thermal diffusion of elements in liquid cast iron	785
To the 85th Anniversary of V.E. Panin	787

УДК 669.187:621.771

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ РАСКИСЛЕНИЯ И ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ РЕЛЬСОВОЙ ЭЛЕКТРОСТАЛИ С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА РЕЛЬСОВОГО ПРОКАТА*

*Козырев Н.А.¹, д.т.н., заведующий кафедрой материаловедения,
литейного и сварочного производства (kozyrev_na@mtsp.sibsiu.ru)*

Протопопов Е.В.¹, д.т.н., профессор, ректор

Уманский А.А.¹, к.т.н., доцент кафедры металлургии черных металлов

Бойков Д.В.², к.т.н., начальник сталеплавильного отдела

¹ Сибирский государственный индустриальный университет

(654007, Россия, Кемеровская обл., г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

² ОАО «ЕВРАЗ – объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат»

(654043, Россия, Кемеровская обл., г. Новокузнецк, шоссе Космическое, 16)

Аннотация. Исследованиями, проведенными в условиях электросталеплавильного цеха ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК», установлено, что увеличение длительности продувки рельсовой стали инертным газом при обработке на агрегате ковш – печь с 63 до 122 мин. способствует уменьшению количества оксидных неметаллических включений, при этом остальные контролируемые параметры качества готовых рельсов не ухудшаются. Промышленными экспериментами доказана технико-экономическая эффективность использования силикомарганца марки FeMnSi30HP вместо силикомарганца марки MnC18 для раскисления рельсовой стали в условиях электросталеплавильного цеха ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК». Установлено повышение степени сквозного усвоения углерода и кремния на 4 и 13 % соответственно. Механические свойства и макроструктура рельсов, полученных при использовании опытной технологии, находятся на уровне плавок текущего производства. По полученным расчетным данным экономическая эффективность от использования нового ферросплава марки FeMnSi30HP составила 13,99 и 32,64 руб./т для рельсов категорий Т1 и НЭ соответственно.

Ключевые слова: неметаллические включения, рельсовая сталь, эксплуатационная стойкость, продувка инертным газом, раскисление, ферросплавы, механические свойства, макроструктура.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-10-721-727

Проблема повышения эксплуатационной стойкости рельсов выходит на первый план [1 – 4]. В настоящее время достигнута стойкость рельсов на уровне 1 млрд. т брутто, ведутся работы по увеличению ресурса работы рельсов до 1,5 млрд. т брутто. Результаты проведенных в последние годы исследований свидетельствуют, что наиболее значимое влияние на эксплуатационную стойкость рельсов оказывает загрязненность стали оксидными неметаллическими включениями [5 – 7]. При этом наиболее негативное влияние на образование контактно-усталостных дефектов в процессе эксплуатации рельсов оказывают так называемые хрупкоразрушенные оксидные включения [8 – 12]. В связи с этим действующей нормативной документацией, распространяющейся на производство рельсового проката из стали марок Э76Ф (категория «В» – рельсы термоупрочненные высшего качества), НЭ76Ф (категория НЭ – рельсы низкотемпературной надежности), Э90АФ (рельсы повышенной износостойкости категории ИК), предусмотрена жесткая регламентация не только обще-

го содержания кислорода в стали, но и кислорода, связанного в хрупкоразрушенные оксидные включения: не более 10 ppm. Таким образом, проблема снижения концентрации хрупкоразрушенных оксидных включений в рельсовом металле является на сегодняшний день актуальной.

Концентрация хрупкоразрушенных оксидных неметаллических включений в рельсах определяется общим содержанием кислорода в стали. Выполнение требования стандартов по концентрации кислорода, связанного в хрупкоразрушенные оксидные включения (не более 10 ppm), возможно при содержании общего кислорода на уровне не более 12 – 13 ppm.

Ранее проведенными в условиях электросталеплавильного цеха ОАО «ЕВРАЗ – объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат» (ЕВРАЗ ЗСМК) исследованиями [13, 14] установлено, что морфология образующихся оксидных включений в значительной степени определяется концентрацией кислорода. Так, при содержании кислорода в готовых рельсах менее 25 ppm встречаются в основном строчки хрупкоразрушенных алюминатов кальция ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), максимальная длина включений не превышает 10 мкм.

* Работа выполнена согласно заданию на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках проектной части госзадания Минобрнауки РФ НИР № 1622ПГ3.

При концентрации кислорода на уровне 40 ppm количество хрупкоразрушенных оксидных включений заметно уменьшается, возрастает доля деформируемых силикатов ($\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$), длина которых находится в пределах 0,12 – 0,30 мм. При дальнейшем увеличении содержания кислорода неметаллические включения представлены в основном силикатами длиной 0,25 – 0,53 мм.

С целью определения характера и степени влияния технологических параметров раскисления и выпечной обработки стали на содержание общего кислорода в рельсовом прокате в условиях электросталеплавильного цеха ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК» выполнено исследование, объектом которого явилась случайная выборка из 190 плавов рельсовой стали марки Э76Ф текущего производства.

В настоящее время технология производства рельсовой стали в электросталеплавильном цехе ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК» включает в себя следующие стадии: выплавка в дуговых сталеплавильных печах емкостью 100 т каждая; выпечная обработка на агрегатах ковш–печь (АКП) и вакууматоре камерного типа; разливка на блюмовой машине непрерывного литья заготовок.

Анализировали влияние следующих технологических параметров на содержание общего кислорода в рельсовом прокате:

- содержания углерода в стали перед выпуском из печи;
- содержания кремния в стали в первой пробе на АКП;
- расхода коксовой мелочи при раскислении стали на выпуске;
- расхода силикомарганца при раскислении стали на выпуске;
- продолжительности продувки инертным газом при обработке на АКП;
- продолжительности обработки стали на вакууматоре.

Использовали методику парного регрессионного анализа.

Уравнение прямой регрессии, выражающее взаимосвязь переменных, имеет общий вид:

$$Y = aX + b,$$

где X и Y – независимая и зависимая переменные; $a = r_{XY} \frac{S_Y}{S_X}$, $b = \bar{Y} - a\bar{X}$ – коэффициенты уравнения регрессии; r_{XY} – парный коэффициент корреляции между переменными; S_X , S_Y – средние квадратические отклонения переменных; $\bar{X}$, $\bar{Y}$ – средние арифметические значения переменных.

Парный коэффициент корреляции определяется по выражению

$$r_{XY} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{(X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{S_X S_Y},$$

где n – количество наблюдений в выборке.

При нелинейной взаимосвязи между переменными в зависимости от вида нелинейной функции используют различные методы расчета коэффициентов уравнения регрессии. Для полинома второго порядка $Y = b + a_1X + a_2X^2$ расчет коэффициентов уравнения регрессии производится путем решения системы уравнений:

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^n Y_i = na + b \sum_{i=1}^n X_i + c \sum_{i=1}^n X_i^2; \\ \sum_{i=1}^n Y_i X_i = a \sum_{i=1}^n X_i + b \sum_{i=1}^n X_i^2 + c \sum_{i=1}^n X_i^3; \\ \sum_{i=1}^n Y_i X_i^2 = a \sum_{i=1}^n X_i^2 + b \sum_{i=1}^n X_i^3 + c \sum_{i=1}^n X_i^4. \end{cases}$$

Для решения приведенной системы уравнений используют метод Крамера, согласно которому $a = \Delta a / \Delta$; $b = \Delta b / \Delta$; $c = \Delta c / \Delta$ (где Δ – определитель системы; Δa , Δb , Δc – определители, полученные путем замены соответствующего столбца на столбец свободных членов).

Проверку надежности полученных уравнений регрессии проводили путем сравнения коэффициентов корреляции (детерминации) с критическими значениями согласно табличных данных.

Проведенным анализом установлено значимое влияние на содержание общего кислорода в металле следующих параметров: длительности продувки металла на установке ковш–печь (рис. 1) и расхода силикомарганца при раскислении стали на выпуске из печи (рис. 2). Остальные анализируемые параметры по полученным данным не оказывают значимого влияния на содержание кислорода в стали.

Установлено, что при увеличении длительности продувки стали на АКП наблюдается снижение концент-

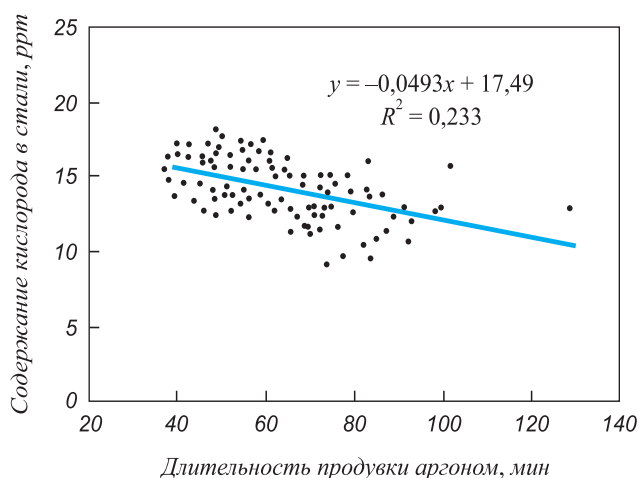


Рис. 1. Влияние длительности продувки аргоном на АКП на содержание кислорода в рельсовой стали

Fig. 1. Influence of blowing duration with argon at the aggregate ladle – furnace (ALF) on the content of oxygen in rail steel

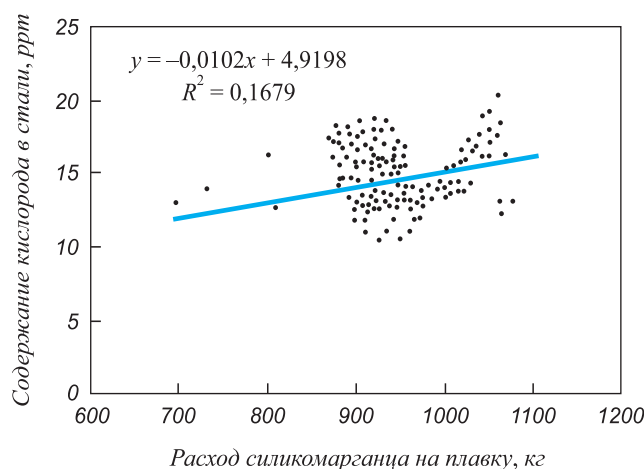


Рис. 2. Влияние расхода силикомарганца на выпуск из печи на содержание кислорода в рельсовой стали

Fig. 2. Influence of silicomanganese consumption during the output from the furnace on the content of oxygen in rail steel

рации общего кислорода в металле. Поскольку общее содержание кислорода в стали складывается из растворенного в металле кислорода и кислорода, связанного в неметаллические включения, то, очевидно, полученная зависимость (рис. 1) обусловлена снижением именно количества оксидных неметаллических включений.

При продувке стали в ковше инертными газами происходят перенос газовыми пузырями неметаллических включений в жидкий шлак и последующая ассимиляция включений шлаком. Процесс переноса включений пузырьками газа обусловлен общим свойством несмачиваемых жидкостью твердых частиц прилипать к находящимся в жидкости пузырькам газа – флотацией. При этом степень флотируемости зависит от размера частиц: при увеличении размеров включений степень флотируемости возрастает.

С точки зрения термодинамики процесса перехода неметаллических включений из металла в шлак лимитирующим звеном, определяющим эффективность очистки стали от включений, является стадия отрыва их от границы металл–шлак. Переход неметаллических включений с межфазной границы в шлак сопровождается повышением энергии Гиббса в системе металл–включение–шлак и поэтому является термодинамически невозможным. Однако в реальных условиях этот процесс протекает за счет действия различных факторов кинетического характера. Поэтому для повышения эффективности удаления неметаллических включений из стали необходимо осуществлять интенсивное обновление слоев шлака, приграничных к металлу, за счет кинетических факторов, в частности, продувки металла инертным газом.

Отсутствие взаимосвязи между содержанием кислорода в стали и параметрами, характеризующими окисленность расплава (содержанием углерода на выпуске из печи и содержанием кремния в первой ковшевой

пробе на АКП), обусловлено используемым порядком присадки раскислителей. В настоящее время присадку коксовой мелочи осуществляют после присадки силикомарганца, то есть в раскисленный металл. Доказательством такого предположения является тот факт, что увеличение в процессе выпуска металла из печи количества присадок силикомарганца приводит к увеличению содержания кислорода в готовой стали (рис. 2).

Отсутствие зависимости содержания кислорода в стали от основности шлака в процессе обработки на АКП обусловлено достаточно узким интервалом изменения значений этого параметра.

Таким образом, в ходе исследований выявлено положительное влияние увеличения длительности продувки инертным газом при обработке на АКП на загрязненность стали оксидными неметаллическими включениями.

Для определения технико-экономической эффективности увеличения длительности продувки аргоном на АКП проведена серия из 15 опытных плавов, на которых продолжительность продувки составляла не менее 100 мин. В качестве базы для сравнительного анализа использованы 19 плавов текущего производства, проведенных в этот же период.

По полученным данным (табл. 1) увеличение средней длительности продувки металла на агрегате ковш–печь с 63 до 122 мин привело к увеличению удельного расхода электроэнергии на АКП в среднем на 27,3 кВт·ч/т (с 64,9 до 92,2 кВт·ч/т стали) или на 42 %. Удельный расход аргона при этом увеличился на 0,32 м³/т (с 0,24 до 0,46 м³/т) или на 92 %. При этом качество рельсового проката, полученного в опытных плавках, удовлетворяет требованиям Регламента и нормативной документации по следующим параметрам:

- содержание химических элементов;
- содержание водорода;
- качество макроструктуры;
- уровень механических свойств в состоянии после прокатки.

На втором этапе исследований [15] проведена серия опытно-промышленных плавов, при раскислении использовали силикомарганец марки FeMnSi30HP производства ОАО «Сибирская горно-металлургическая компания Ферросплав» взамен традиционно используемого силикомарганца марки MnC18. Химический состав ферросплавов согласно требований ГОСТ 4756 – 91 представлен в табл. 2.

С использованием ферросплава марки FeMnSi30HP провели пять плавов рельсовой стали марки Э76Ф (категория Т1 – рельсы термоупрочненные). Выплавку, выпечную обработку и разливку металла опытных плавов проводили в соответствии с требованиями действующей нормативной документации. Для сравнения были выбраны технологические параметры 27 плавов, выплавленных непосредственно до и после проведения опытных плавов.

Т а б л и ц а 1

Сравнительный анализ показателей плавов при различной длительности обработки на АКП

Table 1. Comparative analysis of melt rates at different processing duration at the aggregate ladle – furnace (ALF)

Показатель	Значение показателя					
	опытные плавки (15 плавов)			текущее производство (19 плавов)		
	min	max	сред.	min	max	сред.
Длительность продувки аргоном на АКП, мин	103,0	146,0	122,4	52,0	72,0	63,0
Длительность продувки азотом на АКП, мин	0	25,0	5,5	0	0	0
Суммарная длительность продувки на АКП, мин	103,0	146,0	126,4	52,0	72,0	63,0
Расход аргона на продувку: м ³ /ч м ³ /т	15,90 0,27	43,20 0,72	27,90 0,46	16,70 0,13	30,80 0,32	26,10 0,24
Расход азота на продувку: м ³ /ч м ³ /т	0 0,07	38,61 0,142	7,37 0,10	0 0	0 0	0 0
Температура, °С: в начале обработки на АКП в конце обработки на АКП	1512,0 1614,0	1599,0 1623,0	1549,1 1619,5	1496,0 1616,0	1611,0 1630,0	1545,2 1620,4
Удельный расход электроэнергии на АКП, кВт·ч/т	77,10	106,00	92,20	55,10	73,70	64,94
Расход феррованадия азотированного, кг/т	1,32	1,50	1,44	1,37	1,53	1,44

Т а б л и ц а 2

Химический состав силикомарганца

Table 2. Chemical composition of silicomanganese

Ферросплав	Содержание, %, элементов			
	Mn	Si	C	P
MnC18	более 65 до 75 включительно	более 15 до 20 включительно	не более 0,35	не более 0,03
FeMnSi30HP	более 57 до 67 включительно	более 28 до 35 включительно	не более 0,10	не более 0,20

По результатам проведенного промышленного эксперимента установлено следующее:

- среднее содержание кремния в металле опытных плавов перед обработкой на вакууматоре составило 0,319 %, на плавках сравнения 0,316 %;
- степень сквозного усвоения углерода и кремния в среднем увеличилась на 4 и 13 %, что достигнуто за счет более глубокого раскисления металла в процессе выпуска из печи, обусловленного введением большего количества кремния. Так, на выпуске металла из печи усвоение углерода возросло почти в два раза и составило на опытных плавках 49,67 %, на плавках сравнения – 24,60 %. Усвоение кремния увеличилось в 1,1 раза (93,60 % против 88,09 %);
- среднее содержание алюминия в металле опытных и сравнительных плавов составило 0,0022 и 0,0029 % соответственно.

С целью подтверждения полученных результатов и комплексной оценки технико-экономической эффектив-

ности использования ферросплава марки FeMnSi30HP проведена серия опытно-промышленных плавов, в том числе 62 плавки стали марки Э76Ф (категория Т1) и 19 плавов стали марки Э76Ф (категория НЭ).

По оценке механических свойств и макроструктуры рельсов, полученных при использовании опытной технологии, служебные характеристики металла соответствуют требованиям ГОСТ Р 51685 – 2000 и ТУ 0921-118-01124328 – 2003 и находятся на уровне плавов текущего производства (табл. 3, 4).

Расчет экономической эффективности провели исходя из фактически полученного расхода ферросплавов на опытных плавках при текущем уровне цен на ферросплавы. Расход ферросплавов при использовании опытной и существующей технологий раскисления рельсовой стали представлен в табл. 5.

При проведении опытных плавов пониженный расход ферросилиция получен в связи с тем, что содержание кремния в ферросплаве марки FeMnSi30HP выше, чем в силикомарганце MnC18. Также сле-

Т а б л и ц а 3

Механические свойства горячекатаных рельсов

Table 3. Mechanical properties of hot-rolled rails

Параметр	σ_T , Н/мм ²	σ_B , Н/мм ²	δ , %	Ψ , %	Твердость на поверхности головки, НВ
Средние значения на опытных плавках (категория Т1)	601,4	1085,0	11,26	17,04	326,9
Средние значения за 2012 г. (категория Т1)	628,5	1086,8	10,72	17,79	328,3
Средние значения на опытных плавках (категория НЭ)	665,0	1095,0	11,50	17,00	317,0
Средние значения за 2012 г. (категория НЭ)	691,4	1128,6	9,82	15,87	336,8
Требования ГОСТ Р 51685 – 2000					
	–	не менее		–	–
		900	5,0		

Т а б л и ц а 4

Механические свойства термоупрочненных рельсов

Table 4. Mechanical properties of heat-strengthened rails

Параметр	σ_T , Н/мм ²	σ_B , Н/мм ²	δ_5 , %	Ψ , %
Средние значения на опытных плавках (категория Т1)	942,5	1270,0	11,25	32,0
Средние значения за 2012 г. (категория Т1)	920,4	1271,3	12,6	35,8
Средние значения на опытных плавках (категория НЭ)	920,0	1270,0	11,0	30,0
Средние значения за 2012 г. (категория НЭ)	911,6	1271,3	12,8	39,4
Требования ГОСТ Р 51685 – 2000				
	не менее			
	800	1180	8	25

Т а б л и ц а 5

Расход ферросплавов при производстве стали Э76Ф

Table 5. Consumption of ferrous alloys when producing Eh76F steel

Ферросплав	Расход ферросплавов, кг/т		Откло- нение, кг/т
	опытная технология	существующая технология	
Категория рельсов Т1			
МnC18	0,11	10,13	–10,02
ФC65	0,30	2,55	–2,25
FeMnSi30HP	12,16	0	+12,16
Категория рельсов НЭ			
МnC18	0,10	10,28	–10,18
ФC65	0,29	2,48	–2,19
FeMnSi30HP	11,76	0	+11,76

дует отметить, что применение незначительного (0,10 – 0,11 кг/т) количества силикомарганца марки МnC18 при проведении опытных плавов было выз-

вано необходимостью корректировки массовой доли марганца в металле в процессе обработки на установке вакуумирования.

По полученным расчетным данным экономическая эффективность при использовании нового ферросплава марки FeMnSi30HP для раскисления рельсовой стали Э76Ф составила 13,99 и 32,64 руб./т стали для рельсов категорий Т1 и НЭ соответственно.

Выводы. Исследованиями, проведенными в условиях электросталеплавильного цеха ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК», установлено, что увеличение длительности продувки рельсовой стали инертным газом при обработке на агрегате ковш – печь с 63 до 122 мин способствует уменьшению количества оксидных неметаллических включений, при этом остальные контролируемые параметры качества готовых рельсов не ухудшаются. Промышленными экспериментами доказана технико-экономическая эффективность использования силикомарганца марки FeMnSi30HP вместо силикомарганца марки МnC18 для раскисления рельсовой стали в условиях электросталеплавильного цеха ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК». Степень сквозного усвоения углерода и кремния повышается на 4 и 13 %, при этом механические свойства

и макроструктура рельсов, полученных при использовании опытной технологии, находятся на уровне плавок текущего производства. Экономическая эффективность при использовании нового ферросплава марки FeMnSi30HP составила 13,99 и 32,64 руб./т для рельсов категорий Т1 и НЭ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Дерябин А.А., Рабовский В.А., Шур Е.А. Повышение требований к качеству железнодорожных рельсов в новом национальном стандарте // *Сталь*. 2000. № 11. С. 82 – 85.
2. Синельников В.А., Филиппов Г.А. Технологические аспекты повышения качества и уровня потребительских свойств железнодорожных рельсов // *Металлург*. 2001. № 10. С. 50 – 52.
3. Соли Р., Райф Р. Продление срока службы рельсов и колес // *Железные дороги мира*. 2000. № 9. С. 62 – 65.
4. Рейхарт В.А. О критериях качества железнодорожных рельсов. – В кн.: Влияние свойств металлической матрицы на эксплуатационную стойкость рельсов: сб. науч. тр. – Екатеринбург: ГНЦ РФ ОАО «УИМ», 2006. С. 104 – 115.
5. Дерябин А.А., Добужская А.В. Исследование эффективности процессов раскисления, модифицирования и микролегирования рельсовой стали // *Сталь*. 2000. № 11. С. 38 – 43.
6. Шур Е.А., Трушевский С.М. Влияние неметаллических включений на разрушение рельсов и рельсовой стали. – В кн.: Неметаллические включения в рельсовой стали: сб. науч. тр. – Екатеринбург: ГНЦ РФ ОАО «УИМ», 2005. С. 87 – 94.
7. Георгиев М.Н. Трещиностойкость железнодорожных рельсов. – Кемерово, 2006. – 212 с.
8. Абдурашитов А.Ю. Закономерности образования контактно усталостных дефектов // *Путь и путевое хозяйство*. 2002. № 11. С. 16 – 20.
9. Ахметзянов М.Х., Суровин П.Г. Образование и развитие контактно усталостных повреждений в рельсах // *Железнодорожный транспорт*. 2003. № 5. С. 60 – 65.
10. Рейхарт В.А. Надежность рельсов с трещинами // *Путь и путевое хозяйство*. 2006. № 1. С. 12 – 14.
11. Сосновский Л.А., Сенько В.П. Проблема колеса/рельс с позиции трибофатики. – В кн.: Влияние свойств металлической матрицы на эксплуатационную стойкость рельсов: сб. науч. тр. – Екатеринбург: ГНЦ РФ ОАО «УИМ», 2006. С. 215 – 228.
12. Абдурашитов А.Ю., Крысанов Л.Г. Трещиностойкость рельсов с учетом условий эксплуатации // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2000. № 1. С. 43 – 45.
13. Козырев Н.А., Протопопов Е.В., Айзатулов Р.С., Бойков Д.В. Новая технология производства рельсовой стали // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2012. № 2. С. 25 – 29.
14. Козырев Н.А., Бойков Д.В. Возможности улучшения качества рельсовой стали // *Электрометаллургия*. 2012. № 1. С. 30 – 33.
15. Протопопов Е.В., Павлов В.В., Козырев Н.А., Уманский А.А., Бойков Д.В. Анализ технико-экономической эффективности использования различных вариантов раскисления рельсовой стали. – В кн.: Сборник трудов XIII Международного конгресса сталеплавыльщиков (г. Полевской, 12 – 18 октября 2014 г.). – Москва-Полевской, 2014. С. 256 – 258.

Поступила 9 июля 2014 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2015. Vol. 58. No. 10, pp. 721–727.

IMPROVED DEOXIDATION TECHNOLOGIES AND SECONDARY TREATMENT OF RAIL ELECTRIC STEEL IN ORDER TO IMPROVE THE QUALITY OF RAILWAY ROLLING

N.A. Kozyrev¹, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Chair “Materials, Foundry and Welding Production”

(kozyrev_na@mts.sibsiu.ru)

E.V. Protopopov¹, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Rector

A.A. Umanskii¹, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair of Ferrous Metallurgy

D.V. Boikov², Cand. Sci. (Eng.), Head of the Steel-Making Department

¹ **Siberian State Industrial University** (42, Kirova str., Novokuznetsk, Kemerovo Region, 654007, Russia)

² **OJSC “EVRAZ – Joint West Siberian Metallurgical Plant”** (16, Kosmicheskoe route, Novokuznetsk, Kemerovo Region, 654043, Russia)

Abstract. The studies conducted under the conditions of the electric-furnace melting shop of “EVRAZ ZSMK” have shown that the increase of the duration of the rail steel blowing with an inert gas, when processing at the aggregate “ladle-furnace” from 63 to 122 min., reduces the number of oxide non-metallic inclusions; while the remaining controlled quality parameters of finished rails are not worsen. Production experiments have proved the technical and economic efficiency of silicomanganese of FeMnSi30HP brand instead of silicomanganese of MnS18 brand for deoxidation of rail steel under the conditions of the electric-furnace melting shop of “EVRAZ ZSMK”. An increase in the degree of pass-through assimilation of carbon and silicon has been found (by 4 % and 13 % respectively). The mechanical properties and microstructure of rails, obtained when using experimental techniques, are at the current melting production. According

to the obtained calculated data from the use of cost-effectiveness of a new brand of ferroalloy FeMnSi30HP is 13.99-32.64 rubles/t for the rails of different categories.

Keywords: nonmetallic inclusions, rail steel, operational stability, inert gas blowing, deoxidation, ferroalloys, mechanical properties, macrostructure.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-10-721-727

REFERENCES

1. Deryabin A.A., Rabovskii V.A., Shur E.A. Increase of the requirements to the rails quality in a new national standard. *Stal’*. 2000, no. 11, pp. 82–85. (In Russ.).
2. Sinel’nikov V.A., Filippov G.A. Technological aspects of improvement in rail quality. *Metallurg*. 2001, no. 10, pp. 50–52. (In Russ.).
3. Soli R., Raif R. Extension of the services of rails and wheels. *Zheleznye dorogi mira*. 2000, no. 9, pp. 62–65. (In Russ.).
4. Reikhart V.A. On the quality criteria of rails. In: *Vliyanie svoistv metallicheskoj matritsy na ekspluatatsionnyu stoikost’ rel’sov: sb. nauch. tr.* [Influence of the properties of metal matrix on the operational stability of rails: collected scientific papers]. Ekaterinburg: State Scientific Center RF JSC “Ural Institute of Metals”, 2006, pp. 104–115. (In Russ.).
5. Deryabin A.A., Dobuzhskaya A.V. Research of the efficiency of deoxidation processes, modification and microalloying of rail steel. *Stal’*. 2000, no. 11, pp. 38–43. (In Russ.).
6. Shur E.A., Trushevskii S.M. Influence of non-metallic inclusions on the destruction of rails and rail steel. In: *Nemetallicheskie vklucheniya v rel’sovoi stali: sb. nauch. tr.* [Nonmetallic inclusions in rail steel: collected scientific papers]. Ekaterinburg: State Scien-

- tific Center RF JSC "Ural Institute of Metals", 2005, pp. 87–94. (In Russ.).
7. Georgiev M.N. *Treshchinostoičnost' zheleznodorozhnykh rel'sov* [Crack resistance of rails]. Kemerovo, 2006. 212 p. (In Russ.).
 8. Abdurashitov A.Yu. Formation regularities of contact fatigue defects. *Put' i putevye khozyaistvo*. 2002, no. 11, pp. 16–20. (In Russ.).
 9. Akhmetzyanov M.Kh., Surovin P.G. Formation and continuation of contact fatigue damages in rails. *Zheleznodorozhnyi transport*. 2003, no. 5, pp. 60–65. (In Russ.).
 10. Reikhart B.A. Durability of rails with cracks. *Put' i putevye khozyaistvo*. 2006, no. 1, pp. 12–14. (In Russ.).
 11. Sosnovskii L.A., Sen'ko V.P. The problem of wheel/rail from the position of Tribo-Fatigue. In: *Vliyanie svoistv metallicheskoj matritsy na ekspluatatsionnyuyu stoikost' rel'sov: sb. nauch. tr.* [Influence of the properties of metal matrix on the operational stability of rails: collected scientific papers]. Ekaterinburg: State Scientific Center RF JSC "Ural Institute of Metals", 2006, pp. 215–228. (In Russ.).
 12. Abdurashitov A.Yu., Krysanov L.G. Crack resistance of rails taking into account the service conditions. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2000, no. 1, pp. 43–45. (In Russ.).
 13. Kozyrev N.A., Protopopov E.V., Aizatulov R.S., Boikov D.V. New technology of rail steel production. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2012, no. 2, pp. 25–29. (In Russ.).
 14. Kozyrev N.A., Boikov D.V. Improvement opportunities of rail steel quality. *Elektrometallurgiya*. 2012, no. 1, pp. 30–33. (In Russ.).
 15. Protopopov E.V., Pavlov V.V., Kozyrev N.A., Umanskii A.A., Boikov D.V. Analysis of technical and economic efficiency of different variants of rail steel deoxidation. In: *Sbornik trudov XIII Mezhdunarodnogo kongressa staleplavil'shchikov (g. Polevskoi, 12–18 oktyabrya 2014 g.)* [Proceedings of the XIII International Congress of steelmakers (Polevskoi, October 12–18, 2014)]. Moscow–Polevskoi, 2014, pp. 256–258. (In Russ.).

Acknowledgements. The work was performed in accordance with the instructions in the area of scientific activities within the project of the state task of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation no.1622ПГ3.

Received July 9, 2014

ВНУТРИФОРМЕННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЧУГУНОВ. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И КОНЦЕНТРАЦИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ МОДИФИКАТОРОВ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕРОГО ЧУГУНА. СООБЩЕНИЕ 3*

Полубояров В.А.¹, д.х.н., профессор, ведущий научный сотрудник (sanych@solid.nsc.ru)

Коротаева З.А.¹, к.х.н., научный сотрудник

Жданок А.А.¹, инженер

Кузнецов В.А.², директор

Самохин А.В.³, к.т.н., старший научный сотрудник

¹ Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
(630128, Россия, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18)

² ООО «Петролит-С»
(630088, Россия, г. Новосибирск, ул. Петухова, 51)

³ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
(119891, г. Москва, Ленинский пр., 49)

Аннотация. Исследовано влияние концентрации и состава наноразмерных модификаторов, полученных различными методами (термическим, плазмохимическим, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза – СВС, механохимическим и комбинированным с механохимическим), на микроструктуру и механические свойства синтетического серого чугуна при внутриформенном модифицировании. Кроме этого, в качестве наноразмерных модификаторов были исследованы пылевидные металлургические отходы. Для сравнения модифицирующих свойств использованы классические модификаторы российского производства. Увеличение твердости по Бринеллю в пределах 13 % показали образцы чугуна, модифицированные карбидами вольфрама и титана (методы СВС + механохимический), 10 % – модифицированные оксидом иттрия с цирконием или хромом (механохимический метод) и [α-Fe, TiC_xN_y, SiC] (плазмохимический метод). Увеличение предела прочности на растяжение примерно на 20 % зафиксировано на образцах чугуна, модифицированных карбидами вольфрама и титана с цирконием (механохимический метод). На образцах, модифицированных оксидом иттрия с цирконием или хромом (механохимический метод) и [α-Fe, TiC_xN_y, SiC] (плазмохимический метод), предел прочности возрос на 8 – 12 %. Концентрации модификаторов, при которых проявляется наибольший модифицирующий эффект, составили примерно 0,002 – 0,050 %.

Ключевые слова: внутриформенное модифицирование, железо, карбид титана, карбиды вольфрама, керамические частицы, металл-протектор, механохимический метод, модификатор, плазмохимический метод, предел прочности на растяжение, СВС, серый чугун, твердость, термический метод, титаномагнетит, хром, цирконий.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-10-728-734

Влияние наноразмерных частиц тугоплавких фаз (НЧТФ) на структуру и механические свойства чугунов рассматривается во многих исследованиях, этому вопросу посвящены монографии [1, 2]. В работах [3 – 8] изучены особенности, характерные для введения НЧТФ в чугуны различных марок. В роли модификаторов выступали следующие НЧТФ: SiC, BN, AlN, TiN и TiCN. В работах [3, 4] НЧТФ в виде SiC и BN добавляли в объеме алюминиевого прутка, а Al₂O₃ в работах [3, 4, 6] добавляли на дно ковша в латунной фольге. В исследованиях [5, 7] поверхность НЧТФ, полученных плазмохимическим синтезом, плакировалась смесью твердых углеводородов метанового ряда. В работе [8] смесь частиц SiC с металлом-протектором заворачивали в алюминиевую фольгу и помещали на дно

ковша. Время выдержки после ввода НЧТФ составляло 5 мин [8] и в интервале от нуля до 16 мин [5]. Показано, что после ввода частиц BN в серых чугунах наблюдается измельчение колоний эвтектики [3, 4]; уменьшение глубины отбела [3, 4]; изменение морфологии графитовых включений [3]; увеличение прочности на растяжение на 32 % [3] и относительного удлинения на 40 % [3]. Результатом введения частиц SiC является измельчение зерна [3, 4], уменьшение количества мартенсита до 40 % [4], увеличение износостойкости на 15 – 20 % [3, 4], образование мелкозернистой структуры [5], снижение отбела [5]. Авторы работы [8] отмечают равномерное распределение графита. Показано, что хлопьевидный графит стал тоньше, а выделения сферического графита уменьшились в радиусе. При добавке 0,1 % SiC предел прочности на растяжение возрос на 22,7 %, а износостойкость увеличилась до 78 % в зависимости от концентрации модификатора. Ввод частиц

* Работа выполнена в рамках госконтракта № 16.513.11.3131 при участии А.А. Батаева, Ю.В. Цветкова, Н.В. Алексеева, Н.В. Степановой.

Al_2O_3 в чугун приводит к образованию карбидов округлой формы, равномерно распределенных в объеме матрицы [6], выделению графита глобулярной формы [4], увеличению твердости на 86,6 % [3, 6] и уменьшению износа на 31,6 % [3, 6]. В работе [3] при добавлении частиц TiN и TiCN наблюдали измельчение зеренной структуры, увеличение микротвердости аустенита на 18 – 36 % и перлита на 28 – 47 %. В работе [7] отмечено, что для измельчения аустенита в промышленных отливках размер частиц (TiCN) должен быть 10 – 50 нм, а для устранения отбела и измельчения графитовой фазы размер частиц (SiC) должен быть в пределах 50 – 200 нм. Приводятся также данные об увеличении стойкости валков на 14,7 – 38,7 % и стойкости сталеразливочных изложниц из чугуна на 22 – 45 % [7]. Несмотря на большое количество публикаций, посвященных модифицированию чугунов, исследованию внутриформенного модифицирования как модельного объекта уделяется недостаточно внимания.

Целью настоящей работы является исследование влияния состава модификаторов и их концентрации на микроструктуру и механические свойства синтетического серого чугуна при внутриформенном модифицировании.

Для исследования процессов модифицирования применялись модификаторы, полученные следующими

методами: термическим (углетермическим, Т), плазмохимическим (ПХ), самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС), механохимическим (МХ) и комбинированным с механохимическим (когда модификатор подвергался дополнительной механохимической обработке в планетарно-центробежных мельницах). Кроме этого, в качестве модификаторов были исследованы пылевидные металлургические отходы: ККС (смесь из углерод-карбидкремниевых материалов производства ООО Торговый дом «Русский металлургический брикет») и ПУД (продукт улавливания дисперсный, отход дробления ферросилиция). Состав ККС следующий: $65 \pm 1\%$ SiC; $26 \pm 2\%$ $C_{\text{сум}}$; $6 - 7\%$ SiO_2 ; $\leq 1\%$ CaO; $\leq 1\%$ Al_2O_3 ; $\leq 1\%$ Fe_2O_3 ; следы P; $\leq 0,12\%$ S.

Модификаторы применялись в виде порошков и таблеток diam. 10 – 25 мм, которые получали прессованием без вяжущего материала или с вяжущим материалом – метилцеллюлозой (МЦ). Для сравнения модифицирующих свойств были использованы классические модификаторы российского производства – ферросилиций с магнием и барийстронциевый карбонат. Состав модификаторов, методы получения и свойства приведены в табл. 1.

Модификаторы состава TiCN в медно-стальной матрице получали термическим методом. Компонен-

Т а б л и ц а 1

Состав, методы получения и свойства модификаторов

Table 1. Composition, production methods and the properties of modifiers

Модификатор	Метод получения	МХ-обработка, мин	$S_{\text{уд}}$, м ² /г
TiCN–Cu–Fe	Т	0	0,88
TiCN–Cu–Fe	Т + МХ	1,0	1,70
(TiCN–Fe–Cu) + Zr	Т + МХ	1,0	2,00
α -Fe, TiC_xN_y , SiC:	ПХ	–	
ПХ-1, порошок (90 % Fe)			1,60
ПХ-3, порошок (95 % Fe)			20,20
ПХ-4, порошок (95 % Fe)			5,00
ПХт-1, таблетки (90 % Fe)			1,60
70 – 80 % WC/20 – 30 % TiC	СВС	–	6,0 – 18,5
(WC–TiC) + Zr, ((1)÷1)	СВС + МХ	1,0	5,50
Y_2O_3 + Zr, (1÷1)	МХ	1,0	2,80
Y_2O_3 + Cr, (1÷1)	МХ	0,5	3,00
(SiC + Zr), (1÷1)	МХ	1,0	3,40
FeSi + SiC, (1÷1)	МХ	2,0	7,30
ККС	Отходы	–	1,70
ПУД (ферросилиций, фракция 1,5 – 20 мкм)	Отходы	–	0,30
ККС + ПУД (1÷1)	Отходы + МХ	2,5	17,90
ПФСМг-7(ферросилиций с 7 % Mg)	ТУ 14-5-14-134-86	–	0,40
БСК-2-УС (барийстронциевый карбонат)	ТУ 1717-001-75073896 – 2005	–	0,40
БСК-2-УС + ПУД (3÷2)	Механическая смесь	–	0,40

ты предварительно смешивали, шихту нагревали в течение 1,5–2 ч при температуре 1200 °С. При этом смесь продували азотом для удаления оксидов углерода и образования карбонитрида титана. Состав шихты соответствовал составу лигатуры TiCN–Cu–Fe: TiO₂ (размер частиц 0,1–0,2 мкм); сажа (0,006 мкм); медный порошок; графит (бой электродов); стальная дробь (1 мм); борная кислота. Спек получался в виде кусков и порошка. Для активирования модификатор подвергался дополнительной механохимической обработке в планетарно-центробежных мельницах. Наиболее эффективным оказался модификатор, обработанный дополнительно в мельнице с цирконием или никелем.

Плазмохимическим методом были получены модификаторы в железной матрице состава [α-Fe, TiC_xN_y, SiC] из природного сырья – титаномagnetита – взаимодействием порошка титаномagnetита с метаном в потоке водородно-азотной плазмы. Продукты реакции представляли собой порошки с удельной поверхностью 1,6–20 м²/г.

Методом СВС, комбинируемым с механохимическим методом, были получены модификаторы состава в пересчете на карбиды (70–80 % WC ÷ 20–30 % TiC) с цирконием, выполнявшим функцию металла-протектора. Для получения смеси карбидов вольфрама и титана был впервые использован метод СВС карбида титана в композиции титан–вольфрам–углерод, описанный в работе [9]. Размеры кристаллитов (область когерентного рассеивания), рассчитанные по данным рентгенофазового анализа, для продуктов СВС (WC, W₂C и TiC) находятся в пределах 30–35 нм. Для исследования процессов модифицирования в настоящей работе использовали состав с металлом-протектором цирконием.

Механохимическим методом, совместной обработкой в планетарных мельницах АГО-2 или АГО-3 были получены модификаторы на основе Y₂O₃ или SiC с плакирующими металлами хромом и цирконием и смесь FeSi с SiC.

Выплавку синтетического серого чугуна марок СЧ20 и СЧ25 проводили в индукционной печи ОКБ-281 со следующими характеристиками: емкость тигля 750 кг, футеровка кислая (кварц и 3 % борной кислоты). Заливку в литейные формы проводили при температуре 1350–1380 °С. В ходе экспериментов литейная форма была модифицирована. В нее устанавливали два керамических фильтра, между которыми помещали модификатор. Такое решение препятствовало всплыванию модификатора. В качестве материала для изготовления литейных форм использовали сухую песчано-глинистую смесь.

В ходе эксперимента производили заливку (режим Z – 1) из одного ковша одновременно десяти образцов (девять образцов с различными модификаторами, завернутыми в алюминиевую фольгу, один – без модификатора, на нижний фильтр помещали пустую алюминиевую фольгу).

Среднее значение предела прочности на растяжение рассчитывали по шести измерениям, что обеспечивало корректность получаемых данных. Измерения твердости по Бринеллю НВ проводили на приборе типа ТШ-2. На каждом анализируемом образце делали не менее пяти отпечатков. Полученные данные сравнивали со значениями, зафиксированными на контрольном (К) образце. Микроскопические исследования проводили с использованием оптического микроскопа Carl Zeiss Axio Observer A1m.

Заливку по режиму Z – 1 проводили с целью исследования влияния состава модификаторов и их концентрации на микроструктуру и механические свойства синтетического чугуна СЧ20.

Данные по составу модификаторов, их концентрации (в пересчете на активные керамические частицы), твердость по Бринеллю (и прирост твердости ΔНВ) образцов чугуна отражены в табл. 2 (модификаторы применялись в виде порошков). Наибольшее увеличение твердости (в пределах 13 %) показали образцы чугуна, модифицированные карбидами вольфрама и титана (методы СВС + механохимический). При модифицировании чугуна оксидом иттрия с цирконием или хромом (механохимический метод) и ПХ-3 (плазмохимический метод) твердость возросла примерно на 10 %. Введение в расплав модификаторов типа ПХ-1, ПХ-4 (плазмохимический метод) и отходов (ККС) привело к росту твердости на 5–8 %.

В табл. 3 представлены средние значения предела прочности σ_в на растяжение и значения прироста предела прочности Δσ_в. Наибольшее увеличение предела

Т а б л и ц а 2

Состав, количество модификаторов и твердость по Бринеллю образцов чугуна (режим Z – 1)

Table 2. Composition, the number of modifiers and Brinell hardness of cast iron samples (mode Z – 1)

Модификатор		Образцы чугуна	
Состав	Количество активной фазы, %	НВ, Н/мм ²	ΔНВ, %
Y ₂ O ₃ + Zr	0,0130	201,0	9,8
Y ₂ O ₃ + Cr	0,0250	201,0	9,8
(WC–TiC) + Zr	0,0375	207,0	13,1
(WC–TiC) + Zr	0,0130	192,0	4,9
ПХ-1 [α-Fe, TiC _x N _y , SiC]	0,0030	197,0	7,7
ПХ-3 [α-Fe, TiC _x N _y , SiC]	0,0015	201,0	9,8
ПХ-4 [α-Fe, TiC _x N _y , SiC]	0,0015	192,0	4,9
FeSi + SiC	0,0500	183,0	0
ККС	0,6500	192,0	4,9
Контрольный (алюм. фольга)	0	183,0	–

Предел прочности (и прирост предела прочности) образцов чугуна

Table 3. Ultimate strength (and the increase of ultimate strength) of cast iron samples

Показатель	Значения показателя для образца									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10 (К)
σ_b , МПа	260,4	261,6	280,5	254,0	254,6	262,0	257,4	244,3	242,4	234,2
δ	3,8	5,7	5,0	2,8	8,1	4,0	5,6	7,1	2,6	6,8
$\Delta\sigma_b$, %	12,2	11,7	19,8	8,5	8,7	11,9	9,9	4,3	3,5	0

Пр и м е ч а н и е. δ – доверительный интервал.

прочности (примерно 20 %) зафиксировано на образцах чугуна, модифицированных карбидами вольфрама и титана с цирконием (механохимический метод). При снижении концентрации модификатора в три раза прирост предела прочности по сравнению с контрольным материалом составил 8,5 %.

Остальные образцы с модификаторами, полученными плазмохимическим и механохимическим методами, характеризуются приростом предела прочности в пределах 8 – 12 %.

Микроструктурные исследования выявили, что в структуре всех образцов, кроме третьего, присутствуют перлит (70 %) и феррит (30 %). В образце 3 (модификатор WC–TiC с металлом-протектором цирконием, концентрация керамических частиц 0,0375 %) объемная доля перлита составляет 92 %, феррита 8 % (рис. 1). Феррит находится вокруг графитовых включений в отдельных областях, равномерно расположенных в объеме материала. Дисперсность пластинчатого перлита определяется средним расстоянием между пластинами цементита. Расстояние между пластинами цементита во всех образцах составляет 0,8 – 1,3 мкм.

Заливку по режиму Z – 2 проводили с целью оценки влияния различных модификаторов на микроструктуру

и механические свойства синтетического чугуна второго переплава СЧ25 и оценки верхнего предела концентраций модификаторов. В тигель помещали выплавленный синтетический чугун, в который было добавлено 0,1 % Сг и 0,1 % Ni.

Данные по составу модификаторов, их концентрации, твердости по Бринеллю (в различных точках относительно центра) образцов чугуна приведены в табл. 4. Заметные отличия в значениях твердости могут быть связаны с изменениями фазового состава чугуна. Следует отметить, что твердость образца, модифицированного карбидами вольфрама и титана с цирконием, одинакова во всех точках (образец 8), что обусловлено наиболее равномерной кристаллизацией расплава в присутствии этого модификатора.

Средние значения предела прочности показаны на рис. 2, а изменения уровня прочности по отношению к немодифицированному (контрольному) материалу – на рис. 3. Концентрация модификаторов в этом эксперименте варьировалась в пределах 0,05 – 0,10 % (в пересчете на керамические частицы). Наибольшее увеличение предела прочности зафиксировано на образце 3, модифицированном ферросилицием с магнием. Предел прочности остальных образцов не изменяется или даже

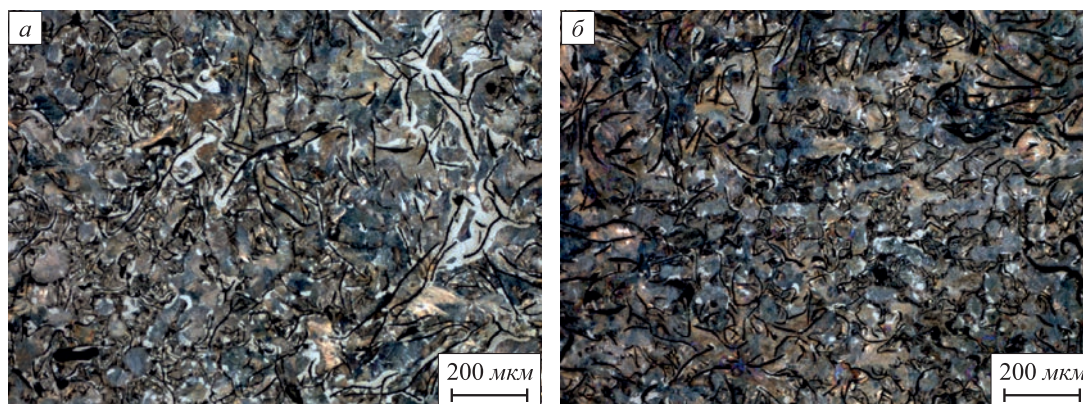


Рис. 1. Структура образцов чугуна, выявленная в 5 %-ном спиртовом растворе HNO_3 :
а – контрольный образец; б – образец 3 (режим Z – 1)

Fig. 1. Structure of cast iron samples, revealed in 5 %-alcoholic solution HNO_3 :
а – check sample; б – sample 3 (mode Z – 1)

Т а б л и ц а 4

Состав, количество модификаторов и твердость по Бринеллю образцов чугуна (режим Z – 2)

Table 4. Composition, the number of modifiers and Brinell hardness of cast iron samples (mode Z – 2)

Образец	Модификатор		Значение HB, Н/мм ² , в точках			
	Состав	Количество активной фазы, %	1 (центр)	2	3	среднее
1	Контр. (алюм. фольга)	0	201	197	197	198,3
2	ККС + ПУД	0,10	192	201	197	196,7
3	ПФСМГ-7 (FeSi + Mg)	0,15	192	197	197	195,3
4	ПХТ-1 [α -Fe, TiC _x N _y , SiC], таблетки	0,05	197	192	197	195,3
5	БСК-2-УС + ПУД	0,10	187	183	187	185,7
6	((TiCN + Cu–Fe) + Zr) + МЦ, таблетки	0,10	179	187	192	186,0
7	(Y ₂ O ₃ + Zr) + МЦ, таблетки	0,10	187	197	197	193,7
8	((WC–TiC) + Zr) + МЦ, таблетки	0,10	197	197	197	197,0
9	(SiC + Zr) + МЦ, таблетки	0,10	187	201	197	195,0

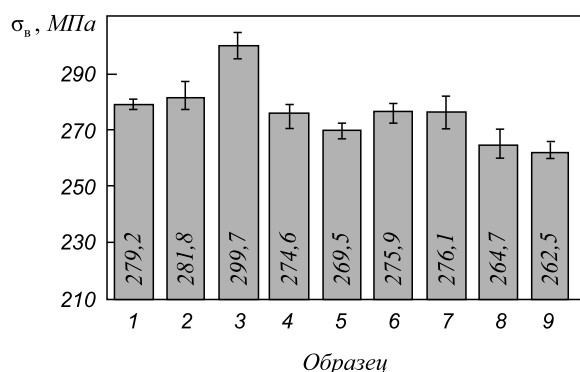


Рис. 2. Временное сопротивление на разрыв образцов чугуна (режим Z – 2)

Fig. 2. Ultimate strength on the rupture of cast iron samples (mode Z – 2)

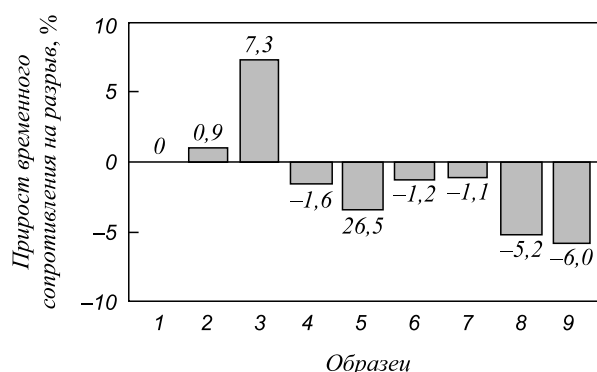


Рис. 3. Изменение временного сопротивления на разрыв материалов по сравнению с контрольным образцом (режим Z – 2)

Fig. 3. Change of ultimate strength on the rupture of the materials in comparison with the check sample (mode Z – 2)

уменьшается. Это говорит о том, что модификаторы эффективны при концентрациях ниже той, что применялась в данной заливке (ниже 0,05 % для модификаторов, полученных плазмохимическим методом, и ниже 0,1 % для модификаторов, полученных остальными методами).

Микроструктурными исследованиями выявлено, что структура образца 3 имеет перлитное строение (рис. 4, в). В структуре остальных образцов присутствуют как перлит, так и феррит. Соотношение перлита и феррита в образцах 2 и 4 составляет соответственно 96 и 4 % (рис. 4, б). В структуре остальных образцов 92 % площади шлифа занимает перлит и 8 % феррит (рис. 4, а). Феррит находится вокруг графитовых включений. Межпластинчатое расстояние в перлите составляет 0,8 – 1,3 мкм.

В структуре образца 5 (модификатор БСК-2-УС плюс ПУД) присутствует фосфидная эвтектика (рис. 4, з).

Выводы. При внутриформенном способе получения чугуна применение наномодификаторов, полученных различными методами (плазмохимическим, термическим, СВЧ, механохимическим и комбинированным вышеуказанных методов с механохимической обработкой в активаторах), позволяет увеличить твердость по Бринеллю, предел прочности на растяжение при концентрации модификаторов примерно 0,002 – 0,050 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сабуров В.П., Черепанов А.Н., Жуков М.Ф. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов. – Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1995. – 344 с.
2. Жуков М.Ф., Черский И.Н. Упрочнение металлических, полимерных и эластомерных материалов ультрадисперсными порошками плазмохимического синтеза. – Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1999. – 312 с.

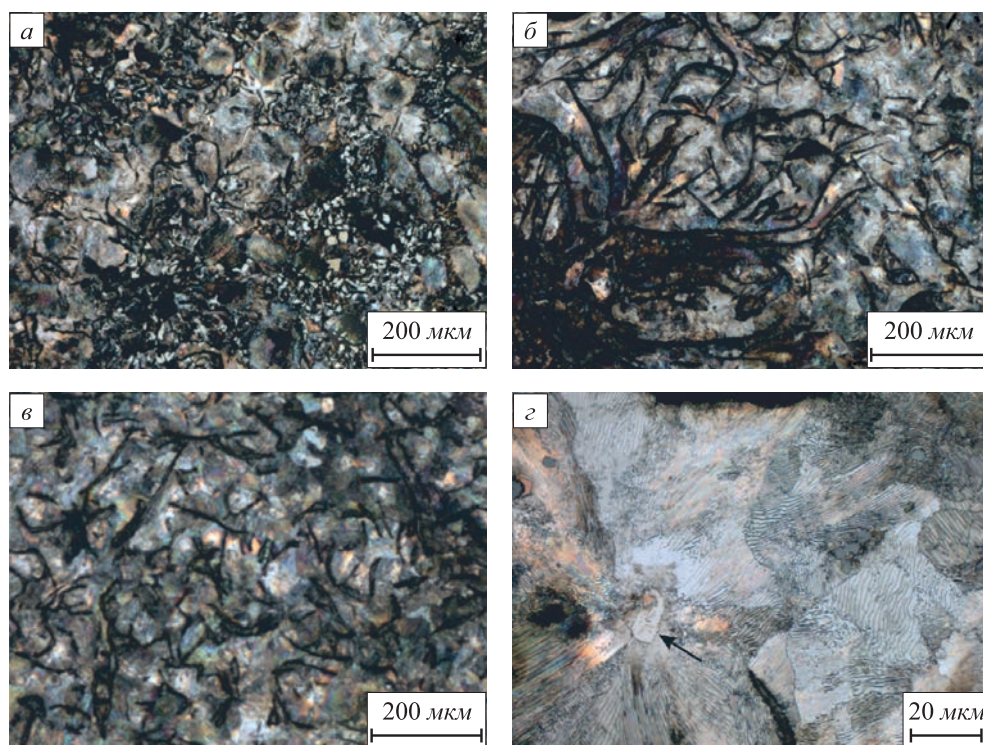


Рис. 4. Структура первого (а), второго (б), третьего (в) и пятого (г) образцов чугуна, выявленная в 5 %-ном спиртовом растворе HNO_3 (режим Z – 2)

Fig. 4. Structure of the first (a), second (b), third (c) and fifth (d) cast iron samples, revealed in 5 %-alcoholic solution HNO_3 (mode Z – 2)

3. Крушенко Г.Г., Черепанов А.Н., Полубояров В.А., Кузнецов В.А. Результаты опытно-промышленных исследований повышения свойств черных и цветных металлов с помощью тугоплавких нанопорошковых материалов // Изв. вуз. Черная металлургия. 2003. № 4. С. 23 – 29.
4. Крушенко Г.Г., Ямских И.С., Бонченков А.А., Мишин А.С. Повышение качества чугуновых отливок с помощью нанопорошков // Металлургия машиностроения. 2002. № 2 (9). С. 20, 21.
5. Хрычиков В.Е., Калинин В.Т., Кривошеев В.А., Доценко Ю.В., Селиверстов В.Ю. Ультрадисперсные модификаторы для повышения качества отливок // Литейное производство. 2007. № 7. С. 2 – 5.
6. Пинкин В.Ф., Каренгин А.Г., Осиненко С.А. Модифицирование высокохромистого чугуна ИСЦ ультрадисперсным порошком // Литейное производство. 1994. № 3. С. 7.
7. Влас М.И., Калинин В.Т., Хрычиков В.Е., Кривошеев В.А., Меняйло Е.В., Кондрат А.А. Модифицирование износостойких чугунов ультра- и нанодисперсными материалами // Системные технологии. 2010. 1 (66). С. 150 – 162.
8. Jian-wei Lia, Mei-ling Chenb, Hong Gaob, Ying-hua Zhaoc Structures and Properties of Cast Irons Reinforced by Trace Addition of Modified SiC Nanopowders // Chinese journal of chemical physics. 2007. Vol. 20. Pp. 625 – 631.
9. Пат. 2508249 РФ. Способ получения нанодисперсных порошков карбидов вольфрама и титана методом СВС / Полубояров В.А., Мали В.И., Коротаева З.А., Жданок А.А., Паули И.А., Степанова Н.В.; опубл. 27.02.14. Бюл. № 6.

Поступила 28 мая 2015 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2015. Vol. 58. No. 10, pp. 728–734.

INTRAFORM MODIFICATION OF CAST IRON. INFLUENCE OF THE COMPOSITION AND CONCENTRATION OF NANOSIZED MODIFIERS ON THE SERVICE CHARACTERISTICS OF GRAY CAST IRON. REPORT 3

V.A. Poluboyarov¹, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Leading Researcher of the Laboratory of Synchrotron Radiation Methods (sanych@solid.nsc.ru)

Z.A. Korotaeva¹, Cand. Sci. (Chem.), Researcher of the Laboratory of Synchrotron Radiation Methods

A.A. Zhdanok¹, Engineer of the Laboratory of Synchrotron Radiation Methods

V.A. Kuznetsov², Director

A.V. Samokhin³, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher

¹ Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (ISSC) (18, Kutateladze str., Novosibirsk, 630128, Russia)

² LLC “Tsentrolit-S” (51, Petukhova str., Novosibirsk, 630088, Russia)

³ Institute of Metallurgy and Material Science named after Baikov A.A., RAS (49, Leninskii ave., Moscow, 119991, Russia)

Abstract. The paper presents the research of the influence of the concentration and composition of nanoscale modifiers, obtained when using

different methods (thermal, plasma-chemical, self-spreading high-temperature synthesis – SHS, mechanochemical and combined with mechano-chemical), on the microstructure and mechanical properties of synthetic grey cast iron in the intraform modification. In addition, in the capacity of nanosized modifiers dust-like metallurgical waste have been investigated. Classic modifiers of the Russian production have been used to compare modifying properties. The increase in the Brinell hardness in the range of 13 % has been shown by the samples of cast iron, modified by tungsten and titanium carbides (the SHS method + the mechanochemical one), 10 % – modified by yttrium with zirconium or chromium (the mechanochemical method) and $[\alpha\text{-Fe}, \text{TiC}_x\text{N}_y, \text{SiC}]$ (the plasma-chemical method). The increase in the limit of tensile strength by approximately 20 % has been recorded on the samples of cast iron, modified by tungsten and titanium carbides with zirconium (the mechanochemical method). On the samples modified by yttrium with zirconium or chromium (the mechanochemical method) and $[\alpha\text{-Fe}, \text{TiC}_x\text{N}_y, \text{SiC}]$ (the plasma-chemical method), tensile strength has increased by 8 – 12 %. The concentration of modifiers, in which the greatest modifying effect has been revealed, has made approximately 0.002 – 0.050 %.

Keywords: intraform modification, iron, titanium carbide, tungsten carbide, ceramic particles, protector metal, mechanochemical method, modifier, plasma-chemical method, ultimate strength on tension, self-spreading high-temperature synthesis, grey cast iron, hardness, thermal method, titaniferous magnetite, chromium, zirconium.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-10-728-734

REFERENCES

1. Saburov V.P., Cherepanov A.N., Zhukov M.F. *Plazmokhimicheskie sintez ul'tradispersnykh poroshkov i ikh primeneniye dlya modifitsirovaniya metallov i splavov* [Plasma chemical synthesis of ultra-disperse powders and their application for modification of metals and alloys]. Novosibirsk: Nauka. Sibirskaya izdatel'skaya firma RAN, 1995, 344 p. (In Russ.).
2. Zhukov M.F., Cherskii I.N. *Uprochneniye metallicheskih, polimernykh i elastomernykh materialov ul'tradispersnymi poroshkami plazmokhimicheskogo sinteza* [Strengthening of metal, polymer and elastomer materials with ultra-disperse powders of plasma chemical synthesis]. Novosibirsk: Nauka. Sibirskaya izdatel'skaya firma RAN, 1999, 312 p. (In Russ.).
3. Krushenko G.G., Cherepanov A.N., Poluboyarov V.A., Kuznetsov V.A. The results of half-industrial studies for improving the properties of ferrous and non-ferrous metals with the help of refractory nano-powdered materials. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2003, no. 4, pp. 23–29. (In Russ.).
4. Krushenko G.G., Yamskikh I.S., Bonchenkov A.A., Mishin A.S. Improvement of the quality of cast iron castings with the help of nanopowders. *Metallurgiya mashinostroeniya*. 2002, no. 2 (9), pp. 20–21. (In Russ.).
5. Khrychikov V.E., Kalinin V.T., Krivosheev V.A., Dotsenko Yu.V., Seliverstov V.Yu. Ultra-disperse modifiers for increasing the quality of castings. *Liteinoe proizvodstvo*. 2007, no. 7, pp. 2–5. (In Russ.).
6. Pinkin V.F., Karengin A.G., Osinenko S.A. Modification of high-chromium cast iron with ultra-disperse powder. *Liteinoe proizvodstvo*. 1994, no. 3, p. 7. (In Russ.).
7. Vlas M.I., Kalinin V.T., Khrychikov V.E., Krivosheev V.A., Menyailo T.V., Kondrat A.A. Modification of wear-resistant cast iron with ultra- and nano-disperse materials. *Sistemnye tekhnologii*. 2010, no. 1 (66), pp. 150–162. (In Russ.).
8. Jian-wei Lia, Mei-ling Chenb, Hong Gaob, Ying-hua Zhaoc. Structures and Properties of Cast Irons Reinforced by Trace Addition of Modified SiC Nanopowders. *Chinese journal of chemical physics*. 2007. Vol. 20, pp. 625–631.
9. Poluboyarov V.A., Mali V.I., Korotaeva Z.A., Zhdanok A.A., Pauli I.A., Stepanova N.V. *Sposob polucheniya nanodispersnykh poroshkov karbidov vol'frama i titana metodom SVS* [Method for production of nano-disperse powders of tungsten and titanium carbides by SHS method]. Patent RF no. 2508249. *Byulleten' izobretenii*. 2014, no. 6. (In Russ.).

Acknowledgements. The work was performed in the frames of State contract no. 16.513.11.3131 with the participation of Bataev A.A., Tsvetkov Yu.V., Alekseeva N.V., Stepanova N.V.

Received May 28, 2015

УДК 669.187.25:669.15'74-194

ВЫПЛАВКА ВЫСОКОМАРГАНЦОВИСТОЙ СТАЛИ В ДУГОВОЙ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОЙ ПЕЧИ. ТЕХНОЛОГИЯ. СООБЩЕНИЕ 1*

Вдовин К.Н.¹, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой литейного производства
и материаловедения (kn.vdovin@gmail.com)

Феокистов Н.А.¹, к.т.н., старший преподаватель кафедры литейного производства
и материаловедения

Сеницкий Е.В.¹, к.т.н., доцент кафедры литейного производства и материаловедения

Горленко Д.А.¹, ассистент кафедры литейного производства и материаловедения

Дуров Н.А.², к.т.н., старший преподаватель кафедры экстракции и рециклинга черных металлов

¹ Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова
(455000, Россия, г. Магнитогорск, Челябинская обл., пр. Ленина, 38)

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

Аннотация. Рассмотрена усовершенствованная технология выплавки марганцовистой стали марки 110Г13Л в дуговой сталеплавильной печи емкостью 25 т методом окисления. Рассмотрены все основные периоды ведения плавки. Представлены данные по исследованию шлакового режима процесса выплавки стали. Расчетным путем с применением практических данных по химическому составу шлаков окислительного и восстановительного периодов проведена оценка активности кислорода в металле. Графически показана зависимость активности кислорода в металле от суммарного содержания оксидов марганца и железа в шлаке. Кроме того, рассмотрена методика определения необходимого количества алюминия для раскисления металла с целью получения его требуемого количества в готовом металле. Исследовано влияние концентрации алюминия в металле на ударную вязкость марганцовистой стали.

Ключевые слова: марганцовистая сталь, электродуговая печь, технология выплавки, восстановительный период, активность кислорода, шлаковый режим, раскисление, ударная вязкость.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-10-735-739

Высокомарганцовистые стали, содержащие от 9 до 15 % марганца, широко применяются для производства деталей горнорудной, машиностроительной, металлургической, железнодорожной и других отраслей промышленности. Широкое применение этой стали обусловлено уникальным свойством – повышение механических и эксплуатационных свойств под действием ударных нагрузок [1].

В настоящее время к качеству литых деталей из марганцовистых сплавов, эксплуатирующихся на горнодобывающих и перерабатывающих предприятиях, предъявляются все большие требования в связи с увеличением объемов добываемой руды и более глубокой ее переработкой. Одним из определяющих факторов качества выплавленного металла, а соответственно и качества отливок, является технология выплавки стали марки 110Г13Л.

Основной задачей проводимых исследований является совершенствование технологии выплавки высокомарганцовистой стали в дуговой печи, а именно процессов диффузионного и осадочного раскисления

стали с целью получения заданной конечной концентрации алюминия в металле.

В литейных цехах до настоящего времени использовалась технология выплавки стали по техническим условиям, которая известна из многолетнего опыта производства отливок из стали марки 110Г13Л. Для совершенствования этой технологии и получения более высокого уровня механических свойств, в частности ударной вязкости, предложен новый подход к выплавке стали в дуговой печи.

Для выплавки стали марки 110Г13Л методом окисления шихту подбирают таким образом, чтобы содержание углерода по расплавлению было выше верхнего предела на $0,3 \pm 0,15\%$ [2]. Металлошихту составляют из 20 – 30 % мелкого лома, 20 – 30 % крупного, 40 – 60 % среднего. На дно загрузочной корзины помещают мелкий лом, затем тяжелый и средний, а наверх – мелкий лом и чугуны. Отходы электродов, кокс загружают на подину печи перед завалкой [3, 4]. Известь присаживают перед завалкой шихты в печь в количестве 2 – 3 % от массы завалки.

После окончания завалки проводят расплавление шихты. Изначально расплавление ведут на средней ступени напряжения. Когда под электродами образуются

* Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15-1910020). В работе приняли участие А.А. Нефедьев, А.А. Метелкин.

колодцы, трансформатор переключается на максимально допустимую мощность (2 – 3 ступень). После полного расплавления отбирают пробу металла для определения химического состава расплава и пробу шлака для определения основности и содержания в нем оксидов марганца и железа [2]. Далее проводят рудное кипение металла, в процессе которого частично снижаются концентрации углерода и фосфора в расплаве. Для проведения рудного кипения в печь подают окислитель – окалину или агломерат в два-три приема из расчета 13 – 20 кг на тонну шихты. На каждые 10 кг окислителя вводят 5 кг извести. Образующийся жидкоподвижный шлак скачивают самотеком или посредством скребка и наводят новый в течение всего рудного периода.

Спустя 15 мин после начала рудного кипения с интервалом в 10 мин отбирают пробы металла для определения его химического состава и расчета скорости выгорания углерода и дефосфорации. При достижении концентрации углерода выше верхнего предела на 0,05 % прекращают подачу окислителя в печь.

После окончания рудного кипения шлак скачивают полностью и начинают период чистого кипения. Новый шлак наводят путем присадок извести и плавикового шпата в соотношении 4:1 из расчета получения 2 – 3 % шлака от массы металла и основности не менее 2,0, в противном случае применяют меры по его корректровке.

Задачей периода чистого кипения является получение требуемого содержания углерода в металле, удаление неметаллических включений и газов. В течение всего периода отбирают пробы металла и шлака для контроля содержания углерода и марганца в металле.

Следующим технологическим этапом является раскисление металла и шлака. Сначала в ванну вводят 50 – 60 % расчетного количества ферромарганца, далее ферросиликоалюминий из расчета ввода 0,2 – 0,3 кг кремния на тонну металла и через 5 – 7 мин подают ферросилиций ФС45 или ФС65 из расчета получения заданного количества согласно марке стали. Затем через 5 – 7 мин вводят оставшееся количество ферромарганца.

В случае, если концентрация кремния в металле находится ниже допустимой, то ферросилиций вводят непосредственно в ковш.

Обработку печного шлака проводят раскислительной смесью состоящей из извести, ферросиликоалюминия или ферросилиция, кокса молотого, плавикового шпата. Дополнительно шлак раскисляют гранулированным алюминием, сечкой или другими алюминий-содержащими материалами.

Окончив выплавку, отбирают пробу расплава для определения его химического состава, после чего производят либо корректировку, либо выпуск металла.

В процессе выпуска расплава на его струю подают алюминий из расчета 0,8 – 1,2 кг/т стали. После наполнения ковша отбирают пробу для определения химического состава выплавленного металла [5].

Шлаковый режим процесса выплавки стали существенно влияет на механические свойства марганцовистой стали, особенно на ударную вязкость.

Работа со шлаком сводится к получению требуемой технологическими инструкциями его основности и окисленности, а также концентраций основных оксидов. Содержание в шлаке оксидов железа и марганца в восстановительный период плавки оказывает влияние на окисленность металла, которую необходимо знать для определения достаточного количества алюминия, вводимого в сталь для ее глубинного раскисления, а также для прогнозирования количества легирующих и модифицирующих добавок.

Известно, что для получения наиболее высоких значений механических свойств стали требуется, чтобы остаточное содержание алюминия в металле не превышало 0,04 % [6]. Проанализировав паспорта плавов марганцовистой стали в 25-т дуговой сталеплавильной печи за два года, установили, что при вводе одинакового количества алюминия для раскисления (1,2 кг на 1 т жидкого металла) концентрация алюминия в металле варьируется от 0,01 до 0,09 % из-за колебаний окисленности металла, а ударная вязкость – в пределах от 170 до 289 Дж/см², что в последствии сказывается на эксплуатационной стойкости детали.

Снизить окисленность металла возможно путем диффузионного раскисления шлака восстановительного периода [5, 7, 8].

Авторы работы [7] предложили уравнение, по которому можно определить содержание в конечном шлаке оксидов железа и марганца, зная активность кислорода в металле и концентрацию марганца в нем:

$$(\text{MnO}) + (\text{FeO}) = a_{[\text{O}]}(180,3 + 706,8[\text{Mn}]); \quad (1)$$

здесь (MnO) и (FeO) – содержание оксидов марганца и железа в шлаке, %; $a_{[\text{O}]}$ – активность кислорода в жидкой стали, %; [Mn] – концентрация марганца в металле, %.

Используя данные химического состава шлаков, провели расчет активности кислорода в жидкой стали до и после проведения восстановительного периода. Расчет выполнен для сталей, в которых содержание марганца составляло от 11,0 до 13,0 %. Полученные результаты представлены на рис. 1, откуда видно, что содержание оксидов железа и марганца в шлаке после проведения окислительного периода может достигать не более 50 %. В процессе диффузионного раскисления стали происходит снижение как оксидов железа и марганца в шлаке, так и активности кислорода в стали. Но в ряде случаев, активность кислорода в металле остается высокой [8].

Для предотвращения этого процесса сталь раскисляют преимущественно алюминием, содержание которого в стали должно находиться в строго определенных пределах, так как он оказывает влияние на концентрацию кислорода в стали и образует неблагоприятные

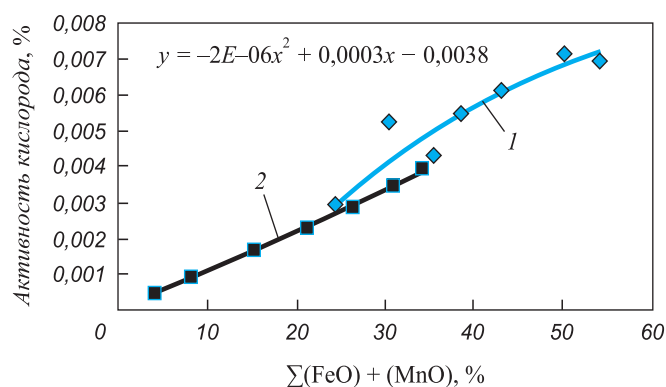


Рис. 1. Активность кислорода в жидкой стали в зависимости от содержания оксидов железа и марганца в шлаке:

1 и 2 – до и после проведения восстановительного периода

Fig. 1. Oxygen activity in liquid steel in dependence on ferric oxide and manganese content in slag:

1 and 2 – before and after the implementation period

включения оксида алюминия остроугольной формы, которые при большом их количестве существенно снижают механические свойства сталей [9, 10].

По методике [11] проведен расчет количества алюминия в зависимости от активности кислорода в жидкой стали после проведения восстановительного периода. Для проведения расчета взята средняя активность кислорода в стали 0,002135 %.

Расчет остаточного количества алюминия, при котором кислород будет находиться в равновесном состоянии и не выделяться при кристаллизации стали, проведен по эмпирическому уравнению [11]

$$\lg a_0 = -4,228 - 1,238[Al].$$

Рассчитав равновесное содержание алюминия в металле, получили его значение, равное 0,05 %.

Далее проведен расчет необходимого количества раскислителя (алюминия) по следующим формулам [11]:

- для уменьшения концентрации кислорода от исходной до требуемой

$$Q_{\text{раск1}} = \frac{1000}{[R_p]} \frac{nA_R}{mA_o} (a_o^* - a_o), \quad (2)$$

где $Q_{\text{раск}}$ – количество раскислителя, кг/т; R_p – количество основного элемента в раскислителе, %; A_R , A_o – относительная атомная масса элементов в образующемся оксиде; n , m – индексы элементов в оксиде; a_o^* и a_o – исходное и требуемое количество кислорода в стали, %;

- для связывания кислорода, поступающего при вторичном окислении

$$Q_{\text{раск2}} = \frac{1000}{[R_p]} \frac{nA_R}{mA_o} C_o, \quad (3)$$

где C_o – количество кислорода, поступающего в сталь при вторичном окислении, %;

- для получения требуемого остаточного содержания алюминия в стали

$$Q_{\text{раск3}} = \frac{1000}{[R_p]} \frac{nA_R}{mA_o} ([R] - [R^*]), \quad (4)$$

где R и R^* – исходное и конечное содержание основного элемента-раскислителя в сплаве, %.

Для проведения расчетов использованы практические данные по содержанию кислорода в марганцовистой стали до и после ее выпуска из печи. Исходное содержание кислорода в среднем составляло 0,011 %. В качестве равновесной (требуемой) концентрации кислорода в марганцовистой стали приняли значение 0,002 %, которое взято из упрощенного выражения $[C] \cdot [O] = 0,0022$ [12, 13], удовлетворительно описывающего равновесное соотношение углерода и кислорода в стали. Концентрация углерода в марганцовистой стали принята равной 1,1 %.

В процессе раскисления стали алюминием образуется оксид Al_2O_3 , который был учтен в расчетах необходимого количества раскислителя.

В процессе выпуска металла из печи происходит его вторичное окисление и насыщение кислородом в среднем на 0,005 % [14, 15].

После проведения расчетов получили $Q_{\text{раск1}} = 0,1$ кг/т; $Q_{\text{раск2}} = 0,06$ кг/т; $Q_{\text{раск3}} = 0,51$ кг/т. Суммарное количество алюминия составляет $0,67 \approx 0,7$ кг/т.

После проведения опытных плавов установлено, что значение концентрации алюминия, полученное расчетным путем, хорошо сходится с фактическими концентрациями (рис. 2).

В ходе исследований было оценено влияние алюминия на уровень ударной вязкости как наиболее структурно чувствительного свойства стали.

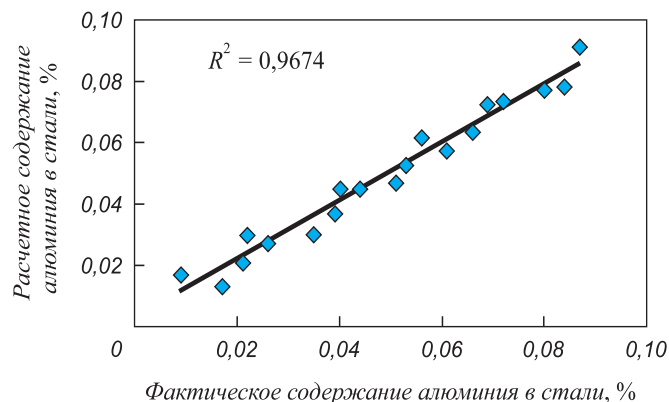


Рис. 2. Соотношение между фактическим и расчетным содержанием алюминия в стали марки 110Г13Л

Fig. 2. Ratio between factual and calculating content of aluminum in 110G13L steel

Выводы. На качество стали марки 110Г13Л оказывают влияние такие технологические факторы, как последовательность технологических операций при ее выплавке, основность и окисленность шлака. Качественное диффузионное раскисление позволяет понизить активность кислорода более чем в два раза, что следует учитывать при раскислении стали. При этом происходит снижение суммарного содержания оксидов железа и марганца в шлаке в среднем с 40–50 до 10–20 %. Аллюминий оказывает значительное влияние на ударную вязкость марганцовистой стали. Максимальное значение ударной вязкости наблюдается при содержании аллюминия 0,04–0,05 %. Предложенный способ расчета количества отдаваемого аллюминия для раскисления металла позволяет получить его содержание в заданном количестве.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Давыдов Н.Г., Блажих Б.М., Бигеев А.М. К вопросу повышения качества отливок из высокомарганцовистой стали 110Г13Л. – Томск: изд. ТГУ, 1972. – 139 с.
2. Давыдов Н.Г. Высокомарганцовистая сталь. – М.: Металлургия, 1979. – 176 с.
3. Морозов А.Н. Современное производство стали в дуговых печах. 2-е изд. – Челябинск: Металлургия, 1987. – 175 с.
4. Ярополов И.И., Нещетаев А.В. Плавка стали в электрических печах: Учебн. пособие. – СПб.: Изд-во политех. ун-та, 2005. – 142 с.
5. Производство стальных отливок / Л.Я. Козлов, В.М. Колокольцев, К.Н. Вдовин и др. Учебник для вузов. – М.: МИСИС, 2005. – 351 с.
6. Вдовин К.Н., Феоктистов Н.А. Влияние серы, кальция, аллюминия на пластические свойства металла. В кн.: Теория и технология металлургического производства: Межрегион. сб. науч. тр.; под ред. В.М. Колокольцева. – Магнитогорск: изд. МГТУ, 2010. Вып. 10. С. 107–113.
7. Лихолобов Е.Ю. Повышение качества отливок из высокомарганцовистой стали совершенствованием процесса ее плавки и внепечной обработки. Автореф. дис. канд. техн. наук. М., 2012. 16 с.
8. Чайкин В.А., Чайкин А.В., Феоктистов Н.А. Повышение эффективности диффузионного раскисления при выплавке стали в

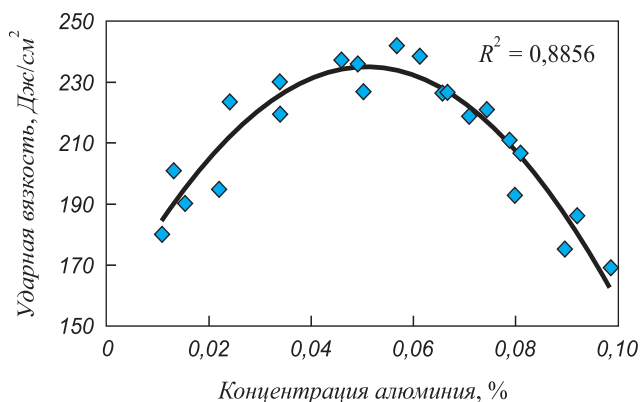


Рис. 3. Влияние концентрации аллюминия в металле на ударную вязкость стали марки 110Г13Л

Fig. 3. Influence of aluminum concentration in metal on impact strength of 110G13L steel

- кислых и основных дуговых электропечах // Литейщик России. 2012. № 8. С. 40–42.
9. Дюдкин Д.А., Кисиленко В.В. Производство стали. Т. 1. Процессы выплавки, внепечной обработки и непрерывной разливки. – М.: Теплотехник, 2008. – 528 с.
10. Дюдкин Д.А., Кисиленко В.В. Современная технология производства стали. – М.: Теплотехник, 2007. – 528 с.
11. Томилов С.Б. Практическое применение измерений температуры и активности кислорода жидкой стали для расчета содержания элемента раскислителя в металле. – Челябинск: изд. ЮУрГУ, 2003. – 65 с.
12. Бигеев А.М., Бигеев В.А. Металлургия стали. – Магнитогорск: изд. МГТУ, 2000. – 543 с.
13. Тарлецкий С.В., Оленченко А.В., Пивцаев В.В. Управление процессом раскисления стали с использованием замеров активности кислорода в металле // Литье и металлургия. 2006. № 2. С. 82–85.
14. Поволоцкий Д.Я. Раскисление стали. Учебник. – М.: Металлургия, 1972. – 208 с.
15. Рябов А.В., Чуманов И.В. Расчет процесса электроплавки. Учебн. пособие. – Челябинск: изд. ЮУрГУ, 2005. – 175 с.

Поступила 14 сентября 2015 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2015. Vol. 58. No. 10, pp. 735–739.

HIGH-MANGANESE STEEL SMELTING IN ELECTRIC ARC FURNACE. TECHNOLOGY. REPORT 1

K.N. Vdovin¹, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Chair “Materials Science and Foundry” (kn.vdovin@mail.com)

N.A. Feoktistov¹, Cand. Sci. (Eng.), Senior Lecturer of the Chair “Materials Science and Foundry”

E.V. Sinitskii¹, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair “Materials Science and Foundry”

D.A. Gorlenko¹, Assistant of the Chair “Foundry and Materials”

N.A. Durov², Cand. Sci. (Eng.), Senior Lecturer of the Chair “Extraction and Recycling of Ferrous Metals”

¹ Magnitogorsk State Technical University named after G.I. Nosov (38, Lenina ave., Magnitogorsk, Chelyabinsk Region, 455000, Russia)

² National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS) (4, Leninskii ave., Moscow, 119049, Russia)

Abstract. The article describes the technology of 110G13L manganese steel smelting in an electric arc furnace with a capacity of 25 tons by oxidation method. All the major periods of melting have been reviewed, as well as the data on the study of the slag mode in the steel-making process has been presented. By the calculating method with the use of practical data on the chemical composition of slag oxidation and reduction periods, the estimation of oxygen activity in metal has been carried out. The dependence of oxygen activity in metal on the total content of oxides of manganese and iron in the slag has been shown graphically. In addition, the determination technique of necessary aluminum amount for deoxidation of metal for the purpose of re-

ceiving the amounts required in the finished metal has been observed. The influence of the concentration of aluminum in the metal on impact strength of manganese steel has been studied.

Keywords: manganese steel, electric arc furnace, smelting technology, recovery period, oxygen activity, slag mode, deoxidation, impact strength.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-10-735-739

REFERENCES

1. Davydov N.G., Blagikh B.M., Bigeev A.M. *K voprosu povysheniya kachestva otlivok iz vysokomargantsovistoi stali 110G13L* [On the issue of quality improvement of castings from 110G13L high-manganese steel]. Tomsk: TGU. 1972, 139 p. (In Russ.).
2. Davydov N.G. *Vysokomargantsovistaya stal'* [High-manganese steel]. Moscow: Metallurgiya, 1979. 176 p. (In Russ.).
3. Morozov A.N. *Sovremennoe proizvodstvo stali v dugovykh pechakh* [Modern steel production in arc furnace. 2-nd edition]. Chelyabinsk: Metallurgiya, 1987. 175 p. (In Russ.).
4. Yaropolov I.I., Netsvetaev A.V. *Plavka stali v elektricheskikh pechakh: Uchebnoe posobie* [Steel melting in electric furnaces: Instructional aid]. St. Petersburg: Izd-vo politekh. un-ta, 2005. 142 p. (In Russ.).
5. Kozlov L.Ya., Kolokol'tsev V.M., Vdovin K.N. etc. *Proizvodstvo stal'nykh otlivok: Uchebnik dlya vuzov* [Steel casting production: Text book for universities]. Moscow: MISiS, 2005. 351 p. (In Russ.).
6. Vdovin K.N., Feoktistov N.A. Influence of sulphur, calcium, aluminum on plastic properties of metal. In: *Teoriya i tekhnologiya metallurgicheskogo proizvodstva: Mezhtsion. sb. nauch. tr.* [Theory and technology of metallurgical production: Inter-regional collected scientific papers]. Magnitogorsk: MG TU, 2010. Issue 10, pp. 107–113. (In Russ.).
7. Likhonobov E.Yu. *Povyshenie kachestva otlivok iz vysokomargantsovistoi stali sovershenstvovaniem protsessov ee plavki i vnepechnoi obrabotki: avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [Quality improvement of castings of high-manganese steel with the process improvement of its melting and out-of-furnace treatment: Extended Abstract of Cand. Sci. Diss.]. Moscow. 2012, 16 p. (In Russ.).
8. Chaikin V.A., Chaikin A.V., Feoktistov N.A. Effectiveness increase of diffusive deoxidation at the steel melting in acid and basic arc furnaces. *Liteishchik Rossii*. 2012, no. 8, pp. 40–42. (In Russ.).
9. Dyudkin D.A., Kisilenko V.V. *Proizvodstvo stali. T. 1. Protsestry vyplavki, vnepechnoi obrabotki i nepreryvnoi razlivki* [Steel production. Vol. 1. Smelting processes, out-of-furnace treatment and continuous casting]. Moscow: Teplotekhnika, 2008, 528 p. (In Russ.).
10. Dyudkin D.A., Kisilenko V.V. *Sovremennaya tekhnologiya proizvodstva stali* [Modern technology of steel production]. Moscow: Teplotekhnika, 2007. 528 p. (In Russ.).
11. Tomilov S.B. *Prakticheskoe primeneniye izmereniya temperatury i aktivnosti kisloroda zhidkoi stali dlya rascheta soderzhaniya elementa raskislitelya v metalle* [Practical usage of temperature measuring and the oxygen activity of liquid steel for the calculation of the content of deoxidizer element in metal]. Chelyabinsk: YuUrGU, 2003. 65 p. (In Russ.).
12. Bigeev A.M., Bigeev V.A. *Metallurgiya stali* [Steel metallurgy]. Magnitogorsk: MG TU, 2000. 543 p. (In Russ.).
13. Tarletskii S.V., Olenchenko A.V., Pivtsaev V.V. Management of steel deoxidization process with the use of oxygen activity measuring in metal. *Lit'e i metallurgiya*. 2006, no. 2, pp. 82–85. (In Russ.).
14. Povolotskii D.Ya. *Raskislennyye stali. Uchebnik* [Steel deoxidization. Textbook]. Moscow: Metallurgiya, 1972. 208 p. (In Russ.).
15. Ryabov A.V., Chumanov I.V. *Raschet protsessov elektroplavki. Uchebnoye posobie* [Calculation of electrosmelting processes. Instructional aids]. Chelyabinsk: YuUrGU, 2005. 175 p. (In Russ.).

Acknowledgements. The work was financially supported by the grant of Russian scientific fund (project no.15-1910020). A.A. Nefed'ev, A.A. Metelkin took part in the work.

Received September 14, 2015

УДК 669.046:539.52

ГОРЯЧАЯ ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ СТАЛИ 08X21H5T*

Темлянцев М.В., д.т.н., профессор, проректор по научной работе
и инновациям (uchebn_otdel@sibsiu.ru)

Филиппова М.В., к.т.н., доцент кафедры обработки металлов давлением
и металловедения ЕВРАЗ ЗСМК

Перетьяко В.Н., д.т.н., профессор кафедры обработки металлов давлением
и металловедения ЕВРАЗ ЗСМК

Сибирский государственный индустриальный университет
(654007, Россия, Кемеровская обл., г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

Аннотация. Приведены результаты исследования неоднородности горячей пластической деформации стали марки 08X21H5T. Растяжение образцов проводили в вакуумной камере испытательной машины ИМАШ-20-75 «Ала-Тоо». Для испытаний образец крепили в вакуумной камере к захватам с помощью планок, к боковой поверхности образца приваривали спай платинародий-платиновой термопары. Откачку воздуха из камеры проводили до остаточного давления $5,0 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. ($6,7 \cdot 10^{-3}$ Па). Нагрев образцов до температуры 800 – 1200 °С осуществляли за счет теплового действия пропускаемого через них тока промышленной частоты. Точность поддержания температуры составляла ± 5 °С. Исследовали деформацию аустенитной и ферритной фаз в зависимости от степени общей деформации стали и температуры, а также данные по влиянию указанных факторов на интенсивность проскальзывания этих фаз по межфазным границам. Исследовано также влияние температуры на отношение «горячей» микротвердости аустенита и δ -феррита в стали марки 08X21H5T.

Ключевые слова: сталь, деформация, неоднородность, температура, аустенит, феррит, межфазные границы, твердость.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-10-740-743

Сталь марки 08X21H5T аустенитно-ферритного класса широко используется в производстве аппаратуры для химической промышленности. Однако наличие двух фаз с разными механическими свойствами затрудняет ее обработку давлением [1 – 3]. Рассмотрим неоднородность пластической деформации этой стали при ее обработке давлением [4, 5].

Сталь 08X21H5T выплавляли в лабораторной электропечи, разливали в слитки массой 30 кг и проковывали в квадратную заготовку сечением 16×16 мм. Химический состав рассматриваемой стали соответствует ГОСТ 5632 – 72 и приведен ниже:

Элемент	Содержание элемента, %
C	0,08
Mn	0,60
Si	0,50
P	0,022
S	0,005
Cr	20,90
Ni	5,30
Ti	0,35
δ -феррит	50

Из полученных заготовок изготавливали образцы с рабочей частью 3×3 мм, подготовка для исследования которых заключалась в приготовлении микрошлифов на одной из поверхностей образца и разметке его рабочей зоны с помощью алмазной пирамиды прибора ПМТ-3 для измерения микротвердости (рис. 1). Расстояние между отпечатками алмазной пирамиды составляло 20 мкм. Растяжение образцов проводили в вакуумной камере испытательной машины ИМАШ-20-75 «Ала-Тоо» [7, 8]. Для исследований образец крепили в вакуумной камере к захватам с помощью планок.

К боковой поверхности образца приваривался спай платинародий-платиновой термопары. Откачку воздуха из камеры проводили до остаточного давления $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. ($6,7 \cdot 10^{-3}$ Па). Нагрев образцов до температуры 800 – 1200 °С осуществляли за счет теплового

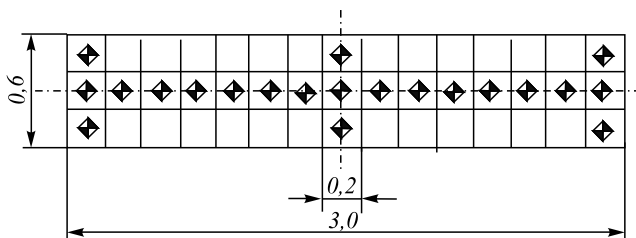


Рис. 1. Разметка рабочей зоны образца

Fig. 1. Marking of the working area of the sample

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ на 2014 – 2015 гг. (гос. контракт № 14-08-00686).

го действия пропускаемого через него тока промышленной частоты. Точность поддержания температуры составляла $\pm 5^\circ\text{C}$.

Неоднородность горячей деформации и микротвердость фаз в горячем состоянии («горячую микротвердость») изучали на образцах, прошедших предварительную термическую обработку (нагрев до температуры 1250°C , время выдержки 0,5 ч, охлаждение в воде), которая позволила получить в стали марки 08X21H5T крупные (примерно 30 мкм) зерна аустенита и δ -феррита.

Для исследуемой стали картина горячей деформации может быть проиллюстрирована распределением локальных деформаций вдоль реперных линий. Схемы микроструктур и расположение отпечатков вдоль реперных линий, а также типичные распределения микродеформаций показаны на рис. 2 (внутренние границы фаз не принимаются во внимание). На рис. 2 ферритная фаза заштрихована, аустенитные зерна не заштрихованы. Видно, что механизм горячей деформации двухфазной стали характеризуется постоянством закрепления очагов повышенной и пониженной деформаций, причем последние для отдельных участков намного превышает обычную деформацию. Как правило, такие участки лежат либо в δ -феррите, либо через них проходит межфазная граница (рис. 2, участки 4, 8, 10, 13). Аустенит обычно деформирован меньше (рис. 2, участки 1, 3), чем феррит.

Поскольку в отсутствие текстуры зерна поликристаллов ориентированы по-разному по отношению к

приложенной нагрузке, то в отдельных зернах напряжение течения и деформация характеризуются заметной анизотропией. От ориентировки по отношению к приложенной нагрузке и строения межфазных границ зависит величина проскальзывания фаз по ним. Следствием этого является большой интервал значений локальных деформаций для микроучастков каждого типа. Так, например, сталь марки 08X21H5T имеет низкую деформацию на участке 12 в δ -феррите (рис. 2). В определенной степени разброс микродеформаций маскирует разницу деформаций аустенита и δ -феррита, но, с другой стороны, является характерной деталью картины процесса пластической деформации в поликристаллическом двухфазном материале.

С увеличением (до 30 %) общей деформации растет неоднородность деформации микроучастков каждого типа, что подтверждает вывод о постоянстве очагов повышенной и пониженной деформаций.

В ходе растяжения образцов в вакуумной камере установки высокотемпературной металлографии проводили фотографирование формоизменения координатной сетки при различных степенях деформации.

В направлении растяжения определяли относительную деформацию ε микроучастков:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0},$$

где l_0 и l – расстояние между реперными точками до и после деформации.

Анализировали три группы микроучастков:

- 1 – полностью находятся в зерне аустенита;
- 2 – полностью находятся в зерне δ -феррита;
- 3 – через их середину проходит межфазная граница.

Деформация на участках 1 и 2 характеризует соответственно пластическую деформацию в зернах аустенита и δ -феррита. Группу микроучастков 3 выделяли для оценки межфазных сдвигов.

Для микроучастков каждого типа проводили статистическую обработку результатов с определением средней деформации $\bar{\varepsilon}_a$, $\bar{\varepsilon}_\phi$, $\bar{\varepsilon}_{a\phi}$ и среднеквадратичного отклонения S [9].

Абсолютная погрешность определения деформации микроучастков при доверительной вероятности 0,90 равна в среднем 0,010. При обработке экспериментальных данных определяли величину m , характеризующую вклад отдельных микроучастков в суммарную деформацию ε , по следующим зависимостям:

$$m_a = \frac{\bar{\varepsilon}_a}{\varepsilon}; \quad m_\phi = \frac{\bar{\varepsilon}_\phi}{\varepsilon}; \quad m_{a\phi} = \frac{\bar{\varepsilon}_{a\phi}}{\varepsilon},$$

Неоднородность пластической деформации стали 08X21H5T характеризуется следующими данными:

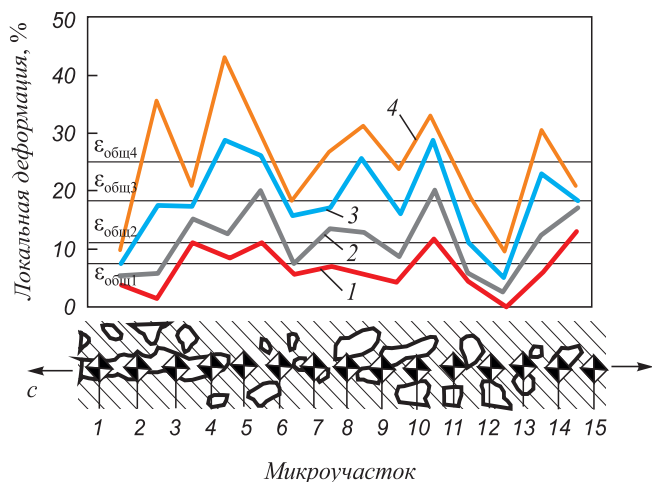


Рис. 2. Схема микроструктуры стали марки 08X21H5T и распределение локальных деформаций вдоль реперной линии в ходе растяжения образца при температуре 800°C для степеней общей деформации (стрелками указано направление растяжения), %: 1 – 7; 2 – 11; 3 – 18; 4 – 25

Fig. 2. Microstructure of steel of 08Cr21Ni5Ti brand and the distribution of local deformations along the reference line in the course of the extension of the sample at the temperature of 800°C for the degrees of common deformations (the pointers show the direction of the extension) at %:

1 – 7; 2 – 11; 3 – 18; 4 – 25

$T, ^\circ\text{C}$	m_a	m_{af}	m_f	$m_f - m_a$	m_f/m_a	$m_{af} - \frac{m_a + m_f}{2}$
700	0,71	0,99	1,12	0,41	1,6	0,08
800	0,55	1,00	1,14	0,59	2,1	0,16
900	0,53	1,04	1,18	0,66	2,2	0,18
1000	0,50	1,10	1,22	0,72	2,4	0,26

П р и м е ч а н и е. m_a , m_{af} и m_f – относительная доля деформации аустенита, граничных участков и феррита в общей деформации.

Как видно из представленных выше данных, с повышением температуры относительная деформация аустенита уменьшается в 1,42 раза, δ -феррита – увеличивается в 1,10 раза; деформация по межфазным границам мало зависит от температуры. Можно также отметить, что при температуре 700 $^\circ\text{C}$ δ -феррит деформирован в 1,6 раза больше, чем аустенит, а при 1000 $^\circ\text{C}$ – в 2,4 раза.

Как было отмечено, в третью группу входили участки, через середину которых проходила межфазная граница. Суммарная деформация таких участков без проскальзывания фаз на границе составит $(\epsilon_f + \epsilon_a)/2$. Если проскальзывание по границе фаз вносит вклад в деформацию микроучастка, то $\epsilon_{af} > (\epsilon_f + \epsilon_a)$.

В приведенных выше данных в последнем столбце показана величина пластической деформации по межфазной границе δ -феррит–аустенит. Как видно из рис. 3, с увеличением температуры возрастает интенсивность сдвигов по границам фаз.

Сопротивление деформации зерен δ -феррита и аустенита при температурах 700 – 1000 $^\circ\text{C}$ оценивали по величине «горячей» микротвердости H_a/H_f (где H_a и H_f – микротвердость аустенита и δ -феррита соответственно) [10].

Измерение «горячей» микротвердости δ -феррита и аустенита проводили на установке ИМАШ-9-66. Полированный образец из стали марки 08X21H5T помещали в вакуумную камеру, из которой откачивали воздух до давления $6,7 \cdot 10^{-3}$ Па. Нагрев образцов до температуры 700 – 1000 $^\circ\text{C}$ осуществляли за счет теплового действия

пропускаемого через них электрического тока промышленной частоты.

На поверхность образца, нагретого до температуры испытания, в местах расположения зерен δ -феррита и аустенита наносили по 10 отпечатков индентером, нагрузка на который составляла 0,1 Н. Результаты статистической обработки эксперимента приведены на рис. 4.

Как видно из графика, при высоких температурах микротвердость аустенитных зерен больше, чем δ -ферритных. С повышением температуры отношение микротвердостей аустенита и δ -феррита растет.

Характер температурной зависимости отношения средних деформаций δ -феррита и аустенита аналогичен изменению отношения их «горячих» микротвердостей.

Таким образом, неравномерность горячей деформации по фазам стали марки 08X21H5T обусловлена разностью сопротивления деформации фаз аустенита и δ -феррита.

Проскальзывание фаз по высокоугловым границам осуществляется за счет движения зернограницных дислокаций или их комплексов, одна из дислокаций в которых является «сидячей». Увеличение температуры облегчает возврат структуры границ за счет диффузионно-скользящего перемещения зернограницных дислокаций. При этом происходит аннигиляция последних противоположного знака и движением зернограницных дислокаций одного знака к стокам, что вызывает проскальзывание фаз по границам δ -феррита и аустенита.

Таким образом, горячая деформация стали марки 08X21H5T неоднородна и характеризуется тем, что δ -феррит деформируется сильнее, чем аустенит. Отношение средних деформаций δ -феррита и аустенита растет с увеличением температуры и общей деформации образца. Отношение «горячей» микротвердости аустенита и δ -феррита также увеличивается с повышением температуры.

Выводы. При высоких температурах деформации в стали марки 08X21H5T наблюдается неоднородность деформации, связанная с наличием в структуре материала двух фаз с различными свойствами. Разница

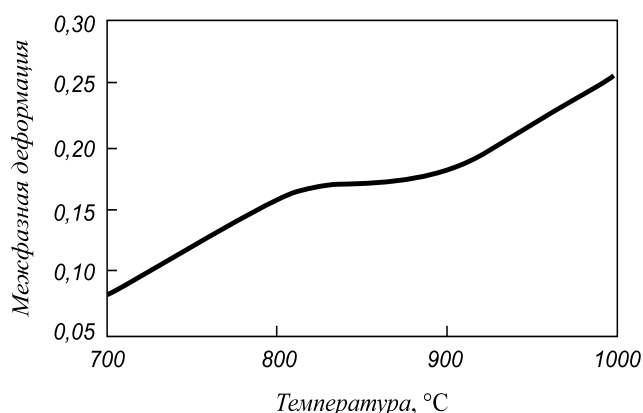


Рис. 3. Межфазная деформация по границе аустенит–феррит

Fig. 3. Interphase deformation along the boundary austenite–ferrite

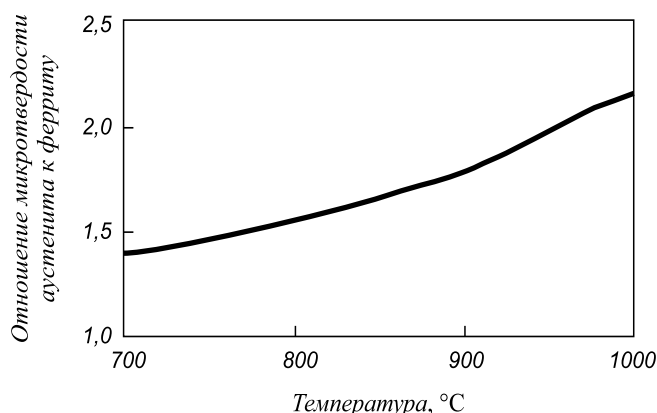


Рис. 4. Отношение микротвердостей аустенита к ферриту

Fig. 4. Microhardness ratio of austenite to ferrite

деформации фаз растет с увеличением температуры и общей степени деформации. Отношение деформации аустенита к общей деформации уменьшается с увеличением температуры. При высоких значениях температуры деформации в стали марки 08X21H5T наблюдается проскальзывание фаз по межфазным границам, деформация по которым мало зависит от температуры. Отношение «горячей» микротвердости аустенита и δ -феррита увеличивается с повышением температуры. В стали марки 08X21H5T прочностные свойства аустенита при всех исследованных температурах выше, чем прочностные свойства феррита.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Беляков Л.Н., Лившиц Б.Г. Дельта-феррит в аустенитно-ферритной нержавеющей стали // Изв. АН СССР. ОТН. Metallurgiya i toplivo. 1961. № 5. С. 90 – 95.
2. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов / Пер. с англ. – М.: Мир, 1972. – 408 с.
3. Пуарье Ж.П. Высокотемпературная пластичность кристаллических тел / Пер. с франц. – М.: Metallurgiya, 1982. – 272 с.
4. Гурьев А.В., Теплицкий М.Ш. Микроструктурные особенности сверхпластической деформации технического железа при термоциклировании под нагрузкой. – В кн.: Практика тепловой микроскопии. – М.: Наука, 1976. С. 102 – 107.
5. Temlyantsev M.V., Filippova M.V., Peretyat'ko V.N., Kononov S.V. Inhomogeneity of the hot deformation of austenitic steel // Steel in Translation. 2014. Vol. 44, no. 4, pp. 255 – 257.
6. Temlyantsev M.V., Filippova M.V., Peretyat'ko V.N., Kononov S.V. Nonuniformity of 08CR18NI10TI steel hot deformation. – In: External fields processing and treatment technology and preparation of nanostructure of metals and alloys: Russian-China international workshop. – Novokuznetsk, izd. SibSIU, 2014. P. 224 – 230.
7. Лозинский М.Г. Тепловая микроскопия материалов. – М.: Metallurgiya, 1976. – 304 с.
8. Лозинский М.Г., Тананов А.И. Тепловая микроскопия металлических материалов. – М.: Знание, 1973. – 44 с.
9. Григорович В.К. Твердость и микротвердость металлов. – М.: Наука, 1976. – 230 с.
10. Деденко Л.Г., Керженцев В.В. Математическая обработка и оформление результатов эксперимента. – М.: изд. МГУ, 1977. – 112 с.

Поступила 24 марта 2015 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2015. Vol. 58. No. 10, pp. 740–743.

HOT PLASTIC DEFORMATION OF 08Cr21Ni5Ti STEEL

M.V. Temlyantsev, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair “Thermal power and Ecology”, Vice-Rector for Research and Innovations (uchebn_otdel@sibsiu.ru)

M.V. Filippova, Cand. Sci. (Eng.), Asist. Professor of the Chair “Metal Forming and Metal Science”. OJSC “EVRAZ ZSMK”

V.N. Peretyat'ko, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair “Metal Forming and Metal Science”. OJSC “EVRAZ ZSMK”

Siberian State Industrial University (42, Kirova str., Novokuznetsk, Kemerovo Region, 654007, Russia)

Abstract. The paper presents the research results of the heterogeneity of hot plastic deformation of 08Cr21Ni5Ti steel. Extension of samples was carried out in the vacuum chamber of a testing machine IMASh-20-75 “Ala-Too”. To test the sample it was mounted in the vacuum chamber to the grippers with the help of bars. The junction of platinum – platinum-rhodium couple was welded to the side surface of the sample. The evacuation of air from the chamber was carried out up to a residual pressure of $5 \cdot 10^{-5}$ mm Mercury ($6.7 \cdot 10^{-3}$ Pa). Heating of the sample up to 800 – 1200 °C was achieved by the heat from the current of industrial frequency transmitted through it. Accuracy of temperature regulation was ± 5 °C. The deformation of austenitic and ferritic phases was examined in dependence on the total degree of deformation of steel and temperature, the data about the influence of these factors on the intensity of slip at the interphase boundaries were also considered. The effect of the temperature on the ratio of hot microhardness of austenite and ferrite in 08Cr21Ni5Ti steel was investigated.

Keywords: steel, deformation, nonuniformity, temperature, austenite, ferrite, phase boundaries, hardness.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-10-740-743

REFERENCES

1. Belyakov L.N., Livshits B.G. Delta-ferrite in austenite-ferritic stainless steel. *Izvestiya AN SSSR. OTN. Metallurgiya i toplivo*. 1961, no. 5, pp. 90–95. (In Russ.).
2. Honeycombe R.W.K. *The plastic deformation of metals*. Edward Arnold Ltd., 2nd ed. 1984, 483 p. (Russ.ed.: Honeycombe R. *Plasticheskaya deformatsiya metallov*. Moscow: Mir, 1972. 408 p.).
3. Gean-Paul Poirier. *Plasticite a haute temperature des solides cristallins*. Paris, 1976 (Russ.ed.: Poirier G.P. *Vysokotemperaturnaya plastichnost' kristallicheskikh tel*. Moscow: Metallurgiya, 1982. 272 p.).
4. Gur'ev A.V., Teplitskii M.Sh. Microstructure peculiarities of superplastic deformation of ingot iron at thermal cycling under loading. In.: *Praktika teplovoi mikroskopii* [Practice of thermal microscopy]. Moscow: Nauka, 1976, pp. 102–107. (In Russ.).
5. Temlyantsev M.V., Filippova M.V., Peretyat'ko V.N., Kononov S.V. Inhomogeneity of the hot deformation of austenitic steel. *Steel in Translation*. 2014, Vol. 44, no. 4, pp. 255–257.
6. Temlyantsev M.V., Filippova M.V., Peretyat'ko V.N., Kononov S.V. Nonuniformity of 08CR18NI10TI steel hot deformation. In.: *External fields processing and treatment technology and preparation of nanostructure of metals and alloys: Russian-China international workshop*. Novokuznetsk: SibGIU, 2014, pp. 224–230.
7. Lozinskii M.G. *Teplovaya mikroskopiya materialov* [Thermal microscopy of the materials]. Moscow: Metallurgiya, 1976. 304 p. (In Russ.).
8. Lozinskii M.G., Tananov A.I. *Teplovaya mikroskopiya metallicheskikh materialov* [Thermal microscopy of metallic materials]. Moscow: Znanie, 1973. 44 p. (In Russ.).
9. Grigorovich V.K. *Tverdost' i mikrotverdost' metallov* [Hardness and micro-hardness of metals]. Moscow: Nauka, 1976. 230 p. (In Russ.).
10. Dedenko L.G., Kerzhentsev V.V. *Matematicheskaya obrabotka i oformlenie rezul'tatov eksperimenta* [Mathematical treatment and the presentation of the experimental results]. Moscow: MGU, 1977. 112 p. (In Russ.).

Acknowledgements. The work was financially supported by RFBR for 2014 – 2015 (state contract no. 14-08-00686).

Received March 24, 2015

КОРРЕЛЯЦИЯ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ И СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА В ПРОДУКТАХ МОКРОЙ МАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИИ

Якубайлик Э.К.¹, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник (churilov@iph.krasn.ru)

Балаев А.Д.¹, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник

Ганженко И.М.², к.ф.-м.н., старший научный сотрудник

Бутов П.Ю.², главный специалист по обогащению, главный обогатитель

¹Институт физики СО РАН

(660036, Россия, г. Красноярск, Академгородок, 50, строение 38)

²ОАО «Евразруда»

(654027, Россия, Кемеровская область, г. Новокузнецк, пр. Курако, 49а)

Аннотация. Изучено изменение одного из основных параметров мокрого магнитного обогащения – содержания железа – и магнитных характеристик продуктов по технологической схеме обогащения Абагурской обогатительной фабрики (от слива классификаторов до концентрата 2-й стадии). Количество железа в пробах заметно растет с уменьшением крупности частиц. Приращение содержания железа магнетитового по схеме составляет 27,43 %, удельная намагнитченности насыщения σ_s возрастает на 25,8 А·м²/кг; в поле сепарации $H = 175$ кА/м прирост удельной намагнитченности насыщения аналогичен – 25,76 А·м²/кг. Значения удельной магнитной восприимчивости χ в концентрате в сравнении со сливом выше. С ростом напряженности поля сепарации удельная восприимчивость продуктов уменьшается в несколько раз. По всей схеме обогащения наблюдается пропорциональность значений содержания железа и магнитных параметров продуктов. Учитывая эту закономерность, магнитные характеристики продуктов можно использовать для контроля и регулирования технологических режимов процессов мокрого магнитного обогащения.

Ключевые слова: мокрая сепарация, слив, концентрат, удельная намагнитченность насыщения, удельная магнитная восприимчивость.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-10-744-748

Значения магнитных характеристик материала можно изменять величиной поля сепарации, магнитной флокуляцией, другими магнитными воздействиями, концентрацией ферромагнитных минералов. Прямая взаимосвязь магнитных параметров с количеством магнетита в промпродукте позволяет говорить о фактическом регулировании качества конечного продукта (концентрата) изменением магнитных параметров.

Абагурская обогатительная фабрика получает на переработку первичные концентраты с сибирских горно-обогатительных предприятий ОАО «Евразруда», как правило, двух типов магнетитовых руд: сильномагнитных (основная масса) – Каз, Шерегеш, Таштагол, Абакан – и слабомагнитных – Тея. Наибольшее содержание $Fe_{\text{общ}}$ и $Fe_{\text{маг}}$ в классе $-0,07 + 0$ мм в промпродуктах Абакана составляет соответственно 50,9 и 46,0 %, Каза – 47,1 и 42,4 %; наименьшее – в слабомагнитных продуктах Теи – 36,0 и 32,1 %. Значения удельной намагнитченности насыщения σ_s составляют 56,9 А·м²/кг (Абакан), 48,9 А·м²/кг (Каз) и 39,8 А·м²/кг (Тея). Можно заключить, что удельная намагнитченность линейно пропорциональна количеству магнетита в пробе.

Результаты изучения магнитных свойств и процессов магнитного обогащения железосодержащих руд Сибирского региона, выполненные после 2000 г., отражены в работах [1 – 3].

Цель настоящей работы – одновременно проследить динамику изменений по технологической цепочке как содержания железа (магнетитового) в продуктах, так и их магнитных характеристик, что представляет практическое значение для повышения качества конечного концентрата.

Подготовка образцов к исследованиям, измерение магнитных характеристик выполнены в Институте физики СО РАН, лабораторная магнитная сепарация – на Абагурской обогатительной фабрике и в Институте физики; химический анализ исходных и изученных проб проведен в Центральной технологической лаборатории ОАО «Евразруда».

Для исследований на Абагурской обогатительной фабрике были отобраны четыре представительных пробы крупностью $-1 + 0$ мм по технологической схеме обогащения: 1 – слив классификатора обоих участков объединенный (Слив); 2 – концентрат конечный, кек (Конц.); 3 – хвосты отвальные участка 1 (Хв.1); 4 – хвосты отвальные участка 2 (Хв.2). Технологическая схема фабрики изображена на рис. 1.

Для изучения гранулометрического состава и оценки распределения по крупности железа пробы были разделены на восемь классов от $+1$ мм до $-0,045 + 0$ мм. Результаты «укрупненного» ситового анализа трех классов частиц (условно «крупных», «средних» и «тонких») приведены ниже:

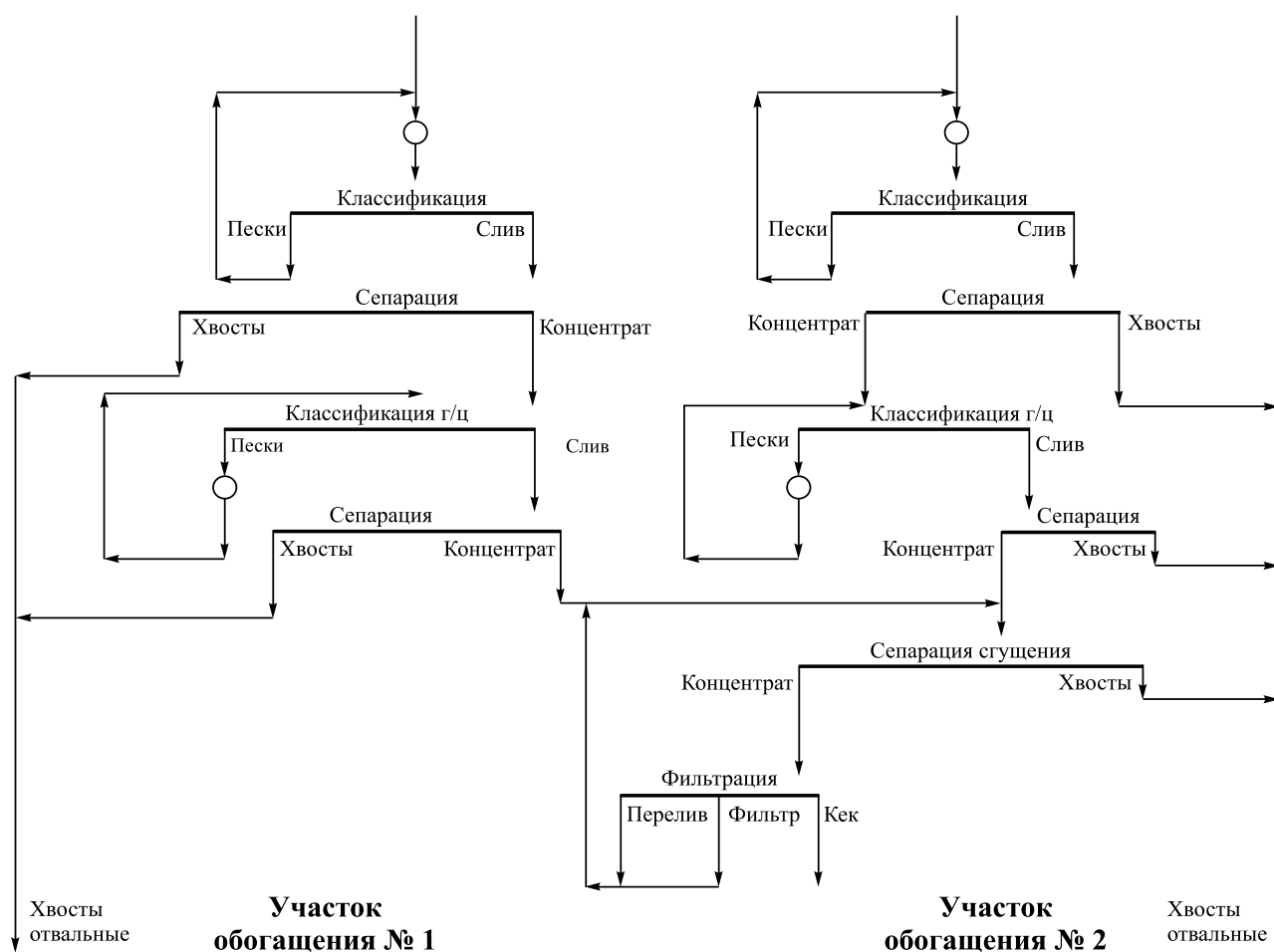


Рис. 1. Технологическая схема фабрики

Fig. 1. Technological scheme of the factory

Класс, мм	Выход классов, %, для проб			
	Слив	Конц.	Хв. 1	Хв. 2
-1,0 + 0,2	28,7	5,9	3,7	19,2
-0,2 + 0,071	26,2	25,8	21,2	22,6
- 0,071 + 0	45,1	68,3	75,1	58,2
Итого:	100	100	100	100
В том числе -0,045 + 0	36,3	55,0	67,0	50,6

Видно, что частиц тонкого класса ($-0,071 + 0$ мм) больше в концентрате (до 68,3 %) и хвостах участка 1 (75,1 %); в сливе классификатора и хвостах участка 2 их существенно меньше (соответственно 45,1 и 58,2 %). Частицы крупных классов присутствуют больше в сливе, чем в концентрате; частиц средних классов в сливе и концентрате практически равное количество, несколько меньше – в хвостах.

Отметим, что по данным гранулометрии все пробы крупностью менее 0,071 мм в значительной части представлены частицами менее 0,045 мм; в сливе их всего 36,3 %, в концентрате 55,0 %, хвостах участка 1 – 67,0 %; участка 2 – 50,6 %.

Распределение железа по классам крупности частиц в абатурских продуктах представлено следующими данными:

Проба	Класс, мм	Содержание, %	
		Fe _{общ}	Fe _{маг}
Слив	-1,0 + 0,28	36,30	31,24
	-0,28 + 0,07	42,94	38,10
	-0,07 + 0	43,03	37,99
Конц.	-1,0 + 0,28	40,87	37,22
	-0,28 + 0,07	58,45	55,84
	-0,07 + 0	66,50	65,42
Хв. 1	-1,0 + 0,2	6,56	0,77
	-0,2 + 0,1	9,08	0,74
	-0,07 + 0	10,94	0,39
Хв. 2	-1,0 + 0,2	9,05	1,23
	-0,2 + 0,1	10,74	1,36
	-0,07 + 0	10,92	1,03

Прослеживается известная классическая закономерность – рост содержания железа с уменьшением размера частиц.

Измерения магнитных параметров проб выполнены методом вибрационного магнитометра в магнитных полях до 800 кА/м. Методика измерения магнитных свойств на вибрационном магнитометре описана в работе [4].

Магнитные характеристики слива классификатора и концентрата измерены на трех классах крупности: $-1,0 + 0,28$; $-0,28 + 0,071$ и $-0,071 + 0,9$ мм; хвостов – на двух: $-1,0 + 0,2$ и $-0,071 + 0$ мм.

Основными магнитными характеристиками сильно-магнитных железистых руд и минералов, определяющими поведение магнитных частиц в магнитном поле сепаратора и процесс разделения, являются намагниченность насыщения, остаточная намагниченность, коэрцитивная сила [5].

Результаты измерений значений удельной намагниченности насыщения σ_s , удельной остаточной намагниченности σ_r , коэрцитивной силы H_c и удельной намагниченности σ_H в магнитных полях 80, 111 и 175 кА/м представлены в таблице.

Зная величины σ и H , подсчитали удельную магнитную восприимчивость χ (для класса $-0,071 + 0$ мм). Значения $\chi_{\max}$, поля H максимума и величины $\chi_{H_{80}}$, $\chi_{H_{111}}$ и $\chi_{H_{175}}$ приведены ниже:

Проба	H , кА/м	$\chi_{\max} \cdot 10^{-4}$, м ³ /кг	$\chi \cdot 10^{-4}$, м ³ /кг, при		
			H_{80}	H_{111}	H_{175}
Слив	12,6	0,57	0,22	0,15	0,05
Конц.	9	1,31	0,27	0,17	0,07
Хв. 1	10,8	0,47	0,15	0,1	0,04
Хв. 2	10,8	0,83	0,21	0,13	0,05

На рис. 2 изображены основные кривые намагничивания слива классификаторов и концентрата: явно видна разница в величинах удельной намагниченности насыщения σ_s двух продуктов.

Значения магнитных параметров слива сравнимы с таковыми первичных магнетитовых концентратов, а кон-

центрата – с характеристиками магнитных продуктов их мокрой сепарации. Параметры первичных концентратов девяти сибирских месторождений измерены ранее [6, 7].

Выше приведены данные о содержании железа в продуктах обогащения и их магнитные характеристики. Остановимся на анализе полученных результатов на основном классе сепарации – частицах крупностью $-0,07 + 0$ мм.

Содержание железа возрастает в конце технологии с 43,03 % $Fe_{\text{общ}}$ и 37,99 % $Fe_{\text{маг}}$ в сливе до 66,5 и 65,42 % в концентрате; в хвостах участка 1 остается на уровне 10,94 и 0,39 %; хвостах участка 2 – соответственно 10,92 и 1,03 %.

Удельная намагниченность насыщения σ_s увеличивается с 49,6 А·м²/кг для слива до 75,4 А·м²/кг для концентрата; для хвостов этот параметр составляет 0,82 (участок 1) и 1,5 А·м²/кг (участок 2). Таким обра-

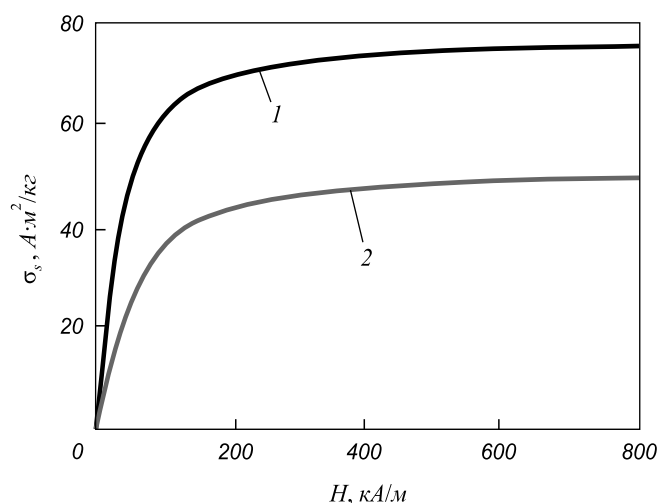


Рис. 2. Основные кривые намагничивания (класс $-0,071 + 0$ мм): 1 – концентрат; 2 – слив классификатора

Fig. 2. Main curves of magnetization (class $-0.071 + 0$ mm): 1 – concentrate; 2 – classifier discharge

Магнитные характеристики продуктов Абагурской аглофабрики

Magnetic characteristics of the products of Abagur Enrichment Plant

Проба	Класс, мм	σ_s , А·м ² /кг	σ_r , А·м ² /кг	H_c , кА/м	$\sigma_{H_{80}}$, А·м ² /кг	$\sigma_{H_{111}}$, А·м ² /кг	$\sigma_{H_{175}}$, А·м ² /кг
Слив	$-1,00 + 0,28$	49,00	3,72	4,22	33,00	37,70	42,40
	$-0,28 + 0,071$	48,90	3,18	3,74	33,40	38,00	42,60
	$-0,071 + 0$	49,60	3,73	5,13	32,70	37,60	42,60
Конц.	$-1,00 + 0,28$	51,50	4,38	4,20	36,90	41,30	45,50
	$-0,28 + 0,071$	80,70	10,14	5,14	64,50	69,50	74,20
	$-0,071 + 0$	75,40	7,71	4,02	57,70	63,10	68,30
Хв. 1	$-1,00 + 0,20$	1,34	0,07	5,22	0,75	0,91	1,08
	$-0,071 + 0$	0,82	0,10	12,00	0,44	0,54	0,65
Хв. 2	$-1,00 + 0,20$	1,47	0,09	5,38	0,88	0,04	1,22
	$-0,071 + 0$	1,51	0,13	8,80	0,87	1,04	1,23

зом, в процессе обогащения по этапам «приращение» количества железа магнетитового в продукте достигает 27,43 %, а приращение удельной намагниченности насыщения – 25,8 А·м²/кг.

Удельная намагниченность в поле сепарации $H = 175$ кА/м для слива составляет 42,6 А·м²/кг, в концентрате поднимается до 68,3 А·м²/кг; в хвостах – соответственно 0,65 и 1,23 А·м²/кг.

Приведенные выше данные об удельной магнитной восприимчивости свидетельствуют, что значения этой одной из основных магнитных характеристик, входящей в выражение удельной магнитной силы, действующей на частицы в магнитном поле сепаратора, в том числе $\chi_{\max}$, величины поля максимума, величин χ в различных магнитных полях в концентрате выше в сравнении со сливом (для класса $-0,07 + 0$ мм).

Отметим, что удельная магнитная восприимчивость максимальна в концентрате в наиболее слабом магнитном поле, т.е. концентрат намагничивается «легче» слива. Спад удельной магнитной восприимчивости в более сильных полях наблюдали ранее на промпродуктах пяти сибирских месторождений, а также на магнетитах четырех месторождений [8, 9].

Значения же коэрцитивной силы H_c , показателя магнитной жесткости материала, изменяются в процессе обогащения незначительно (реально же увеличиваются только в «тонком» классе хвостов). Исследуемые абатурские продукты по величине коэрцитивной силы находятся на границе магнитотвердых и магнитомягких материалов: граничное значение примерно 4 кА/м [10].

Заметно, что в концентрате проявляется «размерная» зависимость параметров: как содержание β -железа, так и параметр σ_s и другие магнитные характеристики растут с уменьшением крупности материала.

Можно утверждать, что по технологической цепочке обогащения наблюдается пропорциональность значений содержания железа и магнитных характеристик продуктов.

Выводы. Проведен сравнительный анализ одного из основных параметров обогащения – содержания железа – и магнитных характеристик по технологической схеме от слива классификатора до конечного продукта – концентрата второй стадии. Прирост содержания Fe_{mag}

по схеме составляет 27,43 %, удельная намагниченность насыщения возрастает на 25,8 А·м²/кг. Потери с хвостами Fe_{mag} составляют 0,39 % на участке 1 и 1,03 % на участке 2; их удельная намагниченность насыщения 0,82 и 1,51 А·м²/кг. Значителен прирост удельной намагниченности насыщения (25,7 А·м²/кг) и в поле сепарации 175 кА/м. Выше для концентрата и удельная магнитная восприимчивость: как значения максимума, так и значения этого параметра в различных магнитных полях. Подтверждено, что значения магнитных характеристик прямо пропорциональны количеству Fe_{mag} в продуктах по схеме обогащения. Возможен контроль мокрого обогащения по магнитным характеристикам продуктов на этапах процесса.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Килин В.И. Повышение эффективности магнитной сепарации магнетитовых руд. – Чита: изд. ЧитГУ, 2011. – 327 с.
2. Килин В.И., Килин С.В. Метод подготовки железных руд к сухой магнитной сепарации // Обогащение руд. 2008. № 4. С. 30 – 32.
3. Килин В.И. Влияние магнитной обработки на магнитные свойства сильномагнитных железных руд // Обогащение руд. 2010. № 6. С. 23 – 26.
4. Балаев А.Д., Бояринов Ю.В., Карпенко М.М., Хрусталев Б.П. Автоматизированный магнитометр со сверхпроводящим соленоидом // Приборы, техника эксперимента. 1985. Т. 3. С. 167, 168.
5. Карамзин В.В., Карамзин В.И. Магнитные, электрические и специальные методы обогащения полезных ископаемых. Т. 1. Высшее горное образование – М.: изд. МГГУ, 2005. – 670 с.
6. Yakubailik E.K., Kilin V.I., Chizhik M.V., Ganzhenko I.M., Kilin S.V. Magnetic Characteristics of Primary Concentrates Supplied as a Feedstock to Abagur Enrichment – Agglomeration Plant // Journal of Mining Science. 2013. Vol. 49, № 1, pp. 153 – 159.
7. Якубайлик Э.К., Килин В.И., Ганженко И.М. и др. Лабораторные исследования мокрой магнитной сепарации первичных концентратов сибирских железорудных месторождений // Изв. вуз. Черная металлургия. 2014. № 2. С. 47 – 51.
8. Бикбов А.А., Крюковская Л.В. Магнитные свойства некоторых магнетитовых промпродуктов // Обогащение руд. 1974. № 5. С. 17 – 20.
9. Рычков Л.Ф., Ломовцев Л.А. Удельная магнитная восприимчивость сильномагнитных руд при различной напряженности магнитного поля // ФТПРПИ. 1978. № 6. С. 108 – 110.
10. Ломовцев Л.А., Нестерова Н.А., Дробченко Л.А. Магнитное обогащение сильномагнитных руд. – М.: Недра, 1979. – 235 с.

Поступила 16 января 2015 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2015. Vol. 58. No. 10, pp. 744–748.

CORRELATION OF MAGNETIC PARAMETERS AND IRON CONTENT IN PRODUCTS OF WET MAGNETIC SEPARATION

E.K. Yakubailik¹, Cand. Sci. (Phys.-mat.), Senior Researcher (churilov@iph.krasn.ru)

A.D. Balaev¹, Cand. Sci. (Phys.-mat.), Senior Researcher

I.M. Ganzhenko², Leading Engineer

P.Yu. Butov², Chief Specialist of mineral processing equipment

¹ Kirensky Institute of Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (50, bld.38, Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia)

² JSC “Evrazruda” (49a, Kurako ave., Novokuznetsk, Kemerovo Region, 654010, Russia)

Abstract. The change of one of the main parameters of wet magnetic concentration – the iron content and magnetic characteristics of products

made by the concentration technological scheme of Abagur Enrichment Plant (from classifier discharge to concentrate of the 2nd stage) has been studied. The iron content in the samples is growing significantly with the decrease of the particle coarseness. The increment of iron magnetite by the scheme is 27.43 %, the specific value of saturation magnetization σ_s increases by 25.8 A·m²/kg. The growth of specific magnetization in the separation field $H = 175$ kA/m is similar – 25.76 A·m²/kg. The values of specific magnetic susceptibility χ in the concentrate are higher in comparison with the discharge. The specific product susceptibility decreases in several times with the growth of separation field strength. Throughout the concentration scheme the quantity proportionality of iron content and magnetic parameters of products is observed. Taking into an account all the regularities, magnetic characteristics of the products can be used to control and regulate the process of technological modes of wet magnetic separation processes.

Keywords: wet separation, discharge, concentrate, specific saturation magnetization, specific magnetic susceptibility.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-10-744-748

REFERENCES

1. Kilin V.I. *Povyshenie effektivnosti magnitnoi separatsii magnetitovykh rud* [Effectiveness increase of magnetic separation of magnetite ores]. Chita: izd. ChitGU, 2011. 327 p. (In Russ.).
2. Kilin V.I., Kilin S.V. Preparation method of iron ores for dry magnetic separation. *Obogashchenie rud.* 2008, no. 4, pp. 30–32. (In Russ.).
3. Kilin V.I. Influence of magnetic treatment on magnetic properties of strong-magnetic iron ores. *Obogashchenie rud.* 2010, no. 6, pp. 23–26. (In Russ.).
4. Balaev A.D., Boyarshinov Yu.V., Karpenko M.M., Khrustalev B.P. Automated magnetometer with superconducting solenoid. *Instruments and experimental techniques New York*, 1985, Vol. 28, no. 3, pp. 685–687.
5. Karamzin V.V., Karamzin V.I. *Magnitnye, elektricheskie i spetsial'nye metody obogashcheniya poleznykh iskopaemykh. Vol. 1. Vysshee gornoe obrazovanie*. [Magnetic, electrical and special methods of mineral processing. Vol. 1. Higher mining education]. Moscow: Izd-vo MGGU, 2005. 670 p. (In Russ.).
6. Yakubailik E.K., Kilin V.I., Chizhik M.V., Ganzhenko I.M., Kilin S.V. Magnetic characteristics of primary concentrates supplied as a feedstock to Abagur Enrichment – Agglomeration Plant. *Journal of Mining Science*. 2013, Vol. 49, no. 1, pp. 153–159.
7. Yakubailik E.K., Kilin V.I., Ganzhenko I.M., Chizhik M.V., Kilin S.V. Laboratory researches of wet magnetic separation of primary concentrate of Siberian iron ore deposits. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2014, no. 2, pp. 47–51. (In Russ.).
8. Bikbov A.A., Kryukovskaya L.V. Magnetic properties of some magnetite industrial products. *Obogashchenie rud.* 1974, no 5, pp. 17–20. (In Russ.).
9. Rychkov L.F., Lomovtsev L.A. Specific magnetic susceptibility of strong-magnetic ores at different magnetic field strength. *FTRPI*. 1978, no. 6, pp. 108–110. (In Russ.).
10. Lomovtsev L.A., Nesterova N.A., Drobchenko L.A. *Magnitnoe obogashchenie sil'nomagnitnykh rud* [Magnetic concentration of strong-magnetic ores]. Moscow: Nedra, 1979. 235 p. (In Russ.).

Received January 16, 2015

УДК 621.745.55

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ БАРИЙ-СТРОНЦИЕВОГО КАРБОНАТА БСК-2 ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ЧУГУННОГО ЛИТЬЯ*

Селянин И.Ф.¹, д.т.н., профессор кафедры материаловедения, литейного и сварочного производства
Феоктистов А.В.¹, к.т.н., доцент, проректор по учебной работе – первый проректор (kafedra@ukid.sibsiu.ru)
Деев В.Б.², д.т.н., профессор, зам. зав. кафедрой технологии литейных процессов
Модзелевская О.Г.¹, старший преподаватель кафедры менеджмента качества
Куценко А.А.¹, к.т.н., инженер 1-ой категории УНИ

¹ Сибирский государственный индустриальный университет
(654007, Россия, Кемеровская обл., г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

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

Аннотация. Отсутствие однозначной интерпретации экспериментального материала по модифицированию металлов и сплавов делает актуальным поиск и доказательство гипотез, выходящих за рамки классического физико-химического подхода. Предложена квантово-механическая теория модифицирующего влияния веществ, в частности оксидов BaO, SrO, CaO в составе природного модификатора БСК-2, на металлические свойства, дополняющая классическую теорию гетерогенного зародышевания твердой фазы. Единая природа модифицирующего влияния веществ, вибрации и ультразвука на металлический расплав связана с возникновением осцилляций Фриделя. С позиции физики контактной разности потенциалов показаны особенности процесса зародышеобразования в металлических расплавах. На основе теории свободных электронов объясняется модифицирующая способность ультрадисперсных включений.

Ключевые слова: модифицирование, барий-стронциевый карбонат (БСК-2), ультрадисперсные включения, зародышевание, осцилляции Фриделя.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-10-749-755

Модифицирующая способность природного минерала БСК-2 при изготовлении отливок из чугуна была исследована в работах [1 – 3]. Исследователи отмечали увеличение жидкотекучести расплава в 1,5 – 2,0 раза, измельчение графитной составляющей микроструктуры и более равномерное ее распределение по объему отливки. Глубина отбела по клиновидной пробе уменьшается незначительно или практически не изменяется. Количество междендритного графита снижается [2].

Значительного изменения уровня механических свойств (σ_b) модифицированного металла не замечено [3], но брак литья по короблению и трещинам снижается [4], что явно свидетельствует о равномерном распределении графита и однородности его морфологических характеристик, следовательно, механических и физических свойств в различных сечениях отливки.

На ОАО «Завод Универсал» проведены промышленные испытания минерала БСК-2 как модификатора чугунов для изготовления купальных ванн и изложниц машин центробежного литья канализационных труб с полным мониторингом микроструктуры, литейных и

механических свойств [4]. Установлен положительный эффект влияния БСК-2 на чугуны, выражающийся в повышении жидкотекучести в 1,7 раза, что приводит к уменьшению спаев и горячих трещин на ваннах, загрязненности отливок неметаллическими включениями, снижению образования газовых раковин и пузырей при эмалировании. Металл становится более пластичным, значения твердости НВ у модифицированного чугуна на 17 единиц меньше базовых. Модифицированный чугун более однородный по механическим свойствам. На это указывает уменьшение дисперсии на 155 единиц, среднеквадратичного отклонения на 2,36 единиц значений твердости по Бринеллю.

Температура модифицирующей обработки чугуна и других металлических сплавов должна превышать температуру «химического кипения» карбонатов BaCO_3 , SrCO_3 (1350 – 1360 °С) в атмосфере печи и на дне ковша при обработке природным модификатором БСК-2. Необходимо учитывать, что разложение карбонатов идет с поглощением тепла при постоянной температуре. По оценке температура металлического сплава при обработке модификатором БСК-2 должна быть в пределах 1410 – 1420 °С или выше.

Химический состав модификатора БСК-2 представлен ниже:

* Работа выполнена согласно заданию № 2014/213 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки России (НИР 2447).

Оксид	SiO ₂	BaO	CaO	SrO	MgO	K ₂ O	CO ₂
Содержание, %	24,8	16,0	21,5	5,5	0,9	3,0	18,0
Оксид	NaO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	
Содержание, %	3,0	1,5	4,0	0,2	2,9	0,9	

В работе [1] дан обстоятельный анализ технологии получения модификаторов с барием и стронцием. Отмечается, что по раскисляющему и модифицирующему воздействию на стали и чугуны они значительно превосходят традиционно применяемые силикокальций и ферросилиций. Кроме того, высокая графитизирующая способность ферросилиция ФС75 проявляется только при определенном содержании в нем бария и стронция [1].

При интерпретации модифицирующей способности соединений бария и стронция на стали и чугуны авторы [1] придерживаются классических представлений, которые впервые были четко сформулированы почти 80 лет назад П.А. Ребиндером [5]. Все многообразие модифицирующих добавок по его гипотезе сведено к двум основным группам или родам. К модификаторам 1-го рода относятся вещества, которые образуют в металлических расплавах ультрадисперсные включения (УДВ). Частицы УДВ служат зародышами кристаллизации. Позднее было установлено, что зародышами твердой фазы могут быть также ультрадисперсные порошки (УДП) тугоплавких металлов, оксидов, боридов, нитридов и карбидов. Основное требование к УДВ и УДП – их температура плавления должна быть значительно выше температуры кристаллизации металлического расплава.

К модификаторам 2-го рода П.А. Ребиндер отнес вещества, которые могут адсорбироваться на поверхности растущего кристалла, замедлять его рост и тем самым инициировать зарождение твердой фазы в других объемах отливки и измельчать конечное зерно.

Экспериментальный материал по модифицированию металлов и сплавов, накопленный со времени опубликования классической теории, чаще всего не может однозначно интерпретироваться на основе вышеизложенных представлений. Поэтому исследователи [6, 7] предлагают свои оригинальные концепции по этой проблеме, не выходящие за рамки тех же физико-химических трактовок, которых придерживался Ребиндер.

Физико-химический подход к данной проблеме не в состоянии объяснить модифицирующий эффект различных физических воздействий (электрических и магнитных полей, вибрации, ультразвука, ТВО) на кристаллизующийся расплав.

Влияние вибрации и ультразвука связывается с простым силовым воздействием на фронт кристалли-

зации, сопровождающийся разрушением растущих дендритов. Но эксперимент показывает, что при оптимальных параметрах амплитуды и частоты колебаний кристаллизация идет полностью по объемному варианту с образованием равноосного мелкого зерна [8].

Было множество попыток объяснить модифицирующее действие различных присадок на металлические расплавы с учетом электронного строения их атомов. В этом направлении известны исследования В.К. Семенченко, Г.В. Самсонова, Б.В. Гуляева, В.М. Воздвиженского. Авторы работы [9] связывают модифицирующий эффект УДВ и УДП с возникновением контактной разности потенциалов между твердой частицей и расплавом. Та же идея несколько раньше была привлечена для объяснения¹ графитизирующего и отбеливающего влияния элементов на серые чугуны [10]. В более разработанном виде эта концепция опубликована в серии статей (см. ссылку [11]).

Термодинамический подход к проблеме кристаллизации металлических систем приводит к формуле, по которой определяется радиус критического зародыша:

$$r_{кр} = \frac{2\sigma_{LS}T_m}{\rho\Delta H\Delta T}, \quad (1)$$

где σ_{LS} – поверхностная энергия на границе жидкой (L) и твердой (S) фаз; T_m – температура плавления; ΔT – температурный интервал переохлаждения; ρ – плотность; ΔH – теплота кристаллизации.

Выражение скорости гетерогенного зародышевания можно представить в виде [12]

$$J = B \frac{D_L}{D_{LM}} \exp \left[-\frac{16\pi\sigma_{LS}^3 T_m^2 V_S^2}{3\Delta H^2 \Delta T^2 kT} f(\theta) \right], \quad (2)$$

где B – предэкспоненциальный множитель, который зависит от параметров σ_{LS} и $r_{кр}$; D_L и D_{LM} – коэффициенты диффузии в жидкости при $T > T_m$ и $T = T_m$; V_S – молярный объем; k – константа Больцмана; $f(\theta)$ – функция, определяющая смачиваемость твердой подложки через $\cos\theta$.

Функция $f(\theta)$ определяется выражением [12]

$$f(\theta) = \frac{1}{4} (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2, \quad (3)$$

в котором θ – краевой угол между смоченной поверхностью УДВ (УДП) и зарождающимся кристаллом.

Скорость гомогенного зарождения кристаллов определяется тем же выражением (2), где функция $f(\theta)$ тождественно равна единице. При полной смачиваемости включения имеем $\theta = 0$; $f(\theta) = 0$ и экспонента (2) равна единице. Скорость зародышевания будет максимальной и пропорциональна множителю $B \frac{D_L}{D_{LM}}$ с учетом того,

что $\frac{D_L}{D_{LM}} \approx 1$, $J \approx B$. Для металлов $B \approx 10^{33} \text{ с}^{-1}$.

¹ Селянин И.Ф. Термоэлектрические и термоманитные свойства синтетических чугунов в зависимости от концентрации графитизирующего и отбеливающего элемента. Автореф. дисс. к-та тех. наук. Новокузнецк, 1968. 18 с.

Полная смачиваемость зародыша маточным расплавом достигается только при кристаллизации сверхчистых металлов в условиях большого переохлаждения.

В промышленных сплавах в основном осуществляется гетерогенное зарождение, когда $\theta > 0$ и инородные мелкодисперсные включения являются малоэффективными зародышеобразователями.

При модифицировании сплавов одного вида (чугуны, стали, силумины и т.п.) в выражениях (1) и (2) остаются постоянными или практически неизменными параметры T_m , V_S , ΔT , ΔH , T . Размер критического зародыша и скорость зародышевания будут в основном определяться уменьшением межфазовой поверхностной энергии σ_{LS} и функции $f(\theta)$.

Во многих экспериментальных и теоретических работах [13] установлено, что между поверхностной энергией σ и работой W выхода электронов из металлов существует линейная связь:

$$\sigma = KW, \quad (4)$$

где K – коэффициент пропорциональности, который зависит от радиуса атома, числа свободных электронов, параметра решетки, плотности и атомной массы.

Плавление металлических систем сопровождается увеличением объема V_S твердой фазы на величину ΔV_{LS} . На основе модели свободных электронов за счет роста объема уровень Ферми (ε_L^f) жидкой фазы понижается на величину [11]:

$$\varepsilon_S^f - \varepsilon_L^f = \Delta \varepsilon_{SL}^f = \frac{2}{3} \frac{\Delta V_{SL}}{V_S} \varepsilon_S^f, \quad (5)$$

где ε_S^f – уровень Ферми твердой фазы.

Работа выхода, наоборот, повышается на ту же величину (рис. 1):

$$\Delta W_{LS} = W_L - W_S = -\Delta \varepsilon_{SL}^f, \quad (6)$$

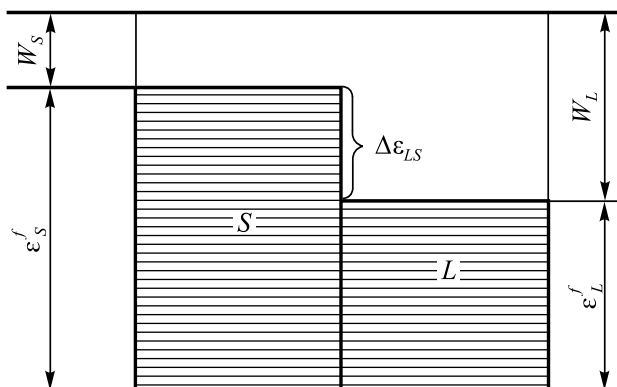


Рис. 1. Схема энергетических уровней на межфазной поверхности твердой (S) и жидкой (L) фаз

Fig. 1. Scheme of energy levels on interphase surface of solid (S) and liquid (L) phases

где W_L и W_S – работа выхода из расплава (L) и кристалла (S).

Так, для твердой меди работа выхода составит $W_S = 4,4$ эВ, для расплавленной меди $W_L = 5,5$ эВ, $\Delta W_{LS} = 1,1$ эВ [13].

Для нашей задачи, когда расплав при зарождении кристалла взаимодействует с поверхностью УДВ (УДП), межфазовая поверхностная энергия определяется двумя слагаемыми:

$$\sigma_{LS^*} = \sigma_0 + \sigma_e = \sigma_0 - K(W_L - W_{S^*}); \quad (7)$$

здесь S^* – индекс для обозначения твердой поверхности УДВ (УДП); σ_0 – избыточная свободная энергия межфазовой поверхности, связанная с физико-химическим различием (атомного объема, координационного числа, числа валентных электронов, их энергии связи) подложки и расплава; σ_e – электрическая часть поверхностной межфазовой энергии, обусловленной разностью работ выхода контактирующих фаз; $K = 0,5 \text{ м}^{-2}$ для пластинчатого и $K = 0,25 \text{ м}^{-2}$ для шаровидного включений; W_{S^*} – работа выхода из подложки; знак σ_0 – положительный, σ_e – отрицательный, поэтому величина σ_e уменьшает общее значение σ_{LS^*} и способствует зарождению твердой фазы.

Для гомогенного зарождения кристаллов выражение (7) видоизменяется:

$$\sigma_{LS} = \sigma_0 + \sigma_e = \sigma_0 - K(\varepsilon_S^f - \varepsilon_L^f). \quad (8)$$

Параметры ε_S^f и ε_L^f в уравнении (8) для металлических сплавов и других сложных веществ не могут быть определены расчетным и экспериментальными методами, поэтому для прогноза эффективности модификатора следует пользоваться формулой (7), так как значения работы выхода W_{S^*} определяются экспериментально с приемлемой точностью для многих веществ и соединений [13]. В таблице приведены данные о работе выхода электронов из элементов и соединений, для которых этот параметр имеет минимальное значение.

Следует отметить, что для уменьшения работы выхода до 1,0 – 1,5 эВ вольфрамовые и ренийевые фотокатоды напыляют соединениями на основе бария и стронция [13]. Из таблицы следует, что минимальной работой выхода электрона обладают элементы Sr, Ba, Ca и сложные оксиды на основе этих элементов. Оксиды SrO, BaO, CaO входят в состав природного модификатора БСК-2 и, естественно, после разложения карбонатов выше температуры «химического кипения» ($t > 1360^\circ \text{C}$) этот природный минерал является эффективным катализатором зарождения графита и аустенита в чугунах, измельчая включения графита и металлической матрицы. Экспериментально установлено модифицирующее влияние БСК-2 на стали [14].

В соответствии с выражением (7) ультрадисперсные включения на основе оксидов BaO, SrO, CaO, имея

**Работа выхода электронов
из элементов и соединений [13]**

Electron output work from elements and compounds [13]

Элементы и соединения	Значения работы выхода, эВ
Элементы:	
Sr	2,35
Ba	2,49
Ca	2,70
Cs	2,70
Sm	2,70
Eu	2,50
Yb	2,50
Оксиды:	
BaO	1,00
SrO	1,27
CaO	1,32
Th ₂ O ₃	1,66
Y ₂ O ₃	2,00
Ga ₂ O ₃	2,10
Du ₂ O ₃	2,10
Lu ₂ O ₃	1,66
Nb ₂ O ₃	2,30
Ho ₂ O ₃	2,40
TiO ₂	2,90
Сложные оксиды:	
3BaO·WO ₃	1,02
(Ba, Sr, Ca)O	1,10
3BaO·Te ₂ O ₃	1,15
(Ba, Sr)O	1,20
(Ba, Sr)·CO ₂	1,25
(Ca, Sr)·O	1,60
3BaO·1,5CuO·Al ₂ O ₃	1,30
3BaO·Al ₂ O ₃	1,70
BaO + SrO	0,71
3BaO·Se ₂ O ₃	2,05
Yb ₆	1,87
Соединения:	
ScB ₆	2,29
LaB ₆	2,56
TiC	2,35
ZrC	2,10
HfC	2,04
TiN	2,92
Сплав Pt – Ba	2,20

минимальные значения работы выхода W_{S^*} , резко понижают межфазную поверхностную энергию σ_{LS^*} , тем самым понижают размер критического зародыша $r_{кр}$ и скорость J зародышевания твердой фазы в чугунах и сталях.

Следует подчеркнуть, что краевой угол смачивания θ , который определяет функцию $f(\theta)$ по формуле (3), зависит от тех же параметров, что и σ_{LS^*} по формуле (7). Для него можно написать аналогичное выражение:

$$\theta_{LS^*} = \theta_0 + \theta_e = \theta_0 - K_1(W_L - W_{S^*})_1, \quad (9)$$

где θ_0 – угол, зависящий от несоответствия физико-химических параметров подложки (УДВ, УДП) и расплава (атомного объема, координационного числа, числа валентных электронов, их энергии связи); θ_e – электростатическая часть краевого угла смачивания, обусловленная разностью работ выхода контактирующих фаз; K_1 – коэффициент пропорциональности.

Параметр θ_e уменьшает краевой угол смачивания, расплав хорошо смачивает подложку с минимальным значением W_{S^*} и способствует интенсивному зародышеванию. Маточный расплав по отношению к своему зародышу имеет минимальное значение θ_0 и $\theta_e \geq \theta_0$, поэтому межфазовая смачиваемость практически идеальная.

М. Флемингс [12] считает, что классическая теория гетерогенного зародышевания твердой фазы не в состоянии объяснить большое количество экспериментальных фактов, которые не соответствуют классическим представлениям этой теории. По классическим представлениям каждое зерно начинает расти от одного гетерогенного включения. При металлографическом анализе конечных микроструктур редко обнаруживаются инородные твердые частицы (УДВ, УДП) в объеме каждого зерна, поэтому автор этой работы не исключает влияния других факторов, которые не рассматриваются в классической теории, на процесс гетерогенного зародышевания.

Приближенный расчет показывает, что количество зерен при модифицировании сплавов превышает количество вводимых частиц УДП на два порядка. Размер частиц УДП составляет $d_{удп} = 10^{-7} - 10^{-6}$ м. Расстояние между атомами в этих частицах и в зерне порядка $d = 10^{-10}$ м, число атомов $n = \left(\frac{5 \cdot 10^{-7}}{10^{-10}}\right)^3 = 1,25 \cdot 10^{11}$, добавка УДП в расплав составляет 0,01 – 0,05 % [15]. Число атомов в 1 кг-моле УДП и расплава равно числу Авогадро $N_0 = 6,023 \cdot 10^{23}$. Количество частиц УДП в одном кг-моле расплава составит $n_{удп} = \frac{6,023 \cdot 10^{23} \cdot 0,025}{1,25 \cdot 10^{11} \cdot 100} = 1,2 \cdot 10^9$.

Минимальный размер мелкого зерна модифицированного сплава $l \approx 10^{-6}$ м. Количество атомов в зерне $N_{ат} = \left(\frac{10^{-6}}{10^{-10}}\right)^3 = 10^{12}$; количество зерен в 1 кг-моле сплава $N_3 = \frac{6,023 \cdot 10^{23}}{10^{12}} = 6 \cdot 10^{11}$.

Соотношение количества зерен и частиц УДП, добавленных в расплав металла, составляет $\frac{N_3}{n_{удп}} = \frac{6 \cdot 10^{11}}{1,2 \cdot 10^9} = 5 \cdot 10^2$, что подтверждает вышеизложенное.

Кроме того, УДП вводят в расплав в виде таблеток диам. 0,8 – 20 мм, изготовленных прессованием под давлением 10^5 Н/см² на медной связке [15]. Ясно, что частицы УДП (карбиды, оксиды, бориды, нитриды) не

могут равномерно распределиться по всему объему расплава в течение 5 мин выдержки в ковше. Таким образом, каждая частица УДП не может быть подложкой для зарождения маточного кристалла.

Теория контактной разности потенциалов вскрывает новый квантово-механический фактор, влияющий на гетерогенное зарождение твердой фазы. Частицы УДП и УДВ (BaO, SrO), имея меньшую работу выхода, чем металлический расплав, приобретают положительный заряд за счет перетока части электронов с поверхности в окружающую жидкую фазу (рис. 2). Кулоновский потенциал положительно заряженной частицы возмущает свободный электронный газ металлического расплава, в котором на больших расстояниях возникают осцилляции избыточной электронной плотности [16]:

$$\Delta\rho(r) = A\Delta Z|e|n_0 \frac{\cos(2k_f r)}{(2k_f r)^3}, \quad (10)$$

где $k_f = \left(\frac{2m\varepsilon_f}{\hbar^2}\right)^{1/2}$ – волновой вектор электрона на уровне Ферми; m и e – масса и заряд электрона; n_0 – плотность свободных электронов; $\hbar$ – постоянная Планка; A – постоянная, зависящая от параметров энергетического спектра электронов конкретного металла; r – расстояние от возмущающего потенциала.

На рис. 3 показаны плотности экранирующих свободных электронов заряда УДВ (УДП) в приближении Фриделя.

Из выражения (10) следует, что амплитуда колебаний $\Delta\rho(r)$ пропорциональна избыточному положительному заряду включения (ΔZ) и плотности свободных электронов $n_0 = N/V$, где N – число электронов в образце объемом V .

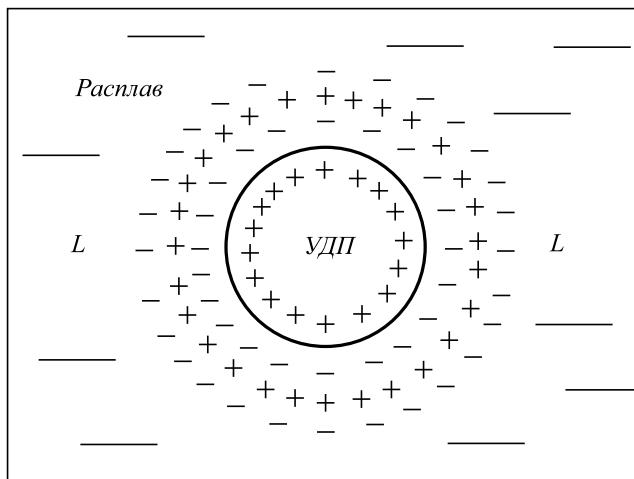


Рис. 2. Мицелльное строение зародышевого включения на основе УДВ (УДП) в металлическом расплаве

Fig. 2. Micelle construction of a germinating inclusion on superdispersed inclusions (superdispersed powders) in metal melt

Дальнедействующий потенциал $v(r)$ также имеет осциллирующий характер [16]:

$$v(r) = A_1\Delta Z|e| \frac{\cos(2k_f r)}{r^3}, \quad (11)$$

где A_1 – постоянная, зависящая от параметров энергетического спектра конкретного металла.

В области металлического расплава, где электронная плотность максимальна, будут перемещаться положительно заряженные ионы и кластеры расплава из областей с пониженной электронной плотностью, выравнивая химический потенциал электронов ($\mu = \varepsilon_f$) по всему объему расплава (рис. 4). В местах сгущения ионов и кластеров происходит гомогенное зарождение твердой фазы.

При модифицировании расплава в нем возникает множество центров возмущения электронного газа от УДВ (УДП). Волны электронной плотности в соответ-

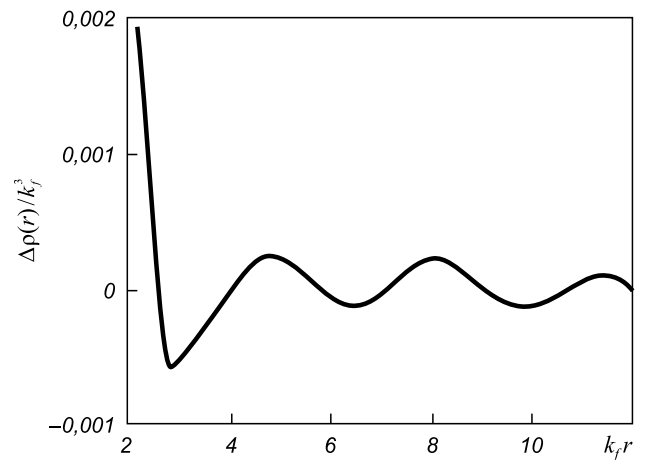


Рис. 3. Распределение плотности экранирующего заряда вокруг примеси с зарядом $\Delta Z = |e|$ в электронном газе плотностью $n_0 = 0,5$

Fig. 3. The density distribution of the screening charge around an impurity with the $\Delta Z = |e|$ charge in an electron gas with density $n_0 = 0,5$

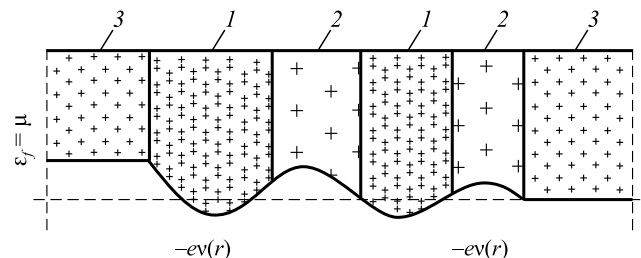


Рис. 4. Схема, показывающая постоянство электрохимического потенциала ($\mu = \text{const}$):

1, 2 и 3 – области повышенной, пониженной и равновесной концентрации электронов и ионов соответственно

Fig. 4. Scheme, demonstrating the permanence of electrochemical potential ($\mu = \text{const}$):

1, 2 and 3 – the areas of overstressed, reduced and steady-state concentration of electrons and ions

ствии с выражением (10) интерферируют, амплитуды $\Delta\rho(r)$ от различных источников складываются, модифицирующий эффект возрастает.

Потенциалы типа (11) дальнедействующие. Установлено, что примеси в металле, имеющие избыточный заряд $\Delta Z = |e|$, взаимодействуют друг с другом на расстояниях порядка 10 параметров решетки.

Известно, что иногда достаточно ($10^{-2} - 10^{-3}$) % модифицирующей добавки (В, Mg, РЗМ), чтобы получить мелкозернистую структуру отливки. Воздействие вибрации и ультразвука на кристаллизующиеся отливки аналогично воздействию от УДВ (УДП). Упругие колебания способствуют образованию областей повышенной плотности и разряжения ионов расплава. В области с повышенной плотностью стекаются свободные электроны из областей с пониженной плотностью положительного заряда, выравнивая химический потенциал электронов по объему жидкого металла. В областях с повышенной плотностью ионов и электронов возникают устойчивые зародыши твердой фазы.

При воздействии вибрации и ультразвука дополнительно действует фактор перемешивания расплава. Перемешивание приводит к обламыванию фронтальных дендритов, выравнивает температуру и концентрацию по всему объему расплава, кристаллизация идет по объемному варианту – при температуре ниже равновесного ликвидуса с образованием мелкого зерна в конечном продукте.

Предлагаемая квантомеханическая теория модифицирующего влияния веществ на металлические свойства глубже раскрывает и дополняет постулаты классической теории П.А. Ребиндера. Модифицирующая добавка должна образовывать в расплаве УДВ, имеющее минимальную работу выхода электрона (I род модификатора). Поверхностно-активные вещества (ПАВ), адсорбируясь на поверхности неактивных УДВ и первичных маточных кристаллов, понижают работу выхода электрона из них [13], резко активизируют их модифицирующую способность через осцилляции Фриделя плотности свободных электронов (II род модификатора).

Предварительно необходимо удалить из расплава кислород и серу с помощью дополнительных технологических операций. Эти элементы относятся к ПАВ, но резко повышают работу выхода электрона из гомогенного зародыша и из УДВ и УДП.

На основе модели свободных электронов исходя из выражений (4), (5) и рис. 1 следует, что металлы и сплавы, плавящиеся с максимальным увеличением объема ($\Delta V/V \rightarrow \max$), при кристаллизации затвердевают мелкозернистыми. В этом случае за счет большой величины ΔW_{LS} от одиночного гомогенного или гетерогенного зародыша вследствие большой амплитуды осцилляций электронной плотности спонтанно будут зарождаться кристаллы твердой фазы на расстоянии порядка 5 – 6 атомных параметров (примерно $2 \cdot 10^{-11} - 2 \cdot 10^{-10}$ Å) от центра возмущения.

Кроме того, осцилляции Фриделя в электронном газе расплава возникают, если частицы УДВ (УДП) приобретают отрицательный заряд за счет внешней контактной разности потенциалов с металлом расплава. Но возникающие твердые зародыши основы будут иметь работу выхода меньше, чем тот же параметр включения. Поэтому УДВ (УДП) такого класса не могут играть роль подложек при кристаллизации, слабый эффект будут давать только близлежащие положительные осцилляции электронного газа. Наследственные свойства сплавов также передаются через УДВ, уже имеющиеся в шихте. При небольших перегревах над температурой ликвидуса включения остаются в жидкости и проявляют вновь модифицирующее действие через осцилляции Фриделя.

Выводы. Модифицирующий эффект модификатора БСК-2 на серые чугуны обязан оксидам BaO, SrO, CaO, имеющих минимальные работы выхода электронов и входящих в его состав. Эффективность модификатора проявляется при температуре расплава выше температуры «химического кипения» карбонатов BaCO₃, SrCO₃ (1360 °C). С учетом потерь тепла на их разложение температура должна быть в пределах 1410 – 1420 °C. Время выдержки металлического расплава после введения БСК-2 составляет 5 – 8 мин.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рябчиков И.В., Мизин В.Г., Андреев В.В. Кремнистые ферросплавы и модификаторы нового поколения. Производство и применение. – Челябинск: изд. ЧГУ, 2013. – 295 с.
2. Панов А.Г., Панфилов Э.В., Гуртовой Д.А. Управление качеством чугуна дуговой плавки для ответственных автомобильных отливок // Литейное производство. 2011. № 12. С. 5 – 7.
3. Панов А.Г., Чернявский М.С., Пимнев Д.Ю., Корниенко А.Б. Управление кристаллизацией чугуна ваграночной плавки при изготовлении отливок изложниц // Литейщик России. 2011. № 6. С. 25 – 27.
4. Модзелевская О.Г., Киселев Э.А., Феоктистов А.В. и др. Литые ванны из чугуна, модифицированного Ba-Sr-карбонатом // Литейное производство. 2015. № 6. С. 6 – 8.
5. Ребиндер П.А. Модифицирование металлов // Качественная сталь. 1939. № 3. С. 31 – 34.
6. Мальцев М.В. Модифицирование структуры металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1964. – 282 с.
7. Вертман А.А., Самарин А.М. Свойства расплавов железа. – М.: Наука, 1969. – 262 с.
8. Хамитов Р.М. Комплексное исследование влияния вибрации на свойства серого чугуна с целью получения герметичных отливок: автореф. дисс. канд. тех. наук. Новокузнецк, 2004. – 17 с.
9. Tiler W.A., Takahashi T. // Acta metallurgica. 1969. Vol. 17. № 4. P. 114 – 121.
10. Храпов А.Я., Селянин И.Ф. О механизме графитизации чугунов с точки зрения зонной теории // Изв. вуз. Черная металлургия. 1968. № 2. С. 132, 133.
11. Селянин И.Ф., Деев В.Б., Куценко А.И. и др. Влияние контактной разности потенциалов на зародышевание в металлических расплавах // Литейщик России. 2012. № 10. С. 22, 23.
12. Флемингс М. Процессы затвердевания. – М.: Мир, 1977. – 423 с.
13. Фоменко В.С., Подчерняева И.А. Эмиссионные и адсорбционные свойства веществ и материалов. – М.: Атомиздат, 1976. – 320 с.

14. Пимнев Д.Ю., Чернявский М.С., Фисакова О.Н. и др. Применение бариево-стронциевого модификатора БСК-2 для обработки жаропрочных сталей // *Литейщик России*. 2012. № 1. С. 31 – 33.
15. Кузнецов В.А. Влияние ультрадисперсных порошков тугоплавких материалов на свойства литых изделий из черных и цвет-

ных металлов и сплавов: автореф. дисс. канд. тех. наук. – Красноярск, 2013. – 15 с.

16. Харрисон У. Теория твердого тела. – М.: Мир. 1972. – 616 с.

Поступила 10 июля 2015 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2015. Vol. 58. No. 10, pp. 749–755.

PHYSICAL AND CHEMICAL ANALYSIS OF PRACTICE MODIFYING ABILITY OF BARIUM-STRONTIUM CARBONATE BSK-2 IN CAST IRON MANUFACTURING

I.F. Selyanin¹, *Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair “Materials, foundry and welding production”*

A.V. Feoktistov¹, *Cand. Sci. (Eng.), Vice-Rector*

(kafedra@ukid.sibsiu.ru)

V.B. Deev², *Dr. Sci. (Eng.), Professor, Deputy Head of Chair “Technology of foundry processes”*

O.G. Modzelevskaya¹, *Senior Lecturer of the Chair of Quality Management*

A.A. Kutsenko¹, *Cand. Sci. (Eng.), Engineer of the first category of the Department of scientific research*

¹ **Siberian State Industrial University** (42, Kirov str., Novokuznetsk, Kemerovo Region, 654007, Russia)

² **National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS)** (4, Leninskii ave., Moscow, 119049, Russia)

Abstract. The absence of unambiguous interpretation of experimental data on the modification of metals and alloys makes it relevant to search and prove hypotheses beyond the classical physical and chemical approach. The paper presents a quantum-mechanical theory of modifying influence of substances, in particular the oxides BaO, SrO, CaO in the composition of natural modifier BSK-2 to metal properties, to complement the classical theory of heterogeneous nucleation of solids. The uniform nature of the modifying influence of substances, vibration and ultrasound on the molten metal is connected with the occurrence of the Friedel oscillations. The physics of the contact potential difference shows characteristics of the nucleation process in metal melts. The modifying ability of ultrafine inclusions is explained by the theory of free electrons.

Keywords: modification, barium-strontium carbonate (BSK-2), superdispersed inclusions, nucleation, Friedel oscillations.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-10-749-755

REFERENCES

1. Ryabchikov I.V., Mizin V.G., Andreev V.V. *Kremnistye ferrosplavy i modifikatory novogo pokoleniya. Proizvodstvo i primeneniye* [Siliceous ferroalloys and modifiers of a new generation. Production and usage]. Chelyabinsk: Izd-vo ChGU, 2013. 295 p. (In Russ.).
2. Panov, A.G., Panfilov E.V., Gurtovoi D.A. Quality management of cast iron of ark melting for high-ranking automotive castings. *Liteinoe proizvodstvo*. 2011, no. 12, pp. 5–7. (In Russ.).
3. Panov, A.G., Chernyavskii M.S., Pimnev D.U., Kornienko A.B. Crystallization management of cast iron of cupola heat when producing mould casting. *Liteishchik Rossii*. 2011, no. 6, pp. 25–27. (In Russ.).
4. Modzelevskaya O.G., Kiselev E.A., Feoktistov A.V. etc. Casting of baths made of cast iron, modified with Ba-Sr-carbonate. *Liteinoe proizvodstvo*. 2015, no. 6, pp. 6–8. (In Russ.).
5. Rebinder P.A. Modification of metals. *Fine steel*. 1939, no. 3, pp. 31–34. (In Russ.).
6. Mal'tsev M.V. *Modifitsirovanie struktury metallov i splavov* [Structure modification of metals and alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1964. 282 p. (In Russ.).
7. Vertman A.A., Samarin A.M. *Svoistva rasplavov zheleza* [Properties of iron melts]. Moscow: Nauka, 1969. 262 p. (In Russ.).
8. Khamitov R.M. *Kompleksnoe issledovanie vliyaniya vibratsii na svoistva serogo chuguna s tsel'yu polucheniya germetichnykh otlivok: avtoref. diss. kand. teh. nauk* [Complex research of vibration influence on the properties of grey cast iron in order to obtain hermetic castings. Extended Abstract of Cand. Sci. Diss.]. Novokuznetsk. 2004. 17 p. (In Russ.).
9. Tiler W.A., Takahashi T. *Acta metallurgica*, 1969, Vol. 17, no. 4, pp. 114–121.
10. Khrapov A.Ya., Selyanin I.F. On the mechanism of cast iron graphitization from the point of energy-band theory. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1968, no. 2, pp. 132–133. (In Russ.).
11. Selyanin I.F., Deev V.B., Kutsenko A.I., Kutsenko A.A., Kozyrev N.A. Influence of contact potential difference on the nucleation in metal melts. *Liteishchik Rossii*. 2012, no. 10, pp. 22–23. (In Russ.).
12. Flemings Merton C. *Solification processing*, McGraw-Hill, 1974, 364 p. (Russ.ed.: Flemings M. *Protsessy zatverdevaniya*. Moscow: Mir, 1977. 423 p.).
13. Fomenko V.S., Podchernyaeva I.A. *Emissionnye i adsorbtsionnye svoistva veshchestv i materialov* [Emissive and adsorption properties of substances and materials]. Moscow: Atomizdat, 1976. 320 p. (In Russ.).
14. Pimnev D.Yu., Chernyavskii M.S., Fisakova O.N. etc. Usage of barium-strontium modifier BSK-2 for the treatment of heat-resistant steel. *Liteishchik Rossii*. 2012, no. 1, pp. 31–33. (In Russ.).
15. Kuznetsov V.A. *Vliyanie ul'tradispersnykh poroshkov tugoplavkikh materialov na svoistva litykh izdelii iz chernykh i svetlykh metallov i splavov: avtoref. diss. kand. teh. nauk* [Influence of superdispersed powders of heat-resistant materials on the properties of castings from ferrous and non-ferrous metals and alloys: Extended Abstract of Cand. Sci. Diss.]. Krasnoyarsk, 2013. 145 p. (In Russ.).
16. Harrison Walter A. *Solid state theory*. McGraw-Hill, New York, 1970, 554 p. (Russ.ed.: Harrison W. *Teoriya tverdogo tela*. Moscow: Mir, 1972. 616 p.).

Acknowledgements. The work was performed according to the task no. 2014/213 for state tasks in the sphere of scientific activity of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (NCI 2447).

Received July 10, 2015

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ ВИХРЕВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ОГНЕУПОРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ФУТЕРОВКУ КОНВЕРТЕРОВ. СООБЩЕНИЕ 1. ОСОБЕННОСТИ ДРОБЛЕНИЯ ЖИДКОГО ШЛАКА ПРИ РАЗДУВКЕ ВИХРЕВОЙ ФУРМОЙ*

Калиногорский А.Н.¹, аспирант кафедры металлургии черных металлов

Протопопов Е.В.¹, д.т.н., профессор, ректор (protopopov@sibsiu.ru)

Чернятевич А.Г.², д.т.н., профессор, заведующий отделом

физико-технических проблем металлургии стали

Фейлер С.В.¹, к.т.н., заведующий кафедрой металлургии черных металлов

Багрянцев В.И.¹, к.т.н., заведующий экспериментальной лабораторией
автоматизированных энергогенерирующих технологий

¹ Сибирский государственный индустриальный университет

(654007, Россия, г. Новокузнецк, Кемеровская обл., ул. Кирова, 42)

² Институт черной металлургии Национальной академии наук Украины

(49050, Украина, г. Днепропетровск, пл. Академика Стародубова, д. 7)

Аннотация. Перспективным направлением повышения эффективности нанесения огнеупорных покрытий на футеровку конвертеров является применение специальных дутьевых устройств разработанных конструкций, в том числе вихревых фурм, для максимального разбрызгивания шлакового расплава. С использованием основных положений механики газожидкостных систем выполнено численное моделирование дробления жидкого шлака при различных режимах его раздувки вихревыми струями. Получено, что размер частиц шлака, выносимых из зоны взаимодействия, определяется скоростью газового потока и расходом газа. Снижение вязкости шлака способствует уменьшению минимального размера частиц. При раздувке шлака в режиме «пробоя» возможно вспенивание шлакового расплава, что приводит к снижению скорости шлаковых частиц и отрицательно влияет на создание гарнисажа на футеровке конвертера.

Ключевые слова: конвертер, вихревая фурма, скорость струи, жидкий шлак, дробление, размер капель, раздувка, огнеупорное покрытие.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-10-756-760

В последнее десятилетие общепризнанным и эффективным является использование специальных дутьевых устройств и технологий нанесения шлакового гарнисажа на футеровку конвертеров для повышения их стойкости [1 – 4].

Как известно [5 – 7], формы совместного движения газа и жидкости (в том числе в металлургических системах) исключительно многообразны: от движения двух сплошных параллельных потоков, взаимодействующих по одной непрерывной границе раздела, до движения пены, в которой обе фазы образуют сложную и неустойчивую структуру.

На поверхности раздела фаз возникают силовые, тепловые и массообменные взаимодействия, которые оказывают влияние на поля скоростей, давлений, температур и концентраций в различных фазах, отделенных друг от друга поверхностью раздела. На границе раздела фаз возникают скачки давления, температуры, концентрации и скорости течения.

* Работа выполнена в СибГИУ по государственному заданию Минобрнауки России (проект 2556).

Изучению механики газожидкостных систем посвящено множество работ [5 – 10], тем не менее проблема далека от решения. Это связано со значительными трудностями теоретических и экспериментальных исследований.

Возможным вариантом оптимизации «гарнисажных» технологий является использование в специальных дутьевых устройствах элементов конструкций аппаратов для получения вихревых газовых струй [8 – 11], что позволяет обеспечить максимальное разбрызгивание шлакового расплава и использовать положения механики газожидкостных сред при анализе и расчетах.

Принцип работы вихревой фурмы и режимы взаимодействия вихревых газовых потоков со шлаковым расплавом описаны в работах [11, 12]. Установлено [11], что при подаче газа через сопло вихревой фурмы газовый поток движется вниз и, отражаясь от поверхности расплава и захватывая при этом частицы шлака, устремляется в верхние горизонты рабочего пространства агрегата [13].

В миделевых сечениях газовой струи при построении эпюр скоростей на начальном участке струи (ядро начальных скоростей) радиальная скорость потока равна нулю. По мере распространения газовой струи в рабочем пространстве агрегата за счет центробежных сил струя начинает расширяться, наблюдается снижение осевой и увеличение скорости в пограничном слое. Интенсивное взаимодействие с окружающей средой способствует развитию этого процесса, а использование закрученных газовых струй усиливает описанный эффект.

Как установлено в работе [11], количество шлакового расплава, увлекаемого газовым потоком и наносимого на огнеупорную футеровку конвертера, определяется размером (D) частиц шлака, образующихся при взаимодействии с вихревыми газовыми струями:

$$D \approx 6 \frac{\tau^{1/3}}{\rho_r \Delta u^2} (\sigma + \mu_r \Delta u), \quad (1)$$

где $\tau = Q_{\text{ж}}/Q_{\text{г}}$ – отношение объемных расходов газа и жидкой фазы; ρ_r – плотность газа, кг/м³; u – тангенциальная скорость потока, м/с; Δu – разность скоростей частицы и пульсаций газовой среды, м/с; σ – коэффициент поверхностного натяжения, Н/м; μ_r – динамическая вязкость газа, Па·с.

При делении левой и правой частей соотношения (1) на эффективный диаметр (d) поднятого столба шлака получаем критериальное уравнение:

$$\frac{D}{d} = 6\tau^{1/3} \left(\text{We}^{-1} + \text{Re}^{-1} \frac{\mu}{\mu_r} \right), \quad (2)$$

где d – эффективный диаметр столба шлака, равный диаметру выходного сопла вихревой фурмы, м; $\text{We} = \rho_r \Delta u^2 \frac{d}{\sigma}$ – число Вебера; $\text{Re} = \frac{\rho \Delta u d}{\mu_r}$ – число Рейнольдса; $\rho_r \Delta u^2$ – аналог кинетической энергии пульсаций газовой среды, кг/(м·с²); μ – динамическая вязкость шлака, Па·с.

При выполнении расчетов были использованы следующие значения физико-химических свойств жидкого шлака [13]: $\rho = 3 \cdot 10^3$ кг/м³; $\mu = 0,1 - 0,3$ Па·с при $T = 1450$ °С; $\nu = (0,3 - 1,0) \cdot 10^{-4}$ м²/с – кинематическая вязкость; $\sigma = 0,5 - 0,6$ Н/м при 1400 – 1600 °С. Вязкость шлака зависит от химического состава и температуры. В качестве несущего газа при дроблении и разбрызгивании шлака применяется азот, для которого принимается $\rho_N = 1,25$ кг/м³, $\mu_N = 2,1 \cdot 10^{-5}$ Па·с. Результаты предварительных расчетов при скорости u газожидкостного потока 100 м/с показали, что эффект, связанный с действием поверхностного натяжения, в сравнении с действием, оказываемым трением, составляет не более 2 % и с увеличением скорости его действие уменьшается. В связи с этим в дальнейших расчетах учитывали только действие вязкостного трения.

Использование известково-магнезиальных флюсов по ходу продувки в конвертере обеспечивает более высокую вязкость шлака, поэтому второй член в выражении (2) намного больше первого: следовательно, выражение (2) значительно упрощается:

$$\frac{D}{d} = 6\tau^{1/3} \left(\text{Re}^{-1} \frac{\mu}{\mu_r} \right). \quad (3)$$

На рис. 1 приведены результаты расчетов по уравнению (3) относительного диаметра капель шлака, получаемых при разбрызгивании с изменением относительного объемного расхода жидкой фазы τ в диапазоне $10^{-3} - 10^{-2}$. Установлено, что при диаметре выходного сопла вихревой фурмы $d = 0,2$ м и скорости газового потока 300 м/с диаметр капли равен примерно 600 мкм.

Очевидно, что размер капель определяется не только скоростью газового потока, но и расходом газа. Предварительный расчет размера шлаковых частиц проводили при значении $\tau \sim 10^{-3}$, что соответствует соотношению $G_{\text{ж}}/G_{\text{г}} = 2,4$ (где $G_{\text{ж}}$ – массовый расход жидких шлаковых частиц, кг/с, $G_{\text{г}}$ – массовый расход газа, кг/с). При уменьшении соотношения $G_{\text{ж}}/G_{\text{г}}$ до 0,5 минимальный размер капли шлака будет составлять порядка 300 мкм при максимальных значениях вязкости шлакового расплава. Снижение вязкости шлака в три раза способствует уменьшению минимального размера частиц примерно до 100 мкм.

Описание физического механизма диспергирования как в центральной зоне, так и на границе взаимодействия газового потока, шлакового расплава и огнеупорной футеровки конвертера при раздувке шлака в режиме «пробоя» аналогично. Это позволяет оценить размер капель следующим образом [11]: в соотношении (3) за масштаб можно принять диаметр ($d_{\text{вз}}$) зоны взаимодействия, из которой струя газа вытесняет жидкий шлак, что позволяет использовать поправочный коэффициент k , причем $k = D/d_{\text{вз}}$. Тангенциальная скорость

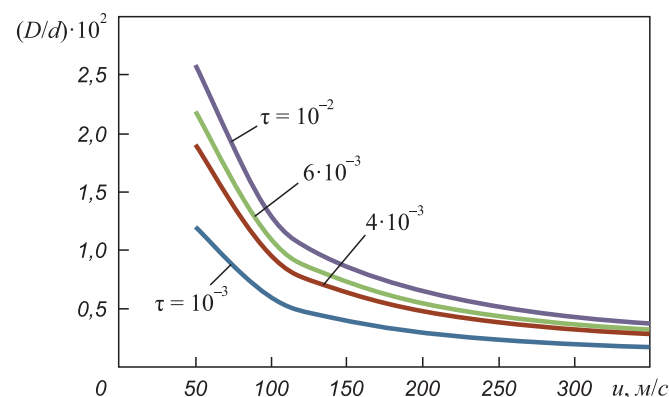


Рис. 1. Зависимость D/d от скорости потока газа и отношения объемного расхода фаз

Fig. 1. Dependence D/d on gas stream velocity and the relation of phase volume flow rate

снижается, исходя из типичного распределения $1/r$ (где $r = d/2$) [14], которое также является отношением диаметров, то есть поправка будет определяться как $(D/d_{вз})^2$. Пульсационная составляющая взаимодействия также снижается по такой же зависимости, поэтому при раздувке шлакового расплава по периферии ванны вероятно увеличение диаметра частиц шлака.

Размер частиц, образующихся на границе шлакового расплава, ограничен. Это связано с образованием в данной области двухфазного потока частиц шлака и газа, который способствует некоторому вспениванию газошлаковой эмульсии, в связи с чем частицы шлака выносятся из зоны взаимодействия со скоростью, не превышающей скорость распространения звука в смеси. Скорость звука для смеси азота и жидкого шлака ($a_{см}$) определяется из выражения работы [15]:

$$\frac{1}{a_{см}^2} = \frac{\partial \rho_{см}}{\partial P} = \rho_{см} \left(\frac{\phi}{\rho_r a_r^2} + \frac{1-\phi}{\rho_{ш} a_{ш}^2} \right);$$

$$\rho_{см} = \rho_{ш}(1-\phi) + \rho_r \phi;$$

здесь $a_r^2 = \frac{\partial \rho_r}{\partial P}$ – скорость звука в среде азота; $a_{ш}^2 = \frac{\partial \rho_{ш}}{\partial P}$ – скорость звука в среде шлака; ρ_r и $\rho_{ш}$ – плотность азота и шлака; P – давление среды; ϕ – газосодержание потока.

Результаты расчета скорости звука для газошлаковой эмульсии представлены на рис. 2. Практически во всем диапазоне скорость звука не превышает 30 м/с и только в крайних случаях (при незначительном газосодержании или при практически полном отсутствии шлака в эмульсии) скорость распространения звука увеличивается: при $\phi = 0,01$ до 69,8 м/с, при $\phi = 0,99$ до 68,0 м/с.

Как установлено в работе [11], на выходе газового потока из сопла фурмы над поверхностью шлака образуется вихревой поток, который имеет область пониженного давления в осевой зоне. Если предположить, что тангенциальная скорость убывает при удалении от

центра вихря как $1/r$, то давление над поверхностью определяется уравнением [10]

$$\frac{1}{\rho_r} \frac{dP}{dr} = \frac{\Gamma^2}{r^3}, \quad (4)$$

где Γ – циркуляция скорости.

Решением этого уравнения является выражение

$$P = P_0 - \frac{\rho \Gamma^2}{r^2},$$

где P_0 – атмосферное давление.

При истечении газового потока из сопла вихревой фурмы давление в окрестности выхода газа из фурмы значительно меньше, чем в окружающей среде. Таким же будет давление и в целом над поверхностью шлаковой ванны. В результате за счет перепада давления шлаковый расплав в зоне взаимодействия перемещается от периферии к центру. Необходимо отметить, что только при определенной высоте фурмы относительно поверхности шлака реализуется течение шлака по описанной траектории. Движение шлака под действием перепада давления над плоскостью определяется уравнением

$$V \frac{dV}{dr} = - \frac{1}{\rho_{см}} \frac{dP}{dr},$$

где V – скорость течения шлака.

Вязкостью шлака пренебрегаем, в результате получаем завышенное значение скорости движения расплава. Подставляя значение давления из соотношения (4), получаем

$$\frac{V^2}{2} = \frac{\rho_r}{\rho_{ш}} \frac{\Gamma^2}{2r^2}.$$

Откуда следует, что

$$V = \frac{2\Gamma}{d \left(\frac{\rho_r}{\rho_{ш}} \right)^{1/2}}.$$

Тогда объемный расход шлака, поступающего в зону взаимодействия, можно оценить следующим соотношением:

$$Q = \frac{\pi \xi^2 d_0 \Gamma \left(\frac{\rho_r}{\rho_{ш}} \right)^{1/2}}{2},$$

где ξ – параметр, характеризующий положение границы вихря, где давление меньше атмосферного.

Положение границы вихря определяется параметрами фурмы ($\xi \sim 0,5 \div 0,6$). В этих условиях скорость движения шлака на уровне среза фурмы составляет примерно 4 м/с, а расход вовлекаемого шлака – 0,016 м³/с (или 57 м³/ч).

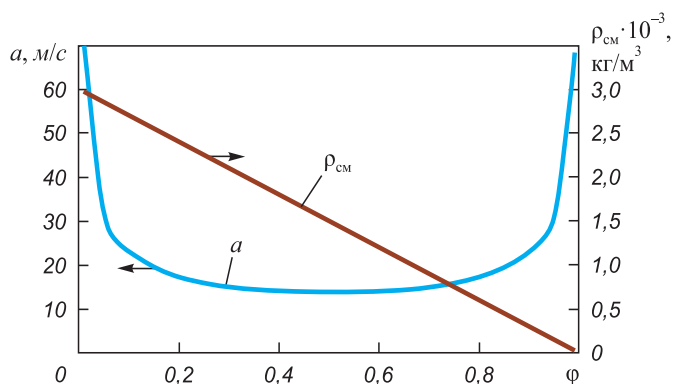


Рис. 2. Зависимость скорости звука в газошлаковой эмульсии и плотности смеси от газосодержания

Fig. 2. Change of sound speed in gas-slag emulsion and the mixture density from the gas content

Выводы. При реализации технологии нанесения защитного покрытия на футеровку конвертера с использованием вихревой раздувки шлакового расплава размер частиц шлака, выносимых из зоны взаимодействия, определяется скоростью газового потока и расходом газа. Снижение вязкости шлака способствует уменьшению минимального размера частиц. Реализация раздувки шлака в режиме «пробоя» способствует некоторому вспениванию шлакового расплава, снижению скорости шлаковых частиц, что отрицательно влияет на создание защитного гарнисажного слоя на футеровке конвертера.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Петракова Т.М., Иванова И.М. Итоги работы предприятий черной металлургии России за 9 мес. 2014 г. // Черная металлургия: бюл. НТИ. 2014. № 1. С. 3 – 16.
2. Лякишев Н.П., Шалимов А.Г. Сравнительная характеристика состояния кислородно-конвертерного производства стали в России и за рубежом. – М.: Элиз, 2000. – 64 с.
3. Айзатулов Р.С., Протопопов Е.В., Соколов В.В. и др. Совершенствование способов ремонта футеровки 160-т конвертера с применением нейтральных газов // Сталь. 1999. № 5. С. 39 – 43.
4. Нугуманов Р.Ф., Протопопов Е.В., Черныатеич А.Г., Галиуллин Т.Р. Новое направление в совершенствовании технологии нанесения шлакового гарнисажа на футеровку конвертеров // Изв. вуз. Черная металлургия. 2006. № 12. С. 7 – 12.
5. Явойский В.И., Явойский А.В., Сизов А.М. Применение пульсирующего дутья при производстве стали. – М.: Металлургия, 1985. – 176 с.
6. Теория турбулентных струй / Г.Н. Абрамович, Т.А. Гиршович, С.Ю. Крашенинников и др. – М.: Наука, 1984. – 716 с.
7. Гиршович Т.А., Леонов В.А. Влияние разности скоростей фаз на турбулентную структуру струи, несущей тяжелые примеси // ИФЖ. 1982. № 4. С. 541 – 548.
8. Гольдштик М.А. Вихревые потоки. – Новосибирск: Наука, 1981. – 367 с.
9. Гупта А., Лилли Д., Сайред Н. Закрученные потоки. – М.: Мир, 1987. – 588 с.
10. Кутателадзе С.С., Волчков Э.П., Терехов В.И. Аэродинамика и тепломассообмен в ограниченных вихревых потоках. – Новосибирск: АН СССР, 1987. – 282 с.
11. Фейлер С.В., Протопопов Е.В., Черныатеич А.Г. и др. Изучение особенностей применения вихревых течений для нанесения огнеупорных покрытий на футеровку конвертеров // Изв. вуз. Черная металлургия. 2014. № 8. С. 28 – 33.
12. Bagryantsev V.I., Nikolaev A.L., Poltoratskii L.M., Chevalkov A.V. Causes of breakdown of oxygen-powder lances // Steel in Translation. 1988. Vol. 18. No. 2. P. 59 – 61.
13. Баптизманский В.И., Меджибожский М.Я., Охотский В.Б. Конвертерные процессы производства стали. Теория, технология, конструкции агрегатов. – Киев, Донецк: Вища школа, 1984. – 343 с.
14. Багрянцев В.И., Волчков Э.П., Терехов В.И., Титков В.И. Исследование течения в вихревой камере лазерным доплеровским измерителем скорости // Препринт ИТФ СОАН СССР. – Новосибирск, 1980.
15. Кутателадзе С.С., Накоряков В.Е. Тепломассообмен и волны в газожидкостных системах. – Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1987. – 301 с.

Поступила 16 сентября 2015 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2015. Vol. 58. No. 10, pp. 756–760.

APPLICATION OF VORTEX TECHNOLOGIES OF REFRACTORY COATING FORMATION FOR CONVERTER LINING. REPORT 1. FEATURES OF LIQUID SLAG CRUSHING AT BLOWING BY VORTEX TUYERE

A.N. Kalinogorskii¹, Postgraduate of the Chair of Ferrous Metallurgy

E.V. Protopopov¹, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Ferrous Metallurgy, Rector (protopopov@sibsiu.ru)

A.G. Chernyateich², Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department of Physical and Technical Problems in Steel Metallurgy

S.V. Feiler¹, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor, Head of the Chair of Ferrous Metallurgy

V.I. Bagryantsev¹, Cand. Sci. (Eng.), Head of the Experimental Laboratory of Automated Energy Generating Technologies

¹ Siberian State Industrial University (42, Kirov str., Novokuznetsk, Kemerovo Region, 654007, Russia)

² Institute of Ferrous Metallurgy of Ukrainian National Academy of Science (1, Ak. Starodubova sq., Dnepropetrovsk, 49050, Ukraine)

Abstract. The development of blowing devices with special designs including vortex lances for maximum spraying of molten slag is the promising way of increasing the efficiency of refractory coatings application for converter lining. The numerical simulation of liquid slag crushing has been carried out at different modes of blowing with vortex tuyeres with the use of the main conditions of the mechanics of gas-liquid systems. It has been found out that the particle sizes of the slag carried out of the in-

teraction zone are determined by the gas velocity and gas discharge. The decrease of slag viscosity characteristics helps to reduce the minimum size of the particles. When the slag blowing in the mode of “break”, slag melt foaming is possible, resulting in a decrease in the rate of slag particles and affects adversely the creation of skull on the converter lining.

Keywords: converter, vortex tuyere, jet velocity, liquid slag, crushing, drop size, blowing, refractory coating.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-10-756-760

REFERENCES

1. Petrakova T.M., Ivanova I.M. The work results of ferrous metal enterprises in Russia for the 9 months in 2014. *Chernaya metallurgiya: bull. NTI*. 2014, no. 1, pp. 6–9. (In Russ.).
2. Lyakishev N.P., Shalimov A.G. *Sravnitel'naya kharakteristika sostoyaniya kislorodno-konverternogo proizvodstva stali v Rossii i za rubezhom* [Comparative state characteristics of basic oxygen steel production in Russia and abroad]. Moscow: Eliz, 2000. 64 p. (In Russ.).
3. Aizatulov R.S., Protopopov E.V., Sokolov V.V., Komshukov V.P., Buimov V.A., Chernysheva N.A. Improvements of the ways to repair linings of a 160-tonne converter using neutral gases. *Stal'*. 1999, no. 5, pp. 39–43. (In Russ.).
4. Nugumanov R.F., Protopopov E.V., Chernyateich A.G., Galiulin T.R. New approaches in the improvement of slag scull coating technology on the converter lining. *Izvestiya VUZov. Chernaya met-*

- allurgiya* = *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2006, no. 12, pp. 7–12. (In Russ.).
5. Yavoiskii V.I., Yavoiskii A.V., Sizov A.M. *Primenenie pul'siruyushchego dut'ya pri proizvodstve stali* [Usage of pulsating blowing at steel producing]. Moscow: Metallurgiya, 1985. 176 p. (In Russ.).
 6. Abramovich G.N., Girshovich T.A., Krashenninnikov S.Yu., Sekundov A.N., Smirnova I.P. *Teoriya turbulentnykh strui* [Theory of turbulent jets]. Moscow: Nauka, 1984. 716 p. (In Russ.).
 7. Girshovich T.A., Leonov V.A. Influence of phase differential velocity on turbulent jet structure, carrying heavy impurities. *Inzhenerno-fizicheskii zhurnal*. 1982, no. 4, pp. 541–548. (In Russ.).
 8. Gol'dshtik M.A. *Vikhrevye potoki* [Vortex flows]. Novosibirsk: Nauka, 1981. 367 p. (In Russ.).
 9. Gupta A.K., Lilley D.G., Syred N. *Swirl flows*. Abacus Press, England, 1984, 475 p. (Russ.ed.: Gupta A., Lilley D., Syred N. *Zakruchennye potoki*. Moscow: Mir, 1987. 588 p.).
 10. Kutateladze S.S., Volchikov E.P., Terekhov V.I. *Aerodinamika i teploobmen v ogranichennykh vikhrevykh potokakh* [Aerodynamics and heat-mass exchange in restricted vortex flows]. Novosibirsk: AN SSSR, 1987. 282 p. (In Russ.).
 11. Feiler S.V., Protopopov E.V., Chernyatevich A.G., Kalinogorskii A.N., Bagryantsev V.I. Study of the peculiarities of the usage of vortex flows for refractory coating on the converter lining. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya* = *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2014, no. 8, pp. 28–33. (In Russ.).
 12. Bagryantsev V.I., Nikolaev A.L., Poltoratskii L.M., Chevalkov A.V. Causes of breakdown of oxygen-powder lances. *Steel in Translation*. 1988, Vol. 18, no. 2, pp. 59–61.
 13. Baptizmanskii V.I., Medzhibozhskii M.Ya., Okhotskii V.B. *Konverternye protsessy proizvodstva stali. Teoriya, tekhnologiya, konstruktivnyye agregaty* [Converter processes of steel production. Theory, technology, set constructions]. Kiev, Donetsk: Vishcha shkola, 1984. 343 p. (In Russ.).
 14. Bagryantsev V.I., Volchikov E.P., Terekhov V.I., Titkov V.I. *Issledovanie techeniya v vikhrevoi kamere lazernym dopplerovskim izmeritelem skorosti* [Researches of flows in a vortex chamber with laser Doppler velocimeter]. Novosibirsk, 1980. (In Russ.).
 15. Kutateladze S.S., Nakoryakov V.E. *Teplomassoobmen i volny v gazozhidkostnykh sistemakh* [Heat-mass exchange and waves in gas-liquid systems]. Novosibirsk: Nauka. Sibirskoe otdelenie, 1900. 301 p. (In Russ.).
- Acknowledgements.** The work was performed in SibSIU by the state task of Russian Ministry of Education and Science (project 2556).

Received September 16, 2015

УДК 669.017:539.214:539.56

УГЛЕРОД, АЗОТ И ВОДОРОД В СТАЛЯХ: ПЛАСТИЧНОСТЬ И ХРУПКОСТЬ

*Гаврилюк В.Г., д.т.н., профессор, заведующий отделом физических основ
легирования сталей и сплавов (gavr@imp.kiev.ua)*

Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины
(03680, Украина, г. Киев, бульвар Академика Вернадского, 36)

Аннотация. Элементы внедрения в стали (углерод, азот и водород) анализируются в терминах их влияния на электронную структуру, свойства дислокаций, упрочнение и разрушение. Подобие и различия в механических свойствах соответствующих твердых растворов контролируются влиянием этих элементов на плотность электронных состояний на уровне Ферми железа и, соответственно, на концентрацию свободных электронов. Углерод уменьшает, а азот и водород увеличивают концентрацию свободных электронов, вследствие чего изменяется характер межатомного взаимодействия, а именно, усиливается его ковалентная или металлическая компоненты. В приближении подвижных и неподвижных атомов внедрения анализируется скорость дислокаций в процессе деформации. В первом случае атомы внедрения являются препятствиями для дислокационного скольжения дислокаций, подвижность дислокаций определяется энтальпией связи дислокаций с примесными атомами. Если атомы внедрения могут сопровождать дислокации, то локально изменяется характер межатомной связи в дислокационных атмосферах, а это влияет на удельную энергию дислокаций и расстояние между ними в плоских скоплениях. На основе выполненных исследований объяснено существенное подобие между водородной хрупкостью аустенитных сталей и наличием вязко-хрупкого перехода в случае их легирования азотом.

Ключевые слова: аустенитная сталь, азот, углерод, водород, пластичность, хрупкость, электронная структура, механические свойства.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-10-761-768

Высокоазотистые стали привлекают повышенное внимание металлургов благодаря их двум существенным особенностям. Первой особенностью является стабилизация аустенита, что позволяет заменить дефицитный никель или уменьшить его содержание в аустенитных сталях. Вторая заключается в удивительной комбинации прочности и ударной вязкости, впервые обнаруженной Фрезером и Кубишем [1], которые показали, что с повышением содержания азота в аустенитной стали увеличение предела текучести не сопровождается ожидаемым уменьшением ударной вязкости. С тех пор многими учеными исследованы другие уникальные свойства азотистых сталей: среди них повышенное упрочнение границами зерен (например, работы [2 – 4], аномальное упрочнение при криогенных температурах [5 – 7], повышенный коэффициент деформационного упрочнения [8, 9], улучшенные усталостные свойства [10, 11], сопротивление интеркристаллитной коррозии [12], питтингу [13], щелевой коррозии [14] и другие. Благодаря комбинированному легированию азотом и углеродом также получено улучшение прочности и вязкости разрушения мартенситных [15] и аустенитных [16] сталей.

В аустенитных хромо-марганцевых сталях (например, работа [17]) обнаружен вязко-хрупкий переход при низких температурах, что не свойственно металлам с ГЦК решеткой. Некоторые особенности, обнаруженные с помощью растровой и просвечивающей электронной

микроскопии [18], не согласуются с обычно принятыми представлениями о хрупком разрушении.

Цель настоящей работы – показать, что физическая природа влияния азота на прочность и пластичность аустенитной стали заключается в изменении характера межатомных связей. Этот анализ будет основан на сравнении с эффектами, обусловленными углеродом и водородом.

Электронная структура

Ab initio расчет электронной структуры в ГЦК твердых растворах Fe–N, Fe–C и Fe–H был выполнен с использованием теории функционала локальной плотности [19, 20] и программного пакета Wien2k [21] (см. детали в работах [22, 23]). Влияние азота, углерода и водорода на плотность электронных состояний в 3d-валентной полосе представлена на рис. 1. Видно, что в сравнении с чистым железом элементы внедрения создают связанные состояния у дна d-полосы, вызывают сдвиг максимумов плотности состояний и изменяют их интенсивность. Наиболее важной характеристикой является плотность состояний на уровне Ферми, поскольку она определяет концентрацию свободных электронов. Из данных расчета можно заключить, что азот и водород увеличивают, а углерод уменьшает ее.

Эти результаты подтверждаются измерениями концентрации свободных электронов в аустенитных ста-

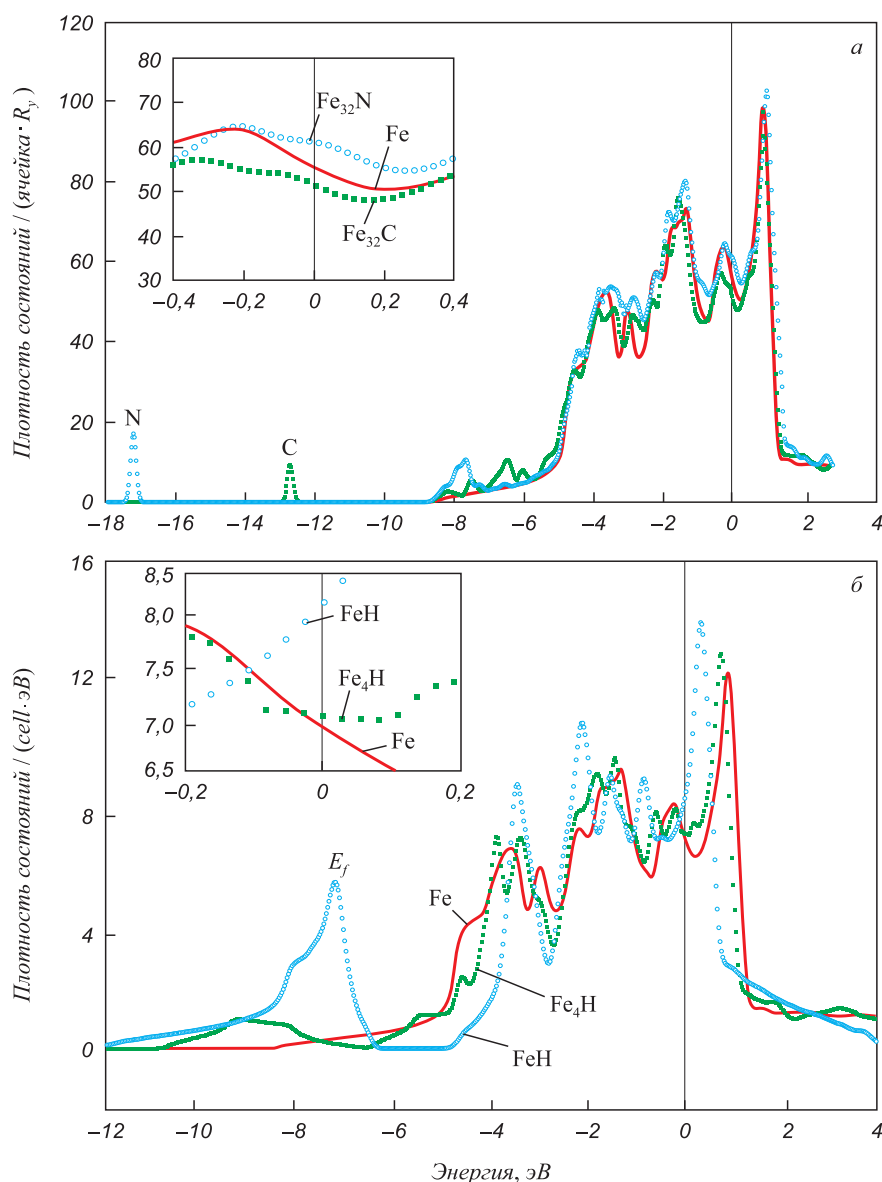


Рис. 1. Влияние элементов внедрения (азота и углерода (а), водорода (б)) на плотность электронных состояний в валентной полосе γ -железа (влияние на уровне Ферми показано в верхнем левом углу)

Fig. 1. Influence of interstitial elements (nitrogen and carbon (a), hydrogen (b)) on the density of electronic states in a valent band of γ -iron (influence on Fermi level is shown in a top left corner)

лях, выполненными по методу электронного спинового резонанса (рис. 2). Электролитическое насыщение водородом в течение 72 ч при плотности тока 50 мА/см² увеличило концентрацию свободных электронов на уровне Ферми в стали Cr18Mn20N0,88 более, чем на порядок. В аустенитной хромоникельмарганцевой стали концентрация свободных электронов повышается с увеличением содержания азота до 2 % (ат.), в то время как в углеродистой стали реальные изменения отсутствуют. Иными словами, металлический характер межатомной связи в аустенитной стали усиливается азотом и водородом, в то время как углерод поставляет свои электроны в ковалентную компоненту межатомного взаимодействия.

Особо интересным оказалось существенное увеличение концентрации свободных электронов в аустенит-

ных сталях при комбинированном легировании углеродом и азотом, что объясняет удивительную комбинацию их прочности и пластичности [24, 25].

Подвижность дислокаций

Поскольку металлический характер межатомных связей уменьшает модуль сдвига, можно ожидать существенных последствий для свойств дислокаций:

(i) – уменьшения удельной энергии дислокаций, то

$$\text{есть линейного натяжения } \Gamma \approx \frac{\mu b^2}{4\pi \log\left(\frac{R}{5b}\right)} \quad (\text{где } \mu -$$

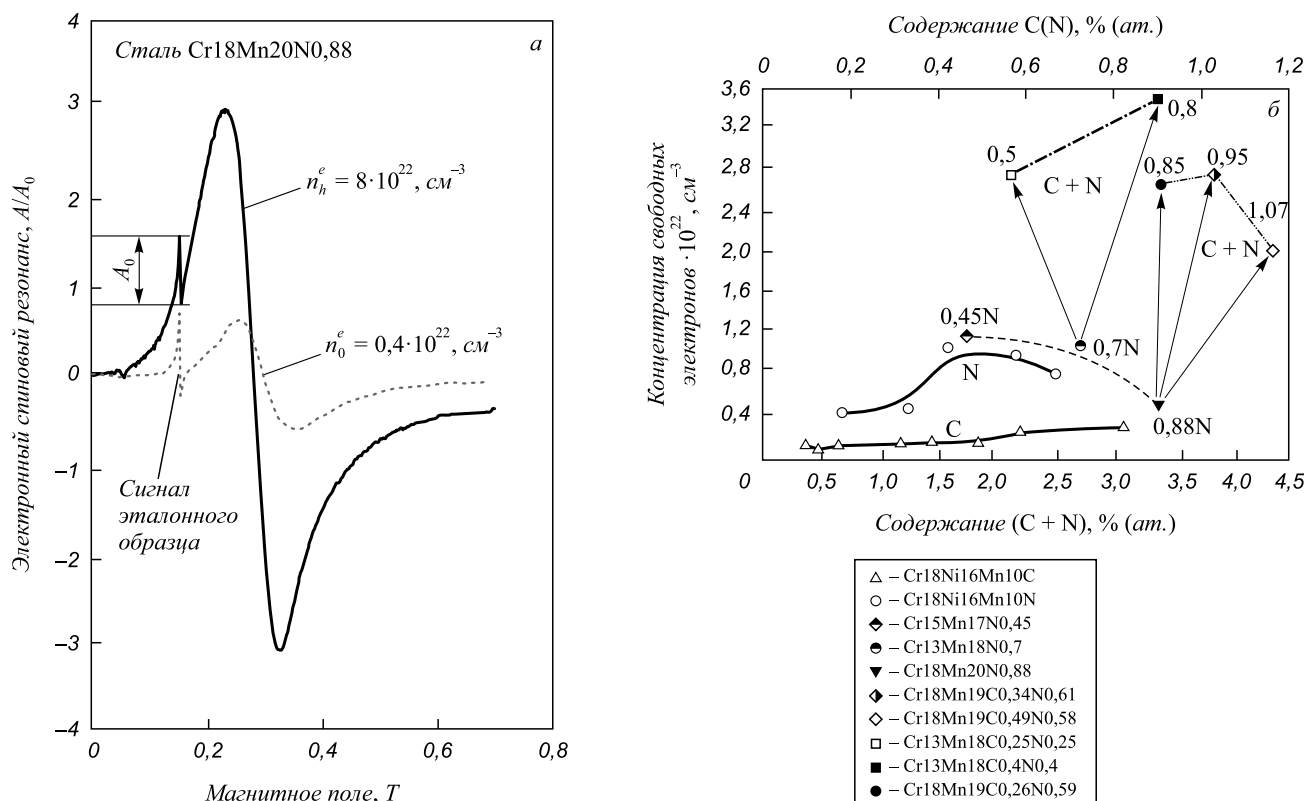


Рис. 2. Влияние водорода (а), азота и углерода (б) на концентрацию свободных электронов в аустенитных сталях (стрелками проиллюстрировано, как изменяется концентрация свободных электронов, если азот в стали частично заменен углеродом)

Fig. 2. Influence of hydrogen (a), nitrogen and carbon (b) on the concentration of free electrons in austenitic steels (the pointers show the changes in the concentrations of free electrons if nitrogen in steel is partly substituted by carbon)

модуль сдвига; b – вектор Бюргерса; R – радиус кривизны дислокации);

- (ii) – уменьшения расстояния между дислокациями в плоских скоплениях, pileups, $d \approx \frac{\pi \mu b}{16(1-\nu)n\tau}$ (где n – число дислокаций в скоплении; ν – коэффициент Пуассона; τ – действующее касательное напряжение).

Первый результат предполагает повышенную подвижность дислокаций, в то время как второй предсказывает увеличение числа дислокаций в скоплении и, следовательно, большее напряжение на лидирующей дислокации ($\tau_l = n\tau$). Таким образом, в случае, если напряжение на лидере не может быть релаксировано, микротрещины должны образоваться при меньшем приложенном напряжении.

Два аспекта взаимодействия между дислокациями и атомами внедрения следует принимать во внимание в зависимости от соотношения между скоростью деформации и подвижностью атомов внедрения. Если атомы внедрения существенно неподвижны при данных температуре и скорости деформации, они всегда блокируют дислокации; эффективность блокирования зависит от соответствующей энтальпии связи между примесным атомом и дислокацией. Энтальпия связи между дислокациями и атомами углерода, азота и водорода

в аустенитных сталях составляет 0,5 – 0,6 эВ [4, 26], 0,7 – 0,9 эВ [4, 26], около 0,1 эВ [23, 27]. В ферритных и мартенситных сталях соответствующие величины составляют примерно 0,8 эВ для азота и углерода [28] и 0,3 эВ для водорода [29]. Эти результаты, полученные в основном в измерениях амплитуднозависимого внутреннего трения (АЗВТ), позволяют предположить, что блокирование дислокаций атомами азота в γ -железе более эффективно в сравнении с углеродом, в то время как в α -железе между влиянием этих элементов нет существенного различия. Атомы водорода блокируют дислокации слабее, но в α -железе это блокирование сильнее, чем в γ -железе, по причине больших упругих искажений, вносимых атомом водорода.

В соответствии с вышеизложенными результатами исследований электронной структуры следует ожидать существенного изменения ситуации, если атомы внедрения могут следовать за дислокациями в процессе пластической деформации. В этом случае подвижность дислокаций должна контролироваться изменением межатомной связи в атмосферах примесных атомов вокруг дислокаций. Экспериментальные результаты иллюстрируют это явление (рис. 3, 4).

В отсутствии релаксационных процессов основной вклад в фон внутреннего трения дают колебания дислокационных сегментов (см., например, работы [30, 31]),

и величина их затухания пропорциональна площади, пересекаемой дислокациями за один цикл колебаний. При постоянной частоте колебаний она пропорцио-

нальна скорости дислокаций. Влияние углерода, азота и водорода на амплитудную зависимость внутреннего трения представлено на рис. 3.

Видно, что насыщение аустенитной стали водородом уменьшает напряжение начала пластической деформации и увеличивает скорость дислокаций (рис. 3, а). Дегазация водорода возвращает кривую АЗВТ в исходное состояние за исключением незначительного приращен- ния внутреннего трения, вызванного увеличением ис- ходной плотности дислокаций из-за жесткого режима электролитического насыщения водородом.

Чтобы выполнить условие совместности скольжения дислокаций с углеродными и азотистыми атмосфера- ми, необходимы более высокие температуры (рис. 3, б). Как следует из полученных данных, подобно водороду и в противоположность углероду азот увеличивает скорость дислокаций.

Измерения релаксации Снука-Кёстера предостав- ляют возможность исследовать влияние элементов внедрения на подвижность дислокаций в ферритных и мартенситных сталях. Согласно двум основным конку- рирующим моделям [32, 33], релаксация Снука-Кёстера

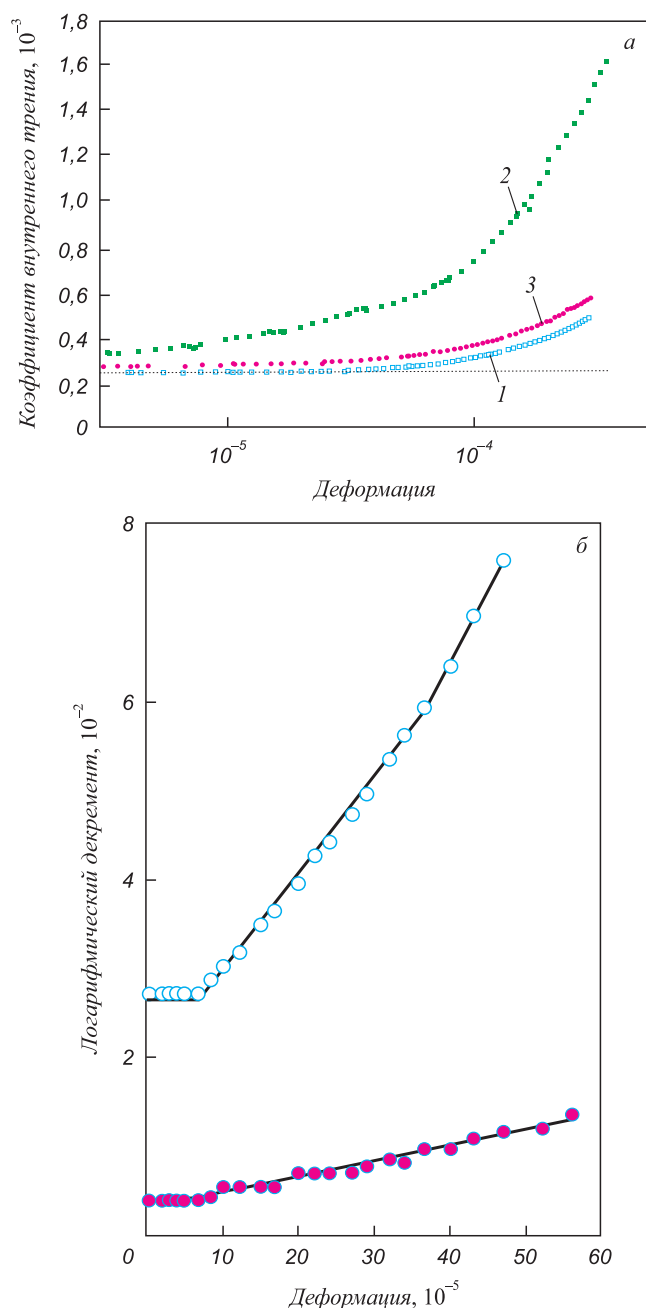


Рис. 3. Влияние элементов внедрения на подвижность дислокаций в аустенитной стали, измеренную с помощью амплитуднозависимого внутреннего трения:

а – водорода в стали Cr25Ni20 в исходном состоянии (1), после насыщения водородом при 50 мА/см² в течение 48 ч (2), после водородной дегазации при 100 °С (3); б – углерода (0,14 %) (●) и азота (0,13 %) (○) в стали Cr18Ni16Mn10 (измерения при 550 °С)

Fig. 3. Influence of interstitial elements on the mobility of dislocations in austenitic steel, measured with the help of amplitude-dependant internal friction:

а – hydrogen in Cr25Ni20 steel in an initial state (1), after hydrogen saturation at 50 mA/cm² during 48 hours (2), after hydrogen degassing at 100 °C (3); б – carbon (0.14 %) (●) and nitrogen (0.13 %) (○) in Cr18Ni16Mn10 steel (measures at 550 °C)

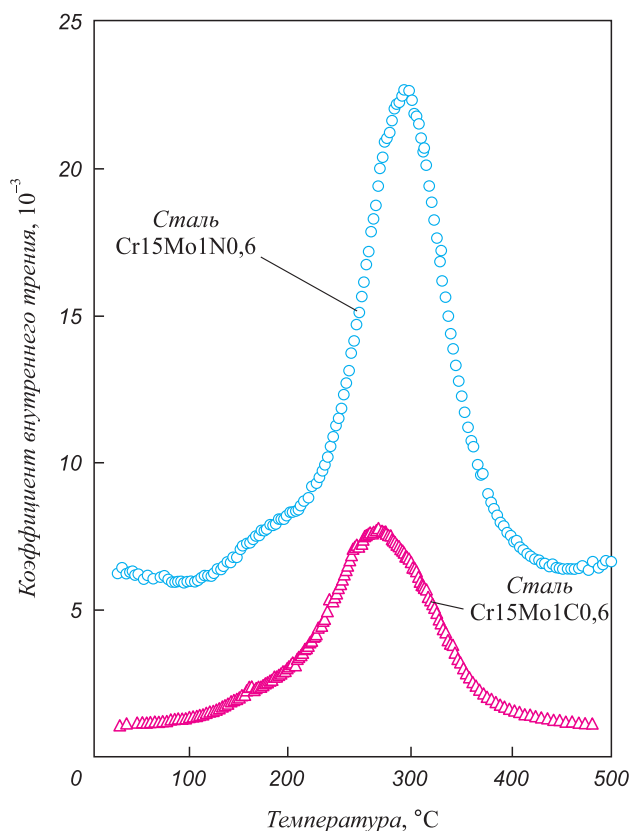


Рис. 4. Влияние углерода и азота на подвижность дислокаций в стали Cr15Mo1N0,62 (48,9 % мартенсита) (○) и Cr15Mo1C0,6 (72,6 % мартенсита) (Δ), измеренную с использованием релаксации Снука-Кёстера (закалка в воде от 1100 °С)

Fig. 4. Influence of carbon and nitrogen on the mobility of dislocations in steel Cr15Mo1N0,62 (48.9 % of martensite) (○) and Cr15Mo1C0,6 (72.6 % of martensite) (Δ), measured with the use of Snooke-Koester relaxations (hardening in water from 1100 °C)

обусловлена колебаниями дислокаций, сопровождаемыми миграцией примесных атомов с запаздыванием по фазе между напряжением и откликом. Различие между моделями заключается лишь в том, что в первом случае дислокация интерпретируется как колеблющаяся струна [32], а во втором колебания представлены как образование парных перегибов [33]. Как и в случае фона внутреннего трения амплитуда релаксации пропорциональна площади, замечаемой дислокациями в процессе колебаний. Релаксация Снука-Кёстера, обусловленная атмосферами углерода и азота на дислокациях в мартенситных сталях Cr15Mo1C0,6 и Cr15Mo1N0,62, представлена на рис. 4.

Несмотря на существенно меньший объем мартенситной фазы в азотистой стали (48,9 % против 72,6 % в углеродистой стали по данным Мессбауэровской спектроскопии), амплитуда релаксации Снука-Кёстера, вызванной взаимодействием атом азота – дислокация, оказывается намного выше.

Как показали Такита и Сакамото [34], водород в α -железе вызывает гигантскую релаксацию Снука-Кёстера, величина которой в несколько раз превышает таковую для α -релаксации, обусловленной колебаниями тех же дислокаций в отсутствии водорода. Этот результат является убедительным доказательством повышения скорости дислокаций водородом.

Таким образом, представленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что азот и водород в аустенитных и мартенситных сталях увеличивают подвижность дислокаций, а углерод уменьшает ее.

Механические свойства

Кривые напряжение – деформация сталей Mn12C1,2 (сталь Гадфильда, обозначаемая как C1,2), Cr21Mn23Ni2N0,9 (сталь P-560 фирмы Böhler, обозначаемая как N0,9) и Cr18Mn18C0,345N0,615 (сталь CARNITÒ, обозначаемая как CN0,96) представлены на рис. 5. Механические свойства исследованных сталей приведены ниже (см. детали в работе [25]).

Сталь	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_v , МПа	$\delta_{\text{равн}}$, %	$\delta_{\text{общее}}$, %	ψ , %
Mn12C1,2	380	765	45	46	33
Cr21Mn23Ni2N0,9	625	1014	45	62	77
Cr18Mn18C0,345N0,615	600	1016	60	75	70

Стали Mn12C1,2 и Cr21Mn23Ni2N0,9 были гомогенизированы при 1050 °С, а сталь Cr18Mn18C0,345N0,615 при 1100 °С с последующим охлаждением в воде.

Несмотря на более высокое содержание углерода в стали Mn12C1,2, предел текучести, предел прочности, относительное удлинение и сужение минимальны. Большее деформационное упрочнение твердых растворов, содержащих азот или азот и углерод, может быть

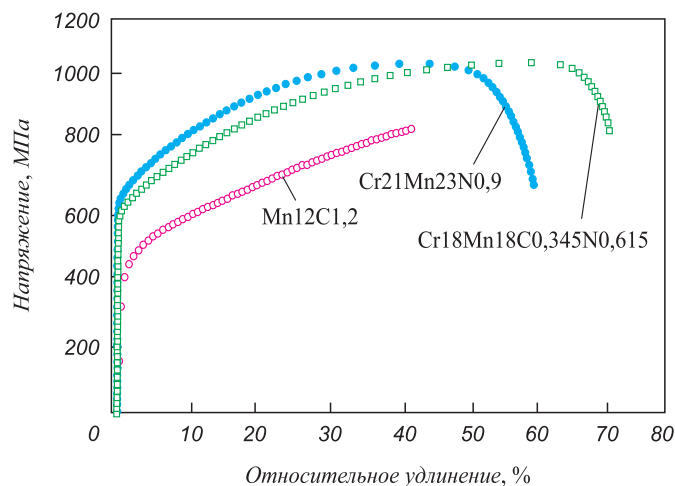


Рис. 5. Инженерные кривые растяжения углеродистой, азотистой и углерод-азотистой сталей:
○ – Mn12C1,2; ● – Cr21Mn23Ni2N0,9; □ – Cr18Mn18C0,345N0,615

Fig. 5. Engineering stress-strain curves of carbon, nitrogen and carbon-nitrogen steels:
○ – Mn12C1,2; ● – Cr21Mn23Ni2N0,9; □ – Cr18Mn18C0,345N0,615

отнесено к более высокой энтальпии связи атомов азота с дислокациями, и, соответственно, более сильному их блокированию в сравнении с атомами углерода в аустените. Дополнительное упрочнение может быть вызвано наличием хрома, понижающего энергию дефектов упаковки в аустените с соответственным расщеплением дислокаций. Различие в пластичности исследованных сталей согласуется с влиянием углерода, азота, а также углерода и азота на концентрацию свободных электронов в твердых растворах (можно сравнить с данными на рис. 2, б).

При использованной скорости деформации $3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ атомы углерода и азота недостаточно подвижны, чтобы сопровождать дислокации, так что пластичность контролируется средним по твердому раствору влиянием легирующих элементов на межатомное взаимодействие. Механические испытания водородсодержащих аустенитных сталей демонстрируют хорошо известный эффект водородной хрупкости, проявляемый в условиях, когда атомы водорода сопровождают дислокации в процессе пластической деформации (например, работа [35]). Благодаря высокой подвижности атомов водорода это условие легко выполняется при обычно применяемых скоростях и температурах механических испытаний.

Согласно гипотезе усиленной водородом локализованной пластичности, разработанной в рамках механики сплошных сред [36], водородные атмосферы вокруг дислокаций экранируют поля их упругих напряжений и по этой причине увеличивают скорость дислокаций и уменьшают дистанцию между дислокациями в плоских скоплениях. Локализация водородом пластической деформации не объяснена в этой модели. Электронная концепция водородной хрупкости [22, 23, 35] описыва-

ет это явление как результат локального усиления металлического характера межатомных связей в окрестности дислокаций и соответствующего уменьшения их линейного натяжения. Локализация пластической деформации обусловлена индуцированным водородом повышением равновесной концентрации вакансий в полосах скольжения, что уменьшает площадь, несущую нагрузку (см. о деталях в работах [23, 35]).

Заметное изменение во влиянии азота и углерода на пластичность аустенитных сталей может быть получено, если условия деформации обеспечивают возможность для атомов углерода и азота мигрировать, сопровождая дислокации, как это имеет место в случае атомов водорода. Этот эффект может быть реализован при низкотемпературной ударной нагрузке, когда реализуется «аномальный массоперенос» [37], природа которого предположительно связана с транспортировкой растворенных атомов движущимися дислокациями [38]. Результаты ударных испытаний представлены на рис. 6. С понижением температуры наблюдается постепенное уменьшение ударной вязкости углеродистой аустенитной стали, в то время как азотистые стали проявляют вязко-хрупкий переход, крайне редко встречающийся в металлах с ГЦК решеткой.

Томота и др. [39] представили результаты тщательных электронно-микроскопических исследований, согласно которым слой под поверхностью разрушения при ударе стали Cr18Mn18N0,5 характеризуется высокой плотностью дислокаций, что свидетельствует о локализованной интенсивной деформации, предшествующей «хрупкому» разрушению. Следы полос сколь-

жения с выступами и впадинами были обнаружены на поверхности разрушения, что интерпретировалось как интенсивное скольжение по отдельным полосам активных плоскостей {111} с последующим образованием субмикротрещин и их слиянием вдоль незадействованных плоскостей {111} аустенита.

Иными словами, аналогично случаю водородной хрупкости реализуется «усиленная азотом локализованная пластичность» в условиях, когда атомы азота могут сопровождать дислокации в процессе деформации, а релаксация напряжений при низких температурах затруднена. Подвижность дислокаций возрастает благодаря повышению концентрации свободных электронов в азотных дислокационных атмосферах, в то время как локализация пластического течения обусловлена наличием ближнего атомного упорядочения в азотистых аустенитных сталях (см. детали в работе [40]).

Выводы. Анализ изменений электронной структуры, поведения дислокаций и механических свойств углерод-, азот- и водородсодержащих сталей позволяет выделить их следующие особенности. Поведение дислокаций и механические свойства существенно контролируются характером межатомного взаимодействия в твердых растворах. Азот и водород увеличивают плотность электронных состояний на уровне Ферми и, соответственно, концентрацию свободных электронов, что усиливает металлический характер межатомных связей. В результате увеличивается пластичность. Однако в условиях сопровождения дислокаций атомами внедрения это приводит к локализации интенсивного пластического течения и, как следствие, к псевдо-хрупкому разрушению. Углерод уменьшает плотность состояний на уровне Ферми, что снижает пластичность без каких-либо спецэффектов при скольжении дислокаций, сопровождаемых атмосферами атомов углерода.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Fehrer J, Kubisch Ch. // Berg und Hüttenmännische Monatshefte. 1963. Bd. 108. № 11. S. 369 – 380.
2. Norström L.A. // Metal Science. 1977. Vol. 11. № 6. P. 208 – 212.
3. Degallaix S., Foct J., Hendry A. // Mater Sci Technol. 1986. Vol. 2. № 9. P. 946 – 950.
4. Gavriljuk V.G., Berns H., Escher Ch., Glavatskaya N.I., Sozinov A., Petrov Yu.N. // Mat Sci & Eng A. 1999. Vol. 271. P. 14 – 21.
5. Sandström R., Bergqvist H. // Scand J Metallurgy. 1977. № 6. P. 156 – 169.
6. Nyilas A., Obst B., Nakajima H. // Proceedings of High Nitrogen Steels Conference, HNS-93. Editors: Gavriljuk V.G. and Nadutov V.M. Institute for Metal Physics. Kiev, 1993. P. 339 – 344.
7. Gavriljuk V.G., Sozinov A.L., Foct J., Petrov Yu.N., Polushkin Yu.A. // Acta Materialia. 1998. Vol. 46. № 4. P. 1157 – 1163.
8. Uggowitzer P.J., Harzenmoser M. // Proceedings of High Nitrogen Steels Conference, HNS-88. Editors: Foct J. and Hendry A. Institute of Metals. – London, 1989. P. 174 – 179.
9. Gavriljuk V.G., Duz' V.A., Yephimenko S.P. // Proceedings of High Nitrogen Steels Conference, HNS-90. Editors: Stein G., Witulski H. Stahl & Eisen. – Düsseldorf, 1990. P. 100 – 103.
10. Nilsson J.O. // Scripta Metallurgica. 1983. Vol. 17. № 5. P. 593 – 596.
11. Vogt J.B., Magnin T., Foct J. // Fatigue Fract Engng Mater Structure. 1993. Vol. 16. № 5. P. 555 – 564.

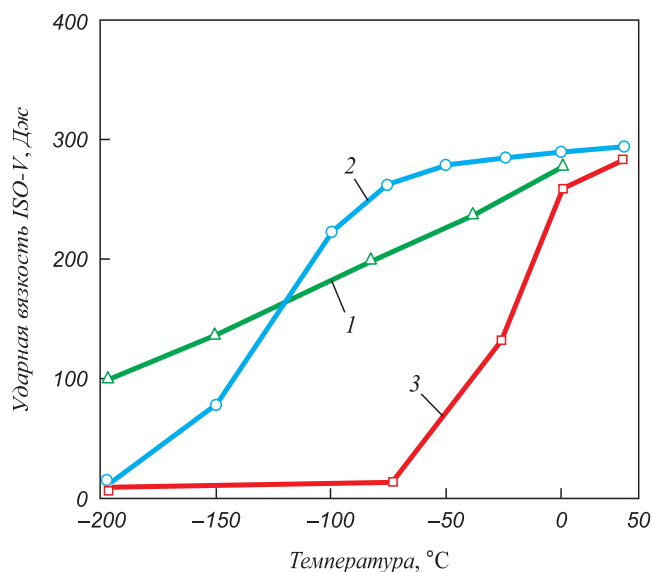


Рис. 6. Ударная вязкость углеродистой и азотистой аустенитных сталей при низких температурах согласно работам [18] и [38]: 1 — Mn18Cr5C0,5; 2 — Mn19Cr18N0,5; 3 — Cr21Mn19N1,0

Fig. 6. Impact resistance of carbon and nitrogen austenitic steels at low temperatures according to the works of [18] and [38]: 1 — Mn18Cr5C0,5; 2 — Mn19Cr18N0,5; 3 — Cr21Mn19N1,0

12. Briant C.L. // Effects of nitrogen and cold work on the sensitization of austenitic stainless steels. Report NP-2457 on the research project 1574-1. General Electric Company. – New York, 1982.
13. Kamachi Mudali U., Dayal R.K., Gnanamoorthy J.B., Rodriguez P. // ISIJ International. 1996. Vol. 36. № 7. P. 799 – 806.
14. Azuma S., Miyuki H., Kudo T. // ISIJ International. 1996. Vol. 36. № 7. P. 793 – 798.
15. Berns H., Lueg J., Trojan W., Zoch H.W. // Proceedings of High Nitrogen Steels Conference, HNS-90. Editors: Stein G., Witulski H. Stahl & Eisen. – Düsseldorf, 1990. P. 425 – 429.
16. Gavrilyuk V.G., Shanina B.D., Berns H. // Acta Materialia. 2008. Vol. 56. P. 5071 – 5082.
17. Tobler R.L., Meyn D. // Metall Trans A. 1988. Vol. 19. № 6. P. 1626 – 1631.
18. Tomota Y., Xia Y., Inoue K. // Acta Materialia. 1998. Vol. 46. № 5. P. 1577 – 1587.
19. Hohenberg P., Kohn W. // Phys Rev B. 1964. Vol. 136. P. 864 – 871.
20. Kohn W. and Sham L.J. // Phys Rev A. 1965. Vol. 140. P. 1133 – 1138.
21. Blaha P., Schwarz K., Madsen G.K.H., Kvasnicka D. and Luitz J. // WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Karlheinz Schwarz Techn. Universität. – Wien, Austria. ISBN 3-9501031-1-2. 2001.
22. Teus S.M., Shyvanuk V.N., Shanina B.D., Gavrilyuk V.G. // Phys Stat Sol a. 2007. Vol. 204. № 12. P. 4249 – 4258.
23. Gavrilyuk V.G., Shanina B.D., Syvanyuk V.N., Teus S.M. // J. Applied Physics. 2010. Vol. 108. P. 083723 – 1-9.
24. Berns H., Gavrilyuk V.G., Riedner S., Tyshchenko A. // Steel Research International. 2007. Vol. 78. № 9. P. 710 – 715.
25. Berns H., Gavrilyuk V.G., Riedner S. // High Interstitial Stainless Austenitic Steels. Springer. – Berlin, 2013. – 167 p.
26. Гаврилюк В.Г., Дузь В.А., Ефименко С.П., Квасневский О.Г. // ФММ. 1987. Т. 64. № 6. С. 1132 – 1135.
27. Atrens A., Fiore N.F., Miura K. // J Applied Physics. 1977. Vol. 48. № 10. P. 4247 – 4251.
28. Гаврилюк В.Г., Кушнарева Н.П., Прокопенко В.Г. // ФММ. 1976. Т. 42. № 6. С. 1288 – 1293.
29. Zelinski A., Lunarska E., Smialowski M. // Acta Metallurgica. 1977. Vol. 25. P. 305 – 308.
30. Schoeck G., Bisogni E., Shyne J. // Acta Metallurgica. 1964. Vol. 12. № 12. P. 1466 – 1468.
31. Rivière A., Amirault J.P., Woigard J. // II Nuovo Cimento. 1976. Vol. 33. P. 398 – 407.
32. Schoeck G. // Acta Metallurgica. 1963. Vol. 11. № 6. P. 617 – 622.
33. Seeger A. // Phys Stat Sol a. 1979. Vol. 55. № 2. P. 457 – 468.
34. Takita K., Sakamoto K. // Scripta Metallurgica. 1976. Vol. 10. P. 399 – 403.
35. Gavrilyuk V.G., Shanina B.D., Shyvanuk V.N. and Teus S.M. // Corrosion Reviews. 2013. Vol. 31. № 2. P. 33 – 50.
36. Birnbaum H.K., Sofronis P. // Mat Sci & Eng A. 1994. Vol. 176. P. 191 – 202.
37. Лариков Л.Н., Фальченко В.М., Мазанко В.Ф., Гуревич С.М., Харченко Г.И., Игнатенко А.И. // ДАН СССР. 1975. Т. 221. № 5. С. 1073 – 1075.
38. Pogorelov A.E., Ryaboshapka K.P., Zhuravlev A.F. // J. Applied Physics. 2002. Vol. 92. P. 5766.
39. Harzenmoser M.A.E. // Massive aufgestickte austenitisch-rostofffreie Stähle und Duplexstähle. Doctoral thesis, Eidgenössische Technische Hochschule. – Zürich, 1990.
40. Gavrilyuk V.G., Berns H. High Nitrogen Steels. Springer. – Berlin, 1999. – 378 p.

Поступила 17 декабря 2013 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2015. VOL. 58. No. 10, pp. 761–768.

CARBON, NITROGEN AND HYDROGEN IN STEELS: PLASTICITY AND BRITTLENESS

V.G. Gavrilyuk, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department of physical bases of alloying of steels and alloys (gavr@imp.kiev.ua)

G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S of Ukraine (36, Akademika Vernadskogo Blvd., Kiev, 03680, Ukraine)

Abstract. Interstitial elements in steel, carbon, nitrogen and hydrogen, are analyzed in terms of their effect on the electron structure, properties of dislocations, strengthening, plasticity and fracture. It is shown that similarities and differences in the mechanical properties of corresponding solid solutions are controlled by the effect of the above mentioned elements on the density of electron states at the iron Fermi level and, as a result, on the concentration of free electrons. The latter is decreased by the carbon and increased due to nitrogen and hydrogen in the iron, which changes the character of interatomic bonds: carbon enhances their covalent component, whereas nitrogen and hydrogen strengthen the metallic one. The velocity of dislocations in the course of plastic deformation is discussed using the approach of mobile and immobile interstitial atoms. In the first case, they are obstacles for dislocation slip, and mobility of dislocations is determined by the enthalpy of binding between interstitial atoms and dislocations. If interstitial atoms are sufficiently mobile to accompany dislocations, the character of interatomic bonds within the interstitial clouds around the dislocations is locally changed. As a result, the specific energy of dislocations (line tension) and the distance between them in the pile-ups are changed in accordance with the local change of the shear modulus around the dislocations. Based on the performed studies, the effect of interstitial elements on the mechanical properties of steels is discussed. Particu-

larly, the essential similarity between the hydrogen-caused brittleness and the nitrogen-induced ductile-to-brittle transition in the austenitic steels is interpreted.

Keywords: austenitic steel, nitrogen, carbon, hydrogen, plasticity, brittleness, electron structure, mechanical properties.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-10-761-768

REFERENCES

1. Fehrer J., Kubisch Ch. *Berg und Hüttenmännische Monatshefte*. 1963, bd. 108, no. 11, pp. 369–380.
2. Norström L.A. *Metal Science*. 1977, Vol. 11, no. 6, pp. 208–212.
3. Degallaix S., Foct J., Hendry A. *Mater Sci Technol*. 1986, Vol. 2, no. 9, pp. 946–950.
4. Gavrilyuk V.G., Berns H., Escher Ch., Glavatskaya N.I., Sozinov A., Petrov Yu.N. Grain boundary strengthening in austenitic nitrogen steels. *Materials Science Forum*. 1999, Vol. 318, pp. 455–460.
5. Sandström R., Bergqvist H. *Scand J Metallurgy*. 1977, no. 6, pp. 156–169.
6. Nyilas A., Obst B., Nakajima H. *Proceedings of High Nitrogen Steels Conference, HNS-93*. Gavrilyuk V.G., Nadutov V.M. eds. Institute for Metal Physics. Kiev. 1993, pp. 339–344.
7. Gavrilyuk V.G., Sozinov A.L., Foct J., Petrov Yu.N., Polushkin Yu.A. Effect of nitrogen on the temperature dependence of the yield strength of austenitic steels. *Acta Materialia*. 1998, Vol. 46, no. 4, pp. 1157–1163.
8. Uggowitzer P.J., Harzenmoser M. *Proceedings of High Nitrogen Steels Conference, HNS-88*. Foct J., Hendry A. eds. Institute of Metals. London. 1989, pp. 174–179.

9. Gavriljuk V.G., Duz' V.A., Yephimenko S.P. *Proceedings of High Nitrogen Steels Conference, HNS-90*. Stein G., Witulski H. eds. Stahl & Eisen. Düsseldorf. 1990, pp. 100–103.
10. Nilsson J.O. The effect of slip behaviour on the low cycle fatigue behaviour of two austenitic stainless steels. *Scripta Metallurgica*. 1983, Vol. 17, no. 5, pp. 593–596.
11. Vogt J.B., Magnin T., Foct J. *Fatigue Fract Engng Mater Structure*. 1993, Vol. 16, no. 5, pp. 555–564.
12. Briant C.L. *Effects of nitrogen and cold work on the sensitization of austenitic stainless steels. Report NP-2457 on the research project 1574-1*. General Electric Company. New York. 1982.
13. Mudali U. K., Dayal R.K., Gnanamoorthy J.B., Rodrigez P. Relationship between pitting and intergranular corrosion of nitrogen-bearing austenitic stainless steels. *ISIJ International*. 1996, Vol. 36, no. 7, pp. 799–806.
14. Azuma S., Miyuki H., Kudo T. Effect of alloying nitrogen on crevice corrosion of austenitic stainless steels. *ISIJ International*. 1996, Vol. 36, no. 7, pp. 793–798.
15. Berns H., Lueg J., Trojan W., Zoch H.W. *Proceedings of High Nitrogen Steels Conference, HNS-90*. Stein G., Witulski H. eds. Stahl & Eisen. Düsseldorf. 1990, pp. 425–429.
16. Gavriljuk V.G., Shanina B.D., Berns H. Ab initio development of a high-strength corrosion-resistant austenitic steel. *Acta Materialia*. 2008, Vol. 56, pp. 5071–5082.
17. Tobler R.L., Meyn D. Cleavage-like fracture along slip planes in Fe-18Cr-3Ni-13Mn-0.37N austenitic stainless steel at liquid helium temperature. *Metallurgical Transactions A*. 1988, Vol. 19, no. 6, pp. 1626–1631.
18. Tomota Y., Xia Y., Inoue K. *Acta Materialia*. 1998, Vol. 46, no. 5, pp. 1577–1587.
19. Hohenberg P., Kohn W. *Phys Rev B*. 1964, Vol. 136, pp. 864–871.
20. Kohn W., Sham L.J. *Phys Rev A*. 1965, Vol. 140, pp. 1133–1138.
21. Blaha P., Schwarz K., Madsen G.K.H., Kvasnicka D. and Luitz J. *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Karlheinz Schwarz Techn. Universität. Wien. Austria. ISBN 3-9501031-1-2. 2001.
22. Teus S.M., Shyvanuk V.N., Shanina B.D., Gavriljuk V.G. Effect of hydrogen on electronic structure of fee iron in relation to hydrogen embrittlement of austenitic steels. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*. 2007, Vol. 204, no. 12, pp. 4249–4258.
23. Gavriljuk V.G., Shanina B.D., Syvanyuk V.N., Teus S.M. Electronic effect on hydrogen brittleness of austenitic steels. *Journal of Applied Physics*. 2010, Vol. 108, pp. 083723 – 1-9.
24. Berns H., Gavriljuk V.G., Riedner S., Tyshchenko A. High strength stainless austenitic CrMnCN steels – Part I: Alloy design and properties. *Steel Research International*. 2007. Vol. 78, no. 9, pp. 710–715.
25. Berns H., Gavriljuk V.G., Riedner S. *High Interstitial Stainless Austenitic Steels*. Springer. Berlin, 2013, 167 pp.
26. Gavriljuk V.G., Duz' V.A., Efimenko S.P., Kvasnevskii O.G. Interaction of carbon atoms and nitrogen with dislocations in austenite. *Physics of Metals and Metallography*, 1987, Vol. 64, no. 6, pp. 1132–1135. (In Russ.).
27. Atrons A., Fiore N.F., Miura K. *J Applied Physics*. 1977, Vol. 48, no. 10, pp. 4247–4251.
28. Gavriljuk V.G., Kushnareva N.P., Prokopenko V.G. On the nature of structural changes during the tempering of lower bainite. *Physics of Metals and Metallography*, 1976, Vol. 42, no. 6, pp. 1288–1293. (In Russ.).
29. Zelinski A., Lunarska E., Smialowski M. *Acta Metallurgica*. 1977, Vol. 25, pp. 305–308.
30. Schoeck G., Bisogni E., Shyne J. *Acta Metallurgica*. 1964, Vol. 12, no. 12, pp. 1466–1468.
31. Rivière A., Amirault J.P., Woigard J. *II Nuovo Cimento*. 1976, Vol. 33, pp. 398–407.
32. Schoeck G. *Acta Metallurgica*. 1963, Vol. 11, no. 6, pp. 617–622.
33. Seeger A. *Phys Stat Sol a*. 1979, Vol. 55, no. 2, pp. 457–468.
34. Takita K., Sakamoto K. *Scripta Metallurgica*. 1976, Vol. 10, pp. 399–403.
35. Gavriljuk V.G., Shanina B.D., Shyvanuk V.N., Teus S.M. Hydrogen embrittlement of austenitic steels: Electron approach. *Corrosion Reviews*. 2013, vol. 31, no. 2, pp. 33–50.
36. Birnbaum H.K., Sofronis P. Hydrogen-enhanced localized plasticity-a mechanism for hydrogen-related fracture. *Materials Science and Engineering A*. 1994, Vol. 176, pp. 191–202.
37. Larikov L.N., Fal'chenko V.M., Mazanko V.F., Gurevich S.M., Kharchenko G.I., Ignatenko A.I. *DAN SSSR*. 1975, Vol. 221, no. 5, pp. 1073–1075. (In Russ.).
38. Pogorelov A.E., Ryaboshapka K.P., Zhuravlev A.F. Mass transfer mechanism in real crystals by pulsed laser irradiation. *Journal of Applied Physics*. 2002, Vol. 92, pp. 5766.
39. Harzenmoser M.A.E. *Massive aufgestickte austenitisch-rostfreie Stähle und Duplexstähle*. Doctoral thesis, Eidgenössische Technische Hochschule. Zürich, 1990.
40. Gavriljuk V.G., Berns H. *High Nitrogen Steels*. Springer. Berlin. 1999. 378 p.

Received December 17, 2013

УДК 621.791.72

ФОРМИРОВАНИЕ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ НАПЛАВКОЙ*

Райков С.В., к.т.н., доцент кафедры физики им. В.М. Финкеля

Коновалов С.В., д.т.н., профессор кафедры физики им. В.М. Финкеля

Капралов Е.В., аспирант кафедры физики им. В.М. Финкеля

Будовских Е.А., д.т.н., профессор кафедры физики

им. В.М. Финкеля (budovskih_ea@physics.sibsiu.ru)

Целлермаер В.Я., д.т.н., профессор кафедры теплогазоснабжения,
водоотведения и вентиляции

Сибирский государственный индустриальный университет
(654007, Россия, Новокузнецк, Кемеровская обл., ул. Кирова, 42)

Аннотация. Защитное покрытие на низколегированной стали Hardox 400 наплавляли с использованием порошковой проволоки SK A 70-G электродуговым методом. Такие покрытия эффективно работают в условиях сильного абразивного изнашивания и ударных нагрузок и применяются в различных областях промышленности. Методами сканирующей электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом и рентгеновского фазового анализа изучен химический и фазовый составы, а также состояние дефектной субструктуры покрытия. По морфологическому признаку в покрытиях выделяются три слоя. Поверхностный слой толщиной 3,5 мм имеет преимущественно структуру ячеистой кристаллизации и характеризуется присутствием остроконечных частиц, обогащенных ниобием. Промежуточный слой (до 0,4 мм) имеет структуру островкового типа. Переходный слой (до 0,02 мм), непосредственно примыкающий к границе раздела с подложкой, характеризуется столбчатой и дендритной структурой. Зона термического влияния имеет общую толщину 4 мм. Установлено, что износостойкость покрытий в 2,3 раза выше, чем у подложки. Это обусловлено формированием субмикроразмерной структуры кристаллизации, выделением большого количества высокопрочных частиц упрочняющих фаз, а также формированием мартенситной структуры α -фазы покрытия. Упрочняющими фазами являются Fe_3C , объемная доля которого составляет 10 %, карбиды ниобия и хрома состава NbC и Cr_3C_2 , суммарная объемная доля которых 20 %, и борид железа состава Fe_3B , объемная доля которого 10 %.

Ключевые слова: наплавка, порошковая проволока, низколегированная сталь, износостойкость, структура кристаллизации, химический состав, фазовый состав, карбиды, бориды.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-10-769-774

В последние годы получили развитие исследования в области наплавки [1 – 3] композиционных покрытий, упрочненных мелкодисперсными частицами карбидов, боридов и других высокотвердых и высокомодульных фаз [4 – 10]. Такие покрытия эффективно работают в условиях сильного абразивного изнашивания и применяются в различных областях промышленности. Основным фактором, определяющим их эксплуатационные свойства, являются химический и фазовый составы материала покрытия. Для обоснованного выбора материалов покрытий, соответствующих условиям их эксплуатации, необходимо проведение подробных исследований их свойств и структуры.

Цель настоящей работы – анализ химического и фазового составов, состояния дефектной субструктуры и

трибологических характеристик защитных покрытий, сформированных на низкоуглеродистой слаболегированной стали методом электродуговой наплавки порошковой проволокой.

В качестве подложки использовали низколегированную сталь Hardox 400 фирмы SSAB (Швеция) мартенситного класса (табл. 1), которая широко применяется в горнодобывающей и дорожно-строительной отраслях. Покрытия толщиной 4 – 5 мм наплавляли электродуговым методом порошковой проволокой SK A 70-G фирмы Судокей (Бельгия) (табл. 1). В последние годы наблюдается рост применения порошковых проволок в различных отраслях промышленности, что связано, в частности, с высокой производительностью процесса сварки и наплавки с их использованием [11].

Фактор износа как объем вытираемого материала покрытия, рассчитанный на единицу нормальной нагрузки и пути трения [12], определяли с использованием триботестера Tribotechnic. В качестве контртела использовали шарик из твердого сплава ВК8 диам. 3 мм, шарик перемещался по поверхности образца вдоль

* Исследование выполнено при финансовой поддержке госзадания Минобрнауки № 2708 и 3.1496.2014/К на выполнение научно-исследовательской работы, гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-4166.2015.2 и докторов наук МД-2920.2015.8, РФФИ в рамках научных проектов № 13-02-12009 офи_м, 15-08-03411, 14-08-00506а.

Химический состав материалов

Table 1. Chemical composition of the materials

Материал	Содержание, % (по массе), элементов*									
	C	Si	Mn	P	N	B	S	Mo	Cr	Nb
Сталь Hardox 400	0,18	0,70	1,60	0,01	0,004	0,025	0,01	0,25	–	–
SK A 70-G	2,60	0,60	1,70	–	–	2,2	–	–	14,8	4,7

П р и м е ч а н и е. Остальное – железо.

окружности диам. 4 мм с линейной скоростью 2 см/с при нормальной нагрузке 5 Н. Число оборотов контртела составило 5000.

Исследования химического и фазового составов, состояния дефектной субструктуры наплавленного покрытия осуществляли методами сканирующей электронной микроскопии (прибор Philips SEM-515 с микроанализатором EDAX ECON IV) и рентгеновского фазового анализа (рентгеновский дифрактометр ДРОН-7). Для травления наплавки использовали 3 %-ый спиртовой раствор азотной кислоты.

Трибологические испытания показали, что фактор износа покрытия составил $3,5 \cdot 10^7 \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$, что в 2,3 раза выше, чем у подложки.

Структура покрытия приведена на рис. 1. Обращает на себя внимание присутствие в нем большого количества включений ограненной формы (рис. 1, а, б).

Размеры включений изменяются в пределах от 1 до 5 мкм. Вторым морфологическим элементом покрытия являются структуры дендритной (рис. 1, б, в) и ячеистой (рис. 1, в, г) кристаллизации. Размеры ячеек изменяются в пределах от 0,3 до 0,8 мкм. Толщина прослоек, которые разделяют ячейки, составляет 50 – 100 нм.

Микрорентгеноспектральный анализ участков покрытия (обозначенных на рис. 1 рамками) показал, что частицы ограненной формы обогащены атомами ниобия (рис. 1, б, область 1); области дендритной кристаллизации (рис. 1, в, область 2) обогащены атомами железа, хрома и углерода. Особенностью структуры ячеистой кристаллизации, также сформированной преимущественно атомами железа, является наличие большой концентрации атомов углерода и хрома (рис. 1, в, область 3). В количественном отношении эти результаты приведены в табл. 2.

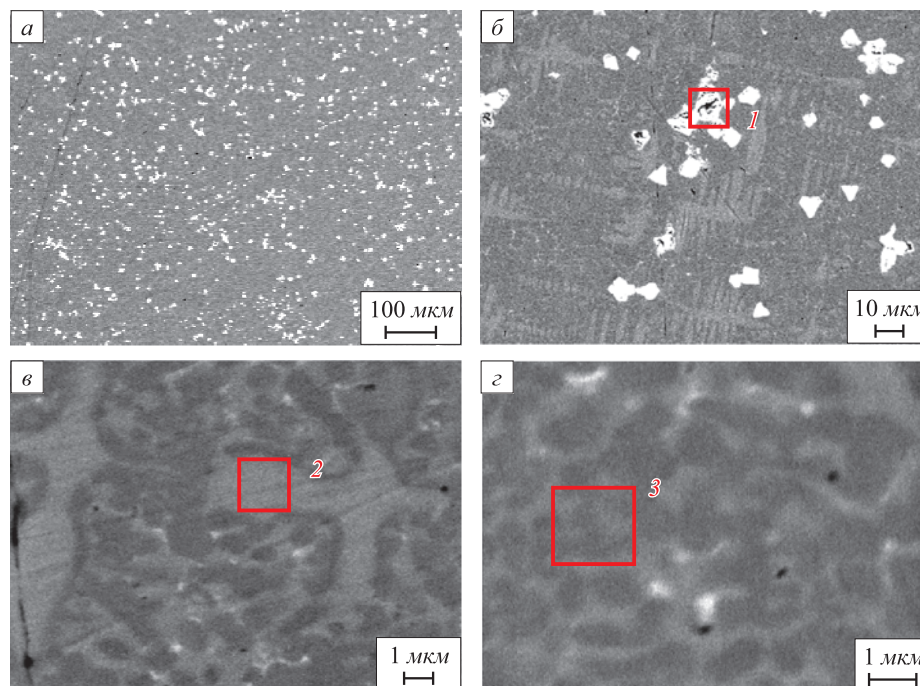


Рис. 1. Характерная структура наплавки, формирующейся на поверхности стали в сечении, параллельном поверхности наплавки (рамками выделены участки микрорентгеноспектрального анализа материала)

Fig. 1. Characteristic welding structure, formed on the surface of steel in the section, which is parallel to the welding surface (the frames show the sections of microx-ray spectral analysis)

**Результаты микрорентгеноспектрального анализа структуры наплавки,
сформированной на поверхности стали**

Table 2. Results of microroentgenospectral analysis of welding structure, formed on the surface of steel

Область	Содержание, % (по массе), легирующих элементов							Итог
	C	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Nb	
1	0	0	1,02	6,50	0	7,07	85,42	100,00
2	3,74	1,40	0	7,89	1,44	85,53	0	100,00
3	4,11	0,71	0	13,07	1,71	80,40	0	100,00

Рентгеновский фазовый анализ показал (рис. 2), что основной фазой покрытия является α -железо, средний размер D областей когерентного рассеяния которого составляет 30 нм. Микроискажения кристаллической решетки $\Delta d/d = 0,0010 \pm 0,0005$. Параметр кристаллической решетки α -железа $a = 0,28740 \pm 0,00010$ нм несколько выше, чем у α -железа, не содержащего примеси ($a_0 = 0,28668$ нм [13]). Это вызвано формированием пересыщенного атомами углерода твердого раствора, поэтому такая структура относится к структуре закалочного типа, то есть является мартенситом.

Предполагая, что увеличение параметра кристаллической решетки α -фазы покрытия вызвано формированием пересыщенного твердого раствора при использовании оценочного выражения, приведенного в работах [14, 15], $\Delta C = \frac{a - a_0}{39 \pm 4} 10^3$ (где ΔC – концентрация углерода, расположенного в кристаллической решетке на основе α -железа), можно показать, что $\Delta C = 0,018$ % (по массе).

Упрочняющими фазами сформированного покрытия являются карбид железа состава Fe_3C (цементит), объемная доля которого составляет 10 %, карбиды ниобия и хрома состава NbC и Cr_3C_2 , суммарная объемная

доля которых 20 %, и борид железа состава Fe_3B , объемная доля которого 10 % (табл. 3). Следует отметить, что эти фазы являются ожидаемыми, так как в состав порошковой проволоки кроме железа в сравнительно большом количестве входят углерод, бор, ниобий и хром (табл. 1).

Анализ поперечного сечения системы покрытие–подложка позволил выявить многослойную структуру, которую по морфологическому признаку можно представить поверхностным (рис. 3, а, слой 1), промежуточным и переходным слоями (рис. 3, а, слои 2 и 3 соответственно), а также зоной термического влияния стали (рис. 3, слой 4). Поверхностный слой имеет преимущественно структуру ячеистой кристаллизации и характеризуется присутствием частиц, обогащенных ниобием (рис. 3, а, б). Размеры ячеек кристаллизации изменяются в пределах от 0,5 до 1,0 мкм; толщина прослоек, их разделяющих, составляет 0,1–0,3 мкм. Промежуточный слой (рис. 3, слой 2) имеет структуру островкового типа. Островки размерами 5–10 мкм разделены протяженными прослойками, имеющими сложную субструктуру, размеры элементов которой изменяются в пределах 0,3–0,6 мкм (рис. 3, в). Переходный слой, непосредственно примыкающий к границе

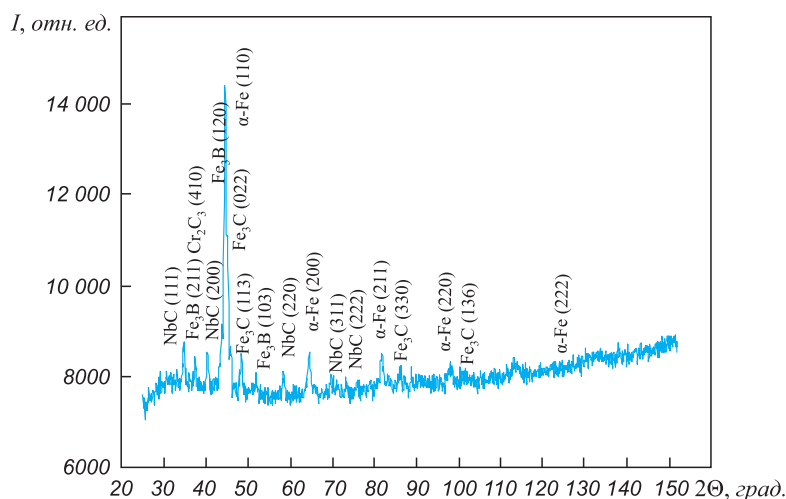


Рис. 2. Участок рентгенограммы, полученной с поверхностного слоя наплавки

Fig. 2. Section of X-ray pattern, obtained from the surface welding layer

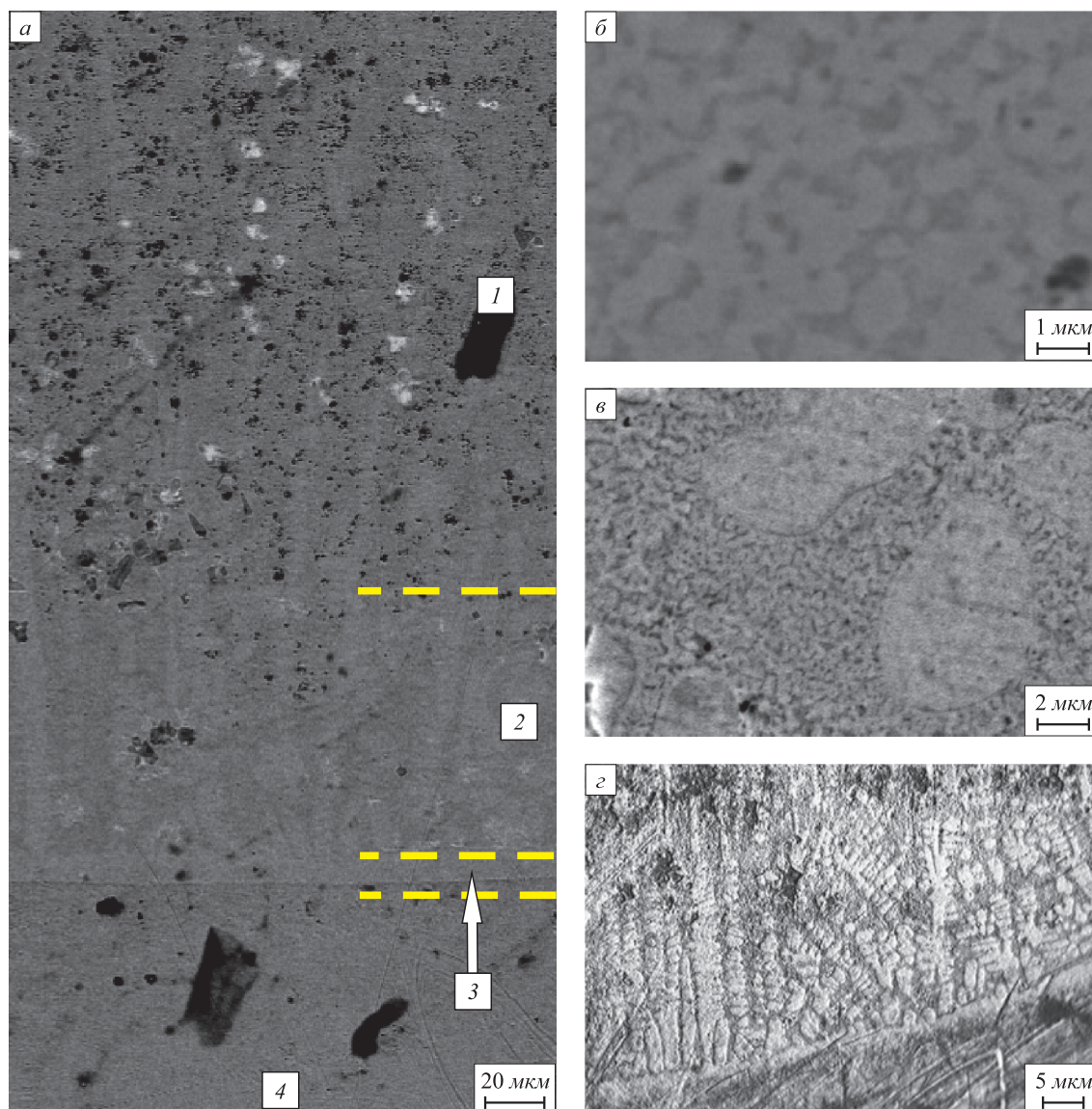


Рис. 3. Структура (а) поперечного шлифа наплавки, сформированной на стали, и структура областей 1, 2 и 3 (б, в и г): 1 – слой наплавки; 2, 3 – переходные слои; 4 – слой термического влияния стали

Fig. 3. Structure (a) of cross thin welding section, formed on steel, the structure of zones 1, 2 and 3 (б, в and г): 1 – welding layer; 2, 3 – transition layers; 4 – heat-affected layer of steel

раздела с подложкой, сравнительно тонок (10 – 20 мкм) и характеризуется столбчатой дендритной структурой, формирующейся от границы раздела (рис. 3, г).

Структура покрытия характеризуется наличием микротрещин и микропор (рис. 4). Трещины выявлены во всех слоях покрытия, наиболее протяженные из них располагаются в слое 1 и располагаются преимущественно параллельно поверхности покрытия (рис. 4, а). Источниками трещин являются крупные (1 – 2 мкм) включения частиц второй фазы (рис. 4, б), дендриты кристаллизации (рис. 4, в), области островковой кристаллизации (рис. 4, г).

Таким образом, высокая износостойкость покрытий обусловлена формированием в них субмикроразмерной структуры кристаллизации, выделением большого (около 40 %) количества высокопрочных частиц упроч-

няющих фаз, а также формированием мартенситной структуры основы покрытия.

Выводы. Покрытия, наплавленные на поверхность низкоуглеродистой слаболегированной стали Hardox 400, имеют износостойкость в 2,3 раза выше, чем подложка. Покрытия состоят из трех слоев, которые различаются морфологией элементов субструктуры. Покрытия сформированы многофазным материалом и представлены зернами твердого раствора на основе α -железа, частицами карбида железа состава Fe_3C (цементит), объемная доля которых 10 %, карбидов ниобия и хрома состава NbC и Cr_3C_2 (суммарная объемная доля карбидов 20 %) и боридов железа состава Fe_3B , объемная доля которых 10 %. Выявлено, что повышенная износостойкость покрытий обусловлена формированием субмикрокристаллической мартенситной структуры

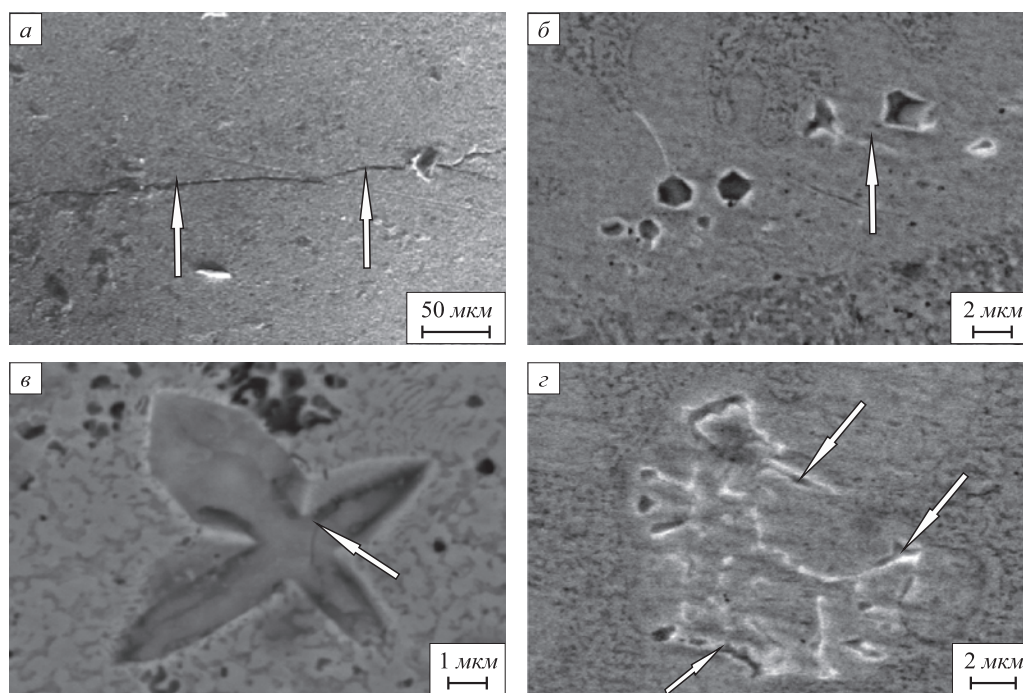


Рис. 4. Дефекты структуры (трещины указаны стрелками), присутствующие в сформированной на стали наплавке

Fig. 4. Structure defects (the cracks are shown by the pointers), presented in the formed welding on steel

α -фазы и выделением на стадии кристаллизации большого (примерно 40 %) объема высокопрочных частиц карбидных и боридной фаз.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Соснин Н.А., Ермаков С.А., Тополянский П.А. Плазменные технологии. Сварка, нанесение покрытий, упрочнение. – М.: Машиностроение, 2008. – 406 с.
2. Рябцев И.А. Наплавка деталей машин и механизмов. – Киев: Екотехнологія, 2007. – 160 с.
3. Рябцев И.А., Сенченко И.К. Теория и практика наплавочных работ. – Киев: Екотехнологія, 2013. – 400 с.
4. Вайнерман А.Е., Беляев Н.В. Аргонодуговая наплавка порошков на основе карбида вольфрама на сталь для получения износостойких покрытий // Вопросы материаловедения. 2002. № 2. С. 43 – 46.
5. Коберник Н.В., Чернышов Г.Г., Михеев Р.С., Чернышова Т.А., Кобелева Л.И. Аргонодуговая наплавка износостойких композиционных покрытий // Физика и химия обраб. материалов. 2009. № 1. С. 51 – 55.
6. Соколов Г.Н., Лысак И.В., Трошков А.С., Зорин И.В., Горемыкина С.С., Самохин А.В., Алексеев Н.В., Цветков Ю.В. Модифицирование структуры наплавленного металла нанодисперсными карбидами вольфрама // Физика и химия обраб. материалов. 2009. № 6. С. 41 – 47.
7. Рябцев И.А., Панфилова А.И., Бабинцев А.А., Рябцев И.И., Гордань Г.Н., Бабийчук И.Л. Структура и износостойкость при абразивном изнашивании наплавленного металла карбидами различных типов // Автомат. сварка. 2015. № 5-6 (742). С. 84 – 88.
8. Капралов Е.В., Райков С.В., Будовских Е.А., Громов В.Е., Костерев В.Б. Повышение износостойкости стали наплавкой // Сталь. 2014. № 7. С. 86 – 88.
9. Raikov S.V., Kapralov E.V., Ivanov Yu.F., Budovskikh E.A., Gromov V.E. Structure Gradient in Wear-Resistant Coating on Steel // Steel in Translation. 2015. Vol. 45. No. 2. P. 120 – 124.
10. Капралов Е.В., Будовских Е.А., Громов В.Е., Иванов Ю.Ф. Наноструктурные состояния и свойства наплавки, сформированной на стали порошковой проволокой // Изв. вуз. Физика. 2015. Т. 58. № 4. С. 39 – 45.
11. Мазур А.А., Маковецкая О.К., Пустовойт С.В., Бровченко Н.С. Порошковые проволоки на мировом и региональных рынках сварочных материалов // Автомат. сварка. 2015. № 5-6 (742). С. 68 – 74.
12. Вершинин Д.С., Смолякова М.Ю., Манохин С.С., Дручинина О.А., Ахмадеев Ю.Х. Исследование трибологических свойств азотированного титанового сплава VT16 // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 12. С. 45 – 49.
13. Физические величины. Справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др.; под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
14. Курдюмов В.Г., Утевский Л.М., Энтин Р.И. Превращения в железе и стали. – М.: Наука, 1977. – 236 с.
15. Fasiska E.J., Wagenblat H. Dilatation of alpha-iron by carbon // Trans. Met. Soc. AIME. 1967. Vol. 239. No. 11. P. 1818 – 1820.

Поступила 31 июля 2013 г.

FORMATION OF WEAR-RESISTANT WELD SURFACE LAYERS

S.V. Raikov, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair of Physics named after V.M. Finkel

S.V. Kononov, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Physics named after V.M. Finkel

E.V. Kapralov, Postgraduate of the Chair of Physics named after V.M. Finkel

E.A. Budovskikh, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Physics named after V.M. Finkel

(budovskih_ea@physics.sibsiu.ru)

V.Ya. Tsellermaer, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Heat-gas-water Supply, Water Disposal and Ventilation

Siberian State Industrial University (42, Kirova str., Novokuznetsk, Kemerovo Region, 654007, Russia)

Abstract. The protective coating on low-alloy steels Hardox 400 has been welded by electric arc method using the flux cored wire SK A 70-G. Such coating works effectively in conditions of strong abrasive wear and shock loads and is used in various industries. Chemical and phase composition and defect substructure condition of the coatings has been investigated using scanning electron microscopy with EDA-technique and x-ray phase analysis. The coatings can be divided in three layers by morphological features. The surface layer with the thickness of 3.5 mm has the property cellular structure crystallization and can be characterized by the presence of faceted particles enriched in niobium. The intermediate layer (0.4 mm) has the structure of an islet type. Transition layer (to 0.02 mm) adjacent to the interface with the substrate, is characterized by columnar and dendritic structure. Heat-affected zone has a total thickness of 4 mm. It has been established that the wear resistance of the coatings is in 2.3 times higher than of the substrate. This is due to the formation of the submicrodimensional structure of crystallization, the release of large amounts of high strength particles of hardening phases and forming a martensitic structure of the α -phase of the coating. The reinforcing phases are Fe_3C , the volume fraction of which is 10 %, the carbides of niobium and chromium NbC and Cr_3C_2 , with total volume fraction of 20 %, and iron boride Fe_3B , with volume fraction of 10 %.

Keywords: surfacing, flux-cored wire, low-alloy steel, wear resistance, structure of crystallization, chemical composition, phase composition, carbides, borides.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-10-769-774

REFERENCES

- Sosnin N.A., Ermakov S.A., Topolyanskii P.A. *Plazmennye tekhnologii. Svarka, nanesenie pokrytii, uprochnenie* [Plasma technologies. Welding, coating, hardening]. Moscow: Mashinostroenie, 2008. 406 p. (In Russ.).
- Ryabtsev I.A. *Naplavka detalei mashin i mekhanizmov* [Welding of machine components and mechanisms]. Kiev: Ekotekhnologiya, 2007. 160 p. (In Russ.).
- Ryabtsev I.A., Senchenkov I.K. *Teoriya i praktika naplavochnykh rabot* [Theory and practice of welding works]. Kiev: Ekotekhnologiya, 2013. 400 p. (In Russ.).
- Vainerman A.E., Belyaev N.V. Argon-arc welding of powder based on tungsten carbide on steel for obtaining wear-resistant coatings. *Voprosy materialovedeniya*. 2002, no. 2, pp. 43–46. (In Russ.).
- Kobernik N.V., Chernyshov G.G., Mikheev R.S., Chernyshova T.A., Kobeleva L.I. Argon-arc welding of wear-resistant composition coatings. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 2009, no. 1, pp. 51–55. (In Russ.).
- Sokolov G.N., Lysak I.V., Troshkov A.S., Zorin I.V., Goremykina S.S., Samokhin A.V., Alekseev N.V., Tsvetkov Yu.V. Structure modification of welded metal with nano-disperse tungsten carbides. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 2009, no. 6, pp. 41–47. (In Russ.).
- Ryabtsev I.A., Panfilova A.I., Babinets A.A., Ryabtsev I.I., Gordan' G.N., Babiichuk I.L. Structure and wear resistance at abrasive wear of welded metal with carbides of different types. *Avtomaticheskaya svarka*. 2015, no. 5-6 (742), pp. 84–88. (In Russ.).
- Kapralov E.V., Raikov S.V., Budovskikh E.A., Gromov V.E., Kosterev V.B. Increase of steel wear resistance with welding. *Stal'*. 2014, no. 7, pp. 86–88. (In Russ.).
- Raikov S.V., Kapralov E.V., Ivanov Yu.F., Budovskikh E.A., Gromov V.E. Structure Gradient in Wear-Resistant Coating on Steel. *Steel in Translation*. 2015, Vol. 45, no. 2, pp. 120–124.
- Kapralov E.V., Budovskikh E.A., Gromov V.E., Ivanov Yu.F. Nano-structural states and properties of the surfacing formed on steel by a cored wire. *Russian Physics Journal*. 2015, August, 7 p.
- Mazur A.A., Makovetskaya O.K., Pustovoi S.V., Brovchenko N.S. Flux cored wires in the world and regional markets of welding materials. *Avtomaticheskaya svarka*. 2015, no. 5-6 (742), pp. 68–74. (In Russ.).
- Vershinin D.S., Smolyakova M.Yu., Manokhin S.S., Druchinina O.A., Akhmadeev Yu.Kh. Studies of tribological properties of nitrated titanium alloy VT16. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2010, Vol. 76, no. 12, pp. 45–49. (In Russ.).
- Babichev A.P., Babushkina N.A., Bratkovskii A.M. etc. *Fizicheskie velichiny. Spravochnik* [Physical quantities. Reference book]. Grigor'ev I.S., Meilikhov E.Z. eds. Moscow: Energoatomizdat, 1991. 1232 p. (In Russ.).
- Kurdyumov V.G., Utevskii L.M., Entin R.I. *Prevrashcheniya v zheleze i stali* [Transformations in iron and steel]. Moscow: Nauka, 1977. 236 p. (In Russ.).
- Fasiska E.J., Wagenblat H. Dilatation of alpha-iron by carbon. *Trans. Met. Soc. AIME*. 1967, Vol. 239, no. 11, pp. 1818–1820.

Acknowledgements. The research was performed with the financial support of state tasks of the Ministry of education and science no. 2708 and 3.1496.2014/K for the implementation of the research work, grant of the President of the Russian Federation for the state support of young Russian scientists, Candidates of Sciences MK-4166.2015.2 and Doctors of Sciences МД-2920.2015.8, RFBR in the frames of scientific projects no. 13-02-12009 офи_м, 15-08-03411, 14-08-00506a.

Received July 31, 2013

УДК 669.14.08:621.785

ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СПЛАВОВ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ СИСТЕМЫ ПЛЕНКА – ПОДЛОЖКА ВЫСОКОИНТЕНСИВНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ. СООБЩЕНИЕ 2*

Иванов Ю.Ф.^{1,2}, д.ф.-м. н., ведущий научный сотрудник, профессор (yuf55@mail.ru)

Денисова Ю.А.^{1,2}, к.ф.-м. н., младший научный сотрудник, научный сотрудник
лаборатории низкотемпературной плазмы

Тересов А.Д.^{1,2}, ведущий электроник, младший научный сотрудник
лаборатории низкотемпературной плазмы

Крысина О.В.^{1,2}, младший научный сотрудник, младший научный сотрудник
лаборатории низкотемпературной плазмы

¹ Институт сильноточной электроники СО РАН
(634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/3)

² Национальный исследовательский Томский государственный университет
(634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36)

Аннотация. Рассмотрены результаты анализа элементного и фазового составов, дефектной субструктуры поверхностного слоя стали 40X, подвергнутой легированию путем облучения системы пленка (алюминий или титан) – подложка (сталь 40X) высокоинтенсивным импульсным электронным пучком. Показано, что облучение системы пленка (титан) – подложка (сталь 40X) импульсным электронным пучком сопровождается легированием стали на глубину расплавленного слоя (толщиной приблизительно 15 мкм); образованию поликристаллической (с субмикронным размером зерен) структуры на основе α -фазы, упрочненной наноразмерными частицами карбида титана. Облучение системы пленка (алюминий) – подложка (сталь 40X) импульсным электронным пучком приводит к легированию тонкого (толщиной приблизительно 2 мкм) поверхностного слоя стали, что обусловлено испарением алюминия с поверхности стали; формированию мартенситной структуры, упрочненной наноразмерными алюминидными железами.

Ключевые слова: сталь 40X, система пленка – подложка, структура, высокоинтенсивный импульсный электронный пучок.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-10-775-780

В настоящем исследовании, являющимся продолжением работы [1], анализируются результаты, полученные при изучении элементного и фазового составов дефектной субструктуры стали, модификацию которой осуществляли путем формирования поверхностных сплавов при облучении системы пленка (алюминий или титан) – подложка (сталь 40X) высокоинтенсивным импульсным электронным пучком.

В качестве материала исследования использовали сталь 40X [2, 3] в отожженном состоянии. В качестве легирующего элемента выбраны алюминий и титан. Процедура формирования поверхностных сплавов подробно рассмотрена в работе [1].

Исследования элементного и фазового составов, дефектной субструктуры поверхностного слоя осуществляли методами металлографии, сканирующей и просвечивающей дифракционной электронной микроскопии, рентгенофазового анализа [4 – 7].

Плавление системы пленка (алюминий) – подложка (сталь 40X)

Легирование железа алюминием расширяет область существования α -железа [8 – 10]. Область твердых растворов на основе γ -железа является замкнутой и небольшой по протяженности. Максимальная растворимость алюминия в γ -железе при температуре 1150 °C составляет 1,285 % (ат.). В точке, соответствующей максимальному содержанию алюминия, на границе двухфазной области (γ -железо) + (α -железо) со стороны α -железа при той же температуре концентрация алюминия составляет 1,95 % (ат.). Диаграмма состояния системы железо – алюминий характеризуется наличием нескольких металлических соединений (Fe_3Al , ϵ , FeAl_2 , Fe_2Al_3 , FeAl_3) и ограниченных твердых растворов как со стороны железа, так и со стороны алюминия.

Выявленная методами микрорентгеноспектрального анализа [6] концентрация легирующего элемента, (алюминия и титана) в поверхностном слое системы пленка (алюминий) – подложка (сталь 40X) и системы пленка (титан) – подложка (сталь 40X) в исходном сос-

* Исследования выполнены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-29-00091).

тоянии составляет 86 и 29 % соответственно. Концентрация легирующего элемента в поверхностном слое в системах пленка (алюминий) – подложка (сталь 40X) и пленка (титан) – подложка (сталь 40X) после облучения высокоинтенсивным импульсным электронным пучком при $E_s = 10$ Дж/см², $\tau = 50$ мкс, $N = 10$ имп. (где E_s – плотность энергии пучка электронов; τ – длительность импульса; N – количество импульсов) составляет 51 и 20 % (ат.) соответственно; при $E_s = 15$ Дж/см², $\tau = 50$ мкс, $N = 5$ имп. – 19 и 11 % (ат.); при $E_s = 15$ Дж/см², $\tau = 50$ мкс, $N = 10$ имп. – 10 и 10 % (ат.); при $E_s = 20$ Дж/см², $\tau = 50$ мкс, $N = 5$ имп. – 7 и 3 % (ат.); при $E_s = 20$ Дж/см², $\tau = 50$ мкс, $N = 10$ имп. – 5 и 2 % (ат.).

С увеличением плотности энергии пучка электронов концентрация алюминия в поверхностном слое снижается. Последнее может быть обусловлено как увеличением толщины легированного слоя (перемещением атомов алюминия в объем образца), так и испарением алюминия. Микрорентгеноспектральный анализ поперечных шлифов (построено распределение характеристического рентгеновского излучения вдоль линии, проведенной перпендикулярно поверх-

ности облучения) позволил проследить за распределением атомов алюминия по глубине зоны легирования (рис. 1).

Отчетливо видно, что жидкофазное легирование стали алюминием не выявляется. Алюминий наблюдается лишь в тонком (1 – 2 мкм) поверхностном слое. При этом концентрация его быстро снижается с ростом плотности энергии пучка электронов. Следовательно, электронно-пучковое воздействие на систему Al–сталь 40X приводит к легированию лишь сравнительно тонкого поверхностного слоя стали. Это может быть связано с тем, что, во-первых, в расплавленном состоянии алюминий обладает высоким (840 мН/м) поверхностным натяжением и плохой смачиваемостью железа; во-вторых, температура плавления алюминия 660 °С, что гораздо ниже температуры плавления железа (1560 °С). Именно поэтому при электронно-пучковом нагреве покрытие еще до плавления стали собирается в капли (рис. 2, а – в) и быстро испаряется. Плавление подложки сопровождается формированием ячеисто-дендритной структуры, которая проявляется на участках, не покрытых алюминием (рис. 2, г). Средний размер ячеек кристаллизации составляет $0,43 \pm 0,01$ мкм и

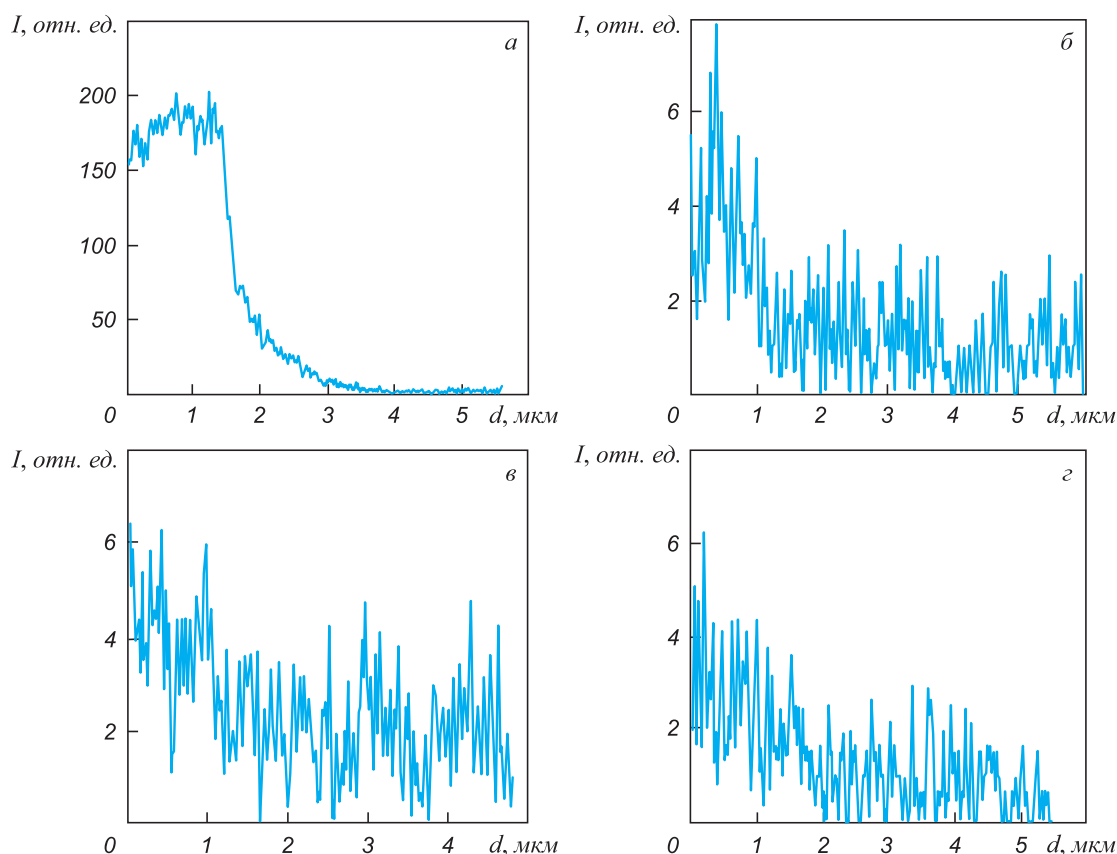


Рис. 1. Распределения характеристического рентгеновского излучения алюминия вдоль линии, перпендикулярной поверхности облучения, в системе Al – сталь 40X до (а) и после (б – г) облучения электронным пучком ($\tau = 50$ мкс, $N = 10$ имп.):
б – $E_s = 10$ Дж/см²; в – $E_s = 15$ Дж/см²; г – $E_s = 20$ Дж/см²

Fig. 1. Characteristic X-radiation distribution of aluminum along the line perpendicular to the radiation surface in the system of Al – 40Cr steel before (a) and after (б – г) the radiation with electron beam ($\tau = 50$ mks, $N = 10$ imp.):
б – $E_s = 10$ J/cm²; в – $E_s = 15$ J/cm²; г – $E_s = 20$ J/cm²

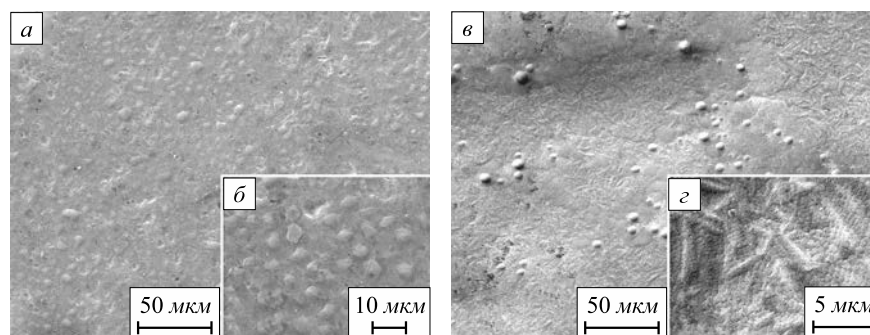


Рис. 2. Морфология поверхности системы Al – сталь 40X после обработки электронным пучком ($\tau = 50$ мкс, $N = 10$ имп.) при плотности энергии 10 Дж/см² (а, б) и 15 Дж/см² (в, г)

Fig. 2. Surface morphology of the system of Al – 40Cr steel after the treatment with electron beam ($\tau = 50$ mks, $N = 10$ imp.) at the energy density of 10 J/cm² (a, б) and 15 J/cm² (в, г)

незначительно увеличивается с ростом плотности энергии пучка электронов. Следует отметить, что формирование структуры ячеистой кристаллизации при облучении материала концентрированными потоками энергии выявлено во многих работах [11 – 14].

Исследования, выполненные методом рентгенофазового анализа, показали, что после облучения системы Al–сталь 40X в поверхностном слое выявляются две основные фазы: α -железо и γ -железо. Рефлексы алюминия обнаруживаются лишь на рентгенограмме образца, облученного при $E_s = 10$ Дж/см², что, очевидно, связано с образованием на поверхности облучения капель алюминия с большей толщиной, чем у исходного покрытия (рис. 2, а, б). Параметр кристаллической решетки α -фазы, сформировавшейся в результате облучения системы Al–сталь 40X, больше параметра решетки α -фазы облученной стали 40X (см. таблицу), что, очевидно, связано с формированием твердого раствора алюминия в железе и обусловлено существенно большим (0,143 нм) атомным радиусом алюминия по сравнению с атомным радиусом железа (0,126 нм). Следует также отметить отсутствие на рентгенограммах дифракционных максимумов алюминидов железа, что может свидетельствовать как о малой их объемной доле, так и о полном их отсутствии.

Детальный структурно-фазовый анализ легированного слоя, выполненный методами электронной дифракционной микроскопии, осуществляли на образцах системы Al–сталь 40X, обработанных высокоинтенсивным электронным пучком при плотности энергии 20 Дж/см² ($\tau = 50$ мкс, $N = 10$ имп.).

Установлено, что закалка слоя стали 40X, подвергнутого жидкофазному легированию алюминием, приводит к формированию преимущественно пластинчатого мартенсита [15] (объемная доля пакетного (реечного) мартенсита примерно 5 %) (рис. 3, а). Остаточный аустенит выявляется в виде тонких прослоек вдоль кристаллов мартенсита. По границам пакетов и кристаллов мартенсита располагаются алюминиды железа состава Al₅Fe₂ (рис. 3, б, в).

Плавнение системы пленка (титан) – подложка (сталь 40X)

Титан является элементом, стабилизирующим α -фазу [8 – 10], поэтому наблюдается как-бы непрерывный переход между δ -железом и α -железом при изменении температуры. Следовательно, область существования δ -железа выделить практически невозможно. Максимальная растворимость титана в α -железе составляет примерно 9 % (ат.) при 1289 °С. При понижении температуры до 500 °С растворимость титана в α -железе снижается до 2,9 % (ат.). Растворимость титана в γ -железе достигает максимума 1,1 % (ат.) при температуре 1100 °С. Максимальная ширина двухфазной

Фазовый состав и параметры кристаллической решетки фаз стали 40X и системы пленка – подложка, обработанных высокоинтенсивным импульсным электронным пучком (результаты рентгенофазового анализа)

The phase composition and parameters of crystal lattice of the 40Cr steel phases and the system film – substrate, treated with high-intensity impulse electron beam (the results of X-ray phase analysis)

Фаза	Параметр решетки, Å, при облучении электронным пучком ($\tau = 50$ мкс, $N = 10$ имп.) при E_s , Дж/см ²			
	Без облучения	10	15	20
Сталь 40X				
α -фаза	2,8698	2,87392	2,87163	2,87023
γ -фаза	–	3,60055	3,59664	3,59307
Система алюминий – сталь 40X				
α -фаза	2,87056	2,87847	2,87901	2,88489
γ -фаза	–	3,59584	–	3,604
алюминий	–	4,04394	–	–
Система титан – сталь 40X				
α -фаза	2,87086	2,87821	2,87696	2,86997

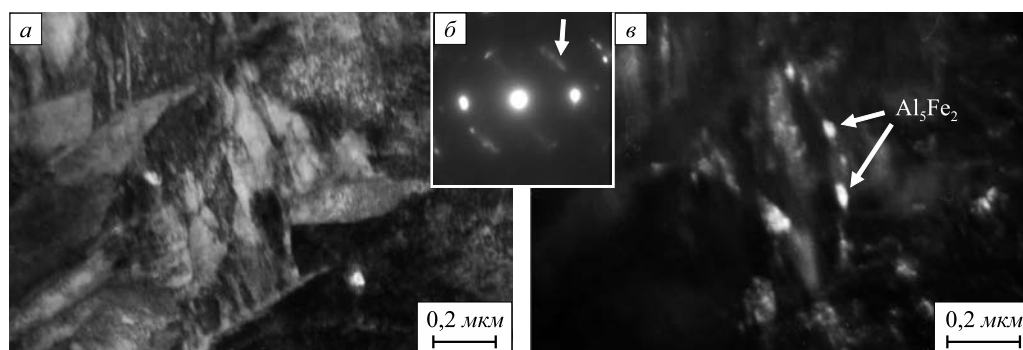


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение структуры, сформированной в поверхностном слое системы Al – сталь 40X после обработки электронным пучком ($E_s = 20$ Дж/см², $\tau = 50$ мкс, $N = 10$ имп.):

a – изображение в светлом поле; *б* – микроэлектроннограмма к поз. *a*; *в* – изображение в темном поле, полученное в рефлексах $[110]\alpha\text{-Fe} + [002]\text{Al}_3\text{Fe}_2 + [130]\text{Al}_5\text{Fe}_2$ (на поз. *б* стрелкой указан рефлекс, в котором получено темное поле)

Fig. 3. Electron microscope image of the structure, formed in a surface layer of the system of Al – 40Cr steel after the treatment with electron beam ($E_s = 20$ J/cm², $\tau = 50$ mks, $N = 10$ imp.):

a – image in a light field; *б* – micro-electron-diffraction pattern for the position *a*; *в* – image in a dark field received in reflections $[110]\alpha\text{-Fe} + [002]\text{Al}_3\text{Fe}_2 + [130]\text{Al}_5\text{Fe}_2$ (at the position *б* the pointers show the reflection, in which a dark field is received)

области (α -железо + γ -железо) составляет 0,58 % (ат.). В системе Fe–Ti образуется два соединения: TiFe₂ и TiFe.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа поверхностного слоя стали 40X, легированной титаном, приведены выше. Отчетливо видно, что с увеличением плотности энергии пучка электронов концентрация титана в поверхностном слое снижается. Можно предположить, что это обусловлено увеличением толщины легированного слоя, так как температуры плавления (1660 °C) и кипения (3287 °C) титана выше, чем железа (1539 и 2861 °C соответственно) [16].

Действительно, результаты микрорентгеноспектрального анализа показывают, что толщина легированного слоя увеличивается с ростом плотности энергии пучка электронов и при 20 Дж/см² достигает примерно 15 мкм, что соответствует толщине расплавленного слоя. Поскольку концентрация титана в зоне переплава составляет 9 – 10 % (ат.) при плотности энергии пучка электронов 15 Дж/см² и 2 – 3 % (ат.) при 20 Дж/см², что выше концентрации, при которой возможно $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$ -превращение в системе Fe – Ti [8 – 10], то в поверхностном слое не следует ожидать формирования закалочной (мартенситной) структуры.

Действительно, методами рентгенофазового анализа остаточный аустенит в поверхностном слое стали не обнаружен. Основной фазой является α -железо. Растворение атомов титана в кристаллической решетке α -железа (формирование твердого раствора замещения) сопровождается увеличением ее параметра (см. таблицу), что обусловлено большим (0,147 нм) атомным радиусом титана по отношению к атомному радиусу железа (0,126 нм) [16]. С увеличением плотности вводимой энергии параметр решетки твердого раствора на основе α -железа уменьшается, что коррелирует со снижением концентрации титана в поверхностном слое.

Кроме дифракционных максимумов α -фазы на рентгенограммах присутствуют максимумы, принадлежащие соединениям TiC и FeTi. С увеличением плотности энергии электронного пучка интенсивность дифракционных максимумов TiC и FeTi уменьшается, что также коррелирует со снижением концентрации титана в поверхностном слое.

Дефектную субструктуру и фазовый состав поверхностного слоя стали 40X, легированного титаном, изучали методом электронной дифракционной микроскопии образца, облученного электронным пучком по режиму $E_s = 20$ Дж/см², $\tau = 50$ мкс, $N = 10$ имп. В результате выполненных исследований выявлена многофазная структура, состоящая из α -фазы (ОЦК твердый раствор на основе железа), соединения TiFe и карбидной фазы (TiC, Fe₃C). Основной является α -фаза, наблюдающаяся в виде зерен феррита (рис. 4, *a*). Средние размеры зерен вблизи поверхности облучения 490 ± 95 нм, вблизи дна ванны расплава 360 ± 90 нм. Зерна феррита имеют сетчатую дислокационную субструктуру, скалярная плотность дислокаций которой составляет примерно $3 \cdot 10^{10}$ см⁻². Отметим, что высокоскоростная закалка из жидкого состояния стали 40X без покрытия приводит к формированию структуры преимущественно пакетного мартенсита.

Частицы карбида титана формируются в результате растворения частиц карбида железа. Титан с углеродом имеют большее сродство, чем железо с углеродом, поэтому на стадии охлаждения первым образуется карбид титана. Частицы карбида титана располагаются как по границам, так и внутри зерен феррита (рис. 4, *б*). Частицы, располагающиеся внутри зерен, имеют специфическую форму в виде кубиков. Размеры частиц, располагающихся вдоль границ зерен феррита, составляют 12 – 20 нм. В объеме зерна частицы имеют средний размер 55 нм. В поверхностном слое в неболь-

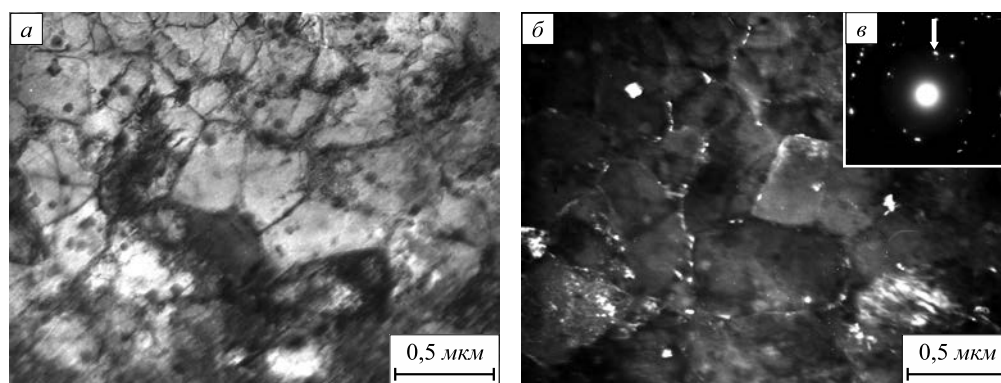


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхностного слоя системы Ti – сталь 40X после электронно-пучковой обработки ($E_s = 20 \text{ Дж/см}^2$, $\tau = 50 \text{ мкс}$, $N = 10 \text{ имп.}$):
 а – светлое поле; б – темное поле, полученное в рефлексах $[110]\alpha\text{-Fe} + [111]\text{TiC}$; в – микроэлектроннограмма к поз. а (стрелкой указан рефлекс, в котором получено темное поле)

Fig. 4. Electron microscope image of the surface layer structure of Ti – 40Cr steel system after electron-beam treatment ($E_s = 20 \text{ J/cm}^2$, $\tau = 50 \text{ mks}$, $N = 10 \text{ imp.}$):
 а – light field; б – dark field received in the reflections $[110]\alpha\text{-Fe} + [111]\text{TiC}$; в – micro-electron-diffraction pattern for the position а (the pointers show the reflection, in which a dark field is received)

шом количестве также присутствуют частицы карбида железа (цементит), они имеют глобулярную форму и располагаются внутри зерен. В слое, расположенном на глубине 20 – 30 мкм (зона термического влияния), формируется закалочная структура, подобная структуре, формирующейся при традиционной объемной закалке стали 40X, то есть представленная преимущественно пакетным мартенситом.

Выводы. Исследования, проведенные с использованием сканирующей и просвечивающей дифракционной электронной микроскопии, рентгеноспектрального и рентгеноструктурного анализа, показали, что воздействие импульсного электронного пучка на систему Ti – сталь 40X сопровождается жидкофазным легированием поверхностного слоя стали; толщина легированного и расплавленного слоев совпадают. Импульсная электронно-пучковая обработка системы Al – сталь 40X в использованных режимах работы источника электронов сопровождается легированием поверхностного слоя стали толщиной примерно 2 мкм, что обусловлено испарением алюминия с поверхности стали. Высокоскоростная кристаллизация и последующая закалка поверхностного сплава, формирующегося при плавлении электронным пучком системы Al – сталь 40X, сопровождается полиморфным $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращением, протекающим по сдвиговому механизму; образующаяся в поверхностном слое мартенситная структура подобна структуре, формирующейся при электронно-пучковой закалке стали 40X. Высокоскоростная кристаллизация и последующая закалка поверхностного сплава, формирующегося при плавлении электронным пучком системы Ti – сталь 40X, приводит к образованию поликристаллической структуры на основе α -фазы с субмикронным размером зерен. Формирование поверхностных сплавов сопровождается дисперсионным

твердением поверхностного слоя стали. Выявлено образование наноразмерных частиц соединений на основе железо – алюминий и железо – титан.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Иванов Ю.Ф., Денисова Ю.А., Тересов А.Д., Крысина О.В. Формирование поверхностных сплавов при плавлении системы пленка/подложка высокоинтенсивным импульсным электронным пучком. Сообщение 1 // Изв. вуз. Черная металлургия. 2015. Т. 58. № 8. С. 583 – 588.
2. Марочник сталей и сплавов / Под ред. В.Г. Сорокина. – М.: Машиностроение, 1989. – 640 с.
3. Попова Л.Е., Попов А.А. Диаграммы превращения аустенита в сталях и бета-раствора в сплавах титана: Справочник термиста. – М.: Металлургия, 1991. – 503 с.
4. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в материаловедении. – М.: Металлургия, 1973. – 584 с.
5. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия // Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
6. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения // М.М. Криштал, И.С. Ясников, В.И. Полунин, А.М. Филатов, А.Г. Ульянников. – М.: Техносфера, 2008. – 208 с.
7. Эндрус К., Дайсон Д., Кюон С. Электронограммы и их интерпретация. – М.: Мир, 1971. – 256 с.
8. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996 – 2000. Т. 1 – 3.
9. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Т. II. – М.: Гос. издат. физ.-мат. литературы, 1962. – 982 с.
10. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. – М.: Металлургия, 1985. – 184 с.
11. Yakushin V.L., Aung T.H., Dzhamayev P.S. Modification of the structural-phase state of ferritic-martensitic steels by high-temperature pulsed plasma flows // Изв. вуз. Физика. 2012. Т. 55. № 12-3. С. 197 – 201.
12. Калинин Б.А., Якушин В.Л., Джумаев П.С. Разработка метода создания металлических материалов с наноструктурированным поверхностным слоем путем обработки потоками высокотемпературной импульсной плазмы // Физика и химия обработки материалов. 2010. № 1. С. 29 – 35.

13. Структура, фазовый состав и свойства титана после электро-взрывного легирования и электронно-пучковой обработки / Ю.Ф. Иванов, С.В. Карпий, М.М. Морозов, Н.Н. Коваль, Е.А. Будовских, В.Е. Громов. – Новокузнецк: Изд-во НПК, 2010. – 173 с.
14. Наноматериалы: структура, свойства, применение / А.М. Глезер, В.Е. Громов, Ю.Ф. Иванов, Ю.П. Шаркеев. – Новокузнецк: Интер-Кузбасс, 2012. – 423 с.

15. Курдюмов В.Г., Утевский Л.М., Энтин Р.И. Превращения в железе и стали. – М.: Наука, 1977. – 236 с.
16. Физические величины: Справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.

Поступила 18 августа 2014 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2015. Vol. 58. No. 10, pp. 775–780.

FORMATION OF SURFACE ALLOYS AT MELTING OF FILM-SUBSTRATE SYSTEM BY HIGH-INTENSITY PULSED ELECTRON BEAM. REPORT 2

Yu.F. Ivanov^{1,2}, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Leading Researcher, Professor (yuf55@mail.ru)

Yu.A. Denisova^{1,2}, Cand. Sci. (Phys.–math.), Research Associate of the Laboratory of Low-temperature Plasma

A.D. Teresov^{1,2}, Leading Electronic Engineer of the Laboratory of Low-temperature Plasma

O.V. Krysin^{1,2}, Junior Researcher of the Laboratory of Low-temperature Plasma

¹ Institute of High Current Electronics of SB RAS (2/3, Akademicheskii ave., Tomsk, 634055, Russia)

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

Abstract. The paper presents the results of the analysis of the elemental and phase composition, defect substructure of the 40Cr steel surface layer, subjected to alloying by irradiation of film (aluminum or titanium) – substrate (40Cr steel) system by high-intensity pulsed electron beam. It is shown that irradiation of film (titanium) – substrate (40Cr steel) system by pulse electron beam is accompanied by steel alloying to a depth of the molten layer (with the thickness of approximately 15 μm); the formation of polycrystalline (with submicron grain size) of the structure on the basis of α-phase, hardened with nanosized particles of titanium carbide. The irradiation of film (aluminum) – substrate (40Cr steel) system with pulse electron beam leads to the alloying of thin (approximately 2 μm) of the steel surface layer, due to the evaporation of the aluminum from the steel surface; the formation of a martensite structure, hardened by nanosized iron aluminides.

Keywords: 40Cr steel, the film/substrate system, structure, high-intensity pulsed electron beam.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-10-775-780

REFERENCES

1. Ivanov Yu.F., Denisova Yu.A., Teresov A.D., Krysin O.V. Formation of surface alloys at melting of film/substrate system by high-intensity pulsed electron beam. Report 1. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2015, Vol. 58, no. 8, pp. 583–588. (In Russ.).
2. *Marochnik stalei i splavov* [Steel and alloy grade guide]. Sorokin V.G. ed. Moscow: Mashinostroenie, 1989. 640 p. (In Russ.).
3. Popova L.E., Popov A.A. *Diagrammy prevrashcheniya austenita v stalyakh i beta-rastvora v splavakh titana: Spravochnik termista* [Diagrams of transformation of austenite in steels and beta-solution in titanium alloys: Handbook of heat-treater]. Moscow: Metallurgiya, 1991. 503 p. (In Russ.).
4. Utevskii L.M. *Difraktsionnaya elektronnaya mikroskopiya v metall-ovedenii* [Diffraction electron microscopy in physical metallurgy]. Moscow: Metallurgiya, 1973. 584 p. (In Russ.).
5. Umanskii Ya.S., Skakov Yu.A., Ivanov A.N., Rastorguev L.N. *Kristallografiya, rentgenografiya i elektronnaya mikroskopiya*

[Crystallography, X-ray diffraction and electron microscopy]. Moscow: Metallurgiya, 1982. 632 p. (In Russ.).

6. Krishtal M.M., Yasnikov I.S., Polunin V.I., Filatov A.M., Ul'yanenkov A.G. *Skaniruyushchaya elektronnaya mikroskopiya i rentgenospektral'nyi mikroanaliz v primerakh prakticheskogo primeneniya* [Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis in the examples of practical application]. Moscow: Tekhnosfera, 2008. 208 p. (In Russ.).
7. Andrews K.W., Dyson D.J., Keown S.R. *Interpretation of electron diffraction patterns*. Adam Hilger Ltd., 1971. (Russ.ed.: Andrews K., Dyson D., Keown S. *Elektronogrammy i ikh interpretatsiya*. Moscow: Mir, 1971. 256 p.).
8. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskh sistem* [State diagram of double metallic systems]. Lyakishev N.P. ed. Vol. 1–3. Moscow: Mashinostroenie, 1996–2000. (In Russ.).
9. Vol A.E. *Stroenie i svoystva dvoynykh metallicheskh sistem. T. II* [Structure and properties of double metallic systems. Vol. II]. Moscow: Gos. izdat. fiz.-mat. literatury, 1962. 982 p. (In Russ.).
10. Kubaschewski Ortrud. *Iron – binary phase diagrams*. Berlin, 1982. (Russ.ed.: Kubashevskii O. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh sistem na osnove zheleza: Sprav.* Moscow: Metallurgiya, 1985. 184 p.).
11. Yakushin V.L., Aung T.H., Dzharmaev P.S. Modification of the structural-phase state of ferritic-martensitic steels by high-temperature pulsed plasma flows. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2013. Vol. 4, no. 5, pp. 376–384.
12. Kalin B.A., Yakushin V.L., Dzharmaev P.S., Pol'skii V.I., Golovchanskii I.A., Fedotov V.T., Sevryukov O.N., Suchkov A.N. Development of a method for producing metal materials with a nanostructured surface layer by treatment with high-energy pulsed plasma. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2011, Vol. 2, no. 3, pp. 218–223.
13. Ivanov Yu.F., Karpil S.V., Morozov M.M., Koval' N.N., Budovskikh E.A., Gromov V.E. *Struktura, fazovyi sostav i svoystva titana posle elektrovzryvnogo legirovaniya i elektronno-puchkovoi obrabotki* [The structure, phase composition and properties of titanium after the power translingo alloying and electron beam treatment]. Novokuznetsk: Izd-vo NPK, 2010. 173 p. (In Russ.).
14. Glezer A.M., Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Sharkeev Yu.P. *Nano-materialy: struktura, svoystva, primeneniye* [Nanomaterials: structure, properties and applications]. Novokuznetsk: Inter-Kuzbass, 2012. 423 p. (In Russ.).
15. Kurdyumov V.G., Utevskii L.M., Entin R.I. *Prevrashcheniya v zheleze i stali* [Transformations in iron and steel]. Moscow: Nauka, 1977. 236 p. (In Russ.).
16. Babichev A.P., Babushkina N.A., Bratkovskii A.M. etc. *Fizicheskie velichiny: Spravochnik* [Physical quantities: Reference book]. Moscow: Energoatomizdat, 1991. 1232 p. (In Russ.).

Acknowledgements. The research was financially supported by the grant of Russian science foundation (project no. 14-29-00091).

Received August 18, 2014

УДК 669.17:669.046

ФРАГМЕНТАЦИЯ ЗЕРЕННОЙ СТРУКТУРЫ ЗАКАЛЕННЫХ РЕЛЬСОВ*

Громов В.Е.¹, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой физики

им. В.М. Финкеля (gromov@physics.sibsiu.ru)

Морозов К.В.¹, инженер, соискатель кафедры физики им. В.М. Финкеля

Юрьев А.Б.², д.т.н., управляющий директор

Перегудов О.А.², соискатель кафедры физики им. В.М. Финкеля

¹ Сибирский государственный индустриальный университет

(654007, Россия, Кемеровская обл., г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

² ОАО «ЕВРАЗ» – объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат

(654049, Россия, Кемеровская обл., г. Новокузнецк, шоссе Космическое, 16)

Аннотация. Методами просвечивающей электронной микроскопии выполнен сравнительный послойный анализ структуры (по центральной оси и по выкружке) объемно и дифференцированно закаленных рельсов на расстояниях 0, 2 и 10 мм от поверхности катания. Показано, что независимо от направления исследования и расстояния исследуемого слоя от поверхности катания структура рельсов всех категорий представлена зернами перлита пластинчатой морфологии, зернами феррита, в объеме которых наблюдаются частицы цементита разнообразной формы (зерна феррито-карбидной смеси) и зернами структурно свободного феррита (зернами феррита, не содержащими в объеме частиц карбидной фазы, зернограничный феррит). Изучены морфология и дефектная субструктура выявленных фаз, установлены места локализации концентраторов напряжений. Представлены количественные зависимости параметров фрагментов зерен феррито-карбидной смеси рельсов от режимов термической обработки и расстояния от поверхности катания.

Ключевые слова: фрагменты, рельсы, угол разориентации, структура, объемная закалка, дифференцированная закалка, малоугловая граница, карбидная фаза, морфология.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-10-781-784

Эксплуатационная стойкость железнодорожных рельсов во многом определяется их структурно-фазовым состоянием, формируемым при термической обработке. Несмотря на ряд недостатков объемной закалки рельсов в масле эта технология термического упрочнения используется на металлургических предприятиях. Целесообразность дифференцированной закалки сжатым воздухом с прокатного нагрева, особенно для рельсов длиной 100 м, обусловлена экономическими соображениями. Возрастающие требования российских железных дорог по дифференцированной прочности по сечению рельсов и другим параметрам могут быть удовлетворены только при использовании технологии дифференцированной закалки. Для разработки режимов дифференцированной закалки, обеспечивающих требуемый уровень механических и эксплуатационных свойств, особенно для рельсов специальных категорий, необходим сравнительный анализ природы формирования и эволюции структурно-фазовых состояний и дефектной субструктуры при разных видах термической обработки [1 – 9].

Ранее в работах [10, 11] установлены количественные параметры дислокационной субструктуры,

внутренних полей напряжений и структурно-фазовых состояний, образовавшихся по диффузионному и сдвиговому механизмам $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения в головке рельсов по центральной оси и по выкружке при закалке.

Целью настоящей работы, продолжающей цикл исследований [10, 11], является выявление количественных закономерностей изменения параметров фрагментации зеренной структуры рельсов, подвергнутых различным видам термической обработки.

В качестве материалов исследования использовали образцы рельсов длиной 25 м различных категорий, прошедших объемную закалку в масле при 850 °С с последующим отпускком при 460 °С (ГОСТ 51685 – 2000, 24182 – 80, 18267 – 82) и дифференцированно закаленных рельсов ДТ 350 длиной 100 м из стали Э76Ф.

Исследования зеренной структуры стали осуществляли методами металлографии травленого шлифа, фазового состава – методами рентгеноструктурного анализа [12, 13]. Исследования морфологии и дефектной субструктуры выявленных фаз, анализ внутренних полей напряжений, установление мест локализации концентраторов напряжений осуществляли методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии тонких фольг в слоях, расположенных на расстоянии 0, 2 и 10 мм от поверхности катания (рис. 1) [14, 15].

* Исследование выполнено при поддержке РНФ (проект № 15 – 12000-10).

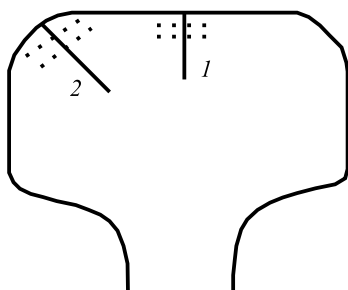


Рис. 1. Схема препарирования образца рельса при исследовании его структуры методами оптической и электронной дифракционной микроскопии:

— — направления по центральной оси (1) и по выкружке (2); --- — места расположения слоев металла, использованных для приготовления фольг

Fig. 1. Dissection circuit of the rail sample when studying its structure by the methods of optical and electron diffraction microscopy:

— — directions along the central axis (1) and along the filleted corner (2); --- — metal layers site, used for the preparation of foils

Установлено, что независимо от направления исследования и расстояния нахождения исследуемого слоя от поверхности катания (рис. 2) структура рельсов всех категорий представлена зернами перлита пластинчатой морфологии, зернами феррита, в объеме которых наблюдаются частицы цементита разнообразной формы (зерна феррито-карбидной смеси), и зернами структурно свободного феррита (зернами феррита, не содержащими в объеме частиц карбидной фазы, зернограничный феррит).

Относительное содержание структурных составляющих V(1), V(2) и V(3) (зерен перлита, феррито-карбидной смеси и структурно свободного феррита) объемно закаленных рельсов на расстоянии 2 мм (числитель) и 10 мм (знаменатель) представлено ниже.

Категория рельсов	Содержание структурных составляющих					
	По центральной оси			По выкружке		
	V(1)	V(2)	V(3)	V(1)	V(2)	V(3)
ИК	0,72	0,25	0,03	0,83	0,13	0,04
	0,69	0,27	0,04	0,73	0,23	0,04
	0,55	0,42	0,03	0,47	0,50	0,03
НЭ	0,74	0,21	0,05	0,61	0,36	0,03
	0,58	0,38	0,04	0,79	0,18	0,03
В	0,70	0,24	0,06	0,65	0,30	0,05

Примечание. Категория В – рельсы высшего качества с пониженным содержанием неметаллических включений; ИК – рельсы повышенной износостойкости; НЭ – рельсы низкотемпературной надежности.

Зерна феррито-карбидной смеси фрагментированы, то есть разбиты на области с небольшой разориентацией (рис. 2). По границам фрагментов располагаются частицы карбидной фазы пластинчатой или глобулярной формы. Размеры частиц изменяются в пределах 20 – 40 нм. Средние размеры фрагментов составляют

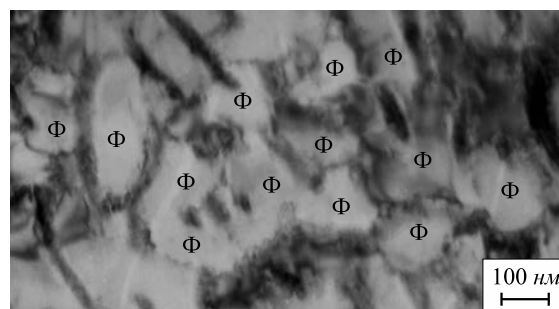


Рис. 2. Субструктура зерен феррито-карбидной смеси рельсов (Ф – фрагменты)

Fig. 2. Grain substructure of ferrite-carbide mixture of rails (Ф – fragments)

120 нм. Фрагменты разделены малоугловыми границами. Величина азимутальной составляющей полного угла разориентации фрагментов $\Delta\alpha$, определенная по представленной в работе [14] методике, изменяется в пределах 5,1 – 10,0° (рис. 3).

Средняя величина азимутальной составляющей полного угла разориентации фрагментов зерен феррито-карбидной смеси при использовании различных режимов дифференцированной закалки рельсов приведена ниже.

Режим	x, мм	$\Delta\alpha$, град.	
		по центральной оси	на выкружке
1	0	7,75	5,10
	2	5,50	7,20
	10	7,35	5,10
2	0	7,70	8,20
	2	9,60	9,70
	10	4,40	9,50
3	0	7,85	6,00
	2	5,40	10,70
	10	8,30	10,10

Усреднение по анализируемому объему образцов (объему слоя толщиной 10 мм) показывает, что величина угла $\Delta\alpha$ для рельсов, дифференцированно закаленных по режимам 1, 2 и 3, составляет 6,3, 7,4 и 8,1° (режимы дифференцированной закалки приведены в работах [10, 11]). Усредненные значения $\Delta\alpha$ для объемно закаленных рельсов различных категорий составляют примерно 7 – 8°.

Особняком в данной классификации стоят зерна феррито-карбидной смеси, характеризующиеся высоким уровнем разориентации элементов внутризеренной структуры (фрагментов) (рис. 4, а), на что указывает квазикольцевой характер микроэлектроннограмм (рис. 4, б). Для этих зерен выполненные оценки показали, что $\Delta\alpha = 13^\circ$. Размеры фрагментов таких зерен изменяются в пределах 50 – 100 нм, размеры частиц кар-

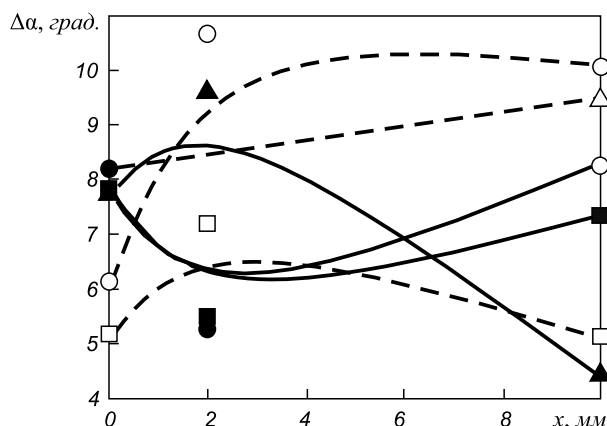


Рис. 3. Зависимость средней величины азимутальной составляющей полного угла разориентации ($\Delta\alpha$) фрагментов зерен феррито-карбидной смеси от расстояния (x) от поверхности катаия: □, Δ и ○ – режим дифференцированной закалки 1, 2 и 3; темные и светлые точки – вдоль центральной оси и по выкружке

Fig. 3. Dependence of average quantity of the azimuth component of the full angle of disorientation ($\Delta\alpha$) of the grain fragments of ferrite-carbide mixture on the distance (x) from the roll surface: □, Δ и ○ – the differentiated hardening mode 1, 2 and 3; dark and light spots – along the central axis and along the filleted corner

бидной фазы, имеющих округлую форму, – в пределах 10 – 30 нм (рис. 4, а). Относительное содержание таких зерен невелико, оно зависит от режима дифференцированной закалки и составляет для режимов 1 и 2 менее 1 %, для режима 3 – примерно 5 % объема материала, занятого зернами феррито-карбидной смеси.

Для объемно закаленных рельсов относительное содержание таких зерен не превышает 5 %.

Выводы. Методами просвечивающей электронной микроскопии исследована и проанализирована разориентация элементов внутризеренной структуры зерен феррито-карбидной смеси рельсов, подвергнутых объемной и дифференцированной закалке. Установлены зависимости азимутальной составляющей угла полной разориентации элементов субструктуры от расстояния от поверхности катаия по центральной оси и по выкружке.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Микроструктура закаленных рельсов / В.Е. Громов, А.Б. Юрьев, К.В. Морозов, Ю.Ф. Иванов. – Новокузнецк: Интер-Кузбасс, 2014. – 213 с.
2. Железнодорожные рельсы из электростали / Н.А. Козырев, В.В. Павлов, Л.А. Годик, В.П. Дементьев. – Новокузнецк: ЕвразХолдинг, Новокузнецкий металлургический комбинат, 2006. – 388 с.

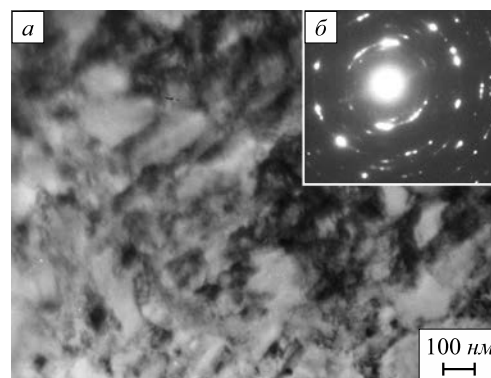


Рис. 4. Изображение зерен феррито-карбидной смеси (ПЭМ) в светлом поле (а) и микроэлектронно-дифракционная картина (б)

Fig. 4. Grain image of ferrite-carbide mixture (FCM) in the light field (a) and micro-electron-diffraction pattern (b)

3. Ворожищев В.И. Состав и технология производства рельсов повышенной работоспособности. – Новокузнецк: Новокузнецкий полиграфический комбинат, 2008. – 351 с.
4. Козырев Н.А., Яковлев П.Ю., Козырева О.А. Прогнозирование твердости и механических свойств в рельсовой стали Э76В // Изв. вузов. Черная металлургия. 1999. № 8. С. 37 – 39.
5. Браунштейн Е.Р., Царев В.Ф., Могильный В.В. и др. Рельсы из электростали // Путь и путевое хозяйство. 1997. № 6. С. 15.
6. Катунин А.И., Царев В.Ф., Пятайкин Е.М. и др. Улучшение качества железнодорожных рельсов из электростали // Металлург. 1998. № 7. С. 31, 32.
7. Грдина Ю.В. Достижения в области термической обработки рельсов // Изв. вузов. Черная металлургия. 1967. № 10. С. 132 – 138.
8. Нестеров Д.К., Сапожков В.Е., Левченко Н.Ф. и др. Технология термообработки рельсов для работы в особо тяжелых условиях эксплуатации // Сталь. 1989. № 7. С. 79 – 82.
9. Павлов В.В., Корнева Л.В., Козырев Н.А. Выбор технологии для термического упрочнения железнодорожных рельсов // Сталь. 2007. № 3. С. 82 – 84.
10. Иванов Ю.Ф., Громов В.Е., Волков К.В. и др. Формирование градиентов структуры, фазового состава и дефектной субструктуры в рельсах при дифференцированной закалке // Перспективные материалы. 2014. № 3. С. 40 – 45.
11. Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Глезер А.М. и др. Дифференцированная закалка рельсов: структура, фазовый состав и дефектная субструктура поверхностного слоя // Деформация и разрушение материалов. 2014. № 5. С. 42 – 46.
12. Schumann H. Metallographie. Leipzig: VEB, 1964. – 621 p.
13. Металлография сплавов железа: Справ. изд. / Н. Лямбер, Т. Греди, Л. Хабракен и др. Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1985. – 248 с.
14. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. – М.: Металлургия, 1973. – 584 с.
15. Томас Г., Гориндж М.Дж. Просвечивающая электронная микроскопия материалов. – М.: Наука, 1983. – 320 с.

Поступила 1 июня 2015 г.

GRAIN STRUCTURE FRAGMENTATION OF QUENCHED RAILS

V.E. Gromov¹, Dr. Sci. (Phys.-math.), Professor, Head of the Chair of Physics named after V.M. Finkel

(gromov@physics.sibsiu.ru)

K.V. Morozov², Engineer, Candidates for a degree of Cand. Sci. (Eng.) of the Chair of Physics named after V.M. Finkel

A.B. Yur'ev², Dr. Sci. (Eng.), Managing Director

O.A. Peregudov², Candidates for a degree of Cand. Sci. (Eng.) of the Chair of Physics named after V.M. Finkel

¹ Siberian State Industrial University (42, Kirova str., Novokuznetsk, Kemerovo Region, 654007, Russia)

² OJSC “EVRAZ – Joint West Siberian Metallurgical Plant” (16, Kosmicheskoe route, Novokuznetsk, Kemerovo Region, 654007, Russia)

Abstract. The comparative layer-by-layer analysis of the structure (along the central axis and filleted corner) of bulk and differentially quenched rails at a distance of 0, 2 and 10 mm from the roll surface has been done using the methods of transmission electron microscopy. It has been shown that regardless of the research guidelines and the distance of the researched layer from the roll surface the rail structure of all the categories is represented by the pearlite grains of plate-like morphology, ferrite grains, in the content of which one can observe the particles of cementite of various forms (the grains of ferrite-carbide mixture) and the grains of structurally free ferrite (ferrite grains, which do not contain grain-boundary ferrite in the bulk of the carbide phase particles). The morphology and defect substructure of the revealed phases has been studied, as well as established the localization of stress concentrators. The paper also presents the quantitative dependencies of fragment parameters of the grains of ferrite-carbide rail mixture on the thermal processing mode and the distance from the roll surface.

Keywords: fragments, rails, angle of disorientation, structure, bulk quenching, differentiated quenching, low-angle boundary, carbide phase, morphology.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-10-781-784

REFERENCES

- Gromov V.E., Yur'ev A.B., Morozov K.V., Ivanov Yu.F. *Mikrostruktura zakalennykh rel'sov* [Microstructure of quenched rails]. Novokuznetsk: Inter-Kuzbass, 2014. 213 p. (In Russ.).
- Kozyrev N.A., Pavlov V.V., Godik L.A., Dement'ev V.P. *Zheleznodorozhnye rel'sy iz elektrostali* [Electric steel rails]. Novokuznetsk: EvrazKholding, Novokuznetskii metallurgicheskii kombinat, 2008. 351 p. (In Russ.).
- Vorozhishchev V.I. *Sostav i tekhnologiya proizvodstva rel'sov povyshennoi rabotosposobnosti* [Composition and rail production engineering of the increased working capacity]. Novokuznetsk: Novokuznetskii poligraficheskii kombinat, 2008. 351 p. (In Russ.).
- Kozyrev N.A., Yakovlev P.Yu., Kozyreva O.A. Forecasting of solidity and mechanical properties in Э76В rail steel. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1999, no. 8, pp. 37–39. (In Russ.).
- Braunstein E.R., Tsarev V.F., Mogil'nyi V.V., Kozyrev N.A., Dement'ev V.P. Electric steel rails. *Put' i putevoe khozyaistvo*. 1997, no. 6, pp. 15. (In Russ.).
- Katunin A.I., Tsarev V.F., Pyataikin E.M., Kozyrev N.A., Kuznetsov E.P. Improving the quality of railroad rails made of steel produced in electric furnaces. *Metallurgist*. 1998, Vol. 42, no. 7–8, pp. 253–255.
- Grdina Yu.V. Achievements in the sphere of rail thermal treatment. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1967, no. 10, pp. 132–138. (In Russ.).
- Nesterov D.K., Sapozhkov V.E., Levchenko N.F. etc. Rail thermal treatment technology for operating in extra-heavy operating conditions. *Stal'*. 1989, no. 7, pp. 79–82. (In Russ.).
- Pavlov V.V., Korneva L.V., Kozyrev N.A. Selecting a thermal-hardening technology for rails. *Steel in Translation*. 2007, Vol. 37, no. 3, pp. 313–315.
- Ivanov Yu.F., Gromov V.E., Volkov K.V., Morozov K.V., Konovalov S.V., Alsaraeva K.V. Formation of structure gradients, phase composition and defective substructure in rails at differentiated hardening. *Perspektivnye materialy*. 2014, no. 3, pp. 40–45. (In Russ.).
- Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Glezer A.M., Morozov K.V., Volkov K.V., Polevoi E.V. Rail differentiated hardening: structure, phase composition and defective substructure of a surface layer. *Deformatsiya i razrushenie materialov*. 2014, no. 5, pp. 42–46. (In Russ.).
- Schumann H. *Metallographie*. Leipzig: VEB, 1964. 621 p.
- Lambert N., Greday T., Habraken L. etc. *De Ferri Metallographia. Vol. 4*. Düsseldorf, Verl. Stahleisen, 1983. (Russ. ed. *Metallografiya zheleza. Vol. 4*: Lambert N., Greday T., Habraken L. *Metallografiya splavov zheleza: Sprav. izd.* Moscow. Metallurgiya, 1985. 248 p.).
- Utevskaia L.M. *Difraktsionnaya elektronnaya mikroskopiya v metallovedenii* [Diffraction electron microscopy in physical metallurgy]. Moscow: Metallurgiya, 1973. 584 p. (In Russ.).
- Tomas G., Goringe M. J. *Transmission electron microscopy of materials*. New York-Chichester-Brisbane-Toronto, John Wiley Sons, 1979, 320 p. (Russ.ed.: Tomas G., Goringe M. *Prosvechivayushchaya elektronnaya mikroskopiya materialov*. Moscow: Nauka, 1983. 320 p.).

Acknowledgements. The research was performed with the support of RSF (project no.15 – 1200010).

Received June 1, 2015

УДК 669.162

УНИКАЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ ПО ТЕРМОДИФФУЗИИ ЭЛЕМЕНТОВ В ЖИДКОМ ЧУГУНЕ

Скребцов А.М., д.т.н., профессор кафедры теории металлургических процессов и литейного производства

Терзи В.В., аспирант кафедры теории металлургических процессов

и литейного производства (v_i_t_o_ch_k_a@mail.ru)

Проценко Д.Н., аспирант кафедры теории металлургических процессов и литейного производства

Приазовский государственный технический университет

(87500, Украина, Донецкая обл., г. Мариуполь, ул. Университетская, 7)

Аннотация. Приведены температуры расплава и содержание элементов (C, Si, Mn, S, P) на различных уровнях доменной печи. Уникальность этого эксперимента заключается в том, что, в отличие от лабораторных установок, в естественных условиях доменной печи наблюдается идеальная теплоизоляция жидкого расплава со всех сторон и термодиффузия элементов (C, Si, Mn, S, P) в вертикальном направлении. По этим экспериментальным данным вычислили теплоту термодиффузии элементов расплава чугуна и показали, что углерод, кремний, марганец и фосфор, как в жидком, так и в твердом металле, перемещаются в сторону более горячей части системы, а сера, наоборот, – в более холодную. Этот вывод может быть использован при описании существующих и создании новых процессов десульфурации металла.

Ключевые слова: диффузия, термодиффузия, теплота, элементы чугуна.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-10-785-786

Известно, что если в теле (твердом или жидком) есть градиенты температуры и концентраций каких-либо элементов, то диффузия выравнивает концентрации, а термодиффузия (эффект Сорэ) создает их [1]. При длительном процессе наступает равновесие этих явлений, по параметрам которого вычисляют теплоту термодиффузии Q^* . При $Q^* > 0$ частицы вещества перемещаются в холодную часть пространства, а при $Q^* < 0$ – в горячую.

Как известно, при плавке чугуна в доменной печи расплав скапливается в ее нижней части (горне) [2]. Его выпускают из агрегата через отверстие (летку) в футеровке печи, расположенное на внешней окружности горна. В центре печи чугун постепенно вымывает огнеупоры и образует яму в форме конуса, заполненную расплавом металла. По данным практики работы доменных печей разных заводов в яме содержится 200 – 400 и даже 1000 т металла [2].

На Магнитогорском металлургическом комбинате одна из доменных печей без больших ремонтов работала в период 1945 – 1958 гг., т.е. около 13 лет [3]. После этого при капитальном ремонте из нее выпустили 800 т жидкого чугуна и 30 т шлака. Глубина жидкого расплава составила 3,55 м. Авторам работы [3] удалось измерить температуру, отобрать пробы металла и выполнить их химические анализы на содержание элементов (Si, Mn, C, S, P) на 20-ти уровнях расплава (расстояние между соседними уровнями 0,18 м). В работе [4] описана специфика подобных ремонтов.

Для нахождения теплоты термодиффузии элементов жидкого чугуна в соответствии с теорией этого явле-

ния [1] построили зависимость между логарифмическими концентрациями ($\ln c$) и обратной температурой ($1/T$, где T – температура, К). Опытные точки хорошо укладывались на прямые линии, при обработке которых получили следующие результаты:

Элемент	Si	Mn	C	S	P
Q^* , кДж/моль	–64,6	–53,5	–6,2	+74,2	–7,9

В работе К.Ф. Стародубова и В.Н. Свечникова обнаружили, что в стенках работавших чугунных изложниц распределение элементов такое же, как в жидком металле ямы горна доменной печи. В процессе термодиффузии сера перемещается в сторону к более холодной части системы, т.е. наружной стенке изложницы, а остальные элементы (C, Si, Mn, P) – к более горячей, т.е. внутренней стенке.

Выводы. Найдено аномальное поведение серы при термодиффузии элементов в сплавах на основе железа по сравнению с другими элементами (C, Si, Mn, P). Этот вывод может быть использован при описании существующих и создании новых процессов десульфурации металла.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Кузьменко П.П. Электроперенос, термоперенос и диффузия в металлах. – Киев: Вища школа, 1983. – 152 с.
- Доменное производство / А.Н. Похвиснев, В.С. Абрамов, Н.И. Красавцев, Н.К. Леонидов. – М.: Металлургиздат, 1951. – 708 с.

3. Лепихин Л.А., Манаенко И.П. Состояние лещади после выдувки одной из доменных печей Магнитогорского металлургического комбината. – В кн.: Сталь. – М.: Металлургиздат, 1961. С. 41 – 48.

4. Металлургия чугуна / Е.Ф. Вегман, Б.Н. Геребин, А.Н. Офиснев и др. – М.: Академкнига, 2004. – 774 с.

Поступила 10 марта 2015 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2015. Vol. 58. No. 10, pp. 785–786.

UNIQUE EXPERIMENT ON THERMAL DIFFUSION OF ELEMENTS IN LIQUID CAST IRON

A.M. Skrebtsov, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair “Theory of Metallurgical Processes and Foundry”

V.V. Terzi, Postgraduate of the Chair “Theory of Metallurgical Processes and Foundry” (v_i_t_o_ch_k_a@mail.ru)

D.N. Protsenko, Postgraduate of the Chair “Theory of Metallurgical Processes and Foundry”

Azov State Technical University (7, Universitetskaya str., Mariupol, Donetsk Region, 87500, Ukraine)

Abstract. The melt temperatures and the maintenance of elements (C, Si, Mn, S, P) are given in various levels of a blast furnace. Uniqueness of this experiment is that, unlike laboratory installations, the real conditions of a blast furnace created ideal thermal insulation of liquid melt on all directions and thermal diffusions of elements (C, Si, Mn, S, P) in the vertical direction. From these experimental data the authors have calculated thermodiffusion heat of cast iron melt elements and have shown that carbon, silicon, manganese and phosphorus, both in the liquid and solid metal, move towards the hotter parts of the system, and sulfur, conversely, towards the colder. This conclusion can be used at the description of existing and creation of new processes of metal desulfuration.

Keywords: diffusion, thermal diffusion, heat, cast iron elements.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-10-785-786

REFERENCES

1. Kuz'menko P.P. *Elektroperenos, termoperenos i diffuziya v metal-lakh* [Electromigration, thermal transfer and diffusion in metals]. Kiev: Vishcha shkola, 1983. 152 p. (In Russ.).
2. Pokhvisnev A.N., Abramov V.S., Krasavtsev N.I., Leonidov N.K. *Domennoe proizvodstvo* [Blast furnaces production]. Moscow: Metallurgizdat, 1951. 708 p. (In Russ.).
3. Lepikhin L.A., Manaenko I.P. Hearth condition after blowing down of one of the blast furnaces at the Magnitogorsk Metallurgical Plant. In: *Stal'* [Steel]. Moscow: Metallurgizdat, 1961, pp. 41–48. (In Russ.).
4. Vegman E.F., Gerebin B.N., Ofisnev A.N., Yusfin Yu.S., Kurunov I.F., Paren'kov A.E., Chernousov P.I. *Metallurgiya chuguna* [Cast iron metallurgy]. Moscow: Akademkniga, 2004. 774 p. (In Russ.).

Received March 10, 2015

К 85-ЛЕТИЮ ВИКТОРА ЕВГЕНЬЕВИЧА ПАНИНА



Виктор Евгеньевич Панин – выдающийся ученый в области физики и механики деформируемого твердого тела, физического материаловедения, автор более 600 научных трудов, в том числе 12 монографий, 39 авторских свидетельств и патентов на изобретения.

В.Е. Панин организовал Институт физики прочности и материаловедения (ИФПМ) СО АН СССР, директором которого являлся со дня основания до 2002 г. Постановлением Президиума РАН в 2002 г. он назначен научным руководителем Института, а в настоящее время является заведующим лабораторией и советником РАН.

Под руководством академика В.Е. Панина создано и развивается новое научное направление – физическая

мезомеханика материалов, которое органически объединяет механику сплошной среды (макроуровень), физику пластической деформации (микроуровень) и физическое материаловедение.

Много внимания В.Е. Панин уделяет педагогической деятельности и подготовке научных кадров. Он является заведующим кафедрой «Материаловедение в машиностроении» Томского политехнического университета, профессором-консультантом Томского государственного университета, председателем диссертационного Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций в ИФПМ СО РАН. В.Е. Панин – глава ведущей научной школы, поддерживаемой грантами Президента РФ. В числе его учеников 15 докторов и более 130 кандидатов наук.

В.Е. Панин ведет большую научно-организационную работу, является членом Объединенного ученого совета по энергетике, машиностроению, механике и процессам управления СО РАН, Президиума Томского научного центра СО РАН, трех научных Советов РАН, редколлегии шести научных журналов, главным редактором международного журнала «Физическая мезомеханика».

Результаты исследований В.Е. Панина и сотрудников получили широкое международное признание. На базе ИФПМ СО РАН создан международный центр исследований «Физическая мезомеханика материалов», международный журнал «Физическая мезомеханика» издается на русском и английском (в издательстве Elsevier) языках. Заслуги В.Е. Панина отмечены многочисленными государственными наградами.

Редакционная коллегия журнала, коллеги и ученики сердечно поздравляют Панина Виктора Евгеньевича со славным юбилеем и желают ему здоровья и новых творческих успехов!

Над номером работали:

Юсфин Ю.С., главный редактор

Протопопов Е.В., заместитель главного редактора

Ивани Е.А., заместитель главного редактора

Олендаренко Н.П., заместитель ответственного секретаря

Потапова Е.Ю., заместитель главного редактора по развитию

Бащенко Л.П., ведущий редактор

Запольская Е.М., ведущий редактор

Расенец В.В., верстка, иллюстрации

Кузнецов А.А., системный администратор

Острогорская Г.Ю., менеджер по работе с клиентами

Подписано в печать 27.10.2015. Формат 60×90 ¹/₈. Бум. офсетная № 1.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 9,0. Заказ 4747. Цена свободная.

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