

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

# ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

---

ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

---

2

Издается с января 1958 г. ежемесячно

2014

---

**Главный редактор:**

Ю.С. ЮСФИН

**Заместитель главного редактора:**

Е.В. ПРОТОПОПОВ

**Ответственный секретарь:**

А.Г. ГЛЕБОВ

**Заместитель ответственного секретаря:**

Н.П. ОЛЕНДАРЕНКО

**Члены редакционной коллегии:**

М.В. АСТАХОВ

Г.В. АШИХМИН

В.Д. БЕЛОВ

Е.П. ВОЛЫНКИНА

С.М. ГОРБАТЮК

ГУОИ ТАНГ (Китай)

К.В. ГРИГОРОВИЧ, редактор раздела

«Ресурсосбережение в черной металлургии»

В.Е. ГРОМОВ

А.В. ДУБ, редактор раздела

«Инжиниринг в черной металлургии»

Р. КАВАЛЛА

В.М. КОЛОКОЛЬЦЕВ

К.Л. КОСЫРЕВ, редактор раздела

«Металлургические технологии»

В.В. КУРНОСОВ

С.С. ЛАЗУТКИН

Л.П. МЫШЛЯЕВ, редактор раздела

«Информационные технологии  
и автоматизация в черной металлургии»

С.А. НИКУЛИН

Г.С. ПОДГОРОДЕЦКИЙ

Л.А. ПОЛУЛЯХ

И.Ю. ПЫШМИНЦЕВ, редактор раздела

«Высокопрочные стали для энергетики»

Л.М. СИМОНЯН, редактор раздела

«Рациональное природопользование  
в черной металлургии»

С.В. СОЛОДОВ

Н.А. СПИРИН

М.В. ТЕМЛЯНЦЕВ

М.Р. ФИЛОНОВ, редактор раздела

«Материаловедение и нанотехнологии»

М.О. ШПАЙДЕЛЬ (Швейцария)

А.Б. ЮРЬЕВ

Настоящий номер журнала подготовлен к печати  
Сибирским государственным индустриальным университетом

**Адреса редакции:**

119049, Москва, Ленинский пр-т, д. 4

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

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

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

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

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

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

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

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

С.А. Лямкин<sup>1</sup>, Н.С. Семенова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт металлургии УрО РАН  
<sup>2</sup> Уральский федеральный университет

## МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ИЗ СИЛИКАТНОГО РАСПЛАВА МОНООКСИДОМ УГЛЕРОДА\*

**Аннотация.** В предположении электрохимической природы взаимодействия газа-восстановителя (СО) с оксидным расплавом, содержащим ионы металлов  $Me_nO_m$ , выведено кинетическое уравнение для расчета скорости восстановительного процесса в кинетическом режиме, учитывающее физико-химические свойства контактирующих фаз. На примере взаимодействия оксидного расплава системы CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащего до 5,7 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обдуваемого газовой фазой с парциальным давлением монооксида углерода  $5,0 \cdot 10^2$  МПа при 1623 К, показано удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных данных.

**Ключевые слова:** оксидный расплав, электрохимическое восстановление, монооксид углерода.

S.A. Lyamkin<sup>1</sup>, N.S. Semenova<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Metallurgy RAS, Ekaterinburg  
<sup>2</sup> Ural Federal University

## MECHANISM AND KINETICS OF Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> REDUCTION FROM SILICATE MELT BY CARBON MONOXIDE

**Abstract.** Most of the reactions of reducing gas (CO) interaction with an oxide melt flow in a mixed regime, which is realized at the comparable diffusion rates ( $\nu$ ) of the components to the point of the reaction and an adsorptive-and-chemical act. For the theoretical calculations of the rate it is necessary to find the value  $\nu$  in a kinetic regime. In assumption of electrochemical nature of interaction of reducing gas (CO) with an oxide melt, which contains metallic ions  $Me_nO_m$ , a kinetic equation has been deduced for the calculation of the rate of a reduction process in the kinetic regime. The equation takes into account physical and chemical properties of interfacial phases. A good correspondence of the calculations and experimental data have been shown at the example of interaction of oxide melt system of CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> containing up to 5.7 % (wt.) of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with a gas phase of carbon monoxide at partial pressure  $(5.0)10^2$  MPa and 1623 K.

**Keywords:** oxide melt, electrochemical reduction, carbon monoxide.

E-MAIL: lyamknsa@gmail.com

Большинство реакций взаимодействия газа-восстановителя (СО) с оксидным расплавом протекает в смешанном режиме, который реализуется при сопоставимых скоростях ( $\nu$ ) диффузии компонентов к месту реакции и адсорбционно-химического акта. Для теоретического расчета скорости процесса в первую очередь необходимо найти ее значение в кинетическом режиме.

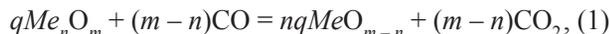
**Качественная картина взаимодействия оксидного расплава с газовой фазой.** Взаимодействие оксидного расплава, содержащего Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, с монооксидом углерода происходит, вероятно, по электрохимическому механизму. На это указывают следующие положения. Во-первых, согласно современной точке зрения [1, 2], в поверхностном слое оксидных расплавов располагаются преимущественно ионы кислорода, а катионы металлов сдвинуты в глубь жидкой фазы, т.е. образу-

ется своеобразный электрический микроконденсатор. В этом случае скачок потенциала локализуется не по обе стороны физической границы раздела фаз, как это наблюдается при обменном механизме образования двойного электрического слоя на границе металл – оксидный расплав, а внутри оксидной фазы. Отрицательная обкладка возникающего здесь двойного электрического слоя расположена ближе к поверхности раздела с газовой фазой, а положительная – смещена от нее в глубь расплава. Во-вторых, со стороны газовой фазы происходит адсорбция молекул монооксида углерода. Двойной электрический слой способствует переходу электронов от молекул СО к катионам металла. Образовавшиеся ионы CO<sup>2+</sup> располагаются вблизи анионов кислорода и образуют с ними прочные химические связи. Возникающие энергетические соотношения в системе таковы ( $\Delta G < 0$ ), что комплекс (CO<sup>2+</sup>O<sup>2-</sup>) превращается в адсорбированную молекулу с замкнутыми химическими связями, удерживаемую на поверхности

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Госконтракт № 02.740.11.0821).

расплава относительно слабыми межмолекулярными силами.

Вывод кинетического уравнения сводится к следующему. Запишем реакцию восстановления катионов металла в смеси жидких оксидов газом CO, в общем виде идущую до промежуточного оксида:

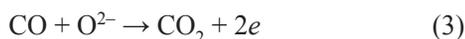


например, реакцию

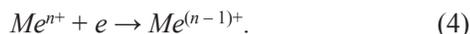


Предположим, что реакция (1) состоит из двух полуреакций:

анодной

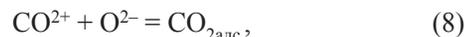


и идущей до промежуточного оксида катодной



Стадию (3) в работе [1] не рассматривали при исследовании кинетики прямого восстановления железа твердым углеродом электрохимическим методом, так как ее скорость приняли весьма малой по сравнению с непосредственным взаимодействием твердого углерода с оксидным расплавом.

В рассматриваемом случае примем, что анодное окисление молекул CO состоит из следующих стадий:



Стадии (5), (8) и (9) являются химическими и, по нашему мнению, не лимитируют общий процесс восстановления (1), а стадии (6) и (7) – электрохимическими. Будем считать, что замедленным этапом является полуреакция (6), а стадия (7) протекает обратимо.

При выводе уравнения скорости процесса воспользуемся изотермой адсорбции Ленгмюра, которая позволяет включить в число реагентов, участвующих в окислительном процессе, свободные и занятые вакансии на границе раздела фаз. Их формальные активности можно выразить через степень заполнения  $\theta$ .

Применяя к обратимой стадии (7) уравнение Нернста, найдем соотношения  $\theta/\theta_p$  и  $(1 - \theta)/(1 - \theta_p)$ :

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\Theta}{1 - \Theta}; \quad (10)$$

$$\varphi_p = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\Theta_p}{1 - \Theta_p}, \quad (11)$$

где  $\theta_p$  – равновесная степень заполнения поверхности реагирования молекулами CO;  $\varphi$  – электродный потенциал рассматриваемой системы;  $\varphi_p$  и  $\varphi_0$  – равновесный и стандартный электродный потенциал;  $F$  – постоянная Фарадея;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура.

Поляризационная характеристика ( $\eta_a$ ) определяется разницей между  $\theta$  и  $\theta_p$ :

$$\eta_a = \varphi_p - \varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{\Theta_p}{1 - \Theta_p} \frac{1 - \Theta}{\Theta}. \quad (12)$$

Из выражения (12) получим

$$\Theta = \frac{\Theta_p \exp\left(\frac{F}{RT} \eta_a\right)}{1 - \Theta_p + \Theta_p \exp\left(\frac{F}{RT} \eta_a\right)}. \quad (13)$$

В соответствии с теорией замедленного разряда с учетом уравнения (13) для скорости процесса (6) можно записать

$$i_{(6)} \frac{1}{F} = \bar{k} \Theta_p \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \varphi\right) = \bar{k} (1 - \Theta) \exp\left(-\frac{(1 - \alpha)F}{RT} \varphi\right), \quad (14)$$

где  $\bar{k}$  и  $\bar{k}$  – константы скорости прямого и обратного процессов;  $\alpha$  – коэффициент переноса.

Для упрощения выражения (14) в состоянии равновесия воспользуемся величиной тока обмена ( $i_0$ ):

$$\begin{aligned} i_{0(6)} \frac{1}{F} &= \bar{k} \Theta_p \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \varphi_p\right) = \\ &= \bar{k} (1 - \Theta_p) \exp\left(-\frac{(1 - \alpha)F}{RT} \varphi_p\right). \end{aligned} \quad (15)$$

Разделив уравнение (14) на (15), получим

$$\begin{aligned} i_{(6)} &= i_{0(6)} \left[ \frac{\Theta}{\Theta_p} \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \eta_a\right) - \right. \\ &\left. - \frac{1 - \Theta}{1 - \Theta_p} \exp\left(-\frac{(1 - \alpha)F}{RT} \eta_a\right) \right]. \end{aligned} \quad (16)$$

Используя соотношения (12) и (13), исключим величину  $\theta$  из уравнения (16), а также учтем, что в стационарных условиях степень заполнения поверхности не изменяется со временем, т.е. скорость образования частиц адсорбата равна скорости их разряда:

$$i_{(6)} = i_{(7)}, \quad i = i_{(6)} + i_{(7)} = 2i_{(6)}. \quad (17)$$

Кинетическое уравнение после преобразований дает в явном виде зависимость  $i$  от  $\eta$ :

$$i = i_0 \frac{\exp\left(\frac{(1+\alpha)F}{RT} \eta_a\right)}{(1-\Theta_p) + \Theta_p \exp\left(\frac{F}{RT} \eta_a\right)} - \frac{\exp\left(-\frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta_a\right)}{(1-\Theta_p) + \Theta_p \exp\left(\frac{F}{RT} \eta_a\right)}, \quad (18)$$

где  $i_0$  – удвоенный ток обмена для процесса (6).

Для последующего анализа реакции (2) необходимо выяснить зависимость величины  $i_0$  от парциального давления монооксида углерода ( $p_{CO}$ ) в газовой фазе. Ее получим, исключая параметр  $\theta_p$  из уравнения (15) и выразив  $\theta_p$  через  $p_{CO}$  и константу равновесия ( $K_p$ ) следующей реакции:



$$K_p^{(19)} = \frac{\Theta_p^2}{p_{CO}(1 + \Theta_p^2)}. \quad (20)$$

Из уравнения (20) имеем

$$\Theta_p = \frac{(K_p^{(19)} p_{CO})^{1/2}}{1 + (K_p^{(19)} p_{CO})^{1/2}}. \quad (21)$$

После подстановки и преобразований для величины тока обмена получим следующее выражение:

$$i_0 \approx \frac{K_p^{(19)} (p_{CO})^{(2-\alpha)/2}}{1 + (K_p^{(19)} p_{CO})^{1/2}}. \quad (22)$$

Влияние парциального давления CO в газовой фазе на значение параметра  $i_0$  определяется тем, насколько произведение  $(K_p^{(19)} p_{CO})^{1/2}$  отличается от единицы. Если  $(K_p^{(19)} p_{CO})^{1/2} \gg 1$ , то  $i_0 \sim (p_{CO})^{(2-\alpha)/2} \sim p_{CO}^{0,25}$ .

При обратном соотношении  $(K_p^{(19)} p_{CO})^{1/2} \leq 1$  имеем  $i_0 \sim (p_{CO})^{(2-\alpha)/2} \sim p_{CO}^{0,75}$ . Здесь коэффициент переноса  $\alpha$  для оценочных расчетов принят равным 0,5. Поляризационная характеристика для катодного восстановления ионов металла ( $\eta_k$ ) определяется выражением

$$\eta_k = \frac{RT}{zF} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_n} \right), \quad (23)$$

где  $i_n$  – предельный ток диффузии катионов металла к

межфазной границе газ–расплав;  $z$  – количество электронов, участвующих в реакции (4).

Алгебраическая сумма поляризаций ( $\eta_a$  и  $\eta_k$ ) определяет общее отклонение от равновесия системы газ–оксидный расплав:

$$\eta_a - \eta_k = -\frac{\Delta G}{zF} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{K_p}{Pa}; \quad (24)$$

здесь  $Pa$  – произведение активностей компонентов реакции (2).

Из уравнений (18), (23) и (24) получим

$$v = \frac{i}{zF} = \frac{i_0}{zF} \left[ \left( \frac{K_{p(1)}}{Pa_{(1)}} \right)^{\frac{1+\alpha}{2}} \left( 1 - \frac{i}{i_n} \right)^{\frac{1+\alpha}{2} qn} - \left( \frac{K_{p(1)}}{Pa_{(1)}} \right)^{\frac{1-\alpha}{2}} \left( 1 + \frac{i}{i_n} \right)^{\frac{1-\alpha}{2} qn} \right]. \quad (25)$$

При условии удаленности процесса (1) от равновесия можно не учитывать обратной реакции, т.е. пренебречь вторым слагаемым в уравнении (25):

$$v = \frac{i}{zF} = \frac{i_0}{zF} \left[ \left( \frac{K_{p(1)}}{Pa_{(1)}} \right)^{\frac{1+\alpha}{2}} \left( 1 - \frac{i}{i_n} \right)^{\frac{1+\alpha}{2} qn} \right]. \quad (26)$$

На начальных стадиях взаимодействия оксидного расплава с газом-восстановителем режим процесса близок к кинетическому. Тогда выражение (26) будет выглядеть следующим образом:

$$v = \frac{i_0}{zF} \left( K_{p(1)} \frac{a_{Me_n O_m}^q p_{CO}^{m-n}}{a_{Me O_{m-n}}^{nq} p_{CO_2}^{m-n}} \right)^{(1+\alpha)/2}. \quad (27)$$

При протекании восстановительного процесса до промежуточного оксида ( $Fe_2O_3 \rightarrow FeO$ ) индексы в уравнении реакции (1) принимают следующие значения:  $q = 1, n = 2, m = 3$ . Тогда выражение (27) запишется следующим образом:

$$v = v_0 \left( K_{p(2)} \frac{a_{Fe_2O_3} p_{CO}}{a_{FeO}^2} \right)^{(1+\alpha)/2}. \quad (28)$$

Рассмотрим некоторые следствия, вытекающие из уравнения (28). Выделяя из выражения (28) концентрационную зависимость скорости восстановления от содержания  $Fe_2O_3$ , видим, что  $v \sim C_{Me_2O_3}^{(1+\alpha)/2} \sim C_{Me_2O_3}^{0,75}$ . Влияние парциального давления монооксида углерода на величину  $v$ , с учетом  $i_0 \sim p_{CO}^{0,25}$ , оказывается в первой степени ( $v \sim p_{CO}$ ).

**Взаимодействие  $Fe_2O_3$  с монооксидом углерода.** Для расчета скорости восстановления по предлагаемому уравнению необходимо иметь значение тока обмена ( $i_0$ ). Оценка этой величины приведена в работе [3] и для температуры 1573 К составляет  $7,2 \cdot 10^{-13}$  моль/( $m^2 \cdot c$ ).

Ниже представлены экспериментальные данные, взятые из работы [4], в которой методом идеального смешения газового потока в реакционной ячейке исследовалась кинетика взаимодействия газа-восстановителя (СО) с оксидом железа (III) при его концентрации до 5,7 % в расплаве  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$  и  $p_{CO} = 0,5$  атм,  $T = 1623$  К. Было установлено, что процесс превращения оксида  $Fe_2O_3$  до FeO происходит в кинетическом режиме. Сопоставление теоретических и экспериментальных значений порядка реакций по концентрации СО и  $Fe_2O_3$  и скоростей процессов восстановления показывает их удовлетворительное согласие: порядок реакции по концентрации  $Me_nO_m$  в опытах составил 0,90, по расчету – 0,75, по концентрации СО – соответственно 0,65 и 1,0; скорость реакции по опытным

данным  $v \cdot 10^{12} = 5,0$  моль  $Me_nO_m / (m^2 \cdot c)$ , а по расчетным  $v \cdot 10^{12} = 3,9$  моль  $Me_nO_m / (m^2 \cdot c)$ .

**Выводы.** Предложено уравнение, позволяющее рассчитывать скорость взаимодействия  $Me_nO_m$  с оксидом углерода (II) в кинетическом режиме. Расчеты по уравнению показывают удовлетворительное согласие с экспериментальными результатами.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бороженков В.Н., Есин О.А., Шурыгин П.М., Кухтин Б.А. // Электрохимия. 1965. Т. 1. Вып. 10. С. 1245 – 1252.
2. Есин О.А. // Успехи химии. 1957. Т. 26. Вып. 12. С. 1374 – 1387.
3. Попель С.И. Теория металлургических процессов. – М.: ВИНТИ, 1971. – 132 с.
4. Лямкин С.А., Лямкина Н.С. // Расплавы. 2000. № 4. С. 27 – 34.
5. Кухтин Б.А., Смирнов В.М. // Изв. вуз. Черная металлургия. 1984. № 12. С. 6 – 9.

© 2014 г. С.А. Лямкин, Н.С. Семенова  
Поступила 26 апреля 2012 г.

УДК 621.771.014

*Ж.А. Ашкеев*

Карагандинский государственный технический университет

## ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ ПРИ НЕСИММЕТРИЧНОЙ ПРОКАТКЕ ПОЛОСЫ В ВАЛКАХ С ОБРАТНОЙ КОНУСНОСТЬЮ

**Аннотация.** Изложены результаты исследования напряженного состояния при несимметричной прокатке полосы в валках с обратной конусностью. Анализ результатов показывает, что при несимметричной прокатке полосы в валках с обратной конусностью обеспечиваются более благоприятные условия напряженного состояния, способствующие устранению внутренних дефектов заготовок за счет повышенного гидростатического давления, а также уменьшению осевых растягивающих напряжений, что снижает вероятность разрушения металла в продольном направлении.

**Ключевые слова:** асимметричная прокатка, валки с обратной конусностью, годограф скоростей, условие несжимаемости, напряжение.

*Zh.A. Ashkeev*

Karaganda State Technical University

## THE RESEARCH OF A STRESSED STATE BY AN ASYMMETRICAL ROLLING OF A BAND IN ROLLS WITH A REVERSE TAPER

**Abstract.** In the paper the author sets out the results of a stressed state by an asymmetrical rolling of a band in rolls with a reverse taper. The analysis of the results shows that by an asymmetrical rolling of a band in rolls with a reverse taper more favourable conditions of the stressed state are provided. They promote the removal of all internal defects of a blank at the expense of a high hydrostatic pressure, as well as the decrease of an axial tension. That reduces the probability of metal destruction in a lengthwise direction.

**Keywords:** asymmetrical rolling, rolls with the return conicity, godograph of speeds, incompressibility condition, tension.

E-MAIL: jashkeev@mail.ru

Процесс прокатки заготовок в гладких цилиндрических валках приводит к различию механических свойств по всему объему прокатываемого тела (анизотропии), так как зерна в основном вытягиваются в продольном направлении, т.е. по направлению прокатки, а в поперечном направлении течение металла незначи-

тропии), так как зерна в основном вытягиваются в продольном направлении, т.е. по направлению прокатки, а в поперечном направлении течение металла незначи-

тельно. Кроме того, при прокатке в цилиндрических валках вдоль продольной оси полосы появляются опасные растягивающие напряжения, которые могут привести к разрушению металла в осевой зоне заготовки. Поэтому большой интерес представляет изменение характера течения металла за счет воздействия валков со специальной конфигурацией рабочей поверхности, что обеспечивает выравнивание механических свойств по всему объему полосы.

Одним из таких способов является прокатка в валках с обратной конусностью (см. поз. б рисунка). Отличительной особенностью предлагаемого способа прокатки от традиционного является конусность валков, которая определяется отношением  $(D - d)/(2L)$ , где  $D$  и  $d$  – диаметры большего и меньшего оснований валков;  $L$  – длина бочки валков.

Например, течение металла со стороны большего диаметра верхнего валка будет интенсивнее, чем со стороны меньшего диаметра нижнего валка. Аналогичное явление будет наблюдаться с противоположной боковой поверхности полосы, где со стороны большего диаметра нижнего валка скорость течения будет больше, чем со стороны меньшего диаметра верхнего валка. В результате такого течения металла в объеме полосы возникают более благоприятные условия, обеспечивающие закрытие внутренних дефектов, более равномерное распределение механических свойств по объему заготовок и снижение осевых продольных растягивающих напряжений.

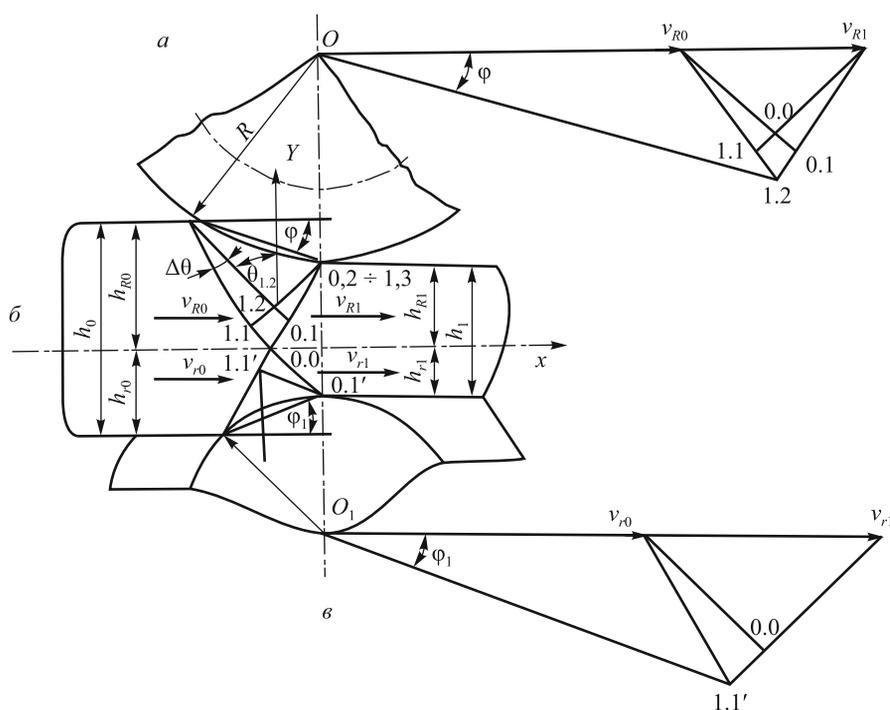
Таким образом, процесс несимметричной (асимметричной) прокатки в валках с обратной конусностью по-

ложительно влияет на формирование однородной мелкозернистой структуры металла, на усиление прокатки и удаление окалины с поверхности заготовок.

В настоящей работе представлены результаты исследования напряженного состояния при несимметричной прокатке в валках с обратной конусностью и его влияние на качество металла. Для исследования напряженного состояния построено поле линий скольжения и соответствующее поле скоростей как со стороны верхнего, так и со стороны нижнего валков. При этом отношение диаметра (радиусов) большего валка к диаметру меньшего приняли  $R/r \approx 1,5$ , а относительное обжатие  $\varepsilon_h = \frac{h_0 - h_1}{h_0} \cdot 100 = 35,0 \%$ , где  $h_0$  и  $h_1$  – соответственно исходная и конечная толщина полосы (см. рисунок, поз. б).

Такая же форма очага деформации будет распространяться с противоположной боковой стороны полосы, но в обратном направлении. Построение производили до пересечения главной оси  $x$ , которую линии скольжения должны пересекать под углом  $\pi/4$ , что означает правильность построения сетки линий скольжения.

Правильность сетки линий скольжения также подтверждает годограф (поле) скоростей (поз. а, в рисунка). Таким образом, на рисунке представлены поле линий скольжения и годограф скоростей со стороны валков большего и меньшего диаметров при прокатке полосы в валках конусностью примерно  $10^\circ$ . Такую величину можно считать рациональной, так как с увеличением конусности ухудшается условие задачи заготовки в зазоре между валками, особенно при производстве заготовок



Поле линий скольжения и годограф скоростей при несимметричной прокатке полосы с относительной разностью диаметров валков 1,50: а – план скоростей течения металла со стороны валка с большим диаметром; б – поле линий скольжения при несимметричной прокатке в валках с обратной конусностью; в – план скоростей течения металла со стороны валка с меньшим диаметром

большой массы. Следовательно, конусность не должна превышать 10°, поэтому большой интерес представляет исследование напряженного состояния при прокатке в валках с обратной конусностью, наклоном бочки валков к горизонту до 10°.

Построение поля линий скольжения и годографа скоростей производилось по известной методике<sup>1</sup>. Угол наклона линий скольжения к оси  $y$  в узловой точке 1.2 равен  $\theta_{1,2} = 45^\circ$ . Принимаем шаг изменения линий скольжения  $\Delta\theta = 15^\circ$ , тогда, прибавляя  $\Delta\theta$  к значению  $\theta_{1,2}$ , получим соответствующую величину угла наклона линий скольжения к оси  $y$  в узловой точке 0.1, т.е. угол наклона составит  $\theta_{0,1} = 60^\circ$ , в узловой точке 1.1 имеем  $\theta_{1,1} = 30^\circ$ , так как  $\Delta\theta$  отнимаем от значения  $\theta_{1,2}$ . Угол наклона линий скольжения в узловой точке 0.0, расположенной на главной оси  $x$ , составит

$$\theta_{0,0} = \frac{\theta_{1,1} + \theta_{0,1}}{2} = \frac{30 + 60}{2} = 45^\circ.$$

Пересечение линий скольжения с главной осью  $x$  говорит о правильности построения сетки линий скольжения. Аналогичным образом производилось построение сетки линий скольжения со стороны нижнего валка с меньшим диаметром. Кроме того, правильность построения сетки можно проверить из условия несжимаемости полосы при прокатке в валках с обратной конусностью.

Условия несжимаемости со стороны верхнего валка с большим диаметром и стороны нижнего валка с малым диаметром следующие:

$$\frac{h_{R0}}{h_{R1}} = \frac{v_{R1}}{v_{R0}} \approx 1,50 \quad \text{и} \quad \frac{h_{r0}}{h_{r1}} = \frac{v_{r1}}{v_{r0}} \approx 1,71.$$

Отсюда с погрешностью примерно 1 – 3 % можно считать, что условие несжимаемости выполняется, т.е. построенное поле линий скольжения отвечает кинематическим возможным полям скоростей при известных граничных условиях.

Главная ось  $x$  является осью, где скорости в направлении прокатки со стороны верхнего и нижнего валков равны (узловая точка 0.0) (см. рисунок, поз.  $a$ ,  $b$ ). Скорость течения металла усредняется на выходе из очага деформации (т.е.  $v_{R1} \approx v_{r1}$ ), течение металла совпадает с направлением (касательной) окружной скорости валков. Отсюда еще раз подтверждается правильность построения сетки линий скольжения. Следует отметить, что скорости узловых точек откладывали из полюсов  $O$  и  $O_1$  (см. рисунок, поз.  $a$ ,  $b$ ).

Таким образом, построенное поле линий скольжения отвечает всем требованиям, предъявляемым для проверки правильности сетки линий скольжения. Из поз.  $b$  рисунка видно, что поле линий скольжения (очаг

деформаций) со стороны валков большего диаметра распространяется на большую глубину, чем со стороны меньшего диаметра. При этом осевая зона смещается в сторону валков с меньшим диаметром. Кроме того, длина контактной поверхности со стороны валков большего диаметра будет больше, чем со стороны меньшего. Очаг пластической деформации полосы при этом будет несимметричным относительно оси  $x$ . При этом главная ось будет смещена и не будет продольной осью симметрий.

Из годографа скоростей видно, что скорости узловых точек в очаге деформации со стороны валков большего диаметра на 10 – 12 % больше, чем со стороны валков меньшего диаметра относительно узловой точки 0.0 или оси  $x$ , где скорость узловой точки должна быть одинаковой как со стороны валков большего диаметра, так и со стороны меньшего.

Таким образом, теоретическое предположение о том, что скорость полосы со стороны валков большего диаметра будет больше, чем со стороны валков меньшего диаметра, полностью подтверждается. Из-за разностей скоростей точек в очаге деформации возникают интенсивные сдвиговые деформации в объеме полосы, благоприятно влияющие на закрытие и «залечивание» всех внутренних дефектов литых заготовок.

По построенной сетке линий скольжения и плану скоростей приступим к расчету среднего напряжения и компонентов напряжения в узловой точке 0.0. Для этого составим уравнение равновесия всех сил, приложенных к пластической области на выходе из очага деформаций:

$$\int_{0,0}^{0,1} \sigma dy + \sigma_{0,1} (y_{0,2} - y_{0,1}) + kx_{0,2} + \sigma_{0,0} (y_{0,0} - y_{0,1'}) + kx_{0,1'} = 0. \quad (1)$$

Из соотношения Генки имеем

$$\sigma = \sigma_{0,0} - 2k \left( \theta - \frac{\pi}{4} \right); \quad (2a)$$

$$\sigma_{0,1} = \sigma_{0,0} - 2k \left( \theta_{0,1} - \frac{\pi}{4} \right), \quad (2b)$$

где  $\sigma$  – среднее нормальное напряжение вдоль линий скольжения 0.0 и 0.1;  $\sigma_{0,1}$  и  $\sigma_{0,0}$  – среднее нормальное напряжение в узловых точках 0.1 и 0.0;  $k$  – пластическая постоянная, или предел текучести на сдвиг;  $\theta$  – угол наклона касательной вдоль линий скольжения 0.0 и 0.1;  $\theta_{0,1}$  – угол наклона линий скольжения в узловой точке 0.1;  $y_{0,0}, y_{0,1}, y_{0,2}, y_{0,1'}$  – координаты соответственно узловых точек 0.0, 0.1, 0.2 и 0.1' по оси  $y$ ;  $x_{0,2}$  и  $x_{0,1'}$  – координаты узловых точек 0.2 и 0.1' по оси  $x$ .

Подставляя значения напряжений из соотношений (2,  $a$ ,  $b$ ) в уравнение (1), после преобразования получим следующее выражение:

<sup>1</sup> Томленов А. Теория пластического деформирования металлов. – М.: Металлургия, 1972. – 362 с.

$$\frac{\sigma_{0,0}}{2k} = \frac{\left(\theta - \frac{\pi}{4}\right)y_{0,1} + \left(\theta_{0,1} - \frac{\pi}{4}\right)(y_{0,2} - y_{0,1}) + x_{0,2}}{y_{0,2} - y_{0,1}}. \quad (3)$$

После подстановки значений координат и углов непосредственно из рисунка в соотношение (3) получим

$$\frac{\sigma_{0,0}}{2k} = -0,875.$$

Компоненты напряжения в узловой точке 0.0 следующие:

напряжение вдоль оси  $x$

$$\sigma_{x_{0,0}} = \sigma_{0,0} + k \sin 2\theta_{0,0} = -k(1,75 - 1,0) = -0,75k;$$

напряжение по оси  $y$

$$\sigma_{y_{0,0}} = \sigma_{0,0} - k \sin 2\theta_{0,0} = -k(1,75 + 1,0) = -2,75k.$$

Анализ результатов исследования напряженного состояния показывает, что компоненты напряжения в узловой точке 0.0 сжимающие и не представляют никакой опасности при прокатке, т.е. не приводят к разрушению металла. Как известно, при традиционной прокатке в цилиндрических валках в основном возникают опасные растягивающие напряжения, которые при определенных значениях могут превысить предел текучести ме-

талла и привести к разрушению (разрыхлению) металла в данном направлении. Кроме того, сжимающие напряжения способствуют закрытию и завариванию всех внутренних дефектов, особенно литых, которые в основном сосредотачиваются в осевой зоне слитков.

Скорости течения металла в узловых точках поля линий скольжения со стороны валков большего диаметра на 10 – 12 % превышают скорости течения металла со стороны валков меньшего диаметра. Таким образом, прокатка в валках с обратной конусностью способствует созданию более благоприятной схемы напряженно-деформированного состояния, обеспечивающей повышение качества металла полосы и уменьшение усилия прокатки, а также интенсивное удаление окалины с поверхности полосы.

**Выводы.** Использование способа несимметричной прокатки в валках с обратной конусностью обеспечивает создание более благоприятной схемы напряженно-деформированного состояния, что способствует устранению внутренних дефектов литых заготовок, а также предотвращает возникновение опасных осевых растягивающих напряжений. В результате происходит более равномерное распределение механических свойств и формирование более однородной структуры по объему прокатываемой полосы.

© 2014 г. Ж.А. Ашкеев

Поступила 24 сентября 2012 г.

УДК 621.771

*А.А. Уманский<sup>1</sup>, В.Н. Кадыков<sup>1</sup>, Ю.А. Мартьянов<sup>2</sup>*

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

<sup>2</sup> ОАО ЕВРАЗ Западно-Сибирский металлургический комбинат

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛА ПРИ ПРОКАТКЕ В СОРТОВЫХ КАЛИБРАХ

**Аннотация.** С использованием специализированного программного комплекса DEFORM 3D проведено исследование напряженно-деформированного состояния металла при прокатке в сортовых калибрах простой формы. Применительно к условиям прокатки в ящичных, ромбических и овальных калибрах установлена взаимосвязь между напряженно-деформированным состоянием металла в объеме деформируемой заготовки и течением поверхностных слоев металла. С использованием полученных данных разработана новая калибровка валков мелко-сортного стана 250-2 ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК», внедрение которой позволило улучшить качество поверхности сортового проката.

**Ключевые слова:** калибры прокатных валков, деформация, заготовка, поверхностные дефекты.

*A.A. Umanskiĭ<sup>1</sup>, V.N. Kadykov<sup>1</sup>, Yu.A. Mart'yanov<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Siberian State Industrial University

<sup>2</sup> OAO EVRAZ - West Siberian Steel Corporation

## MATHEMATICAL MODELING OF THE STRESS-STRAIN STATE OF THE METAL ROLLING IN BAR CALIBERS

**Abstract.** With the use of specialized software DEFORM 3D the stress-strain state of the metal rolling in a simple form of high-quality caliber has been investigated. As applied to rolling conditions in box, rhombus and oval calibers it has been found interconnection between the stress-strain state of the metal in the volume of the deformed workpiece and the passage of the surface layers of the metal. With the use of the data a new calibration of light-section mill rolls 250-2 of JCS "Evraz ZSMK" has been developed, the implementation of which has improved the quality of the surface of the rolled section.

**Keywords:** gages mill rolls, deformation, harvesting, surface defects.

*E-MAIL:* umanskiĭ@bk.ru

Исследование напряженно-деформированного состояния металла в процессе прокатки является одной из основных задач при проектировании калибровок валков. Неблагоприятная схема напряженно-деформированного состояния повышает вероятность образования дефектов металлопроката в процессе деформации и в значительной степени препятствует выкатываемости дефектов, уже имеющих на поверхности исходных заготовок.

В настоящее время для математического моделирования состояния металла в процессе прокатки широкое распространение получил специализированный инженерный программный комплекс DEFORM 3D. Существует опыт использования программы DEFORM 3D для анализа процессов деформации металла в сортовых [1] и универсальных [2] калибрах, а также прокатки на листовых станах [3, 4].

В основе программного комплекса DEFORM 3D использован метод конечных элементов, одной из основных задач которого является построение сетки конечного элемента. Автоматический сеточный генератор DEFORM 3D строит оптимизированную конечно-элементную сетку, сгущая ее в наиболее критичных зонах,

что повышает наглядность представления напряженно-деформированного состояния металла при прокатке.

С применением этого программного комплекса проведено моделирование напряженно-деформированного состояния металла при прокатке заготовок различной формы в сортовых калибрах. Моделировали деформацию квадратной заготовки в ящичном, ромбическом и овальном калибрах. Выбор формы поперечного сечения заготовки и формы калибров обусловлен их наибольшим распространением на сортовых прокатных станах. Размер квадратной заготовки составил 30×30×200 мм. Размеры калибров при прокатке со степенью деформации 25 % выбирали, исходя из степени заполнения калибров 97 %. Геометрические размеры калибров, использованные при моделировании процесса сортовой прокатки, приведены ниже:

Форма калибра	$h_k$ , мм	$B_k$ , мм	$b_k$ , мм	$S$ , мм
Ящичный	24	33	30	2
Ромбический	33	46	—	2
Овальный	25	45	—	2

Примечание.  $h_k$  и  $B_k$  – общая высота и ширина калибра;  $b_k$  – ширина по дну калибра;  $S$  – зазор между валками.

Следует отметить, что геометрические параметры исходной заготовки и калибров соответствовали параметрам ранее проведенных лабораторных экспериментов по определению выкатываемости поверхностных дефектов [5]. Соблюдение условия геометрического подобия позволило обеспечить дополнительную воспроизводимость результатов.

При расчете в программном комплексе DEFORM 3D показателем, характеризующим напряженно-деформированное состояние металла, является критерий Кокрофта-Лэтэма, определяемый по формуле

$$D = \int_0^{\bar{\varepsilon}} \frac{\sigma^*}{\bar{\sigma}} d\bar{\varepsilon}, \quad (1)$$

где  $\bar{\varepsilon}$  – накопленная пластическая деформация;  $d\bar{\varepsilon}$  – приращение накопленной деформации;  $\sigma^*$  – максимальное главное растягивающее напряжение;  $\bar{\sigma}$  – интенсивность напряжений.

Критерий Кокрофта-Лэтэма характеризует степень использования запаса пластичности и, таким образом, является показателем вероятности образования и развития дефектов в процессе деформации.

Моделирование проводили для заготовки из низкоуглеродистой стали, содержащей 0,09 % C, температуру прокатки принимали 1150 °C, коэффициент трения 0,2. Использовали вязкоупругопластическую модель Джонсона-Кука, в которой предел текучести определяется по формуле

$$\sigma_T = \left( \sigma_{T0} + A\varepsilon^n \right) \left( 1 + C \ln \left( \frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0} \right) \right) \left( 1 + \left( \frac{T - T_0}{T_{пл} - T_0} \right)^m \right), \quad (2)$$

где  $\sigma_{T0}$  – предел текучести при комнатной температуре;  $A$  – чувствительность к деформации;  $\varepsilon$  – эффективная пластическая деформация;  $n$  – параметр, отвечающий за влияние деформационного упрочнения;  $C$  – чувствительность к скорости деформации;  $\dot{\varepsilon}$  – скорость изменения эффективной пластической деформации;  $\dot{\varepsilon}_0$  – референсная скорость деформации;  $T$  – температура заготовки;  $T_0$  – референсная температура;  $T_{пл}$  – температура плавления металла;  $m$  – параметр, описывающий температурное разупрочнение.

Применительно к вышеуказанной низкоуглеродистой стали значения параметров модели составили:  $\sigma_{T0} = 50,785$  МПа,  $A = 39,903$ ,  $C = 0,022$ ,  $D = 1$ ,  $n = 0,36$ ,  $m = 1$ .

Полученные данные о распределении критерия Кокрофта-Лэтэма по сечению раската (рис. 1) позволяют констатировать, что независимо от формы калибра (ящичный, ромбический или овальный) наиболее неблагоприятная схема напряженно-деформированного состояния металла создается в поверхностных слоях заготовки в центральной зоне калибра. На гранях заготовки при прокатке в калибрах создаются менее благо-

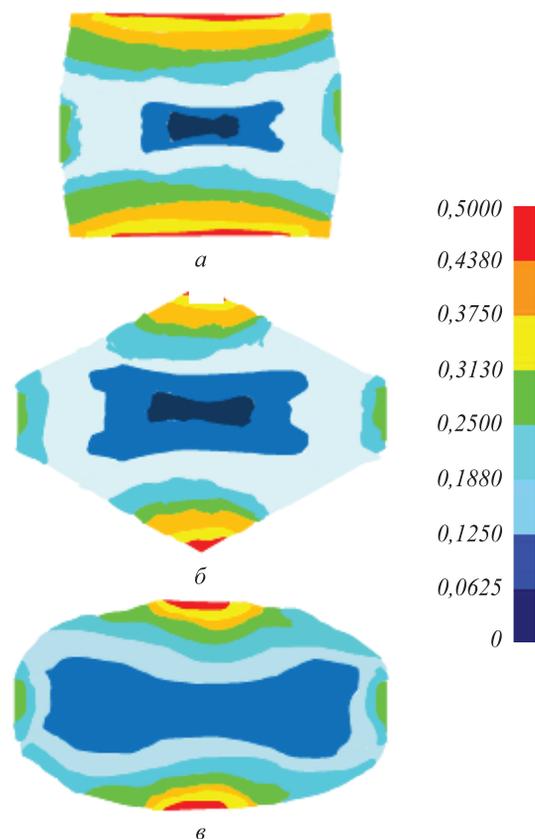


Рис. 1. Зависимость распределения критерия Кокрофта-Лэтэма по сечению раската от формы калибра при прокатке квадратной заготовки в ящичном (а), ромбическом (б) и овальном (в) калибрах

приятные условия для выработки поверхностных дефектов по сравнению с дефектами, расположенными на ребрах заготовки. По результатам лабораторных экспериментов дефекты на гранях заготовки вырабатываются на 11 % менее интенсивно по сравнению с дефектами на ребрах заготовки [5].

Наибольшие значения степени использования запаса пластичности как в приповерхностных слоях, так и в среднем по сечению раската получены для случая прокатки квадратной заготовки в овальном калибре. Степень использования запаса пластичности для различной формы калибра при прокатке квадратной заготовки приведены ниже:

Форма поперечного сечения исходного подката	Форма калибра	Степень использования запаса пластичности	
		максимальная	средняя по сечению
Квадрат	Ромбический	0,39	0,10
Квадрат	Ящичный	0,42	0,12
Квадрат	Овальный	0,45	0,13

Данный факт говорит о наихудших условиях выработки поверхностных дефектов, что согласуется с результатами лабораторных экспериментов [5].

Наиболее благоприятная схема напряженно-деформированного состояния металла имеет место при деформации квадратной заготовки в ромбическом калибре. Можно сделать вывод, что схема напряженно-деформированного состояния металла при прокатке в значительной степени определяется подобием формы исходной заготовки и калибра, в котором происходит ее деформация. Наиболее благоприятная схема напряженно-деформированного состояния металла создается при высокой степени подобия формы заготовки и калибра.

С целью подтверждения сделанного вывода дополнительно смоделировали деформацию подката овального сечения в овальном калибре, размеры которого соответствовали размерам калибра в предыдущем эксперименте. Размеры исходного подката выбирали из условия получения степени деформации при прокатке 25 %. Полученные результаты подтвердили правильность вывода о взаимосвязи степени использования запаса пластичности с подобием формы исходной заготовки и калибра. Значения критерия Кокрофта-Лэтэма при использовании подката овального сечения значительно ниже, чем при прокатке квадратной заготовки (рис. 2): в среднем по сечению значение критерия Кокрофта-Лэтэма меньше на 0,09 (0,36 против 0,45), а максимальное значение меньше на 0,05 (0,08 против 0,13).

С целью более полного изучения механизмов создания напряженно-деформированного состояния металла при прокатке в калибрах разной формы смоделировали течение металла в различных зонах по ширине калибров с помощью точек, нанесенных на верхнюю грань исходной заготовки. Всего для анализа выбрано 11 точек, расположенных по ширине заготовки на равном (3,0 мм) расстоянии друг от друга в центральной по длине зоне калибра (на равном расстоянии от входного и выходного концов раската) (рис. 3).

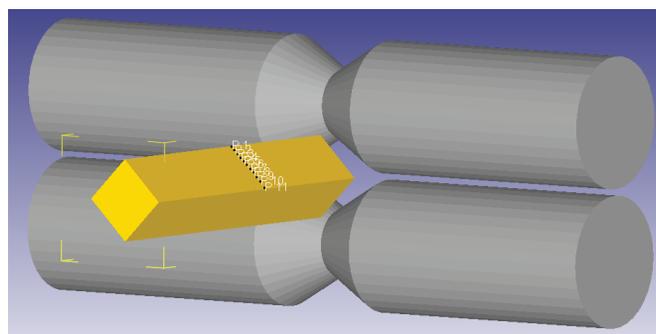


Рис. 3. Схема нанесения точек при моделировании процесса прокатки в интерфейсе программы DEFORM 3D

По полученным данным (рис. 4) в центральной зоне калибра наблюдается только вертикальное перемещение металла в направлении обжатия (величина горизонтального смещения равна нулю); в боковых зонах поверхностные слои металла одновременно перемещаются в направлении обжатия и в горизонтальной плоскости по направлению от центра калибра к его периферии. При этом ширина зоны, где имеет место перемещение металла только в вертикальном направлении, в значительной степени зависит от формы калибра. Так, если при прокатке квадратной заготовки в ящичном калибре протяженность такой зоны составила около 20 % от ширины калибра, то при деформации квадратной заготовки в ромбическом и овальном калибрах только вертикальное перемещение металла фактически имеет место лишь в вершинах калибров.

Следует отметить, что полученные данные об особенностях перемещения металла в различных зонах калибра согласуются с результатами исследований [6, 7], в которых при проведении промышленных экспериментов также зафиксировано значительное горизонтальное смещение металла на равном расстоянии от оси калибра и боковых граней и отсутствие горизонтального перемещения в вершине калибра.

Сопоставление результатов математического моделирования течения металла с полученной схемой напряженно-деформированного состояния позволило сделать вывод, что наибольшее использование запаса

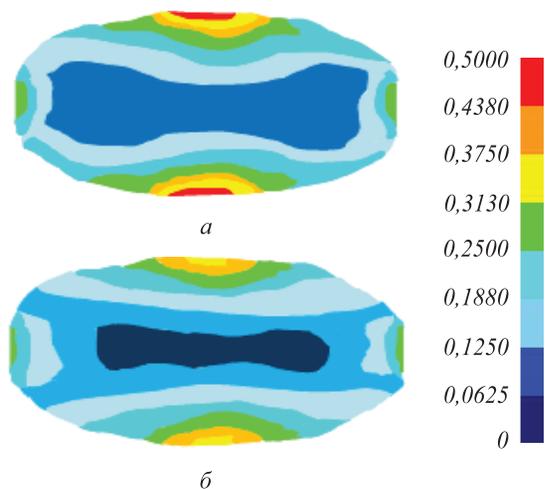


Рис. 2. Зависимость распределения значений критерия Кокрофта-Лэтэма по сечению раската от формы исходной заготовки при деформации в овальном калибре заготовки квадратного поперечного сечения (а) и заготовки овального поперечного сечения (б)

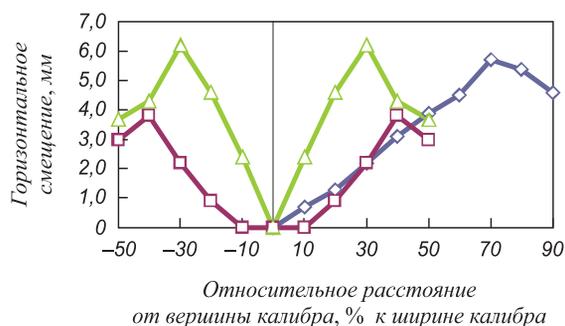


Рис. 4. Горизонтальное смещение поверхностных слоев металла при прокатке квадратной заготовки в овальном (Δ), ромбическом (◇) и ящичном (□) калибрах

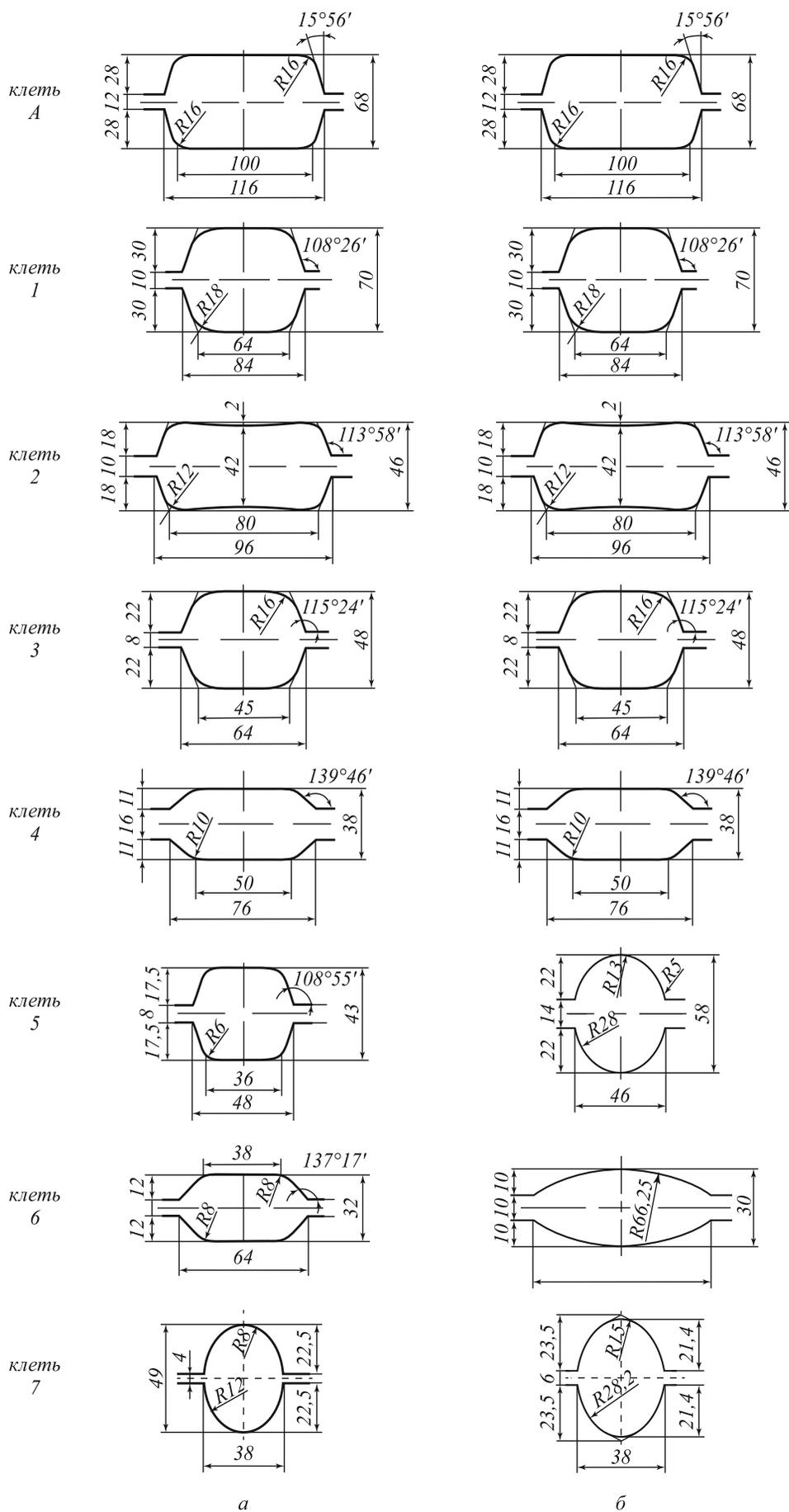


Рис. 5. Базовая (а) и новая (б) калибровка валков черновой группы клетей мелкосортного стана 250-2 ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК»

пластичности происходит в тех зонах калибра, где имеет место только вертикальное перемещение металла при деформации. При одновременном течении металла в направлении обжатия и в горизонтальном направлении схема напряженно-деформированного состояния приобретает более благоприятный характер и способствует лучшей выработке поверхностных дефектов.

На основании полученных данных разработана новая калибровка валков черновой группы непрерывного мелкосортного стана 250-2 ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК» [8], отличительными особенностями которой явились замена ящичного и шестигранного калибров клетей 5 и 6 на ребровой овалный и овалный калибры соответственно, а также изменение формы и размеров ребрового овалного калибра клетки 7 (рис. 5). По результатам опытно-промышленного опробования новой калибровки установлено, что выкатываемость поверхностных дефектов увеличивается в 1,18 – 1,25 раза. Внедрение указанной калибровки валков позволило увеличить выход годного при производстве конструкционного проката по ГОСТ 10702 – 78 на 3 % при одновременном уменьшении загрузки приводов клетей. Экономический эффект составил 723,7 тыс. руб. в год.

**Выводы.** В результате моделирования процесса деформации металла в калибрах различной формы с использованием специализированного инженерного программного комплекса DEFORM 3D установлено, что независимо от формы калибра и формы поперечного сечения исходного подката наиболее неблагоприятная схема напряженно-деформированного состояния металла характерна для поверхностных слоев раската в центральной зоне калибра; показано, что наиболее благоприятная схема напряженно-деформированного состояния создается при высокой степени подобия формы исходной заготовки и используемых для прокатки калибров, что способствует увеличению выработки поверхностных дефектов в процессе прокатки; определены закономерности перемещения поверхностных слоев металла в процессе деформации. Согласно полученным данным в центральной зоне калибра имеет место только

вертикальное перемещение металла в направлении обжатия, а в боковых зонах поверхностные слои металла одновременно перемещаются в направлении обжатия и в горизонтальной плоскости по направлению от центра калибра к его периферии; установлена взаимосвязь между течением металла в различных зонах сортовых калибров при прокатке и напряженно-деформированным состоянием металла – наибольшее использование запаса пластичности происходит в тех зонах калибра, где имеет место только вертикальное перемещение металла при деформации. На основании полученных теоретических зависимостей разработана новая калибровка валков черновой группы непрерывного мелкосортного стана 250-2 ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК», внедрение которой позволило увеличить выход годного при производстве конструкционного проката по ГОСТ 10702 – 78 на 3 % за счет повышения выкатываемости поверхностных дефектов заготовок в 1,18 – 1,25 раза.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кинзин Д.И., Рычков С.С. // Моделирование и развитие процессов ОМД. 2011. № 1. С. 92 – 95.
2. Шилов В.А., Литвинов Р.А., Шварц Д.Л. // Производство проката. 2009. № 8. С. 20 – 25.
3. Тинигин А.Н. // Сталь. 2012. № 7. С. 31 – 34.
4. Салганик В.М., Песин А.М., Чикишев Д.Н., Пустовойтов Д.О. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2010. № 3. С. 22 – 24.
5. Уманский А.А., Мартьянов Ю.А. // Вестник горно-металлургической секции РАЕН академии естественных наук. Отделение металлургии. Сборник научных трудов. – Москва – Новокузнецк, 2012. Вып. 30. С. 51 – 58.
6. Зильберг Ю.В., Ревякин С.В. // Металлургическая и горнорудная промышленность. 1996. № 8. С. 23 – 25.
7. Зильберг Ю.В., Родман М.М., Ревякин С.В., Боровенский Е.А. // Сталь. 1991. № 10. С. 33 – 36.
8. Кадыков В.Н., Мартьянов Ю.А., Уманский А.А. // Вестник горно-металлургической секции РАЕН академии естественных наук. Отделение металлургии. Сборник научных трудов. – Москва – Новокузнецк, 2011. Вып. 27. С. 132 – 136.

© 2014 г. А.А. Уманский, В.Н. Кадыков,  
Ю.А. Мартьянов  
Поступила 12 марта 2013 г.

УДК 669.15-194: 536.63

З.К. Кабаков<sup>1</sup>, А.И. Павздерин<sup>2</sup>, Г.С. Козлов<sup>1</sup>, Д.И. Габелая<sup>1</sup><sup>1</sup> Череповецкий государственный университет<sup>2</sup> ООО «Норвел» (г. Череповец)

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ЭФФЕКТИВНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ

**Аннотация.** Предложено аналитическое выражение коэффициента эффективной теплоемкости сталей с содержанием углерода менее 0,5 %, в котором учитываются все фазовые превращения, происходящие при кристаллизации таких сталей, что позволяет повысить точность математического моделирования процесса затвердевания углеродистых сталей.

**Ключевые слова:** эффективная теплоемкость, углеродистые стали, затвердевание.

Z.K. Kabakov<sup>1</sup>, A.I. Pavzderin<sup>2</sup>, G.S. Kozlov<sup>1</sup>, D.I. Gabelaya<sup>1</sup><sup>1</sup> Cherepovets State University<sup>2</sup> ООО "Norvel" (Cherepovets)

## THE DETERMINATION OF THE EFFECTIVE HEAT CAPACITY OF CARBON

**Abstract.** The paper presents the analytical expression of the effective heat capacity of steels with a carbon content of less than 0.5%. This expression takes into account all the phase transformations occurring during the crystallization of these steels. The derived expression enables to improve the accuracy of the mathematical modeling of the process of solidification of carbon steels.

**Keywords:** effective heat capacity, carbon steel, solidification.

E-MAIL: a.pavzderin@gmail.com

Для разработки режимов охлаждения заготовок при непрерывной разливке стали широко используют математические модели их затвердевания и охлаждения. В этих моделях при математическом описании затвердевания и охлаждения элементов объема применяют коэффициент эффективной теплоемкости, который позволяет учитывать выделение скрытой теплоты фазовых и структурных превращений [1]. Вид функции эффективной теплоемкости ( $c_{\text{эф}}$ ) известен для стали с содержанием углерода от 0,5 до 2,14 % и зависит от допущений относительно процесса диффузии углерода в твердой и жидкой фазах при кристаллизации двухфазной зоны заготовки. Для равновесных условий кристаллизации, при которых диффузия углерода проходит беспрепятственно, а коэффициент разделительной диффузии на границе твердой и жидкой фаз принимается постоянным и отличным от нуля, эта функция имеет вид [1]

$$c_{\text{эф}} = \begin{cases} c_{\text{м}}, & T > T_{\text{л}}, \quad T < T_{\text{с}}; \\ c_{\text{м}} - L \frac{d\psi}{dT}, & T_{\text{с}} \leq T \leq T_{\text{л}}, \end{cases} \quad (1)$$

где  $c_{\text{м}}$  – теплоемкость, Дж/(кг·К);  $T_{\text{л}}$  и  $T_{\text{с}}$  – температура начала и конца кристаллизации сплава;  $L$  – удельная теплота кристаллизации, Дж/кг;  $\frac{d\psi}{dT}$  – темп кристаллизации двойного сплава при равновесных условиях, К<sup>-1</sup>.

Для сталей с содержанием углерода менее 0,5 % вид функции эффективной теплоемкости от температуры неизвестен, по-видимому, ввиду наличия фазовых и структурных превращений при затвердевании и охлаждении этих сталей. Отсутствие такой функции для слитков из малоуглеродистых сталей снижает достоверность математического моделирования процесса затвердевания. Поэтому в настоящей работе предложено аналитическое выражение коэффициента эффективной теплоемкости углеродистых сталей с содержанием углерода менее 0,5 %, в котором учитываются все фазовые и структурные превращения, происходящие при кристаллизации стали.

Для вывода зависимости эффективной теплоемкости от концентрации углерода и температуры рассмотрим участок диаграммы Fe–C [2]. Для упрощения дальнейших расчетов линии, соединяющие характерные точки на диаграмме Fe–C, заменим отрезками прямых (рис. 1).

Ниже приведены значения температуры и концентрации углерода в характерных точках на диаграмме Fe–C:

Точка . . . . .	A	B	C	E	J	H	N
T, °C . . . . .	1539	1499	1147	1147	1499	1499	1392
C, % . . . . .	0	0,50	4,30	2,14	0,16	0,10	0

Из диаграммы видно, что в зависимости от исходной концентрации углерода  $C$  процесс кристаллизации сплава будет происходить по-разному. В связи с этим стали с концентрацией углерода менее 0,5 % можно разделить на следующие группы: *I* –  $C \leq 0,1$  %; *II* –  $0,1 \% < C \leq 0,16$  %; *III* –  $0,16 \% < C \leq 0,5$  %. Рассмотрим процесс кристаллизации в каждой из указанных групп.

**$C \leq 0,1$  %.** Кристаллизация сплава в этом случае начинается в интервале температур, лежащем между отрезками *AB* и *AH*, когда из жидкой фазы начинают выделяться кристаллы феррита. Долю феррита в растворе жидкая фаза + феррит определяли согласно правилу рычага [2]:

$$\psi_I = \frac{ac}{bc} = \frac{C_c - C}{C_c - C_b}, \quad (2)$$

где  $a(C, T)$  – точка, лежащая в области существования жидкой и твердой фаз (*ABH*);  $b(C_b, T_b)$  – проекция точки  $a$  на отрезок *AH*;  $c(C_c, T_c)$  – проекция точки  $a$  на отрезок *AB* (рис. 1).

Обозначив  $A(C_A, T_A)$ ,  $B(C_B, T_B)$ ,  $H(C_H, T_H)$ , уравнение отрезка *AB* записали следующим образом:

$$\frac{C - C_A}{C_B - C_A} = \frac{T - T_A}{T_B - T_A}. \quad (3)$$

Учитывая, что  $C_A = 0$ , из уравнения (3) получили соотношение для определения температуры ликвидуса:

$$T_{AB} = T_A + \frac{C(T_B - T_A)}{C_B}. \quad (4)$$

Также из уравнения (3) получили координату  $C_c$ :

$$C_c = C_B \frac{T - T_A}{T_B - T_A}. \quad (5)$$

Аналогично из уравнения отрезка *AH* получаем температуру окончания затвердевания сплавов, содержащих менее 0,1 % углерода:

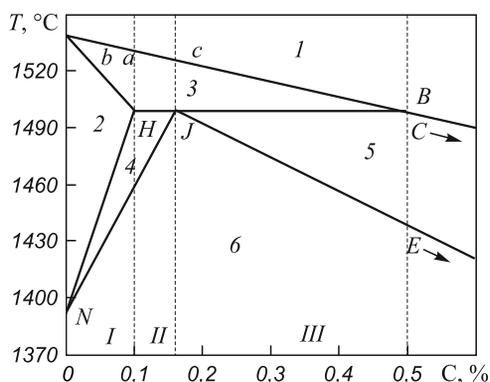


Рис. 1. Фрагмент линейаризованной диаграммы Fe-C: *1* – жидкая фаза; *2* – феррит; *3* – жидкая фаза + феррит; *4* – феррит + аустенит; *5* – жидкая фаза + аустенит; *6* – аустенит

$$T_{AH} = T_A + \frac{C(T_H - T_A)}{C_H}. \quad (6)$$

Значение координаты  $C_b$  определяется по формуле

$$C_b = C_H \frac{T - T_A}{T_H - T_A}. \quad (7)$$

Подставив соотношения (5) и (7) в выражение (1) и учитывая, что  $T_B = T_H$ , получили выражение доли феррита в элементарном объеме раствора жидкая фаза + феррит:

$$\psi_1(T, C) = \frac{C_B - \frac{C(T_H - T_A)}{T - T_A}}{C_B - C_H}, \quad (8)$$

где  $T_{AH} \leq T < T_{AB}$  при  $0 < C \leq 0,1$  %.

Темп выделения феррита описывается выражением

$$\frac{d\psi_1}{dT} = \frac{C(T_B - T_A)}{(C_B - C_H)(T - T_A)^2}. \quad (9)$$

В интервале температур между отрезками *AH* и *NH* сплав не претерпевает фазовых превращений. Происходит только охлаждение феррита.

В интервале температур, лежащем между отрезками *NH* и *NJ*, происходит перекристаллизация феррита в аустенит. Применив правило рычага и действуя аналогично предыдущему случаю, получили следующие выражения: определения температуры начала процесса перекристаллизации

$$T_{NH} = T_N + \frac{C(T_H - T_N)}{C_H}; \quad (10)$$

температуры конца превращения

$$T_{NJ} = T_N + \frac{C(T_J - T_N)}{C_J}; \quad (11)$$

доли аустенита в растворе феррит + аустенит

$$\psi_2(T, C) = \frac{C_H - \frac{C(T_H - T_N)}{T - T_N}}{C_H - C_J} \quad (12)$$

и темпа образования аустенита

$$\frac{d\psi_2}{dT} = \frac{C(T_H - T_N)}{(C_H - C_J)(T - T_N)^2}. \quad (13)$$

При температуре ниже  $T_{NJ}$  происходит охлаждение аустенита.

С учетом происходящих фазовых превращений функцию  $c_{\psi}(T)$  для сталей с начальной концентрацией углерода менее 0,1 % представили следующим образом:

$$c_1(T) = \begin{cases} c_m, & T \geq T_{AB}; \\ c_m - L_1 \frac{d\psi_1}{dT}, & T_{AH} \leq T < T_{AB}; \\ c_m, & T_{NH} \leq T < T_{AH}; \\ c_m - L_2 \frac{d\psi_2}{dT}, & T_{NJ} \leq T < T_{NH}; \\ c_m, & T < T_{NJ}; \end{cases} \quad (14)$$

здесь  $L_1$  и  $L_2$  – теплоты превращений жидкая фаза–феррит и феррит–аустенит.

**0,1 % < C ≤ 0,16 %.** Затвердевание сплава с исходной концентрацией углерода от 0,1 до 0,16 % сначала протекает так же, как и в предыдущем случае. Температура начала затвердевания  $T_{AB}$  определяется формулой (4), доля феррита в растворе жидкая фаза + феррит – формулой (8).

Доля феррита в растворе возрастет до тех пор, пока температура сплава не достигнет значения  $T_H = T_J = T_B = 1499$  °С. В этой точке сплав состоит из высокотемпературного феррита с концентрацией углерода 0,1 % и жидкой фазы с концентрацией углерода 0,5 %. В результате перитектической реакции между этими фазами образуется аустенит с концентрацией углерода  $C_J = 0,16$  %. Тепловой эффект этой реакции составит

$$Q_1 = L_n \psi_2(T_J, C), \quad (15)$$

где  $L_n$  – удельная теплота перитектического превращения.

Следует отметить, что теплота  $Q_1$  в этой реакции выделяется при постоянной температуре  $T_J$ .

После окончания перитектической реакции оставшийся в избытке феррит при охлаждении перекристаллизовывается в аустенит. Процесс кристаллизации завершается на линии  $NJ$ , когда образуется однофазная структура  $\gamma$ -фазы. Температура окончания кристаллизации в этом случае определяется формулой (11), а доля аустенита в растворе феррит + аустенит и темп кристаллизации – формулами (12) и (13).

Таким образом, функцию  $c_{эф}(T)$  для сталей с концентрацией углерода от 0,1 до 0,16 % записали следующим образом:

$$c_{II}(T) = \left( \frac{F_2}{T} + \frac{1}{2} \right) a c_{II}(T) = \delta(T - T_J) Q_1 + \begin{cases} c_m, & T \geq T_{AB}; \\ c_m - L_1 \frac{d\psi_1}{dT}, & T_J \leq T < T_{AB}; \\ c_m - L_2 \frac{d\psi_2}{dT}, & T_{NJ} \leq T < T_J; \\ c_m, & T \leq T_{NJ}; \end{cases}, \quad (16)$$

здесь  $\delta(T)$  – функция Дирака.

**0,16 % < C ≤ 0,5 %.** При исходной концентрации углерода в стали 0,16 – 0,5 % начальный этап затвердевания протекает в интервале между отрезками  $AB$  и  $JB$  диаграммы  $Fe-C$  и описывается формулами (4), (8) и (9). При температуре 1499 °С происходит перитектическая реакция, в результате которой выделяется аустенит. Тепловой эффект перитектической реакции составит

$$Q_2 = L_n \psi_3(T_J, C), \quad (17)$$

где  $\psi_3(T_J, C)$  – доля аустенита в растворе жидкая фаза + аустенит.

В этом случае теплота  $Q_2$  также выделяется при постоянной температуре  $T_J$ .

После окончания перитектической реакции до конца затвердевания происходит выделение кристаллов аустенита из жидкой фазы. Используя правило рычага, согласно диаграмме  $Fe-C$ , участок  $0,16\% < C < 0,5\%$ , получили следующие выражения:

определения доли аустенита в растворе жидкая фаза + аустенит

$$\psi_3 = \frac{C_B + \frac{(T - T_B)(C_C - C_B)}{T_C - T_B}}{C_B - C_J + (T - T_B) \left( \frac{C_C - C_B}{T_C - T_B} - \frac{C_E - C_J}{T_E - T_J} \right)}; \quad (18)$$

расчета темпа кристаллизации

$$\frac{d\psi_3}{dT} = (T_B - T_C) [(C_B - C_C + C_E - C_J) C - C_B C_E + C_C C_J] / [(C_B - C_C + C_E - C_J) T + T_C (C_J - C_B) + T_B (C_C - C_E)]^2; \quad (19)$$

определения температуры окончания затвердевания

$$T_{JE} = T_J + \frac{(C - C_J)(T_E - T_J)}{C_E - C_J}. \quad (20)$$

Таким образом, при исходной концентрации углерода от 0,16 до 0,5 % коэффициент эффективной теплоемкости можно записать в виде

$$c_{III}(T) = \delta(T - T_J) Q_2 + \begin{cases} c_m, & T \geq T_{AB}; \\ c_m - L_1 \frac{d\psi_1}{dT}, & T_J \leq T \leq T_{AB}; \\ c_m - L_3 \frac{d\psi_3}{dT}, & T_{JE} \leq T \leq T_J; \\ c_m, & T \leq T_{JE}; \end{cases}, \quad (21)$$

здесь  $L_3$  – теплота превращения жидкая фаза–аустенит.

Графики полученных зависимостей коэффициента эффективной теплоемкости (14), (16) и (21) приведены на рис. 2. В расчетах функцию Дирака аппроксимировали выражением

$$\delta(x) \approx \frac{1}{a\sqrt{\pi}} e^{-(x/a)^2},$$

где  $a$  – эмпирический коэффициент.

При этом приняли  $c_m = 690$  Дж/(кг·К),  $L_1 = 275\,000$  Дж/кг [2],  $L_2 = 21\,000$  Дж/кг [2],  $a = 0,75$ . Значение теплоты перитетического превращения в научно-технической литературе не найдено, поэтому величину  $L_n$  определяли по известным из работ [3, 4] экспериментальным данным о количестве теплоты, выделяющемся в процессе кристаллизации сталей с содержанием углерода менее 0,5 %. Полученное значение составило 86 000 Дж/кг.

Как следует из рис. 2, характер кривой коэффициента эффективной теплоемкости в значительной мере зависит от исходной концентрации углерода в стали.

Для анализа процесса затвердевания и охлаждения сталей с содержанием углерода менее 0,5 % рассмотрели затвердевание образца в виде термически тонкого тела толщиной  $2S$ , который охлаждается при заданном удельном потоке тепла  $q$  на поверхности. В этом случае процесс затвердевания описывается следующим уравнением:

$$c_{эф}(T)\rho S \frac{\partial T}{\partial t} = q, \quad (22)$$

где  $c_{эф}$  определяется по формулам (14), (16) или (21)

в зависимости от исходной концентрации углерода;  $\rho$  – плотность.

В начальный момент времени имеем  $T(0) = T_0 > T_{AB}$ . Решение этого уравнения получили методом конечных разностей:

$$T_{i+1} = T_i + \frac{q\Delta t}{Sc_{эф}\rho}. \quad (23)$$

Расчет по формуле (23) проводили при следующих исходных данных:  $S = 1$  мм,  $T_0 = 1550$  °С,  $\rho = 7300$  кг/м<sup>3</sup>,  $q = 1,0$  МВт. При расчете рассматривали процесс затвердевания сталей, принадлежащих к каждой из рассмотренных в настоящей работе групп, т.е. при содержании углерода 0,05, 0,13 и 0,33 %.

На рис. 3 приведены результаты расчета в виде кривых охлаждения и изменения эффективной теплоемкости в процессе охлаждения. Как видно, характер кривой охлаждения тесно связан с изменением эффективной теплоемкости.

**Выводы.** Получены формулы, описывающие эффективную теплоемкость стали, которые можно применить при моделировании процесса затвердевания стали с содержанием углерода менее 0,5 %.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Самойлович Ю.А. Формирование слитка. – М.: Металлургия, 1977. – 160 с.
2. Григорович В.К. Электронное строение и термодинамика сплавов железа. – М.: Наука, 1970. – 292 с.

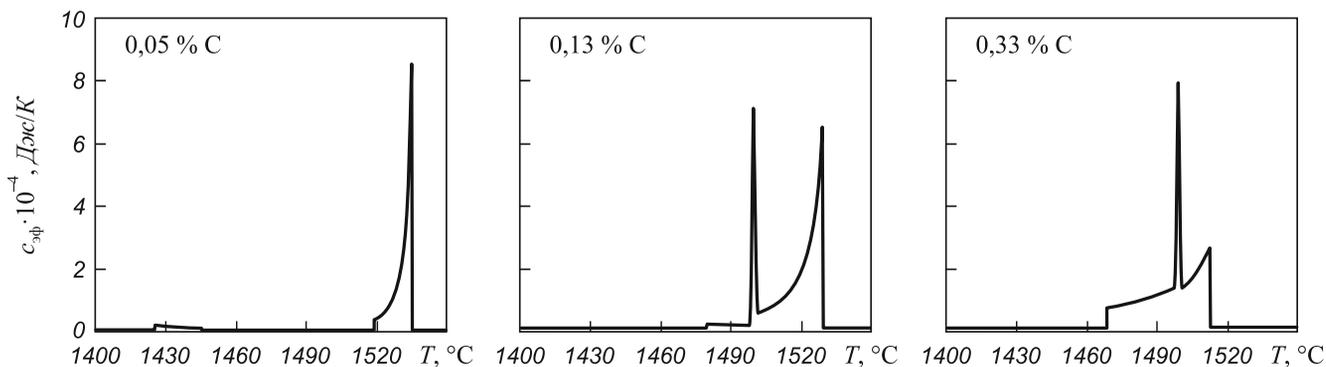


Рис. 2. Зависимость эффективной теплоемкости стали от температуры и исходного содержания углерода

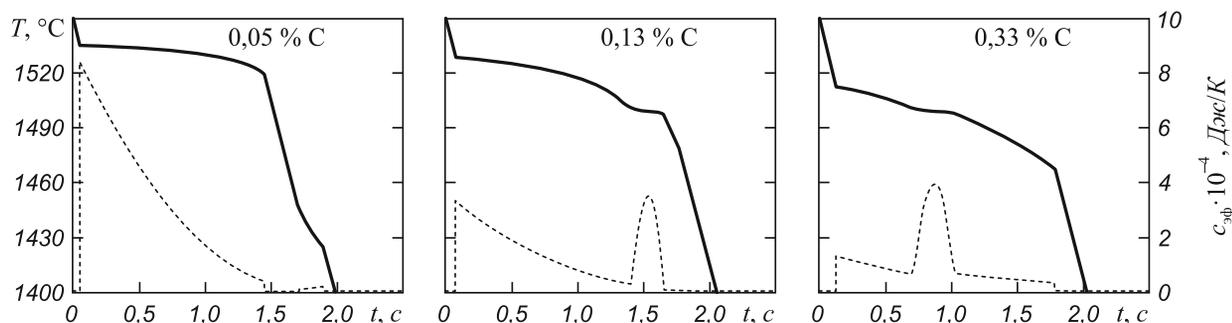


Рис. 3. Кривые охлаждения (—) и изменения эффективной теплоемкости (---) сталей с различным содержанием углерода

3. Нехендзи Ю.А. – В кн.: Литейные свойства металлов и сплавов: Труды XI совещания по теории литейных процессов. – М.: Наука, 1967. С. 23.
4. Журавлев В.А., Китаев Е.М. Теплофизика формирования непрерывного слитка. – М.: Metallurgia, 1974. – 216 с.
5. Голод В.М, Емельянов К.М. // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Наука и образование. 2011. № 2. С. 206 – 211.

© 2014 г. З.К. Кабаков, А.И. Павздерин,  
Г.С. Козлов, Д.И. Габеляя  
Поступила 13 февраля 2013 г.

УДК 621.746

*И.Ф. Селянин, В.Б. Деев, А.И. Куценко,  
А.А. Куценко, О.Г. Приходько*

Сибирский государственный индустриальный университет

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПАРАМЕТР АКТИВНОСТИ. СВЯЗЬ С ПАРАМЕТРАМИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА СВЯЗУЮЩИХ ЭЛЕКТРОНОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ\*

**Аннотация.** Рассмотрена корреляция термодинамических свойств (активности) жидких растворов с физическими свойствами (термоЭДС) твердых растворов системы Fe–X–C.

**Ключевые слова:** активность, металлические растворы, термодинамический параметр.

*I.F. Selyanin, V.B. Deev, A.I. Kutsenko,  
A.A. Kutsenko, O.G. Prikhodko*

Siberian State Industrial University

## THERMODYNAMIC PARAMETER OF ACTIVITY. RELATION TO THE PARAMETERS OF THE ENERGY SPECTRUM OF BONDING ELECTRONS IN METALLIC SOLUTIONS

**Abstract.** The article considers the correlation of thermodynamic properties (activity) of liquid solutions to physical properties (Seebeck) of solid solutions of Fe–X–C system.

**Keywords:** activity, metallic solutions, thermodynamic parameter.

E-MAIL: deev.vb@mail.ru

Параметр «термодинамическая активность» ввел Дж.Н. Льюис более 100 лет назад. Химический потенциал  $\mu_i$   $i$ -го компонента в реальном растворе с тех пор записывается следующим образом:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (1)$$

где  $\mu_i^0$  и  $a_i$  – химический потенциал в стандартном состоянии и термодинамическая активность  $i$ -компонента;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура.

Выражение (1) было написано по аналогии с уравнениями для химического потенциала идеальных растворов:

– для разбавленных растворов

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i; \quad (2)$$

– для совершенных растворов

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i, \quad (3)$$

где  $\psi_i^0$  – постоянная, зависящая от температуры, имеющая смысл химического потенциала при концентрации, равной единице при условии, что раствор сохраняет свойства разбавленного;  $C_i$  – концентрация, выраженная в любых единицах;  $N_i$  – мольная доля  $i$ -го компонента.

Хотя введение параметра активности было формальным, оно оказалось полезным для дальнейшего развития теории растворов.

Используя активности, можно получить соотношения, описывающие поведение реальных растворов,

\* Работа выполняется в соответствии с реализацией Минобрнаукой федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России». Соглашение № 14.132.21.1661.

которые практичны и удобны для решения реальных задач. По этой причине понятие активности плодотворно и широко используют исследователи в металлургии, металловедении и других технологических направлениях. Кроме того, применение активности позволяет накопить и обобщить экспериментальные данные, которые необходимы для развития и создания единой физической природы металлических растворов (жидких и твердых). Использование активности дает оценку отклонений в поведении растворов от идеальности, что указывает на характер межчастичного взаимодействия в реальных системах.

Квазихимическая трактовка отклонений реального раствора от идеальности состоит в следующем. При отрицательных отклонениях в растворе должны возникать упорядоченные фазы, когда энергия ( $\epsilon_{A-B}$ ) связи между разноименными атомами  $A$  и  $B$  будет подчиняться соотношению

$$\epsilon_{A-B} > \frac{1}{2} [\epsilon_{A-A} + \epsilon_{B-B}], \quad (4)$$

где  $\epsilon_{A-B}$ ,  $\epsilon_{B-B}$  – энергия связи между одноименными атомами, т.е. растворы образуются с выделением тепла.

Положительные отклонения описываются таким же выражением, но с противоположным знаком:

$$\epsilon_{A-B} < \frac{1}{2} [\epsilon_{A-A} + \epsilon_{B-B}], \quad (5)$$

при этом раствор образуется с поглощением тепла при высоких температурах, когда энтропийный член в выражении свободной энергии достигает больших отрицательных значений. С понижением температуры при кристаллизации компонент, вызывающий положительные отклонения от закона Рауля, будет стремиться с большой вероятностью выделиться в самостоятельную фазу.

В работе И.Ф. Селянина<sup>1</sup>, а также в исследованиях [1, 2] показано, что в чугунах вероятность выделения углерода в самостоятельную фазу при кристаллизации определяется взаимным расположением уровней Ферми легированного железоуглеродистого раствора и графита. На рис. 1 представлена схема уровней Ферми ( $\epsilon_f$ ) двух фаз, находящихся в контакте при кристаллизации.

Если легирующий элемент  $X$  повышает уровень Ферми раствора Fe–C, т.е. уменьшает разность  $\Delta\epsilon_{f12}$ , то элемент обладает графитизирующей способностью. И наоборот, компонент, понижающий уровень Ферми раствора, увеличивающий разность  $\Delta\epsilon_{f12}$ , будет отбеливать чугун. При кристаллизации будет образовываться упорядоченная фаза Fe<sub>3</sub>C. На рис. 2, 3 показано изме-

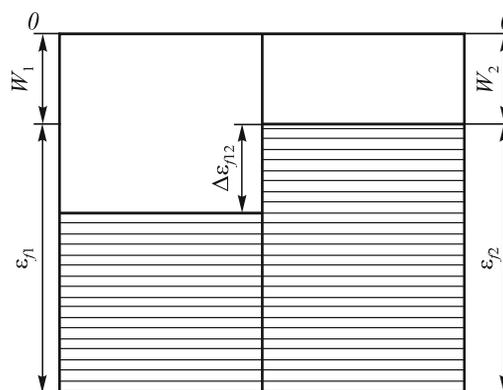


Рис. 1. Схема расположения энергетических уровней электронов контактирующих фаз: индекс 1 относится к расплаву (сплаву) Fe–X–C; индекс 2 – к кристаллу зародыша графита;  $W$  – работа выхода электрона

нение абсолютной термоЭДС систем Fe–X–C серых чугунов и глубина отбела чугуна при его легировании.

Абсолютная термоЭДС  $\alpha$  в сплавах переходных металлов связана с величиной  $\epsilon_f$  зависимостью [3]

$$\alpha = -\frac{\pi^2 k^2}{3|e|} T \left[ \frac{3}{2\epsilon_f} - \left( \pm \frac{1}{2\Delta\epsilon} \right) \right], \quad (6)$$

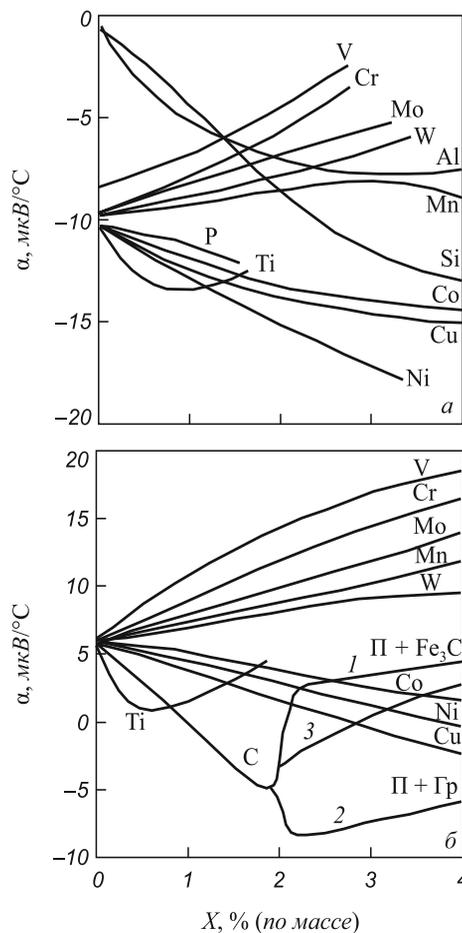


Рис. 2. Абсолютная термоЭДС сплавов железа (а), серых легированных чугунов (б) при средней температуре 45 °С

<sup>1</sup> Селянин И.Ф. Термоэлектрические и термоманитные свойства синтетических чугунов в зависимости от концентрации графитизирующего и отбеливающего элемента. Дис. канд. тех. наук. – Новокузнецк, 1968. – 16 с.

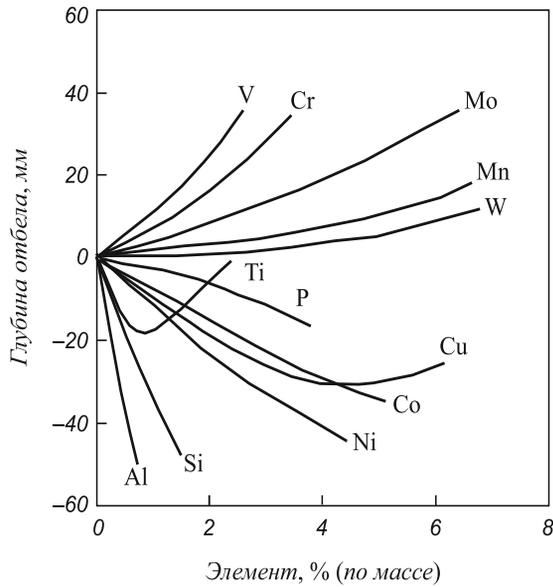


Рис. 3. Влияние содержания элементов на глубину отбела серого чугуна

где  $k$  – постоянная Больцмана;  $e$  – заряд электрона;  $\Delta\varepsilon$  – расстояние уровня Ферми от нижнего или верхнего края зоны  $d$  (рис. 4).

Второй член  $\left(\pm \frac{1}{2\Delta\varepsilon}\right)$  в квадратных скобках в формуле (6) имеет положительный знак если зона  $d$  заполнена ниже середины и отрицательный – если зона  $d$  заполнена выше середины.

С ростом уровня Ферми расстояние  $\Delta\varepsilon$  от верхнего края зоны  $d$  уменьшается, знак слагаемого  $\left(\frac{1}{2\Delta\varepsilon}\right)$  становится отрицательным и величина  $\alpha$  увеличивается к отрицательным значениям. Если уровень Ферми уменьшается, расстояние  $\Delta\varepsilon$  по шкале энергии от нижнего края зоны  $d$  сокращается. Знак члена  $\left(\frac{1}{2\Delta\varepsilon}\right)$  в выраже-

нии (6) становится положительным, и абсолютная термоЭДС растет в положительную сторону.

Металлургические растворы сплавов железа относятся к классу многокомпонентных. Атомы других металлов, образуя твердые или жидкие растворы с железом, отдают свои валентные электроны в общий коллектив свободных электронов решетки. Влияние на уровень Ферми сплавов железа других переходных металлов сводится к следующему [4]:

- в результате сплавления одного металла переходной группы с другим форма  $d$ -полосы не претерпевает существенных изменений;

- образование твердых растворов сопровождается полным обобществлением всех внешних ( $s + d$ )-электронов со стороны атомов обоих компонентов, а следовательно, лишь изменением электронной концентрации в обобществленной полосе;

- переход от одного элемента к соседнему в сторону увеличения атомного номера сопровождается увеличением числа электронов на единицу,  $d$ -полоса постепенно заполняется, растет и граница Ферми;

- переход от одного типа кристаллической структуры к другому не вносит существенных изменений в главные черты зонной структуры энергетической ( $s - d$ )-полосы.

Эти выводы о структуре ( $s - d$ )-зон сплавов переходных элементов сделаны на основе анализа измерений парамагнитной восприимчивости в широком интервале температур, рентгеновских спектров испускания и поглощения, точек перехода в сверхпроводящее состояние. Они подтверждаются проведенными исследованиями термоЭДС сплавов железа с переходными металлами (рис. 2). Элементы, стоящие слева от столбца железа в периодической таблице увеличивают термоЭДС сплава, уровень Ферми которого уменьшается, и наоборот, элементы, имеющие больше ( $s + d$ )-электронов чем железо, повышают уровень Ферми и уменьша-

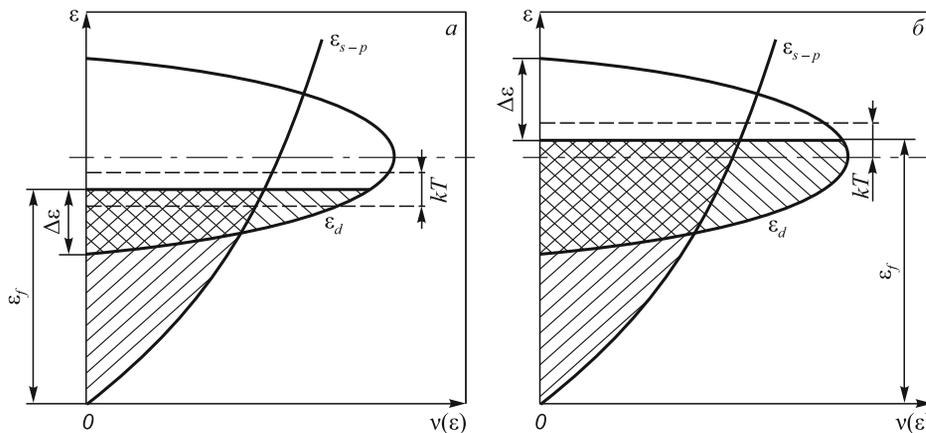


Рис. 4. Структура энергетических полос переходных металлов и сплавов:

$a$  – зона  $d$  заполнена ниже середины;  $b$  – зона  $d$  заполнена выше середины;  $kT$  – энергия тепловых электронов интервала  $kT$ ;

$$\varepsilon_{s-p} = \frac{\hbar^2 k_{s-p}^2}{2m_{s-p}^*} \text{ и } \varepsilon_d = \frac{\hbar^2 k_d^2}{2m_d^*} - \text{энергия электронов в } s-p\text{- и } d\text{-зонах; } \hbar - \text{постоянная Планка;}$$

$\vec{k}$  – волновой вектор;  $m^*$  – эффективная масса электрона в зонах

ют термоЭДС сплава в соответствии с выражением (6). Алюминий и кремний, имеющие только внешние  $s-p$ -электроны, при концентрациях до 4–6 % (по массе) отдают свои валентные электроны только в общую  $s-p$ -зону сплава, уровень Ферми которого повышает, термоЭДС понижается (рис. 2, б).

Углерод, отдавая внешние  $s-p$ -электроны в обобщенную  $s-p$ -полосу железа, уменьшает термоЭДС (рис. 2, а), увеличивая уровень Ферми сплава в области концентраций до 2 % углерода. При концентрации углерода выше 2 % (область чугунов) значения термоЭДС расщепляются. В закаленных образцах, при кристаллизации образуется упорядоченная фаза  $Fe_3C$  (цементита) на основе решетки  $\gamma$ -раствора (аустенита). ТермоЭДС резко возрастает в положительную сторону (рис. 2, б, кривая 1), как и в сплавах  $Fe-Al(Si)-C$  (рис. 5). В медленно охлажденных сплавах 0,98–1,05 % Si чугун кристаллизовался с образованием свободного углерода в виде пластинчатого графита, термоЭДС серого чугуна уменьшается, растет к отрицательным значениям (рис. 2, б, кривая 2).

Факт повышения термоЭДС при образовании упорядоченных фаз в сплавах отмечается всеми исследователями [5, 6]. В сплавах  $Cu-Zn$  (до 22 % (ат.) Zn), которые имеют ближний порядок в расположении разноименных атомов значение термоЭДС  $\alpha = 36$  мкВ/°С; после холодного наклепа (90 %), когда разрушается ближний порядок, величина  $\alpha$  падает до 0,08 мкВ/°С.

Аналогично по этой же причине частичного разрушения и искажения связей в упорядоченной фазе время отжига белых чугунов на ковкий, после холодной пластической деформации, когда разрушается порядок в фазе  $Fe_3C$ , сокращается в 5–10 раз [7].

Уровень Ферми сплава после разрушения упорядоченного расположения атомов повышается, зарождение графита на контактной поверхности аустенита энергетически облегчается за счет уменьшения контактной разности потенциалов соприкасающихся фаз.

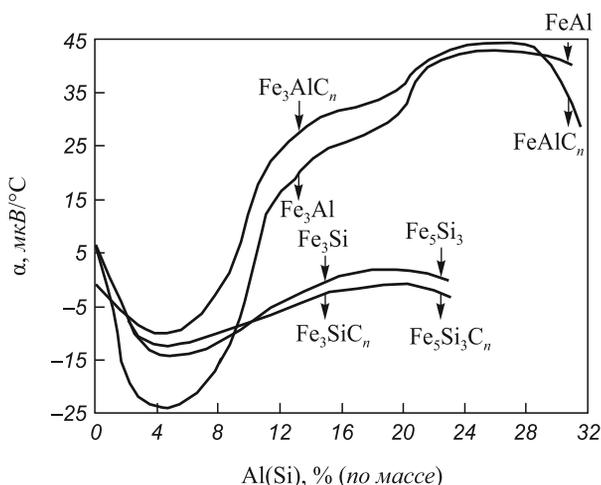


Рис. 5. Абсолютная термоЭДС сплавов  $Fe-Al(Si)$  и  $Fe-Al(Si)-C$  при температуре 45 °С

На рис. 2, б (кривая 3) показано изменение термоЭДС деформированных четырех образцов белого чугуна.

Сравнение рис. 2 с рис. 6, на котором представлена зависимость коэффициента активности ( $f_C$ ) углерода в растворе  $Fe-X-C$  от содержания легирующего элемента ( $X$ ), показывает очевидную корреляцию хода кривых.

Расчет величины  $f_C$ , представленный на рис. 6, выполнен по общепринятой методике [8]. Коэффициент активности углерода в двойном расплаве  $Fe-C$  определяется из соотношения:  $\lg f_C = \epsilon_C^C [\% C]$ , где  $\epsilon_C^C$  – параметр взаимодействия углерода первого порядка;  $[\% C]$  – % углерода по массе. Для тройной системы  $Fe-X-C$ :  $\lg f_C = \epsilon_C^C [\% C] + \epsilon_C^X [\% X]$ , где  $\epsilon_C^X$  – параметр взаимодействия первого порядка углерода с легирующим элементом;  $[\% X]$  – % легирующего элемента по массе. Ниже приведены значения величин  $\epsilon_C^C$  и  $\epsilon_C^X$  при температуре 1600 °С [8]:

$\epsilon_C^C$	$\epsilon_C^{Al}$	$\epsilon_C^{Si}$	$\epsilon_C^{Cu}$	$\epsilon_C^{Ni}$	$\epsilon_C^{Co}$
0,140	0,043	0,080	0,024	0,012	0,008
$\epsilon_C^O$	$\epsilon_C^V$	$\epsilon_C^{Nb}$	$\epsilon_C^{Cr}$	$\epsilon_C^{Mn}$	$\epsilon_C^W$
-0,340	-0,077	-0,060	-0,024	-0,012	-0,006

На рис. 6, 7, 8 представлено изменение абсолютной термоЭДС сплавов  $Fe-Al(Si)-C$  при температуре 45 °С и  $Fe-Al(Si)$  при высоких температурах в широком диапазоне концентраций (см. сноску 1).

Данные опыта показали, что термоЭДС сплавов с углеродом и без имеют аналогичный вид. Отличие заключается в сглаживании кривой термоЭДС при растворении в сплаве  $Fe-Al(Si)$  углерода. Особенно это заметно при концентрациях 4–6 % Al в сплавах с алюминием. Так, в двойных сплавах величина  $\alpha \approx 25$  мкВ/°С, в тройных –  $\alpha \approx 13$  мкВ/°С в пределах

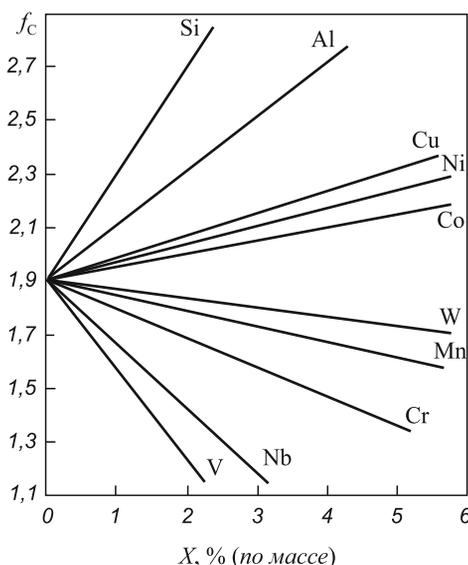


Рис. 6. Влияние содержания легирующих элементов на коэффициент активности углерода в жидком железе при температуре 1600 °С,  $[C] = 2,0 \%$

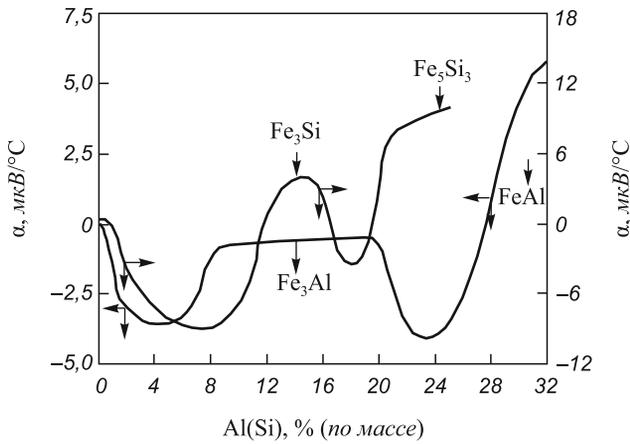


Рис. 7. Абсолютные термоЭДС сплавов Fe–Si и Fe–Al при температурах 900 и 1270 °С

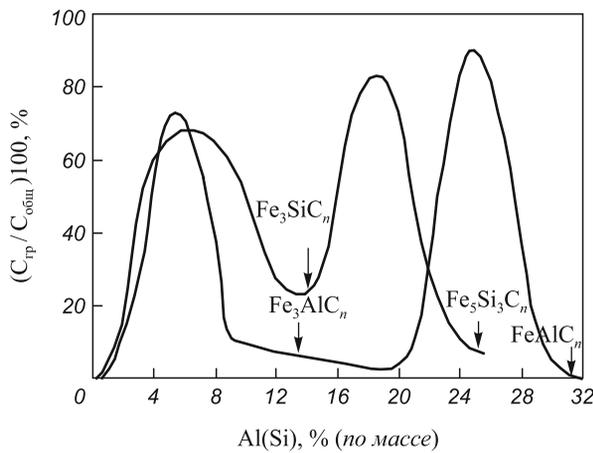


Рис. 8. Влияние кремния и алюминия на графитизацию чугунов [9 и сноски 1]:

$C_{общ}$  и  $C_{гр}$  – процентное содержание углерода общее в сплаве и в свободном состоянии в виде графитовых включений

названных концентраций. Для сплавов с кремнием изменения термоЭДС выражены менее интенсивно при насыщении растворов углеродом. Выше 6 % Al во всех сплавах наблюдается рост термоЭДС в положительную сторону, что связано с постепенным усилением неметаллического (ионно-ковалентного) характера связи между атомами Fe и Al(Si) с образованием сверхструктур FeSi, FeAl, Fe<sub>3</sub>Si, Fe<sub>3</sub>Al и Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Углерод, образуя фазы внедрения в этих структурах, мало изменяет их термоэлектрические свойства. Рост термоЭДС к положительным значениям всегда наблюдается при возникновении в сплавах дальнего порядка в расположении разноименных атомов [5, 6]. Появление локализованных состояний на уровне Ферми приводит к возрастанию плотности состояний на уровне Ферми и особенно к резкому возрастанию производной  $\left. \frac{dv(\epsilon)}{d\epsilon} \right|_{\epsilon_f}$  (рис. 9).

В работе [9] показано, что для случая резкого повышения производной  $\frac{dv(\epsilon)}{d\epsilon}$  на уровне Ферми абсолютную термоЭДС можно представить в виде формулы

$$\alpha = -\frac{\pi^2 k^2}{3|e|} T \left[ \frac{7}{2} \frac{\epsilon}{v(\epsilon)} \frac{dv(\epsilon)}{d\epsilon} \right]_{\epsilon=\epsilon_f} \quad (7)$$

При больших значениях  $\left. \frac{dv(\epsilon)}{d\epsilon} \right|_{\epsilon_f}$  второй член пре-

валирует над первым и величина  $\alpha$  приобретает положительные значения. При высоких температурах локализованные связи между атомами вдали от стехиометрического состава сверхструктур Fe<sub>3</sub>Al(Si), FeAl, Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> частично разрушаются, электроны вновь заполняют свободные состояния в параболической *s* – *p*-зоне, уровень Ферми растет от значения  $\epsilon_f$  до  $\epsilon_{f1}$  (рис. 9). Производная плотности состояний понижается до значений, характерных для модели свободных электронов. Абсолютная термоЭДС при частичном разрушении дальнего порядка в сплавах понижается (рис. 7). Повышение уровня Ферми при разрушении локализованных связей приводит к выпадению свободного углерода в виде графитовых включений при кристаллизации сплавов Fe – Al(Si) – C в области концентраций, далеких от стехиометрического состава сверхструктур (рис. 8). При кристаллизации в области вышеназванных концентраций локализованные связи разрушаются за счет тепловых колебаний атомов. Такие связи возникают только при последующем понижении температуры сплавов.

Следует отметить, что в настоящей работе проводится корреляция термодинамических свойств (активности) жидких растворов с физическими свойствами (термоЭДС) твердых растворов системы Fe–X–C. Такая близость свойств жидких и твердых металлических систем подчеркивается многими исследователями [10]. Исходя из этого считается, что закономерности концентрационного изменения активности углерода в твердом растворе могут быть использованы для объяснения более сложного вопроса о поведении углерода в жидких расплавах.

**Выводы.** Активность компонента в растворе связана с его влиянием на уровень Ферми сплава. С повышением величины  $\epsilon_f$  при растворении X компонента в сплаве наблюдаются положительные отклонения, если компонент понижает уровень Ферми расплава, то реализуют-

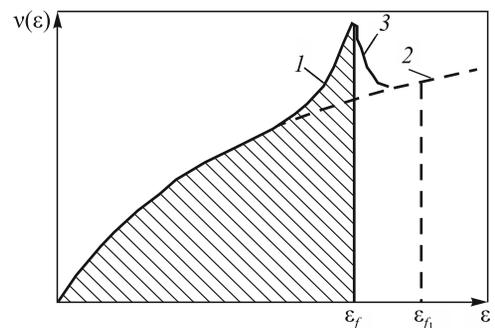


Рис. 9. Схема зависимости плотности электронных состояний от энергии при образовании локализованных состояний на уровне Ферми (1) и в модели свободных электронов (2); (3) – не заполненные локализованные состояния

ся отрицательные отклонения от поведения идеальных растворов. Следует отметить, что в настоящей работе рассмотрено влияние термодинамических факторов на поведение углерода в растворах Fe–X–C. Интенсивность графитизации в чугунах, морфология графитовых включений также будет определяться кинетикой процесса и изменением контактной разности потенциалов между зародышем и расплавом при адсорбции на поверхности включения поверхностно-активных элементов и соединений [11].

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Селянин И.Ф., Деев В.Б., Куценко А.И. и др. // Литейщик России. 2012. № 10. С. 23 – 26.
2. Храпов А.Я., Селянин И.Ф. // Изв. вуз. Черная металлургия. 1968. № 2. С. 132, 133.
3. Коломеец Н.В., Ведерников М.В. // ФТТ. 1961. Т. 3. № 9. С. 2735 – 2737.
4. Немнонов С.А. // ФММ. 1967. Т. 24. С. 1016 – 1021.
5. Лившиц Б.Г., Крапошин В.С., Липецкий Я.Л. Физические свойства металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1980. – 320 с.
6. Термоэлектродвижущая сила металлов / В. Блат, П. Шредер, К. Фойлз и др. – М.: Металлургия, 1980. – 248 с.
7. Гиршович Н.Г. Кристаллизация и свойства чугуна в отливках. – Л.: Машиностроение, 1966. – 562 с.
8. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1988. – 288 с.
9. Лухвич А.А. Влияние дефектов на электрические свойства металлов. – Минск: Наука и техника, 1976. – 100 с.
10. Физико-химические основы металлургических процессов / А.А. Жуховицкий, Д.К. Белашенко, Б.С. Бокштейн и др. – М.: Металлургия, 1973. – 392 с.
11. Селянин И.Ф., Куценко А.И., Деев В.Б. и др. // Литейщик России. 2012. № 10. С. 27 – 30.

© 2014 г. И.Ф. Селянин, В.Б. Деев,  
А.И. Куценко, А.А. Куценко, О.Г. Приходько  
Поступила 3 июня 2013 г.

УДК 669:519.6:536.722

*В.О. Дроздов, А.Н. Черепанов*

Институт теоретической и прикладной механики СО РАН (г. Новосибирск)

## О ТЕМПЕРАТУРЕ ПЛАВЛЕНИЯ ПЛАКИРУЮЩЕГО СЛОЯ НА ТУГОПЛАВКОЙ НАНОДИСПЕРСНОЙ ЧАСТИЦЕ

**Аннотация.** Методом термодинамического анализа исследовано влияние тонкого металлического слоя, плакирующего дисперсную сферическую частицу, на температуру плавления этого слоя. Показано, что температура плавления такого слоя может значительно превышать температуру плавления плакирующего вещества, если поверхностное натяжение расплав – тугоплавкая частица больше поверхностного натяжения плакирующий слой – частица. Это может быть использовано для повышения устойчивости экзогенных нано- и ультрадисперсных частиц, применяемых для модифицирования высокотемпературных сплавов.

**Ключевые слова:** нано- и ультрадисперсные частицы, плакирующий слой, модифицирование, температура плавления.

*V.O. Drozdov, A.N. Cherepanov*

Institute of Theoretical and Applied Mechanics SB RAS

## ABOUT THE MELTING TEMPERATURE OF COATING LAYER ON THE REFRACTORY NANOPARTICLE

**Abstract.** Influence of the thin metal layer coating a disperse spherical particle on the melting temperature of this layer is investigated by the method of thermodynamic analysis. It is shown that the melting temperature of such layer considerably exceeds the melting temperature of the coating substance, if the surface tension of the melt – refractory particle is larger than that of the coating layer – particle. This can be applied to increase stability of the exogenous nano- and ultradisperse particles used for modification of high-temperature alloys.

**Keywords:** nano- and ultradisperse particles, coating layer, modification, melting temperature.

E-MAIL: ancher@itam.nsc.ru

В последнее время большое внимание уделяется вопросам экзогенного модифицирования сплавов наноразмерными порошковыми материалами. Экзогенное наномодифицирование (НМ) подразумевает введение в расплав специально подготовленных порошков, состоящих из тугоплавких частиц, размер которых мень-

ше 100 нм. Обладая высокой смачиваемостью, такие частицы гомогенно распределяются в объеме жидкого металла и становятся центрами кристаллизации при охлаждении расплава. В результате этого происходит измельчение структурных составляющих сплава, что, в свою очередь, сказывается на свойствах затвердевшего

металла. Имеются многочисленные исследования влияния данного способа модифицирования на структуру и свойства отливок из жаропрочных никелевых сплавов, сплавов на основе железа, алюминия и др. [1 – 4].

Следует отметить, что при экзогенном модифицировании металлов и сплавов тугоплавкими наночастицами важное значение имеет смачиваемость частиц. Для улучшения смачиваемости в процессе подготовки модифицирующих композиций наночастицы подвергаются плакированию металлами с помощью центробежных мельниц, пресс-форм или путем химического адсорбирования в расплавах [1]. При этом плакирующий (адсорбционный) слой должен обеспечить не только хорошую смачиваемость частиц, но и устойчивость их к плавлению и растворению в модифицируемом сплаве.

Наиболее достоверной представляется модель двухфазной частицы с ядром в виде тугоплавкого неметаллического включения и адсорбированного кристаллического слоя, температура плавления которого определяется свойствами металла и подложки и может быть выше точки плавления кристаллизующегося вещества. Анализ такого процесса, проведенный при условии взаимодействия расплава с адсорбированным слоем на плоской подложке, показал [5], что для металлов с температурой плавления 1000 – 2000 К устойчивость подобного комплекса может сохраняться при значительных перегревах.

В настоящей работе проведен анализ влияния толщины слоя, плакирующего сферическую тугоплавкую частицу, на температуру плавления этого слоя. Рассмотрим некоторую систему, состоящую из сферической наночастицы, адсорбированного на ее поверхности тонкого металлического слоя и окружающего расплава (примем, что  $V$  – полный объем этой системы;  $R_0$  – радиус ядра частицы;  $h$  – толщина плакирующего слоя).

Запишем выражение для свободной энергии  $G$  такой системы в следующем виде:

$$G = n_1\mu_1V_1 + n_2\mu_2V_2 + \sigma_{01}S_0 + \sigma_{12}S_1, \quad (1)$$

где  $\mu_1$ ,  $n_1$  и  $\mu_2$ ,  $n_2$  – химический потенциал и количество молей вещества в объеме плакирующего слоя ( $V_1$ ) и жидкой фазы ( $V_2$ ) соответственно;  $S_0$  и  $S_1$  – площадь поверхности ядра частицы и частицы с учетом плакирующего ее слоя;  $\sigma_{10}(h)$  и  $\sigma_{12}$  – поверхностное натяжение системы частица – плакирующий слой и системы плакирующий слой – жидкость.

Значение величины  $h$  считаем малым по сравнению с  $R_0$  ( $h \ll R_0$ ), поэтому для величин  $V_i$  и  $S_i$  ( $i = 1, 2$ ), пренебрегая малыми величинами второго порядка ( $(h/R_0)^2$ ), с достаточной степенью точности можно записать

$$V_1 = 4\pi R_0^2 h; \quad V_2 = V - \frac{4\pi}{3} R_0^3 - 4\pi R_0^2 h; \\ S_1 = 4\pi (R_0^2 + 2R_0 h). \quad (2)$$

Учитывая соотношения (2) и принимая во внимание, что  $n_i = V_i/v_i$  (где  $v_i$  – мольный объем  $i$ -й фазы), выражение (1) можно записать в виде

$$G = 4\pi R_0^2 h \frac{\mu_1}{v_1} + \left( V - \frac{4\pi}{3} R_0^3 - 4\pi R_0^2 h \right) \frac{\mu_2}{v_2} + \\ + 4\pi R_0^2 \sigma_{01}(h) + 4\pi (R_0^2 + 2R_0 h) \sigma_{12}. \quad (3)$$

Равновесие слоя с расплавом определим из условия

$$\left. \frac{\partial G}{\partial h} \right|_{P,V,T} = 4\pi R_0^2 \frac{\mu_1}{v_1} - 4\pi R_0^2 \frac{\mu_2}{v_2} + \\ + 4\pi R_0^2 \frac{\partial \sigma_{01}(h)}{\partial h} + 8\pi R_0 \sigma_{12} = 0. \quad (4)$$

Или, сокращая последнее выражение на  $4\pi R_0^2$ , получим

$$\frac{\mu_1}{v_1} - \frac{\mu_2}{v_2} + \frac{\partial \sigma_{01}(h)}{\partial h} + 2 \frac{\sigma_{12}}{R_0} = 0. \quad (5)$$

Уравнение (5) представим в виде

$$\frac{\mu_1 - \mu_2}{v_1} - \frac{v_1 - v_2}{v_1 v_2} \mu_2 + \frac{\partial \sigma_{12}(h)}{\partial h} + 2 \frac{\sigma_{23}}{R_0} = 0. \quad (6)$$

Примем, что пленка и расплав состоят из одного и того же вещества. Тогда с достаточной точностью можно считать, что их мольные объемы равны ( $v_1 = v_2$ ). С учетом принятого допущения соотношение (6) примет вид

$$\frac{\mu_1 - \mu_2}{v_1} + \frac{\partial \sigma_{01}(h)}{\partial h} + 2 \frac{\sigma_{12}}{R_0} = 0. \quad (7)$$

Из выражения (7) следует, что значения равновесной температуры и величины  $h$  функционально связаны. Чтобы определить эту зависимость, рассмотрим бесконечно малое отклонение рассматриваемой системы от состояния равновесия:

$$\frac{\partial(\mu_1 - \mu_2)}{\partial T} dT = -d \left( v_1 \frac{\partial \sigma_{01}}{\partial h} \right), \quad (8)$$

где  $\frac{\partial(\mu_1 - \mu_2)}{\partial T} = \Delta S$ ;  $\Delta S = \kappa/T$  – энтропия фазового перехода адсорбированная фаза – расплав;  $\kappa$  – скрытая теплота этого фазового перехода.

Подставляя полученные соотношения в уравнение (8) и интегрируя его от  $h_c$  до  $h_\infty$ , получим

$$T_c = T_l \exp \left[ -\frac{v_1}{\kappa} \left\langle \frac{\partial \sigma_{01}}{\partial h} \right\rangle_{h_c} + \frac{v_1}{\kappa} \left\langle \frac{\partial \sigma_{01}}{\partial h} \right\rangle_{h_\infty} \right], \quad (9)$$

где  $T_c$  – температура плавления адсорбированного слоя толщиной  $h_c$ ;  $h_\infty$  – толщина слоя, при котором значение

поверхностного натяжения уже не зависит от его толщины.

Определение зависимости величины  $\sigma_{01}$  от  $h$  для металлических систем является методически и технически весьма сложной задачей. В известной литературе такой зависимости не обнаружено. Однако имеются экспериментальные данные по исследованию влияния толщины полистиролового слоя на свинцовой подложке на поверхностное натяжение слоя [6]. Установлено, что поверхностное натяжение вещества, контактирующего с подложкой, сильно зависит от энергетических параметров подложки, имеет максимальное значение на границе контакта двух сред и монотонно убывает с ростом  $h$ , асимптотически приближаясь к значению толстого слоя ( $h_\infty$ ). На основе анализа результатов данного эксперимента предложена следующая зависимость для величины  $\sigma_{01}(h)$ :

$$\sigma_{01} = \sigma_{01}^\infty \left( \frac{\sigma_{02}}{\sigma_{01}^\infty} \right)^{(1-h/h_c)^n}, \quad (10)$$

где  $\sigma_{02}$  – поверхностное натяжение на границе раздела наночастица – расплав (при  $h = 0$ , т.е. когда плакирующий слой отсутствует);  $n > 1$  – эмпирическая константа, определяемая по данным эксперимента, согласно которым с достаточной степенью точности можно принять  $n = 2$  (рис. 1).

Продифференцировав выражение (10) по  $h$  и подставив полученное выражение в зависимость (9), получим следующее:

$$T_c = T_l \exp \left[ \frac{nv_1\sigma_{01}^\infty}{\kappa h_\infty} \ln \frac{\sigma_{02}}{\sigma_{01}^\infty} \left( 1 - \frac{h_c}{h_\infty} \right)^{n-1} \left( \frac{\sigma_{02}}{\sigma_{01}^\infty} \right)^{(1-h_c/h_c)^n} \right]. \quad (11)$$

При  $\sigma_{02} > \sigma_{01}^\infty$  температура плавления слоя будет выше температуры плавления расплава. На рис. 2 при-

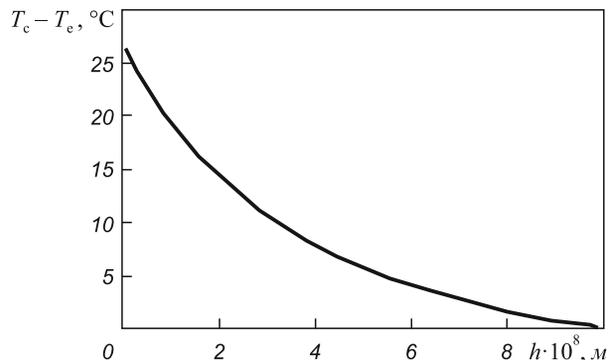
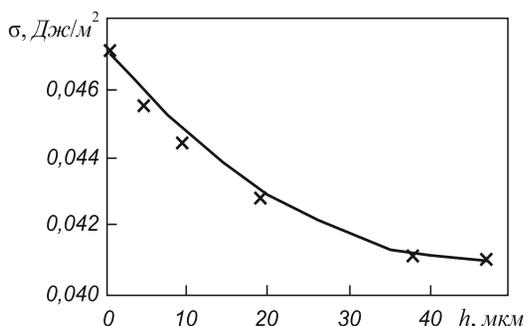


Рис. 2. Зависимость изменения температуры плавления слоя никеля ( $T_c$ ), плакирующего тугоплавкую частицу, от толщины слоя ( $h$ )

ведена зависимость температуры плавления слоя никеля, адсорбированного на сферической частице нитрида титана, от толщины этого слоя. Так, принимая для частицы нитрида титана в расплаве никеля значения  $\sigma_{10}^\infty = 0,47$  Н/м;  $\sigma_{02} = 1,4$  Н/м [7];  $h_c = 10^{-8}$  м;  $h_\infty = 10^{-7}$  м;  $\kappa/v_1 = 2 \cdot 10^9$  Н/м;  $T_1 = 1453$  °C; получим  $T_c = 1479$  °C. Видно, что увеличение температуры плавления такой пленки составляет 26 °C.

**Выводы.** Проведенное исследование показывает, что устойчивость нанодисперсных модифицирующих порошков в перегретом сплаве можно существенно повысить с помощью плакирования их поверхности тонкими слоями металлов, соответствующих условию  $\sigma_{02} > \sigma_{01}^\infty$ .

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Модифицирование сталей и сплавов дисперсными инокуляторами / В.П. Сабуров, Е.Н. Еремин, А.Н. Черепанов, Г.Н. Миннеханов. – Омск: изд. ОмГТУ, 2002. – 212 с.
2. Lamai Cao, Cherepanov A.N., Xin Tang, Gu Haipeng, Ailan Li, Yong Zhang. Effect of nanopowdered refractory compound on the refinement of solidifying structure and properties of K403 superalloy // Rare Metals. 2009. Vol. 28. Spec. Issue, Oct. 2009. P. 1 – 4.
3. Gaidarova V., Manchev M., Manolov V., Konstantinova S., Cherepanov An. Experimental investigation of nanomodifiers and nanomodified Steel by HRSEM // J. Materials Science and Technology. 2010. Vol. 18. № 2. P. 111 – 119.
4. Комшуков В.П., Черепанов А.Н., Протопопов Е.В. и др. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2008. № 10. С. 21 – 24.
5. Лейчикс Д.Л. Об устойчивости зародышей кристаллов при температурах превышающих точку плавления. – В кн.: Литейные свойства сплавов. – Киев: ИПЛ АН УССР, 1972. С. 9 – 11.
6. Чалых А.Е., Бусыгин В.Б. – В кн.: Сб. статей «Структура и динамика молекулярных систем». – Казань: Унипресс, 1999. С. 24.
7. Анучкин С.Н., Бурцев В.Т., Самохин А.В. // Перспективные материалы. Специальный выпуск. 2010. № 9. С. 16 – 23.

© 2014 г. В.О. Дроздов, А.Н. Черепанов  
Поступила 29 июля 2013 г.

УДК 669.184.288

*О.И. Нохрина, И.Д. Рожихина, В.И. Дмитриенко,  
М.А. Голодова, Ю.А. Ефименко*

Сибирский государственный индустриальный университет

## УГЛЕРОДОСИЛИКОТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ОКСИДОВ КОНВЕРТЕРНОГО ВАНАДИЕВОГО ШЛАКА

**Аннотация.** Рассмотрен способ легирования стали ванадием с применением конвертерного ванадиевого шлака. Проведена термодинамическая оценка процесса восстановления оксидов, содержащихся в ванадиевом шлаке, при обработке металла ванадиевым шлаком в ковше, которая позволила определить технологические параметры процесса. Оценку процесса восстановления элементов из оксидов, содержащихся в ванадиевом шлаке, в частности ванадия, железа, марганца, проводили по остаточному содержанию их оксидов в шлаке. На основе результатов термодинамических расчетов и экспериментов определили, что при оптимальных соотношениях восстановителей происходит достаточно успешное углеродосиликотермическое восстановление ванадия (98 – 99 %) и железа из конвертерного ванадиевого шлака при ограниченном восстановлении титана и марганца.

**Ключевые слова:** конвертерный ванадиевый шлак, легирование стали, термодинамические расчеты, восстановление.

*O.I. Nokhrina, I.D. Rozhikhina, V.I. Dmitrienko,  
M.A. Golodova, Yu.A. Efimenko*

Siberian State Industrial University

## CARBON AND SILICOTHERMAL REDUCTION OF ELEMENTS FROM OXIDES OF CONVERTER VANADIUM SLAG

**Abstract.** Article describes the method of steel alloying by vanadium with the use of converter vanadium slag. Thermodynamic evaluation of the process of oxides reduction contained in the vanadium slag during the metal processing by vanadium slag in the ladle was performed, which allowed to determine the technological parameters of the process. Assessment of reduction of oxide elements contained in vanadium slag, in particular, vanadium, iron, manganese, was conducted on the residual content of oxides in the slag. On the basis of results of thermodynamics calculations and experiments authors defined that at optimal correlations of reducing agents (carbon and ferrosilicon) successful reduction of vanadium (98 – 99 %) and iron from converter vanadium slag takes place with the limited recovery of titanium and manganese.

**Keywords:** converter vanadium slag, alloying of steel, thermodynamic calculations, reduction.

*E-MAIL:* kafamsf@sibsiu.ru

Одним из наиболее эффективных способов повышения качества металла является дисперсионное упрочнение, позволяющее при оптимальном подборе типа упрочняющей фазы и ее количества сочетать высокую прочность с достаточной пластичностью. Такими упрочняющими фазами являются карбиды и карбонитриды ряда элементов, в том числе ванадия. Именно ванадий по данным, приведенным в работах [1, 2], имеет больший потенциал упрочняющих фаз среди легирующих элементов и, следовательно, дает лучшую возможность повысить эксплуатационные свойства стали.

В настоящее время выплавка стали в дуговых электропечах производится, как правило, одношлаковым процессом. Ванадийсодержащие материалы (феррованадий, комплексные ванадийсодержащие ферросплавы, конвертерный ванадиевый шлак) вводят во время выпуска или внепечной обработки стали в условиях, ограничивающих окисление ванадия шлаком или газовой фазой, или в случае использования ванадийсодержащих оксидных материалов в условиях, обес-

печивающих эффективное восстановление ванадия из оксидов.

Недостатком применяемых технологий является необходимость поддерживать низкую окисленность шлака, что приводит к увеличению расхода восстановителей. Кроме того, за счет оксидов конвертерного шлака возрастает количество печного шлака и соответственно увеличиваются потери ванадия.

По данным работ [3 – 5] ковшовое легирование стали с применением конвертерного ванадиевого шлака эффективно при соблюдении следующих условий: отсечке основной части печного шлака, повышенной температуре выпускаемой стали, интенсивном перемешивании металла и ковшового шлака в процессе выпуска стали. Для повышения эффективности процесса материалы должны быть сбрикетированы или окускованы для предотвращения саморассеивания и обеспечения постоянства состава и свойств. Недостатком этого способа легирования является повышение себестоимости металла.

Авторами работы [6] предложено углеродосиликотермическое восстановление ванадия из конвертерного ванадиевого шлака. Термодинамический анализ процесса восстановления элементов из оксидов, содержащихся в ванадиевом шлаке, при обработке стали ванадиевым шлаком в ковше позволил определить технологические параметры процесса.

Решение задачи осуществлялось с использованием методов термодинамического моделирования на основе расчетов равновесных состояний в модельных термодинамических системах [7]. Термодинамическое моделирование проводили с использованием программного комплекса «Терра». Состав жидкого раствора описывали в рамках модели ассоциированных растворов. В качестве составляющих жидкого раствора шлаковой фазы принимали как индивидуальные оксиды, так и ассоциаты в модельных системах Si–Ca–Ti–Mn–O. В качестве значимых веществ выступают ванадий, его оксиды ( $\text{VO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), оксиды кремния ( $\text{SiO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ), силикаты кальция, магния, марганца, алюминия, оксиды марганца, титана, алюминаты железа, магния. Для металлической фазы приняли Fe, V, Ti, Mn, Si, C, силициды ванадия ( $\text{V}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{VSi}_2$ ,  $\text{V}_3\text{Si}$ ), кроме того, учитывалась возможность образования карбидов ванадия (VC), кремния (SiC), титана (TiC).

Оценку процесса восстановления элементов из оксидов, содержащихся в ванадиевом шлаке, в частности ванадия, железа, марганца и титана, проводили по остаточному содержанию их оксидов в шлаке.

Для расчетов использовали ванадиевый шлак следующего состава: 16,0 %  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; 20,0 %  $\text{SiO}_2$ ; 5,0 %  $\text{TiO}_2$ ; 10,0 %  $\text{MnO}$ ; 30,0 %  $\text{FeO}$ . Расчеты выполняли для температуры 1873 К. Рассматривалось восстановление элементов, содержащихся в шлаке, углеродом коксика, кремнием ферросилиция как отдельно, так и совместно. Расход восстановителей варьировался от нуля до 2 кг/кг шлака коксика и от нуля до 0,25 кг/кг шлака ферросилиция марки ФС 75.

Последовательность восстановления элементов из оксидов, содержащихся в ванадиевом конвертерном шлаке, можно проследить по результатам расчетов, приведенных на рис. 1, при использовании в качестве восстановителя углерода коксика.

Анализ представленных на рис. 1 зависимостей показал, что железо полностью восстанавливается уже при удельном расходе коксика более 0,1 кг/кг шлака. Восстановление ванадия начинается после снижения содержания оксидов железа до 2 %. Достаточно полное восстановление ванадия имеет место при ограниченном восстановлении титана и марганца при удельном расходе коксика более 0,2 кг/кг шлака.

Результаты термодинамического моделирования углеродосиликотермического восстановления элементов из оксидов, входящих в состав ванадиевого конвертерного шлака, представлены на рис. 2. Согласно приведенным расчетным данным при углеродосили-



Рис. 1. Зависимость содержания оксидов железа (1), ванадия (2), марганца (3), титана (4) в шлаке от расхода коксика

котермическом восстановлении содержание оксидов железа в шлаке практически равно нулю при удельном расходе коксика более 0,1 кг/кг шлака и не зависит от расхода ферросилиция (рис. 2, а). Так же снижается и содержание оксидов ванадия до 0,04 % при удельном расходе коксика более 0,14 кг/кг шлака и ферросилиция 0,2 кг/кг шлака (рис. 2, б). Полного восстановления марганца из его оксида не происходит даже при максимальном удельном расходе обоих восстановителей (коксика – 0,2 кг/кг шлака, ферросилиция – 0,25 кг/кг шлака) (рис. 2, в). В шлаке остается около 1 % оксида марганца.

Конвертерные ванадиевые шлаки содержат значительное количество оксидов титана. Для некоторых марок сталей содержание титана ограничено, так как он взаимодействует с азотом. В результате такого взаимодействия образуется нитрид титана, который оказывает отрицательное влияние на механические свойства стали. В связи с этим была произведена оценка условий восстановления марганца для условий обработки стали ванадиевым шлаком на агрегате ковш-печь.

Оценку эффективности восстановления титана из оксидов проводили по отношению  $Ti_{\text{восст}}/Ti_{\text{исх}}$ . Расход каждого восстановителя изменялся в диапазоне от нуля до 0,20 кг/кг конвертерного шлака.

Как показывают результаты термодинамического моделирования, приведенные на рис. 3, максимальное извлечение титана при изменении расхода восстановителя в указанном диапазоне не превышает 60 %. При расходе ферросилиция менее 0,1 кг/кг шлака и коксика менее 0,08 кг/кг конвертерного шлака восстановление титана практически не происходит. При увеличении расхода коксика более 0,1 кг/кг шлака восстановленный титан находится в виде карбида титана (рис. 4).

Результаты термодинамического моделирования были подтверждены экспериментально. Химический состав стали после обработки ее ванадиевым шлаком в ковше с использованием углеродосиликотермического восстановления элементов, содержащихся в нем, приведен в таблице.

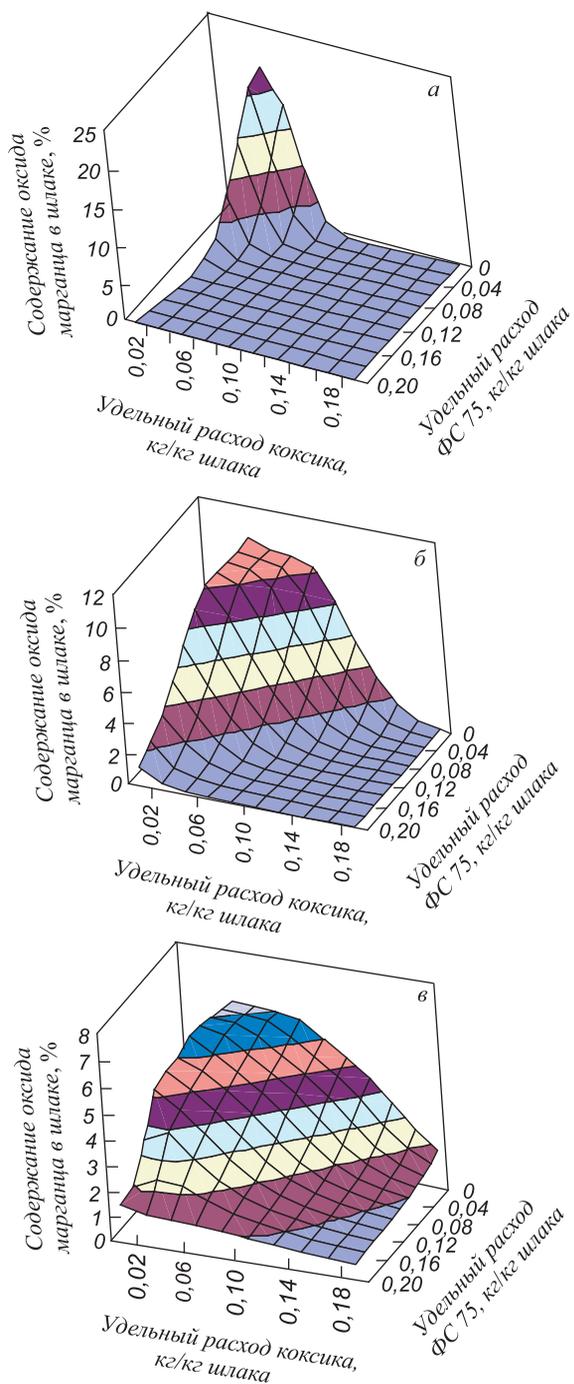


Рис. 2. Зависимость содержания оксидов железа (а), ванадия (б) и марганца (в) в шлаке от расхода восстановителей при углеродосиликотермическом восстановлении

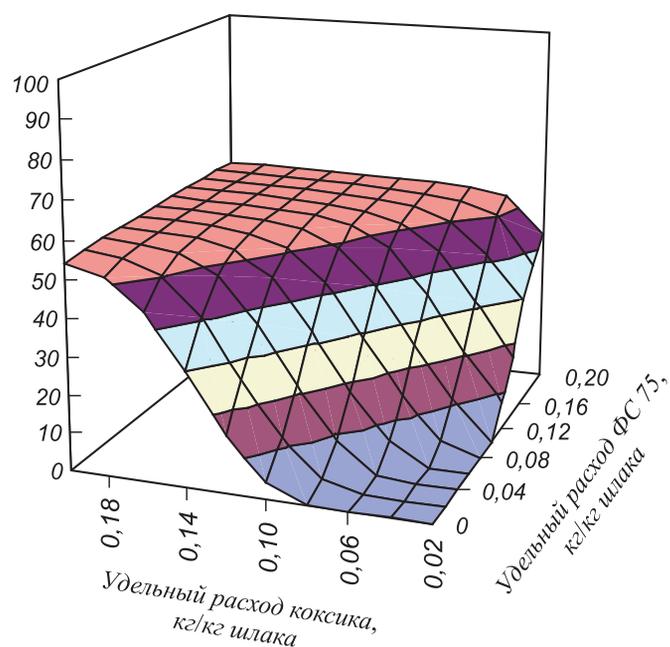


Рис. 3. Зависимость извлечения титана в металл от расхода восстановителей

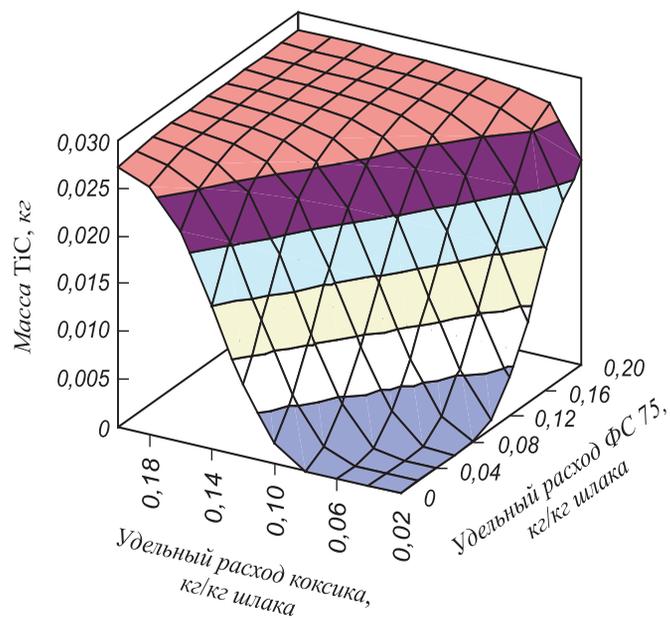


Рис. 4. Зависимость содержания карбида титана в металле от расхода восстановителей

**Результаты химического анализа стали, обработанной ванадиевым шлаком в количестве 10 кг/т**

Плавка	Расход, кг/кг шлака		Массовая доля элемента, %					Извлечение ванадия
	коксика	ФС 75	С	Mn	Ti	Si	V	
1	0,060	0	0,412	0,456	н. о.	0,353	0,126	0,99
2	0	0,20	0,166	0,461	0,054	1,051	0,108	0,96
3	0,062	0,06	0,254	0,388	н.о.	0,333	0,114	0,99
4	0,080	0,08	0,337	0,424	н.о.	0,332	0,111	0,98
5	0,060	0,10	0,242	0,421	н.о.	0,508	0,118	0,95

Примечание. н.о. – не обнаружено.

Анализ результатов химического состава стали показал стабильно высокое извлечение ванадия (на уровне 95 – 99 %). При этом титан из ванадиевого шлака при данных расходах восстановителей, коксика и ферросилиция практически не восстанавливается.

**Выводы.** Из результатов термодинамических расчетов и экспериментов следует, что при определенных расходах восстановителей происходит достаточно успешное углеродосиликотермическое восстановление ванадия (98 – 99 %) и железа из конвертерного ванадиевого шлака при ограничении восстановления титана и марганца.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Роль ванадия в микролегированных сталях / Р. Лангеборг, Т. Сивецки, С. Заяц, Б. Хатчинсон / Под ред. Л.А. Смирнова. – Екатеринбург: Государственный научный центр РФ «Уральский институт металлов», 2001. – 178 с.
2. Заяц С. – В кн.: Проблемы производства и применения стали с ванадием: Материалы Международного научно-технического семинара. – Екатеринбург: УрО РАН, 2007. С. 80 – 95.
3. Ровнушкин В.А. – В кн.: Труды второго конгресса сталеплавыльщиков. – М: МИСиС, 1994. С. 250, 251.
4. Ровнушкин В.А., Смирнов Л.А. – В кн.: Проблемы производства и применения стали с ванадием: Материалы Международного научно-технического семинара. – Екатеринбург: УрО РАН, 2007. С. 95 – 121.
5. Соловьев М.А., Толстогузов Н.В. // Изв. вуз. Черная металлургия. 1996. № 2. С. 8 – 12.
6. Дмитриенко В.И., Нохрина О.И., Рожихина И.Д., Рыбенко И.А. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2010. № 6. С. 38 – 41.
7. Климов В.Ю., Мочалов С.П., Рыбенко И.А. – В кн.: Моделирование, программное обеспечение и наукоемкие технологии в металлургии: Труды Всероссийской научно-практической конференции. – Новокузнецк: изд. СибГИУ, 2001. С. 435 – 439.
8. Смирнов Л.А. Производство и использование ванадиевых шлаков. – М.: Металлургия, 1985. – 126 с.

© 2014 г. О.И. Нохрина, И.Д. Рожихина, В.И. Дмитриенко, М.А. Голодова, Ю.А. Ефименко  
Поступила 25 сентября 2013 г.

УДК 669.046:536.2.083:519.876.5

**В.В. Стерлигов, Д.А. Шадринцева**

Сибирский государственный индустриальный университет

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА КОЭФФИЦИЕНТ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

**Аннотация.** Предложен оптимальный выбор, с точки зрения структуры, теплоизоляционного материала, который во многом определяет эффективность использования тепла в теплотехнических агрегатах. Представлены результаты нового подхода к интерпретации коэффициента теплопроводности пористых теплоизоляционных материалов. Опытная проверка подтвердила представленную гипотезу.

**Ключевые слова:** огнеупоры, пористость, теплопроводность, теплоизоляционный материал, «мостик».

**V.V. Sterligov, D.A. Shadrintseva**

Siberian State Industrial University

## INFLUENCE OF STRUCTURE OF THERMAL INSULATING MATERIALS ON THE COEFFICIENT OF THERMAL CONDUCTIVITY

**Abstract.** The article is devoted to the choice of the optimal, in terms of structure, insulation material, which largely determines the efficiency of heat use in thermal units. The results of a new approach to interpretation of the coefficient of thermal conductivity of porous thermal insulating materials are provided. Experimental verification of this hypothesis is given.

**Keywords:** refractories, porosity, conductivity, thermal insulation material, a “bridge”.

E-MAIL: razm@list.ru

С каждым годом возрастает необходимость в энерго- и ресурсосбережении с использованием современных технологий. Выбор оптимального теплоизоляционного материала с точки зрения структуры и теплофизических свойств во многом определяет эффективность использования тепла и экономию ма-

териалов, поэтому исследование теплопроводности тел неоднородной структуры является актуальной задачей. В настоящей работе представлены результаты нового подхода к интерпретации коэффициента теплопроводности пористых (теплоизоляционных) материалов.

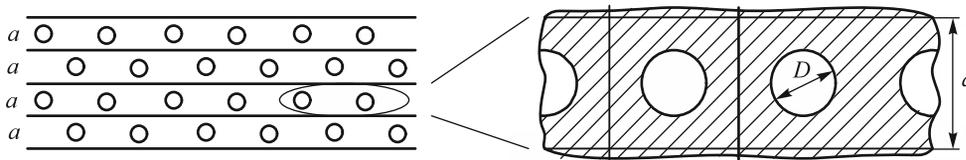


Рис. 1. Схема структуры пористого материала

Огнеупор – тело с равномерно распределенной пористостью, реализуемой пузырьками с газовым заполнением. В первом приближении все пузырьки одного размера (гомогенная среда), которые равномерно распределены в теле огнеупора, поскольку нет никаких предпочтений для другого распределения.

На рис. 1 представлена схема структуры пористого материала. Если из нее выделить монослой толщиной  $a$ , то в нем будут расположены пузырьки (газовые полости) размером  $D$ , тогда отношение их площадей  $S_D/S_a = \Pi$  будет определять пористость (порозность) материала. Так как  $S_D = \frac{\pi D^2}{4}$ , а  $S_a = a^2$ , то получим следующее:

$$\Pi = \frac{\pi D^2/4}{a^2}. \quad (1)$$

Таким образом, через величину  $\Pi$  можно выразить геометрию системы, используя отношение  $D/a$ , которое можно найти из уравнения (1):

$$\frac{D}{a} = \sqrt{\frac{4\Pi}{\pi}} = 1,128\sqrt{\Pi}. \quad (2)$$

Из выражения (2) рассчитаем величину  $D/a$  для разных значений  $\Pi$  и представим в виде графика (рис. 2). Отношение диаметра поры к толщине монослоя при различной пористости представлено ниже:

$\Pi$	0,200	0,250	0,300	0,400	0,500	0,600	0,700	0,750	0,785
$D/a$	0,504	0,564	0,618	0,713	0,798	0,873	0,943	0,976	1,000

Очевидно, что при  $D/a = 1$  и соответствующей пористости  $\Pi = 0,785$  произойдет соединение отдельных пузырьков. Возникшая структура при величине  $\Pi > 0,785$  представляет собой качественно иную картину: единая газовая полость, имеющая внутри некоторые элементы

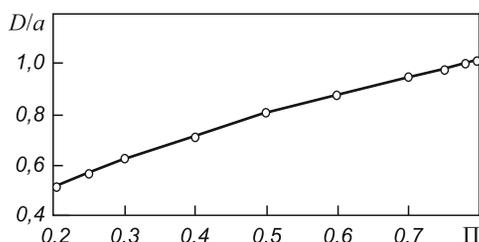


Рис. 2. Структура слоя пористого материала при различных значениях  $\Pi$

из основного материала, позволяющие сохранить геометрию структуры. Это свойственно волокнистым материалам, поэтому предлагаемая гипотеза применима только для материалов с величиной  $\Pi < 0,785$ .

Характерный размер  $D/a$  используем для расчета теплопроводности. Эта задача решается как одномерная для плоской системы толщиной  $a$  с пузырьками внутри. Тепло проходит через «мостик» шириной  $b$ , определяемой из предположения, что площадь  $F_m = ab$  мостика в плоскости, перпендикулярной направлению потока  $q$ , численно равна площади, не занятой пузырьком, т.е.  $F_m = a^2(1 - \Pi)$ . Отсюда можем записать, что  $b = a(1 - \Pi)$ .

Такое представление геометрии мостика позволяет заменить сложное сечение стенки по глубине на параллелепипед. Для более точного расчета можно использовать методику определения теплопроводности через клиновидную стенку.

Количество тепла через ячейку (все сечение) и мостик определим по формулам

$$Q_a = qa^2 \text{ и } Q_b = qab. \quad (3)$$

Сравнение этих двух случаев дает отношение, которое показывает долю тепла, проходящего через материал:

$$\frac{Q_b}{Q_a} = \frac{qa^2(1 - \Pi)}{qa^2} = (1 - \Pi). \quad (4)$$

Величина  $q$  в обоих случаях принимается одна и та же, что предполагает условие отсутствия теплового потока ( $q_r = 0$ ) через газовые пузырьки, все тепло передается только через мостик основного материала.

Уравнение (4) по сути своей представляет отношение теплового потока  $Q_m$  в классической интерпретации для одномерного материала и теплового пото-

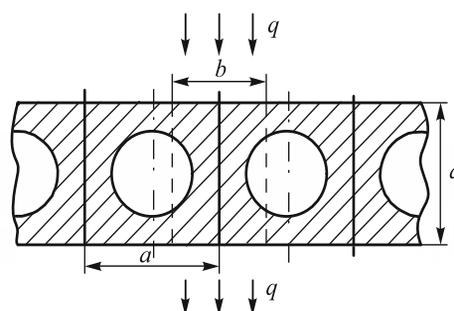


Рис. 3. Схема расположения «мостика» в пористом материале

ка  $\lambda_{\text{ЭКВ}}$  с «эквивалентной» теплопроводностью, т.е.  $\frac{Q_b}{Q_a} = \frac{Q_{\text{ЭКВ}}}{Q_M} = \frac{q_{\text{ЭКВ}} F_{\text{ГЕОМ}}}{q_M F_{\text{ГЕОМ}}}$ , где  $q_{\text{ЭКВ}} = \frac{\lambda_{\text{ЭКВ}} \Delta t}{a}$  и  $q_M = \frac{\lambda_M \Delta t}{a}$ . Из этого следует

$$\lambda_{\text{ЭКВ}}^M = \lambda_M (1 - \Pi). \quad (5)$$

где  $\lambda_M$  – теплопроводность материала.

Это выражение отличается от уравнения Г.П. Иванцова, о чем упоминается в работе [1], и не содержит «газовой» составляющей теплопроводности.

Влияние газовой теплопроводности  $\lambda_{\text{ЭКВ}}^{\Gamma}$  можно учесть аналогичным образом:

$$\lambda_{\text{ЭКВ}}^{\Gamma} = \frac{1}{\frac{\Pi}{\lambda_{\Gamma}} + \frac{(1-\Pi)}{\lambda_M}} = \frac{\lambda_{\Gamma}}{\Pi + (1-\Pi) \frac{\lambda_{\Gamma}}{\lambda_M}} = \frac{\lambda_M}{\Pi \frac{\lambda_M}{\lambda_{\Gamma}} + (1-\Pi)}. \quad (6)$$

где  $\lambda_{\Gamma}$  – теплопроводность газа.

Величина  $\lambda_{\text{ЭКВ}}^{\Gamma}$  учитывает влияние газового компонента. Для оценки вклада каждой составляющей определим отношение теплопроводностей, используя уравнения (5) и (6):

$$\bar{\lambda}_{\text{ЭКВ}} = \frac{\lambda_{\text{ЭКВ}}^M}{\lambda_{\text{ЭКВ}}^{\Gamma}} = \left[ \Pi \frac{\lambda_M}{\lambda_{\Gamma}} + (1-\Pi) \right] (1-\Pi). \quad (7)$$

Рассчитаем  $\bar{\lambda}_{\text{ЭКВ}} = f(\Pi)$ , приняв  $\lambda_M = 1,0$  Вт/(м·°С) (для шамота) и  $\lambda_{\Gamma} = 0,02$  Вт/(м·°С) (для воздуха). Тогда для расчетов выражение (7) преобразуем к следующему виду:

$$\bar{\lambda}_{\text{ЭКВ}} = \left( \Pi \frac{1,0}{0,02} + 1 - \Pi \right) (1 - \Pi) = (49\Pi + 1)(1 - \Pi). \quad (8)$$

На основании уравнения (8) построили график (рис. 4).

Предложенная гипотеза является общей для всех возможных материалов, что позволяет построить общую функцию  $\bar{\lambda} = f(\Pi)$ . На основании работы [2] и свойств, представленных в таблице, была построена

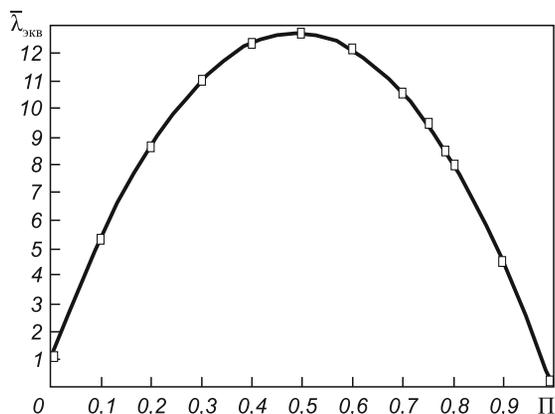


Рис. 4. Влияние пористости материала на отношение эквивалентных коэффициентов теплопроводности  $\bar{\lambda}_{\text{ЭКВ}}$

обобщенная зависимость  $\bar{\lambda} = f(\Pi)$ , используя методику аффинных преобразований (рис. 5) [3].

Для оценки адекватности полученных зависимостей, а также проверки правильности гипотезы была

**Свойства огнеупоров по различным литературным данным**

Марка огнеупора	ρ	Π	λ	1 - Π	ρ <sub>0</sub>	$\bar{\rho}_{\text{ср},0}$
<i>Япония</i>						
LBK-20	0,470	0,830	0,130	0,170	2,764706	2,565985
LBK-23	0,510	0,810	0,140	0,190	2,684211	
A-2	0,460	0,800	0,130	0,200	2,30	
A-6K	0,680	0,750	0,180	0,250	2,72	
B-5H	0,850	0,640	0,200	0,360	2,361111	
C1-E	1,350	0,480	0,400	0,520	2,596154	
4-NB	1,420	0,440	0,470	0,560	2,535714	
<i>США</i>						
K-16	0,350	–	0,180	–	–	–
K-20	0,460	–	0,226	–	–	
K-23	0,500	–	0,226	–	–	
K-26	0,071	–	0,406	–	–	
ДЖМ-26	0,860	–	0,332	–	–	
<i>Франция</i>						
Savoie di-20	0,440	–	0,180	–	–	2,566279
Savoie di-23	0,470	0,828	0,185	0,172	2,732558	
Savoie di-28	0,700	–	0,300	–	–	
Ref-750	0,720	0,700	0,360	0,300	2,40	

Примечание. ρ и ρ<sub>0</sub> – плотность кирпича (огнеупора) и материала;  $\bar{\rho}_{\text{ср},0}$  – средняя плотность.

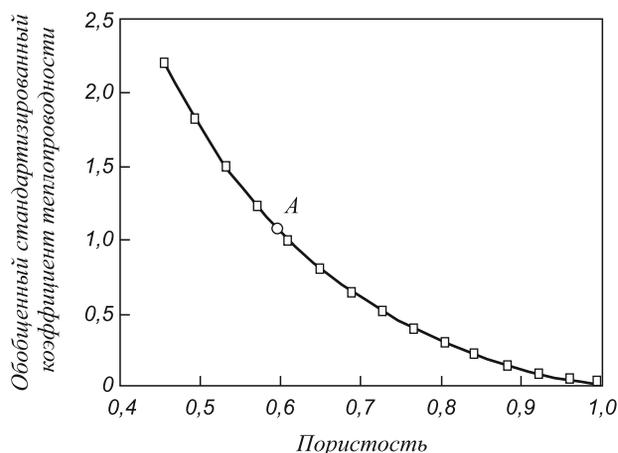


Рис. 5. Зависимость обобщенного стандартизованного коэффициента теплопроводности от пористости: □ – обобщенный коэффициент теплопроводности; ○ – коэффициент теплопроводности для шамота-легковеса марки ШЛ-1,0

проведена экспериментальная проверка с использованием комплекса ЛКТТ-2. Методом плоской стенки определяли коэффициент теплопроводности для шмота-легковеса марки ШЛ-1,0 и пенодинаса. Результаты опытов представлены точкой *A* на рис. 5, что позволяет судить о правильности рассматриваемой гипотезы.

**Выводы.** Предложенная гипотеза влияния структуры пористого материала, которая подтверждена экспериментально, что в совокупности с ранее предложенной методикой получения обобщенной характеристики позволяет легко и точно определять коэффициент теп-

лопроводности теплоизоляционных материалов, используемых в теплотехнических агрегатах.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Стерлигов В.В., Чекулаев А.А. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2011. № 8. С. 45 – 48.
2. Лурье М.А., Гончаренко В.П. Легковесные огнеупоры в промышленных печах. – М.: Металлургия, 1974. – 240 с.
3. Стерлигов В.В., Михайличенко Т.А., Шадринцева Д.А. // Вестник СибГИУ. 2012. № 2. С. 24 – 26.

© 2014 г. В.В. Стерлигов, Д.А. Шадринцева  
Поступила 19 сентября 2013 г.

УДК 669.046.661.665

*И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева, В.В. Руднева, Г.В. Галевский*

Сибирский государственный индустриальный университет

### ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И ДИСПЕРСНОСТИ КАРБОНИТРИДА ХРОМА ПРИ ХРАНЕНИИ И НАГРЕВАНИИ В ГАЗОВЫХ СРЕДАХ

**Аннотация.** Проведено исследование изменения состава, структуры и дисперсности карбонитрида хрома при хранении и нагревании в газовых средах. Установлено, что при отжиге в аргоне и азоте при температуре 1273 – 1373 К карбонитрид превращается в карбид  $Cr_3C_2$ , а при отжиге в водороде – в карбид  $Cr_7C_3$ . Превращение карбонитрида в карбид  $Cr_3C_2$  сопровождается укрупнением нанопорошка, протекающим по механизму твердофазной коалесценции. Взаимодействие карбонитрида с атмосферными газами (кислородом и влагой) происходит по адсорбционно-диффузионному механизму и сопровождается значительным повышением окисленности в первые 24 ч. Температура начала окисления на воздухе зависит от наноуровня и при изменении размера частиц от 22 до 53 нм возрастает с 542 до 568 К. Получены размерные зависимости для окисленности и температуры начала окисления.

**Ключевые слова:** нанотехнологии, нанопорошки, окисленность нанопорошков, структура, дисперсность, карбонитрид хрома, карбид хрома.

*I.V. Nozdrin, L.S. Shiryayeva, V.V. Rudneva, G.V. Galevsky*

Siberian State Industrial University

### INVESTIGATION OF CHANGES IN THE COMPOSITION, STRUCTURE AND DISPERSION OF CHROMIUM CARBONITRIDE DURING STORAGE AND HEATING IN GAS MEDIA

**Abstract.** The changes in the composition, structure and dispersion of chromium carbonitride during storage and heating in gas media are investigated. It is found that during annealing in argon and nitrogen at a temperature of 1273 – 1373 K carbonitride becomes carbide  $Cr_3C_2$ , and during annealing in hydrogen – carbide  $Cr_7C_3$ . The transformation of carbonitride into carbide  $Cr_3C_2$  is accompanied by enlargement of the nanopowder that takes place in accordance with the mechanism of solid-state coalescence. Carbonitride interaction with atmospheric gases (oxygen and moisture) occurs in accordance with the adsorption-diffusion mechanism and it is accompanied by a significant increase in oxidation in the first 24 hours. The temperature at the beginning of oxidation in the air depends on the nanoscale and due to the change in particle size from 22 to 53 nm increases from 542 to 568 K. The size dependences for oxidation and the oxidation onset temperature are obtained.

**Keywords:** nanotechnology, nano-powders, nano-powders oxidation, structure, dispersion, carbonitride chromium, chromium carbide.

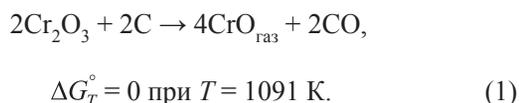
E-MAIL: kafcmet@sibsiu.ru

Карбонитрид хрома  $Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2$ , условия получения которого в наносостоянии и основные физико-химические характеристики подробно описаны в работе [1], является перспективным материалом для

композиционных гальванических покрытий. Однако для эффективного применения рассматриваемого вещества в составе покрытий различного назначения необходимы сведения о поведении его нанопорошка при



свободного углерода обусловлено, по-видимому, восстановлением присутствующей в нем примеси оксида, возможно  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , восстанавливающегося при этих температурах до летучего субоксида  $\text{CrO}$  [2]:



Восстановление оксида хрома практически полностью завершается при температуре 1373 К в течение 0,5 ч.

Укрупнение продуктов отжига наблюдается при температуре 1173 К и выше. При этом размер и форма частиц изменяются следующим образом (рис. 2): исходный нанопорошок – частицы каплевидной и шаровидной формы размером 33 нм; при  $T = 1173 \text{ К}$  – частицы шаровидной формы размером 75 нм; при  $T = 1373 \text{ К}$  – частицы дендритной формы размером 122 нм, т.е. размер частиц увеличивается в 3,7 раза, а форма их изменяется при исчезновении межчастичных границ. Подобный характер изменения дисперсности с температурой может быть обусловлен особым энергетическим состоянием нанодисперсных систем. Действительно, наноразмерный уровень порошка обеспечивает увеличение напряжений в кристаллической решетке, накопление линейных и точечных дефектов, а также дефектов типа границ зерен. При этом границы

являются главным дефектом в нанодисперсных системах. В таких системах в отличие от обычных порошковых систем и поликристаллов отношение суммарной площади границ к их объему на 4 – 5 порядков больше, чем, например, в поликристалле с размером зерна примерно 100 мкм. Поэтому при нагреве нанопорошка карбонитрида хрома укрупнение обнаруживается уже при температуре 1173 – 1273 К, т.е. при  $(0,54 - 0,64)T$  для вещества  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Возможность проявления такого размерного эффекта обосновывается также П.С. Кислым и М.А. Кузенковой в работе [3]. По их мнению, в результате коллективного взаимодействия наночастиц по границам раздела они могут согласованно продвигаться или поворачиваться по отношению друг к другу таким образом, что образуют агрегаты зерен с малоугловыми границами. При малых ( $3 - 5^\circ$ ) углах разориентации энергия активации относительного смещения или вращения нанодисперсных частиц (зерен) резко уменьшается и становится соизмеримой с энергией активации поверхностной диффузии единичных атомов. В результате диффузии дифракционный контраст между частицами внутри агрегата постепенно размывается и исчезает, а агрегаты превращаются в монокристаллические зерна, способные в дальнейшем к обычной рекристаллизации (рис. 3).

Таким образом, отжиг нанопорошка карбонитрида хрома в аргоне при температуре 1373 К в течение 0,5 ч

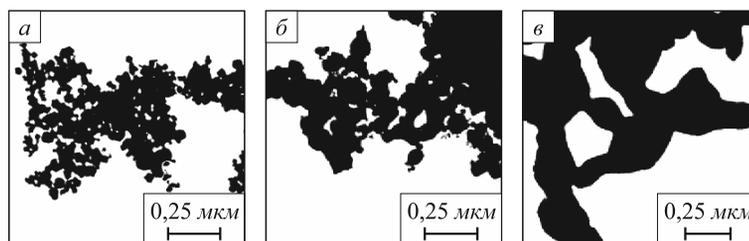


Рис. 2. Микрофотографии исходного нанопорошка карбонитрида хрома (а) и продуктов его отжига в аргоне при температурах 1173 К (б) и 1373 К (в)

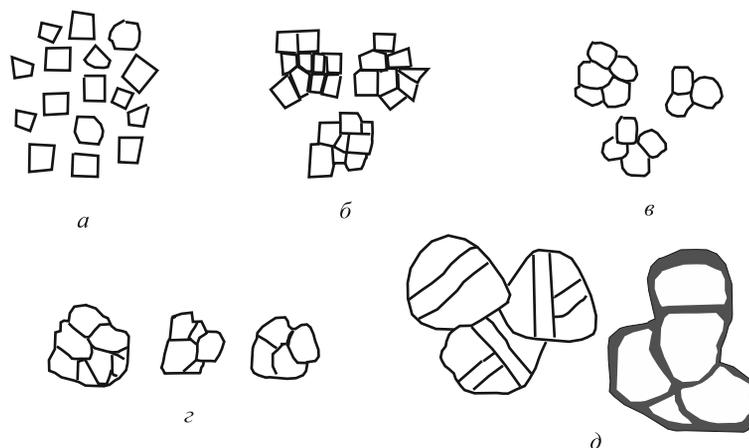


Рис. 3. Схематическое изображение превращений микроструктуры на различных стадиях отжига нанопорошков: а – исходные наночастицы; б – образование агрегатов; в, з – коалесценция (первичная рекристаллизация) наночастиц внутри агрегатов; д – собирательная (вторичная) рекристаллизация монокристаллических зерен, образовавшихся в результате коалесценции исходных наночастиц в агрегатах с двойниковыми и политипными прослойками и зернограницными парами

позволяет получать порошок карбида хрома Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> фактически наноразмерного диапазона крупности с достаточно низким содержанием примесей кислорода и свободного углерода, что делает целесообразным включение его как вторую стадию в технологию получения карбида.

При исследовании отжига нанопорошка карбонитрида хрома в азоте использовали азот технической чистоты (ГОСТ 9293 – 74 с изм.), осушенный и очищенный от кислорода до остаточного его содержания 0,07 % (объемн.). Методика экспериментов и условия их проведения аналогичны описанным выше при проведении отжига нанопорошка в аргоне. Результаты исследований приведены в табл. 2. Можно видеть, что карбонитрид хрома при температуре 1073 – 1373 К переходит в карбид Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. В интервале температур 1173 – 1373 К отмечается укрупнение нанопорошка и снижение содержания в нем азота, кислорода и общего углерода. Отжиг нанопорошка карбонитрида при 1373 К в течение 0,5 ч позволяет получить карбид Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> в виде однофазного порошка наноразмерного уровня.

При проведении отжига нанопорошка карбонитрида хрома в водороде выбраны методика экспериментов и условия их проведения, аналогичные для подобных исследований в аргоне и азоте. Исследования показали, что при температуре 973 К и выше наблюдается интенсивное обезуглероживание карбонитрида хрома, приводящее к образованию при 1273 – 1373 К карбида хрома Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> с более низким содержанием углерода. В газовой фазе обнаружены азот и метан. Концентрация CH<sub>4</sub> монотонно возрастает во всей исследуемой области температур.

### Изменение химического состава карбонитрида хрома при хранении на воздухе

Интенсивность взаимодействия нанопорошков высокотемпературных соединений с атмосферными газами зависит от их физико-химической природы, уровня дисперсности, отсутствия или наличия на поверхности газообразных продуктов синтеза, а также от их состава, температуры и других факторов [4]. Наноразмерные порошки при контакте с воздухом преимущественно сорбируют кислород и пары воды, количество которых определяется величиной удельной поверхности материалов. Поглощение других атмосферных газов (N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) весьма незначительно из-за блокирования центров адсорбции атомами кислорода и экранирования поверхности частиц полислоем из молекул воды. Поэтому в нанопорошках, синтезированных в потоках низкотемпературной плазмы, при контакте с воздухом содержание кислорода может достигать 5 – 18 % (по массе) при начальном уровне 0,5 – 2,5 % (по массе). Обычно основное количество усвоенного нанопорошками кислорода находится в приповерхностной зоне в химически связанном состоянии в виде аморфных оксидов. До 20 % (по массе) кислорода присутствует в виде молекул воды, незначительная часть которых химически связана с поверхностью частиц. Очень небольшое количество кислорода присутствует в виде O<sub>2</sub>.

При исследовании взаимодействия карбонитрида хрома с атмосферными газами изучали газонасыщенность и окисленность его в зависимости от состава сорбированных на поверхности частиц газов, величины удельной поверхности, продолжительности контактирования с воздухом, а также определяли количественные характеристики процессов сорбции – десорбции кислорода и кислородсодержащих газов.

Исследование газонасыщенности нанопорошка карбонитрида хрома в зависимости от состава сорбированных на поверхности частиц газов и продолжительности контактирования с воздухом проводили весовым методом на образцах двух типов: не контактировавших с воздухом; не контактировавших с воздухом и подвергнутых вакуумтермической обработке при температуре 973 К в течение 0,5 ч для удаления монооксида углерода. Взвешивание образцов проводили через каждые 2 ч в течение первых суток и далее через сутки. Содержание кислорода в карбонитриде определяли методом высокотемпературной экстракции. В качестве объектов исследования были выбраны нанопорошки, полученные синтезом из хрома (КНХ-1), оксида хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (КНХ-2) и трихлорида хрома CrCl<sub>3</sub> (КНХ-3). Образцы синтезированы с использованием очищенных от кислорода и паров воды технологических газов и характеризуются отсутствием на рентгенограммах кислородсодержащих соединений. Образцы КНХ-3 предварительно отжигали в аргоне в течение 0,5 ч при температуре 473 ± 5 К для удаления хлористого водорода до остаточного количества не бо-

Т а б л и ц а 2

#### Изменение химического состава, кристаллической структуры и дисперсности карбонитрида хрома при отжиге в азоте

T, К	Фазовый состав продуктов	d <sub>ч</sub> <sup>*</sup> , нм	Содержание в нанопорошке, % (по массе)			
			О	N	C <sub>своб</sub>	C <sub>общ</sub>
873	Cr <sub>3</sub> (C <sub>0,8</sub> N <sub>0,2</sub> ) <sub>2</sub>	33	1,11	3,00	3,00	12,75
973	Cr <sub>3</sub> (C <sub>0,8</sub> N <sub>0,2</sub> ) <sub>2</sub>	34	1,13	2,96	3,02	12,76
1073	Cr <sub>3</sub> (C <sub>0,8</sub> N <sub>0,2</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	31	0,91	2,08	2,93	12,67
1173	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> Cr <sub>3</sub> (C <sub>0,8</sub> N <sub>0,2</sub> ) <sub>2</sub>	78	0,69	1,13	**	12,49
1273	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> Cr <sub>3</sub> (C <sub>0,8</sub> N <sub>0,2</sub> ) <sub>2</sub>	92	0,52	0,62	**	12,28
1373	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	118	0,50	0,29	**	12,10

\* рассчитывался по величине удельной поверхности; \*\* – C<sub>своб</sub> не определялся.

лее 0,1 % (по массе), что позволило предотвратить разложение соединений при контакте с парами воды на воздухе. Для определения состава и оценки количества адсорбированных при синтезе и хранении газов образцы исследовали методами термодесорбционной масс-спектрометрии и термографии, а газообразные продукты десорбции – хроматографически. Сочетание этих методов анализа позволяет практически однозначно охарактеризовать состав продуктов термодесорбции и оценить их количество. Основные характеристики образцов приведены в табл. 3. Можно видеть, что количество адсорбированных при синтезе газов колеблется в пределах 1,6 – 2,1 % (по массе), а основными адсорбированными газами являются азот, водород и монооксид углерода в зависимости от технологического варианта синтеза. Газообразные соединения со значениями масс 12 – 16, 26 – 27, 36 – 38 хроматографически не обнаруживаются, что свидетельствует о их нестабильности или содержании их в исследуемых образцах на уровне, не превышающем 0,2 % (по массе).

При хранении на воздухе порошки карбонитрида хрома активно адсорбируют кислород и влагу. Максимальный привес образцов наблюдается в течение первых 20 – 24 ч, после чего в течение 10 суток масса образцов остается практически неизменной (табл. 3, рис. 4). За это время в порошках значительно возрастает содержание кислорода. Однако и при таком достаточно высоком содержании кислорода его соединения с хромом на рентгенограммах не регистрируются. Из исследуемых образцов наименьшей сорбционной активностью отличается образец КНХ-2, адсорбирующий на стадии синтеза монооксид углерода, высокая пассивирующая способность которого достаточно давно используется в технологии металлических наносистем. Удаление монооксида углерода с поверхности частиц КНХ-2 значительно повышает их сорбционную способность (рис. 4, кривая 2').

Исследование окисленности карбонитрида хрома в зависимости от величины его удельной поверхности и продолжительности контактирования с воздухом прово-

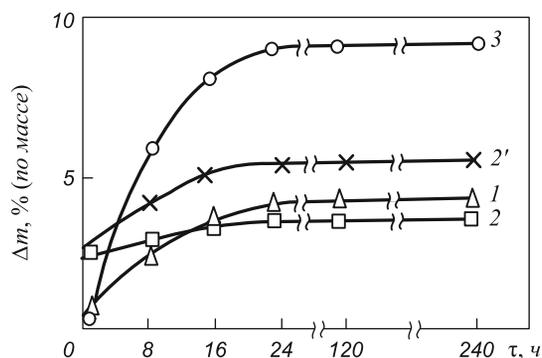


Рис. 4. Увеличение массы образцов при контакте их с воздухом:  
 1 – КНХ-1; 2 – КНХ-2; 3 – КНХ-3;  
 2' – КНХ-2 вакуумтермически обработанный;  
 □ –  $\Delta m = (2,66 \div 3,61) \pm (0,05 \div 0,08)$ ;  
 × –  $\Delta m = (2,66 \div 5,52) \pm (0,05 \div 0,11)$ ;  
 △ –  $\Delta m = (0,55 \div 4,11) \pm (0,01 \div 0,08)$ ;  
 ○ –  $\Delta m = (0,74 \div 9,22) \pm (0,02 \div 0,18)$

дили на пяти образцах, характеристики которых приведены в табл. 4. Все образцы синтезированы по варианту КНХ-1 карбидизацией хрома метаном в плазменном потоке азота. Результаты исследований представлены в табл. 4 и на рис. 5. Можно констатировать значительное повышение окисленности карбонитрида в первые 24 ч для всех исследуемых образцов. При этом зависимость величины окисленности от размера частиц карбонитрида описывается следующим уравнением при значениях критерия Фишера  $F/F_{0,95}(3,10) = 0,128/3,7$ :

$$a = [90(d_{\text{ч}} - 3,3)^{-0,68} + 2,25] \cdot 10^{-7}, \quad (2)$$

где  $a$  – окисленность,  $\text{кг O}_2 \cdot \text{м}^{-2}$ ;  $d_{\text{ч}}$  – размер частиц карбонитрида хрома, нм.

При увеличении размера частиц от 22 до 53 нм величина окисленности изменяется от  $14,55 \cdot 10^{-7}$  до  $8,62 \cdot 10^{-7}$   $\text{кг O}_2 \cdot \text{м}^{-2}$ .

Исследование состава продуктов термодесорбции для образца КНХ-1 (табл. 3) показывает, что десорбция влаги происходит практически полностью при температуре 333 – 453 К. Десорбция кислорода протекает при

Таблица 3

Основные характеристики образцов карбонитрида хрома на различных стадиях исследования

Характеристики образца	Значение характеристики для образца		
	КНХ-1	КНХ-2	КНХ-3
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{кг}$	32000	34000	31000
Общее содержание кислорода, % (по массе)	0,55/4,11	2,66/3,61	0,74/9,22
Молекулярные массы продуктов десорбции	2, 14, 15, 26 – 28/2, 14, 16 – 18, 26 – 28	2, 13 – 15, 26 – 28/2, 13 – 16, 18, 24 – 28	2, 13 – 15, 26 – 28, 36 – 38/2, 13 – 16, 18, 26 – 28, 36 – 38
Состав продуктов десорбции	$\text{H}_2, \text{N}_2/\text{H}_2, \text{N}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2, \text{N}_2, \text{CO}/\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \text{H}_2, \text{N}_2$	$\text{H}_2, \text{N}_2/\text{H}_2, \text{N}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$
Количество адсорбированных газов, % (по массе)	1,61/6,33	1,92/1,16	2,01/9,13

Примечание. Числитель и знаменатель – характеристики порошков до и после контактирования с воздухом.

Характеристики образцов карбонитрида хрома различной дисперсности

Характеристики образца	Значение характеристики для образца				
	1	2	3	4	5
Содержание Cr <sub>3</sub> (C <sub>0,8</sub> N <sub>0,2</sub> ) <sub>2</sub> в карбонитриде, % (по массе)	90,02	90,63	91,01	91,85	93,10
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /кг	51 000	42 000	35 000	27 000	21 000
d <sub>q</sub> <sup>*</sup> , нм	22	28	32	41	53
Содержание кислорода после синтеза, % (по массе)	0,88	0,78	0,54	0,61	0,56
Окисленность карбонитрида после синтеза, (кг O <sub>2</sub> ·м <sup>-2</sup> )·10 <sup>7</sup>	1,76	1,90	1,54	2,26	2,67
Содержание кислорода после контакта с воздухом в течение 24 ч, % (по массе)	7,42	5,22	4,11	2,82	1,81
Окисленность карбонитрида после контакта с воздухом в течение 24 ч, (кг O <sub>2</sub> ·м <sup>-2</sup> )·10 <sup>7</sup>	14,55	12,43	11,74	10,44	8,62

\* рассчитывается по величине удельной поверхности.

температуре 533 – 763 К. При этом удаляется не более 50 % O<sub>2</sub>. Оставшееся количество, по-видимому, диффундирует вглубь частиц. Следовательно, процессы взаимодействия карбонитрида хрома с атмосферными газами можно охарактеризовать как адсорбционно-диффузионные, т.е. сопровождающиеся при определенных концентрационных и температурных условиях диффузией кислорода в объем частиц с образованием оксидных аморфных фаз.

Таким образом, при контакте с воздухом происходит интенсивная адсорбция карбонитридом хрома атмосферных газов, в первую очередь паров воды и кислорода, обуславливающая при повышении температуры возможность поверхностного окисления частиц.

**Изменение химического состава карбонитрида хрома при нагревании на воздухе**

Термоокислительную устойчивость синтезированных нанодисперсных порошков карбонитрида хрома

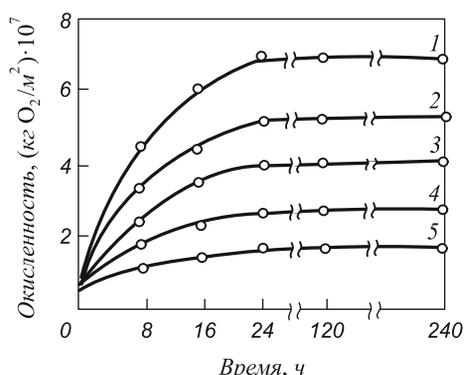


Рис. 5. Изменение окисленности образцов карбонитрида хрома при контакте их с воздухом:  
 1 – (0,88 ÷ 7,42) ± (0,01 ÷ 0,15); 2 – (0,78 ÷ 5,22) ± (0,01 ÷ 0,10);  
 3 – (0,54 ÷ 4,11) ± (0,01 ÷ 0,08); 4 – (0,61 ÷ 2,82) ± (0,01 ÷ 0,06);  
 5 – (0,56 ÷ 1,81) ± (0,01 ÷ 0,04)

исследовали в интервале температур 298 – 1373 К. В качестве объектов исследования использовали образцы карбонитрида хрома, полученные по варианту КНХ-1, характеристики которых приведены в табл. 4. Исследуемые образцы подвергали щелочной и кислотной обработке, что позволило снизить в них содержание свободного углерода и хрома до 0,3 – 0,5 % (по массе). Для предотвращения тления нанопорошков карбонитрида хрома толщина насыпного слоя при съемке дериватограмм не превышала 1 мм.

Дериватограммы нанопорошков карбонитрида хрома представлены на рис. 6. Характеристики их термоокислительной устойчивости приведены ниже:

d <sub>q</sub> <sup>*</sup> , нм	T, К	Состав продуктов окисления
22	(542 – 843) ± 10	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
28	(548 – 847) ± 10	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
32	(554 – 850) ± 10	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
41	(560 – 855) ± 10	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
53	(566 – 860) ± 10	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

\* рассчитан по величине удельной поверхности.

Для всех дериватограмм в интервале температур (542 ÷ 566) – (843 ÷ 860) К характерны значительные экзотермические эффекты окисления карбонитрида. При величине навески образцов 0,281 – 0,323 г в области температур (780 ÷ 800) – (820 ÷ 840) К на дериватограммах появляется второй экзотермический эффект, обусловленный окислением свободного углерода. При уменьшении величины навески до 0,1 г оба эффекта могут быть разделены (рис. 6, e), но при этом окисление свободного углерода происходит в более высокотемпературном (873 – 900 К) интервале. В то же время окисление пиролитического углерода, т.е. продукта разложения метана в плазменном потоке азота, сопутствующего карбонитриду хрома в качестве «свободного»,

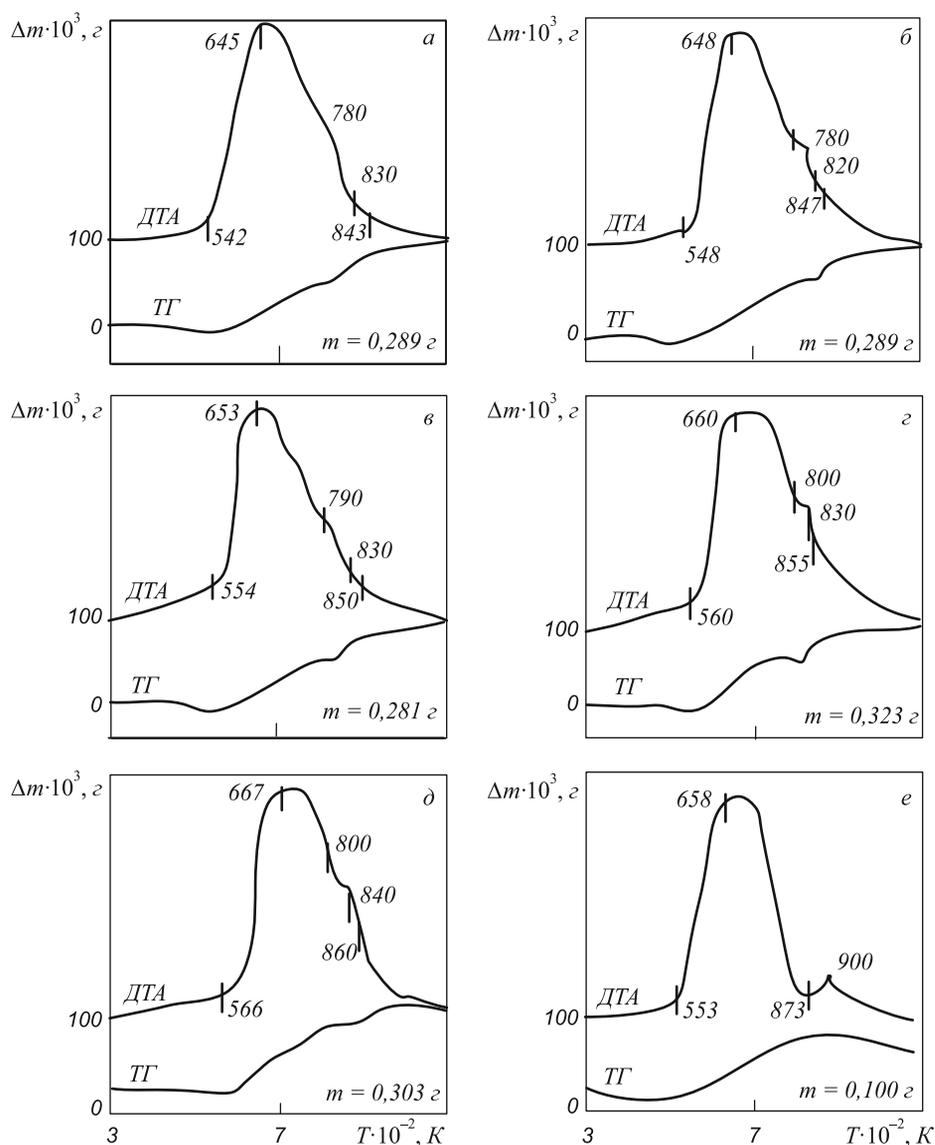


Рис. 6. Дериватограммы нанопорошков карбонитрида хрома с размером частиц 22 (а), 28 (б), 32 (в), 41 (г), 53 (д), 30 (е) нм

имеющего удельную поверхность 80 000 м<sup>2</sup>/кг (размер частиц 30 нм), происходит в интервале температур 673 – 850 К (рис. 7).

Таким образом, анализ дериватограмм и термохимические расчеты показывают, что температура начала окисления карбонитрида хрома зависит от наноуровня и при изменении размера частиц от 22 до 53 нм возрастает от 542 до 566 К. Взаимодействие нанопорошков карбонитрида хрома с кислородом воздуха протекает в два этапа: окисление карбонитрида в интервале температур (542 ÷ 566)–(843 ÷ 860) К с образованием оксида и одновременным выделением свободного углерода и сгорание его в интервале температур (780 ÷ 800)–(820 ÷ 840) К. Следовательно, карбонитрид хрома по термоокислительной устойчивости близок к карбонитридам ванадия (553 ± 8 К для частиц размером 45 нм), титана (548 ± 8 К для 48 нм), циркония (560 ± 8 К для 49 нм).

Зависимость температуры начала окисления карбонитрида хрома на воздухе от размера частиц опи-

сывается следующим уравнением при значениях  $F/F_{0,95}(3,10) = 0,331/3,7$ :

$$T_{ок} = 6,2(d_{ч} - 18)^{0,5} + 529,5, \quad (3)$$

где  $T_{ок}$  – температура начала окисления, К.

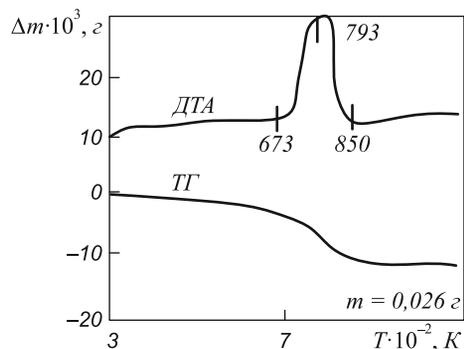


Рис. 7. Дериватограмма пиролитического углерода

Анализ уравнения (3) показывает, что термоокислительная устойчивость карбонитридных нанопорошков изменяется значительно медленнее, чем характеристики их дисперсности. По-видимому, такое свойство карбонитрида хрома определяется факторами, более сложным образом связанными с размером частиц. Таким фактором может быть энергия возбуждения поверхностных атомов, определяемая степенью искажения кристаллических решеток при переходе на наноуровень.

**Выводы.** Проведено исследование изменения состава, структуры и дисперсности карбонитрида хрома при хранении и нагревании в газовых средах. Установлено, что при отжиге в аргоне и азоте при температуре 1273 – 1373 К карбонитрид превращается в карбид  $Cr_3C_2$ , а при отжиге в водороде – в карбид  $Cr_7C_3$ . Превращение карбонитрида в карбид  $Cr_3C_2$  сопровождается укрупнением нанопорошка, протекающим по механизму твердофазной коалесценции. Взаимодействие карбонитрида с атмосферными газами (кислородом и влагой) происходит по адсорбционно-диффузионному механизму и сопровождается значительным повыше-

нием окисленности в первые 24 ч. Температура начала окисления на воздухе зависит от наноуровня и при изменении размера частиц от 22 до 53 нм возрастает с 542 до 568 К. Получены размерные зависимости для окисленности и температуры начала окисления.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ширяева Л.С., Ноздрин И.В., Галевский Г.В., Руднева В.В. // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии. 2012. №. 29. С. 94 – 102.
2. Дергунова В.С. Взаимодействие углерода с тугоплавкими металлами. – М.: Металлургия, 1974. – 284 с.
3. Кузнецова М.А., Кислый П.С. – В кн.: Экстремальные процессы в порошковой металлургии: Сб. науч. трудов. – Киев: ИСМ АН УССР, 1986. С. 43 – 47.
4. Руднева В.В. Плазмометаллургическое производство карбида кремния: развитие теории и совершенствование технологии. – М.: Флинта: Наука, 2008. – 387 с.
5. Руднева В.В., Галевский Г.В. // Изв. вуз. Цветная металлургия. 2007. № 2. С. 59 – 63.

© 2014 г. И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева,  
В.В. Руднева, Г.В. Галевский  
Поступила 23 января 2013 г.

УДК 669.187.28.539.55

А.А. Бабенко<sup>1</sup>, С.А. Истомин<sup>1</sup>, Е.В. Протопопов<sup>2</sup>, А.В. Сычев<sup>1</sup>, В.В. Рябов<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт металлургии УрО РАН<sup>2</sup>Сибирский государственный индустриальный университетВЯЗКОСТЬ ШЛАКОВ СИСТЕМЫ  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3$ \*

**Аннотация.** С использованием симплекс-решетчатого метода планирования эксперимента исследована вязкость шлаков системы  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - 8\% \text{MgO} - 4\% \text{B}_2\text{O}_3$  в широком диапазоне химического состава. Показано, что шлаки основностью 6–8, находящиеся в верхней левой области локального симплекса и содержащие 15–25 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 8 %  $\text{MgO}$  и 4 %  $\text{B}_2\text{O}_3$ , характеризуются высокой (в пределах 9,4–26,4 П) вязкостью, изменяющейся в диапазоне температур 1500–1530 °С. Смещение шлаков основностью 5–8 в правую нижнюю область локального симплекса обеспечивает в рассматриваемом диапазоне концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  достаточно высокую жидкоподвижность; вязкость таких шлаков в диапазоне температур 1500–1530 °С изменяется в пределах 1,5–6,1 П.

**Ключевые слова:** вязкость, планирование эксперимента, локальный симплекс, синтетические шлаки, основность, оксидная борсодержащая система.

А.А. Babenko, S.A. Istomin, E.V. Protopopov, A.V. Sychev, V.V. Ryabov

<sup>1</sup>Institute of Metallurgy Ural branch of RAS<sup>2</sup>Siberian State Industrial UniversityVISCOSITY OF  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3$  SLAG SYSTEM

**Abstract.** Viscosity of  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - 8\% \text{MgO} - 4\% \text{B}_2\text{O}_3$  slag system has been studied in a wide range of chemical compositions. The simplex-lattice method has been used to plan the experiment. It is shown the slag containing 15–25 mass %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 8 mass %  $\text{MgO}$  and 4 mass %  $\text{B}_2\text{O}_3$  have 6–8 units basicity and they are characterized by high values of viscosity changing within the limits of 9,4–26,4 P in the temperature range of 1500–1530 °C. The high enough liquid mobility is provided by the shift of slag with 5–8 units basicity in the right region of local simplex, i.e. it depends on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  concentration. In the temperature range the viscosity of the slag is changed within the limits of 1,5–6,1 P.

**Keywords:** viscosity; experimental design; local simplex; synthetic slag; basicity; oxide boron-containing system.

E-MAIL: babenko@gmail.com

Эффективность реализации термодинамической возможности глубокой десульфурации стали под высокоосновными шлаками определяется не только высокой химической активностью компонентов оксидной системы, но и обеспечением благоприятных кинетических условий перехода серы из металла в объем шлака. Кинетика процесса во многом зависит от вязкости рафинировочных шлаков, так как скорость диффузии компонентов шлака в первом приближении обратно пропорциональна его вязкости [1, 2].

В настоящей работе исследована оксидная система  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ , являющаяся базовой при формировании на установке комплексной внепечной обработки ковша – печи рафинировочных шлаков, с присадкой около 4 %  $\text{B}_2\text{O}_3$ , которая часто используется в качестве разжижающей добавки взамен плавикового шпата [3, 4].

Исследование влияния химического состава шлака на его вязкость проводили с использованием симплекс-решетчатого метода планирования эксперимента

[5]. При построении матрицы эксперимента для системы  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3$  на переменные составляющие системы были наложены ограничения:  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 5 \div 8$ ; 15–30 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 8 %  $\text{MgO}$ ; 4 %  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Область варьирования составом шлака в пятикомпонентной системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - 8\% \text{MgO} - 4\% \text{B}_2\text{O}_3$  в виде симплекса представлена двумя концентрационными треугольниками  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , вершинами которого являются псевдокомпоненты  $Y_1, Y_2, Y_3$  и  $Y_4$  (рис. 1).

Исходя из сохранения нормировки сумма  $Y_i = 1$  или 100 %; в пересчете на массовые проценты рассчитали химический состав шлаков в вершинах симплекса. Процентное содержание компонентов в вершинах симплекса  $Y_1 - Y_4$  приведено ниже:

Индекс шлака	Содержание, %, компонентов				
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Y <sub>1</sub>	60,9	12,1	15	8	4
Y <sub>2</sub>	64,9	8,1	15	8	4
Y <sub>3</sub>	51,6	6,4	30	8	4
Y <sub>4</sub>	48,4	9,6	30	8	4

\* Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 13-08-12167 и № 13-08-00146.

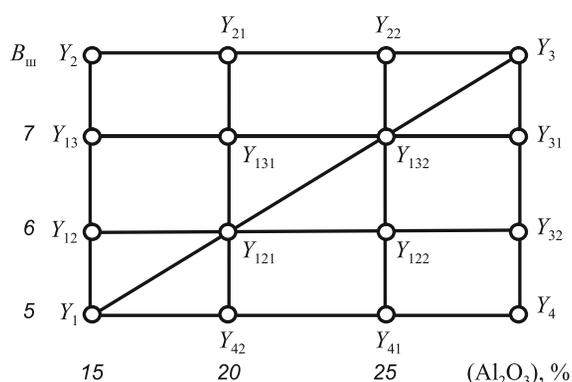


Рис. 1. Область варьирования составом шлака локального симплекса

Синтетические шлаки, соответствующие по составу вершинам  $Y_1 - Y_4$  изучаемого симплекса, выплавляли в графитовых тиглях из предварительно прокаленных в

течение двух – трех часов при температуре  $900\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{B}_2\text{O}_3$  при температуре  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ) оксидов марки ч.д.а. Компоненты шлака перед загрузкой в тигель тщательно измельчали и перемешивали. После расплавления шлак перемешивали в течение 0,5 ч с целью гомогенизации расплава.

Экспериментальные составы шлаков, соответствующие остальным точкам плана локального симплекса ( $Y_{12} \dots Y_{132}$ ), получали встречной шихтовкой шлаков вершин симплексов.

Вязкость шлаков измеряли в графитовых тиглях с помощью электровибрационного вискозиметра в токе аргона при непрерывном охлаждении расплава от гомогенно-жидкого до твердого состояния. Температуру  $T$  шлака фиксировали с помощью термопары ПР 30/6, горячий спай которой подводили ко дну тигля через специальное углубление.

Результаты эксперимента приведены в таблице и на рис. 2, 3. Вязкость шлаков, содержащих 4 %  $\text{B}_2\text{O}_3$

**Химический состав и вязкость опытных образцов шлака изучаемого симплекса**

Смесь	Индекс шлака	Содержание, %, компонента в шлаке					Вязкость, П, при $T$ , $^\circ\text{C}$		
		CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1470	1500	1530
1	$Y_1$	60,9	12,1	15,0	8,0	4,0	1,6	1,50	Н.д.
2	$Y_2$	64,9	8,1	15,0	8,0	4,0	26,4	16,90	12,10
3	$Y_3$	51,6	6,4	30,0	8,0	4,0	6,9	6,60	6,10
4	$Y_4$	48,4	9,6	30,0	8,0	4,0	1,7	1,53	1,51
5	$Y_{12}$	62,6	10,4	15,0	8,0	4,0	9,5	8,90	8,70
6	$Y_{13}$	63,9	9,1	15,0	8,0	4,0	17,9	15,60	13,30
7	$Y_{21}$	60,5	7,5	20,0	8,0	4,0	20,0	16,40	12,10
8	$Y_{22}$	56,0	7,0	25,0	8,0	4,0	Н.д.	Н.д.	Н.д.
9	$Y_{31}$	50,8	7,2	30,0	8,0	4,0	2,6	2,30	2,20
10	$Y_{32}$	49,7	8,3	20,0	8,0	4,0	2,4	2,30	2,20
11	$Y_{41}$	52,5	10,5	25,0	8,0	4,0	Н.д.	Н.д.	Н.д.
12	$Y_{42}$	56,7	11,3	20,0	8,0	4,0	Н.д.	Н.д.	Н.д.
13	$Y_{121}$	58,2	9,8	20,0	8,0	4,0	6,9	6,60	6,10
14	$Y_{122}$	53,9	9,1	25,0	8,0	4,0	3,4	3,00	2,80
15	$Y_{131}$	59,5	8,5	20,0	8,0	4,0	17,3	12,60	12,00
16	$Y_{132}$	55,1	7,9	25,0	8,0	4,0	12,1	9,70	9,00

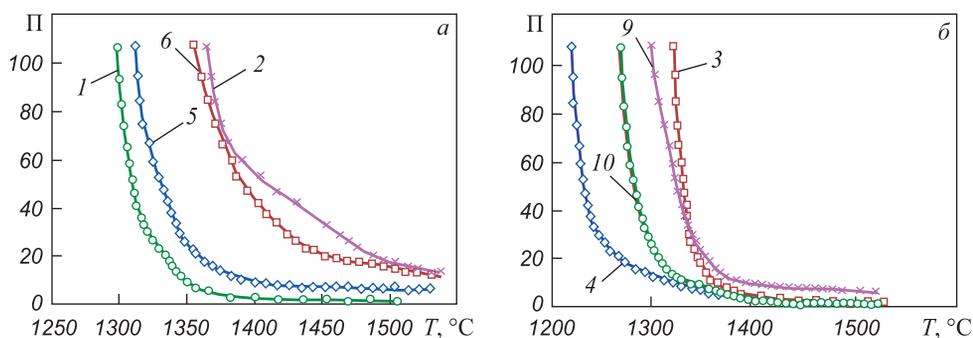


Рис. 2. Вязкость шлака при содержании в нем 15 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (а) и 30 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (б) при основности 5 (1, 4), 8 (2, 3), 6 (5, 10), 7 (6, 9)

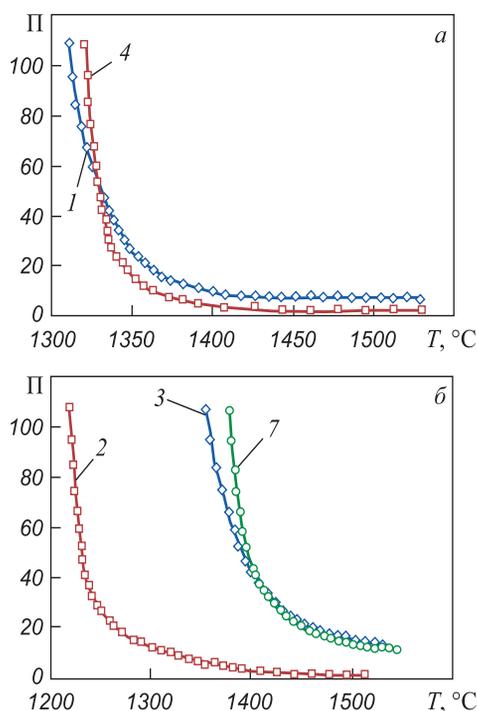


Рис. 3. Изменение вязкости шлака при основности 5 (а) и 8 (б) при содержании 15 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1, 2), 30 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (3, 4), 20 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (7)

и 8 %  $\text{MgO}$ , существенно зависит от основности шлака и концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Например, шлаки 5 и 13 основностью 6,0, содержащие 15–20 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , шлаки 6, 15 и 16 основностью 7,0, содержащие 15–25 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , и шлаки 2 и 7 основностью 8,0, содержащие 15–20 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , практически не пригодны для внепечной обработки. Эти шлаки в диапазоне температур 1500–1530 °С характеризуются достаточно высокой (9,4–26,4 П) вязкостью.

Удовлетворительную вязкость имеют шлаки, находящиеся в правой области составов локального симплекса (рис. 1). Вязкость таких шлаков в зависимости от

основности и концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  изменяется в диапазоне температур 1500–1530 °С в пределах 1,5–6,1 П (шлаки 1, 3, 4, 9, 10, 13 и 14).

Высокоосновные борсодержащие шлаки рассмотренного состава с низкой вязкостью обладают высокой жидкоподвижностью, характеризуются, как правило, высокой десульфуризирующей способностью [3].

**Выводы.** С использованием симплекс-решетчатого метода планирования эксперимента исследовали вязкость шлаков системы  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-8\% \text{MgO}-4\% \text{B}_2\text{O}_3$  в широком диапазоне химического состава. Шлаки основностью 6–8, содержащие 15–25 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 8 %  $\text{MgO}$  и 4 %  $\text{B}_2\text{O}_3$ , характеризуются высокой вязкостью, изменяющейся в диапазоне температур 1500–1530 °С в пределах 9,4–26,4 П. Смещение шлаков основностью 5–8 в правую область локального симплекса обеспечивает, в зависимости от концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , достаточно высокую (1,5–6,1 П) жидкоподвижность в диапазоне температур 1500–1530 °С.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н. Теория металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1986. – 463 с.
2. Соколов Г.А. Внепечное рафинирование стали. – М.: Металлургия, 1977. – 208 с.
3. Hongming W., Tingwang Z., Hua Z. et al. Effect of  $\text{B}_2\text{O}_3$  on Melting Temperature, Viscosity and Desulfurization Capacity of  $\text{CaO}$ -based Refining Flux // ISIJ International. 2011. Vol. 51. № 5. P. 702–708.
4. Акбердин А.А., Киреева Г.М., Медведовская И.А. // Изв. АН СССР. Металлы. 1986. № 3. С. 55, 56.
5. Планирование эксперимента при исследовании физико-химических свойств металлургических шлаков. Методическое пособие / В.А. Ким, Э.И. Николай, А.А. Акбердин и др. – Алма-Ата: Наука, 1989. – 116 с.

© 2014 г. А.А. Бабенко, С.А. Истомин,  
Е.В. Протопопов, А.В. Сычев, В.В. Рябов  
Поступила 27 ноября 2013 г.

УДК 621.791:624

*Н.А. Козырев, Р.Е. Крюков, А.В. Роор, С.Н. Старовацкая, В.Ф. Игушев*

Сибирский государственный индустриальный университет

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВВЕДЕНИЯ УГЛЕРОДФТОРСОДЕРЖАЮЩЕЙ ДОБАВКИ ВО ФЛЮС ОК FLUX 10.71 НА СВОЙСТВА МЕТАЛЛА СВАРНЫХ ШВОВ СТАЛИ 10ХСНД\*

**Аннотация.** Экспериментально исследовано влияние углеродфторсодержащей добавки во флюс ОК Flux 10.71 при сварке стали 10ХСНД. Добавка в составе алюминатно-основного флюса положительно влияет на качество металла сварного шва. При использовании 4 и 6 % исследуемой углеродфторсодержащей добавки во флюс ОК Flux 10.71 при сварке стали 10ХСНД снижается общее содержание кислорода в металле шва, увеличиваются значения требуемых механических свойств и ударная вязкость при отрицательных температурах за счет уменьшения загрязненности металла сварного шва оксидными неметаллическими включениями, при этом концентрация углерода в металле сварных швов остается на уровне концентрации углерода основного металла.

**Ключевые слова:** дуговая сварка, флюс, углеродфторсодержащая добавка, сварной шов.

*N.A. Kozyrev, R.E. Kryukov, A.V. Roor, S.N. Starovatskaya, V.F. Igushev*

Siberian State Industrial University

## THE INFLUENCE INVESTIGATION OF THE INTRODUCTION OF CARBON-FLUORINE CONTAINING ADDITIVES IN FLUX OK 10.71 ON THE PROPERTIES OF 10HSND STEEL WELDS

**Abstract.** The experimental study of the effect of carbon-fluorine containing additives in flux OK 10.71 for 10HSND steel welding has been carried out. The studies have shown, that the additive in the composition of an aluminate-base flux has a positive effect on the weld quality. It has been found out that using carbon-fluorine containing additives in an amount of 4 and 6 % in OK 10.71 flux by 10HSND steel welding the total oxygen content in the weld decreases, but the value of required mechanical properties and the impact viscosity at low temperatures increase, at the expense of reducing the impurity of the weld by oxide nonmetallic inclusions, besides the carbon concentration in the welds remains at the carbon concentration level of base metal.

**Keywords:** arc welding, flux, carbon-fluorine containing additive, weld.

*E-MAIL:* kozyrev\_na@mtsp.sibsiu.ru

В предыдущих работах [1 – 3] были проведены исследования влияния углеродфторсодержащей добавки, входящей в состав плавящего флюса на свойства металла сварных швов. Показано, что образующиеся с участием углерода соединения оксида и диоксида углерода CO и CO<sub>2</sub> находятся в газообразном состоянии, легко удаляются и не загрязняют металл шва неметаллическими включениями. Однако использование углерода в качестве раскислителя может привести к науглероживанию металла, что, в свою очередь, ухудшает механические свойства и структуру металла сварных швов.

В настоящей работе проведено исследование влияния введения углеродфторсодержащей добавки в алюминатно-основной агломерированный флюс ОК Flux 10.71. Использовали углеродфторсодержащую добавку следующего химического состава: 32,1 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 18,78 % F,

9,9 % Na<sub>2</sub>O, 0,44 % K<sub>2</sub>O, 1,47 % CaO, 15,6 % SiO<sub>2</sub>, 2,27 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 19,27 % C<sub>общ</sub>, 0,049 % MnO, 0,062 % S, 0,069 % P. Химический состав флюса ОК Flux 10.71 следующий: 2,80 % FeO, 6,78 % MnO, 11,58 % CaO, 19,93 % SiO<sub>2</sub>, 16,73 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 27,67 % MgO, 2,15 % Na<sub>2</sub>O, 0,02 % K<sub>2</sub>O, 17,27 % F, 0,76 % S, 0,03 % P, 0,76 % C.

Углеродфторсодержащую добавку вводили во флюс в количестве 4 и 6 %. За базовый вариант был принят образец, сваренный под флюсом ОК Flux 10.71 без добавки.

Сварку двусторонних стыковых швов без разделки кромок на образцах размером 200×500 мм из стали 10ХСНД (ГОСТ 6713 – 91), толщиной 16 мм проводили сварочным трактором ASAW-1250 с использованием сварочной проволоки марки Св-08ГА (ГОСТ 2246 – 70) при следующих режимах: с одной стороны: сварочный ток  $I_{св} = 650$  А, напряжение на дуге  $U_{д} = 34$  В, скорость сварки  $V_{св} = 25$  м/ч, диаметр проволоки  $d = 4$  мм; с другой стороны  $I_{св} = 680$  А,  $U_{д} = 34$  В,  $V_{св} = 25$  м/ч. Определение химического состава металла сварных

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации госзаказа 7.5021.2011.

швов на содержание углерода, серы и фосфора проводили химическими методами по ГОСТ 12344 – 2003, ГОСТ 12345 – 2001, ГОСТ 12347 – 77 соответственно, на содержание марганца, кремния, хрома, никеля, меди в металле и оксидов кальция, кремния, магния, алюминия, марганца, железа, калия, натрия, фтора во флюсах с добавками и полученных шлаках проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре XRF-1800 (производства фирмы SHIMADZU). Химический состав металла сварных швов, флюсов и шлаков приведен в табл. 1 – 3 соответственно.

Металлографические исследования проводили на полированных микрошлифах с помощью оптического микроскопа OLYMPUS GX-51 в светлом поле при увеличении 50 и 200. Исследования показали, что введение во флюс ОК Flux 10.71 углеродфторсодержащей добавки в количестве до 6 % не привело к структурным изменениям. На рис. 1, 2 приведены фотографии различных участков сварных швов. Структура металла удовлетворительная, зерно оценивается баллом 9 – 10 по ГОСТ 5639 – 82. В области сварных швов встречаются редкие включения экзогенного происхождения. В микроструктуре всех проб наблюдалось схожее зонное строение: область сварного шва, переходная зона,

основной металл. В структуре основного металла присутствуют равновесные зерна феррита и перлит в стыках ферритных зерен. В переходной зоне от основного металла к наплавленному наблюдается мелкозернистая структура. В зоне сварного шва наблюдается выраженная микроструктура в виде вытянутых в направлении отвода тепла зерен.

Результаты испытаний по разрушающему контролю образцов, проведенных по ГОСТ 6996 – 66, показали увеличение ударной вязкости при отрицательных температурах (табл. 4), что, по-видимому, связано со сниже-

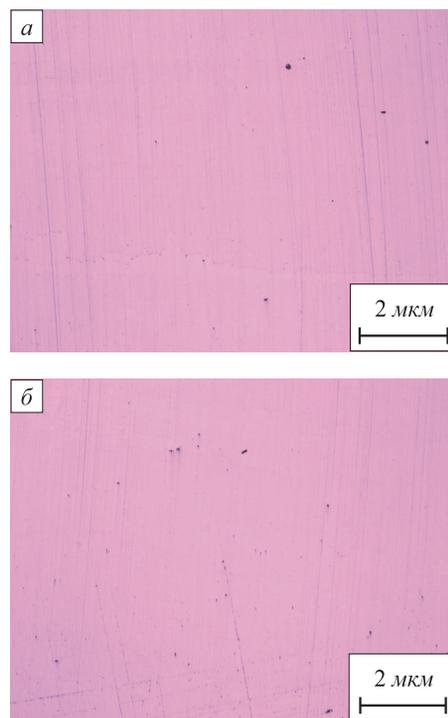


Рис. 1. Неметаллические включения в поверхностной зоне металла сварного шва при сварке с 4 % (а) и 6 % (б) добавки во флюс

Т а б л и ц а 1

**Химический состав металла сварных швов при различном содержании добавки ОК Flux 10.71**

Количество добавки, %	Содержание, %, элемента					
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Cu
–	0,084	0,63	0,87	0,34	0,42	0,30
4	0,103	0,64	0,91	0,35	0,41	0,31
6	0,109	0,66	0,83	0,37	0,45	0,31

Т а б л и ц а 2

**Химический состав флюсов с углеродфторсодержащей добавкой**

Количество добавки, %	Содержание, %, элемента											
	FeO	MnO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	F	S	P	C
4	3,00	7,48	10,98	21,54	18,44	30,16	2,53	0,05	18,01	0,07	0,04	1,41
6	3,24	7,06	10,90	21,35	19,42	27,85	3,25	0,05	17,72	0,19	0,03	2,97

Т а б л и ц а 3

**Химический состав полученных после сварки шлаков при различном содержании добавки ОК Flux 10.71**

Количество добавки, %	Содержание, %, элемента											
	FeO	MnO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	F	S	P	C
–	2,75	6,24	9,96	24,56	19,25	32,18	2,00	0,02	13,06	0,02	0,02	0,69
4	2,97	6,52	9,73	25,59	19,01	31,29	2,46	0,05	13,26	0,05	0,02	1,25
6	2,89	6,36	9,73	25,79	18,77	31,44	2,60	0,04	12,99	0,07	0,02	1,09

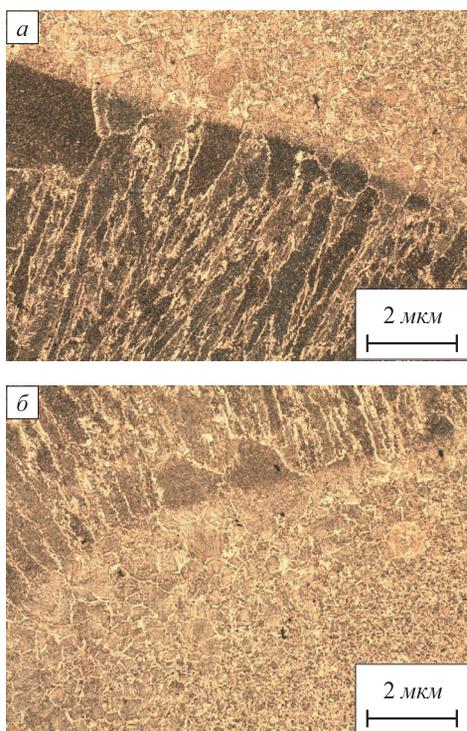


Рис. 2. Микроструктура металла в зоне шва при сварке с 4 % (а) и 6 % (б) добавки во флюс

Таблица 4

**Механические свойства металла сварных соединений при сварке под флюсом ОК Flux 10.71 при различном его содержании**

Количество добавки, %	$\sigma_{\text{в}}$ , МПа	$\psi$ , %	КСУ, Дж/см <sup>2</sup> , при $t = -70$ °С
–	559	34	30
4	581	30	53
6	591	28	76
Требования ГОСТ 6713 – 91 и СТО-ГК «Трансстрой»-012 – 2007			
	≥ 530	≥ 19	≥ 29

нием концентрации кислорода в металле сварного шва (табл. 5). Твердость измеряли согласно шаблона (рис. 3) в основном металле, на границе сплавления и в металле шва. Введение углеродфторсодержащей добавки во флюс не привело к повышению твердости (табл. 6).

**Выводы.** При использовании исследуемой углеродфторсодержащей добавки во флюс ОК Flux 10.71 в количестве 4 и 6 % при сварке стали 10ХСНД снижается общее содержание кислорода в металле шва, улучшаются требуемые механические свойства и увеличивается ударная вязкость при отрицательных температурах (за счет уменьшения загрязненности металла сварного шва оксидными неметаллическими включениями), при этом концентрация углерода в металле сварных швов остается на уровне концентрации углерода в основном металле.

Таблица 5

**Содержание кислорода в металле сварного шва при использовании флюса Flux ОК 10.71 при различном содержании добавки**

Количество добавки, %	Массовая доля кислорода, ppm (средние значения)		
	общая	в силикатах	в алюминатах
–	314,6	52,3	162,1
4	261,0	46,7	127,9
6	226,7	30,0	48,0

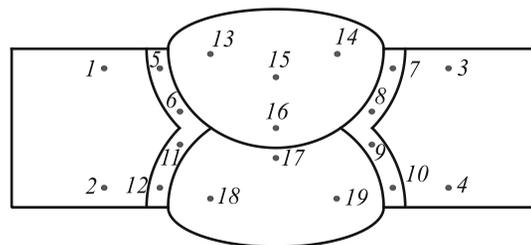


Рис. 3. Схема расположения точек замера твердости

Таблица 6

**Твердость металла в исследуемых точках**

Количество добавки, %	Твердость НВ в точках																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
	основной металл				зона термического влияния								сварной шов						
–	208	203	211	219	180	174	176	180	175	181	175	175	196	198	195	175	175	206	208
	210*				177*								193*						
4	197	198	210	213	183	169	180	167	161	173	168	182	196	198	195	168	173	206	208
	205*				173*								192*						
6	196	199	204	204	174	171	176	165	160	160	156	160	198	196	187	168	160	172	163
	201*				165*								178*						

Примечание. Звездочкой обозначено среднее значение.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Козырев Н.А., Игушев В.Ф., Голдун З.В. и др. // Изв. вуз. Чер. металлургия. 2012. № 10. С. 35 – 38.
2. Козырев Н.А., Игушев В.Ф., Старовацкая С.Н. и др. // Изв. вуз. Чер. металлургия. 2012. № 6. С. 26 – 29.

3. Козырев Н.А., Игушев В.Ф., Крюков Р.Е. и др. // Изв. вуз. Чер. металлургия. 2013. № 4. С. 30 – 34.

© 2014 г. Н.А. Козырев, Р.Е. Крюков,  
А.В. Поор, С.Н. Старовацкая, В.Ф. Игушев  
Поступила 31 октября 2013 г.

УДК 669.046:662.778

**Э.К. Якубайлик<sup>1</sup>, В.И. Килин<sup>2</sup>, И.М. Ганженко<sup>2</sup>,  
М.В. Чижик<sup>3</sup>, С.В. Килин<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> Институт физики СО РАН (г. Красноярск)

<sup>2</sup> ОАО «Евразруда» (г. Новокузнецк)

<sup>3</sup> ОАО «Красцветмет» (г. Красноярск)

<sup>4</sup> ЗАО «Полус» (г. Красноярск)

## ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОКРОЙ МАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИИ ПЕРВИЧНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ СИБИРСКИХ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

**Аннотация.** Подведены результаты исследований лабораторной мокрой сепарации первичных концентратов железорудных месторождений Сибири – сырья Абагурской обогатительной фабрики ОАО «Евразруда». Мокрый магнитный анализ выполнен на девяти пробах класса –0,07 мм промпродуктов двух типов руд – магнетитовых и слабоокисленных в магнитном поле 80 кА/м. Измерены основные магнитные характеристики исходных первичных концентратов и продуктов их сепарации. Наибольший выход магнитного продукта получен на магнетитовых рудах – более 68 % (Абакан), на слабоокисленных – существенно меньше (43 – 45 %), т.е. выход падает с уменьшением содержания магнетита в исходном материале. Практические рекомендации: слабоокисленные руды целесообразно обогащать в общей шихте с магнетитовыми для уменьшения потерь железа с хвостами; необходимо завершить реконструкцию магнитных систем сепараторов ПБМ 90/250 с переходом на высокоинтенсивные магниты.

**Ключевые слова:** мокрая магнитная сепарация, концентрат, руда.

**E.K. Yakubaylik<sup>1</sup>, V.I. Kilin<sup>2</sup>, I.M. Ganzhenko<sup>2</sup>, M.V. Chizhik<sup>3</sup>, S.V. Kilin<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> Institute of Physics SB RAS (Krasnoyarsk)

<sup>2</sup> OAO "Evrazruda" (Novokuznetsk)

<sup>3</sup> OAO "Krasvetmet" (Krasnoyarsk)

<sup>4</sup> ZAO "Polyus" (Krasnoyarsk)

## THE LABORATORY INVESTIGATIONS OF WET MAGNETIC SEPARATION OF THE PRIMARY CONCENTRATES FROM THE SIBERIAN IRON-ORE DEPOSITS

**Abstract.** In this paper the results of the investigations of the wet laboratory separation of the primary concentrates from the Siberian iron-ore deposits (raw materials of Abagurskaya concentrating mill –“Evrazruda” JSC) are shown. Wet magnetic analysis has been carried out on nine samples (0.07 mm class) of two ores types – magnetite and sub-acidulate at the magnetic field ( $H = 80$  kA/m) ores. The quantity of the obtained largest magnetic product output is above 68 % (Abakan) for magnetite ores and 43 – 45 % for sub-acidulate ores, i.e. the yield diminishes with a decrease of the magnetite content at the initial material. Practical guidelines: it is appropriate to concentrate sub-acidulate ores at the common charge with the magnetite ores to decrease the losses of the iron with tailings; it is necessary to complete the reconstruction of the magnetic systems of PBM 90/250 separators with using the high-insensitive magnets.

**Keywords:** wet magnetic separation, concentrate, ore.

E-MAIL: yakubailik@gmail.com

Железорудный концентрат Абагурской обогатительной фабрики, производимый для металлургического передела на ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК», является конечным продуктом сложной обогатительной технологии с первичными концентратами руд сибирских месторождений. Из них формируется многокомпо-

нентная шихта, из которой в итоге извлекается концентрат; часть же железа, связанная с железосиликатами, серой и окисленными минералами, теряется с хвостами обогащения.

Исходные первичные концентраты в силу различных условий образования руд отличаются составом,

прежде всего, ферромагнитных минералов, их количеством, крупностью зерен и другими параметрами, что приводит к значительным колебаниям их магнитных характеристик и как следствие – широкому спектру показателей мокрой магнитной сепарации первичных концентратов разных месторождений.

Для получения оптимального конечного продукта – концентрата для металлургии, подбора технологических условий его производства необходимо знание показателей мокрого магнитного обогащения всех составляющих исходной шихты.

Целью настоящей работы является определение показателей лабораторной мокрой сепарации исходных первичных концентратов (сырья Абагурской фабрики) и оценка взаимосвязи магнитных свойств материала и полученных показателей магнитного разделения.

Техническим отделом Абагурской фабрики ОАО «Евразруда» были подготовлены пробы усредненных первичных концентратов крупностью  $-1 + 0$  мм руд девяти сибирских железорудных месторождений: Тейского, Изых-Гольского, Краснокаменского – слабоокисленные руды и Ирбинского (К42 и К45), Казского, Шерегешского, Таштагольского (К42) и Абаканского (К45) – магнетитовые руды.

Классификация исходных проб, их ситовый анализ, мокрая магнитная сепарация и измерения магнитных свойств выполнены в Институте физики СО РАН.

Мокрый магнитный анализ проб осуществлен на анализаторе 25Т с использованием 100 % материала крупностью  $-0,071$  мм в магнитном поле напряженностью 80 кА/м, близком к «рабочему» полю сепарации.

Магнитные свойства исходных первичных концентратов и продуктов их сепарации класса  $-0,071$  мм измерены на автоматизированном вибрационном магнитометре в полях насыщения  $H \approx 800$  кА/м, а также в поле  $H = 80$  кА/м. Погрешность измерения магнитного момента – не хуже  $10^{-8}$  А·м<sup>2</sup>, магнитного поля – 40 А/м, массы исходных образцов – 0,1 мг, массы исследуемых образцов – примерно 5 мг. Методика измерений описана в работе [1].

Измерены основные магнитные характеристики: удельная намагниченность насыщения  $\sigma_s$ , удельная намагниченность  $\sigma$  в поле  $H = 80$  кА/м, удельная остаточная намагниченность  $\sigma_r$ , коэрцитивная сила  $H_c$ . С использованием данных определения параметров  $\sigma$  и  $H$  по петлям гистерезиса подсчитаны значения удельной магнитной восприимчивости  $\chi$  в поле  $H = 80$  кА/м.

Химический анализ исходных и изученных образцов – продуктов сепарации – проведен в Центральной технологической лаборатории ОАО «Евразруда».

Показатели мокрой магнитной сепарации первичных концентратов и результаты химического анализа продуктов разделения приведены в табл. 1.

В целом результаты лабораторной сепарации первичных концентратов, включая выход концентрата, количество в нем железа, его извлечение, потери с

хвостами, на магнетитовых рудах выше, нежели на слабоокисленных. На рис. 1 представлены зависимости выхода магнитного продукта сепарации ( $\gamma_m$ ) от содержания железа в исходных пробах; заметна корреляция параметра  $\gamma_m$  и содержания железа общего ( $Fe_{общ}$ ) и магнитного ( $Fe_{маг}$ ).

Во всех полученных магнитных продуктах высокое содержание железа: примерно от 61 до 67 %  $Fe_{общ}$  и 60 – 66 %  $Fe_{маг}$ ; минимум – на тейском слабоокисленном первичном концентрате. Близки к «пределу» показатели извлечения металла из первичных концентратов: железа общего – около 90 % (за исключением слабоокисленных руд), железа магнетитового – 92 – 98 %.

Прямой линейной связи содержания железа в концентрате мокрой сепарации с его количеством в исходном материале не обнаруживается, поскольку состав и структура руд различны.

О потерях железа с хвостами сепарации можно сказать следующее. Уходит в хвосты слабомагнитное железо слабоокисленных руд – мартит и лимонит; сульфидное – магнетитовых руд, магнитные свойства которых практически на порядок меньше, чем у магнетита. Наибольшие потери железа магнетитового на пробах месторождения Изых-Гол – около 4 %; велики его потери на пробах абаканского первичного концентрата – примерно 2,7 %; в хвостах сепарации ирбинских проб – более 2 %  $Fe_{маг}$ , в хвостах обогащения остальных первичных концентратов – в пределах 1,9 – 1,5 %.

В описанных выше лабораторных опытах обогащения, проведенных в поле  $H = 80$  кА/м, наименьшее содержание железа магнетитового содержится в хвостах (1,51 %), что выше фактически достигаемых производственных показателей на фабрике (1,0 – 1,1 %). Однако на фабрике мокрая сепарация ведется в основном на сепараторах ПБМ 90/250 с модернизированной магнитной системой на основе высокоинтенсивных постоянных магнитов типа неодим–железо–бор с полем в рабочей зоне сепарации 176 кА/м.

С ростом напряженности поля в концентрат частично извлекаются и слабомагнитные минералы, что ведет к уменьшению потерь железа магнетитового с хвостами. Это подтверждают и проведенные опыты по обогащению окисленных руд Абаказа, где потери  $Fe_{маг}$  в поле с высокой напряженностью ( $H = 480$  кА/м) составляют порядка 0,4 – 0,7 %, что вдвое меньше, чем при  $H = 80$  кА/м [2].

Характер взаимосвязи магнитных свойств исходных первичных концентратов руд различных месторождений и показателей их лабораторной мокрой сепарации подтверждает основную закономерность магнитного обогащения – прямую пропорциональность показателей обогащения, обусловленных силой магнитного притяжения  $F_m$ , величине  $\chi$  – удельной магнитной восприимчивости руды [3].

В табл. 2 сведены параметры, характеризующие магнитные свойства исходных первичных концент-

Результаты мокрой магнитной сепарации первичных концентратов

Проба руды месторождения	Выход концентрата, %	Содержание, %				Извлечение, %	
		Fe <sub>общ</sub>	Fe <sub>маг</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>общ</sub>	Fe <sub>маг</sub>
Тея	51,5	61,25	60,37	25,32	59,46	87,62	96,85
	48,5	8,97	1,87	3,22	9,26	12,12	2,87
Исходная	100,0	36,0	32,1	14,83	35,09	–	–
Изых-Гол	43,5	67,33	66,24	20,18	73,86	71,08	93,25
	56,5	20,60	3,83	2,98	26,13	28,25	7,00
Исходная	100,0	41,2	30,9	10,48	47,23	–	–
Ирба, К42	60,5	66,39	65,54	27,43	64,46	89,45	97,18
	39,5	11,30	1,91	4,58	11,08	9,94	1,85
Исходная	100,0	44,9	40,8	18,53	43,64	–	–
Ирба, К45	60,9	66,34	65,53	26,38	65,59	89,78	97,57
	39,1	11,35	2,08	4,39	11,36	9,86	1,98
Исходная	100,0	45,0	40,9	17,82	44,60	–	–
Краснокаменск	45,25	65,94	65,11	23,45	68,26	76,70	92,35
	54,75	14,71	1,59	7,84	12,34	20,70	2,74
Исходная	100,0	38,9	31,9	15,15	38,85	–	–
Каз	64,75	64,67	63,26	34,11	54,62	88,90	96,6
	35,25	15,05	1,89	11,84	8,38	11,26	1,58
Исходная	100,0	47,1	42,4	26,62	37,87	–	–
Шерегеш	60,0	63,04	62,14	27,75	59,35	91,80	97,60
	40,0	8,34	1,51	3,86	7,65	8,09	1,58
Исходная	100,0	41,2	38,2	18,33	38,57	–	–
Таштагол, К42	55,5	66,06	65,33	27,32	64,14	88,56	97,2
	44,5	10,59	1,60	4,81	9,80	11,38	1,9
Исходная	100,0	41,4	37,3	17,27	40,07	–	–
Абакан, К45	68,5	66,80	65,75	29,79	65,45	89,89	97,91
	31,5	17,60	2,67	12,08	11,76	10,89	1,82
Исходная	100,0	50,9	46,0	24,81	45,29	–	–

Примечание. В числителе – для магнитной фракции, в знаменателе – немагнитной.

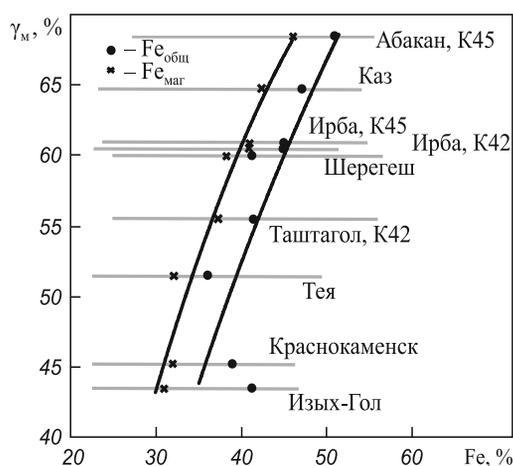


Рис. 1. Зависимость выхода магнитного продукта сепарации от содержания железа в исходных пробах для проб образцов различных месторождений

ратов. Сопоставляя приведенные значения удельной намагниченности насыщения  $\sigma_s$ , удельной намагниченности  $\sigma$ , удельной магнитной восприимчивости  $\chi$  в поле  $H = 80$  кА/м с показателями сепарации – выходом магнитного продукта  $\gamma_m$ , содержанием железа магнетитового Fe<sub>маг</sub>, отметим, что как наибольшие, так и наименьшие значения этих параметров получены на одних и тех же пробах – Абакана и Изых-Гола. Можно добавить, что выход магнитного продукта, как отмечено выше, максимален для магнетитовых первичных концентратов и падает с уменьшением содержания магнетита в исходном материале.

На рис. 2 представлена зависимость выхода магнитного продукта от удельной намагниченности насыщения исходного первичного концентрата ( $\gamma_m$  от  $\sigma_s$ ); также построена зависимость показателя  $\gamma_m$  от удельной намагниченности  $\sigma$  в поле напряженностью

**Параметры, характеризующие магнитные свойства исходных первичных концентратов (числитель) и продуктов их мокрой сепарации – магнитной фракции (знаменатель)**

Проба с месторождения	$\sigma_s$ , А·м <sup>2</sup> /кг	$\sigma_r$ , А·м <sup>2</sup> /кг	$\sigma_{H=80 \text{ кА/м}}$ , А·м <sup>2</sup> /кг	$H_c$ , кА/м	$\chi_{H=80 \text{ кА/м}} \cdot 10^{-4}$ , м <sup>3</sup> /кг
Тея	<u>39,76</u> 73,70	<u>5,57</u> 7,53	<u>26,60</u> 55,50	<u>4,96</u> 4,78	1,88
Изых-Гол	<u>26,57</u> 57,65	<u>2,87</u> 8,63	<u>14,93</u> 38,00	<u>10,56</u> 9,66	1,28
Ирба, К42	<u>48,00</u> 76,70	<u>2,87</u> 6,75	<u>32,10</u> 59,50	<u>4,09</u> 3,76	2,24
Ирба, К45	<u>47,07</u> 73,20	<u>3,18</u> 7,14	<u>31,40</u> 56,30	<u>4,68</u> 4,31	2,16
Абакан, К45	<u>56,93</u> 81,98	<u>3,92</u> 8,09	<u>38,50</u> 61,70	<u>4,53</u> 4,58	2,58
Таштагол, К42	<u>45,28</u> 78,62	<u>2,04</u> 5,84	<u>30,42</u> 61,70	<u>3,15</u> 3,09	2,10
Шерегеш	<u>48,73</u> 78,25	<u>2,56</u> 6,40	<u>33,25</u> 61,40	<u>3,47</u> 3,40	2,25
Каз	<u>48,91</u> 75,48	<u>3,19</u> 7,01	<u>33,30</u> 58,80	<u>4,26</u> 3,94	2,19
Краснокаменск	<u>33,81</u> 71,40	<u>2,42</u> 7,66	<u>20,45</u> 51,70	<u>6,02</u> 5,50	1,62

$H = 80 \text{ кА/м}$  – поле сепарации. Видна явная корреляция параметров.

Качество выделенных лабораторной мокрой сепарацией первичных концентратов магнитных продуктов наряду с данными химического анализа характеризуют и их магнитные свойства. Параметры магнитных свойств продуктов разделения первичных концентратов – магнитных фракций – также приведены в табл. 2.

В сравнении с «исходными» резко выросли значения  $\sigma_s$  магнетитовых продуктов (максимум  $82 \text{ А·м}^2/\text{кг}$  на пробах образцов с Абакана), существенен рост и других магнитных характеристик:  $\sigma_{H=80 \text{ кА/м}}$ ,  $\sigma_r$ . За счет

увеличения содержания магнетита в магнитном продукте высоки значения  $\sigma_s$  и слабоокисленных руд с минимумом на пробах с Изых-Гола ( $58 \text{ А·м}^2/\text{кг}$ ), причем на слабоокисленных рудах «прирост» больше, чем на магнетитовых: на пробах с Изых-Гола и Краснокаменска – более, чем в два раза. Цифры «прироста» основных магнитных характеристик магнитного продукта обогащения можно оценить по данным табл. 2.

Значения коэрцитивной силы  $H_c$  магнитных продуктов магнетитовых руд практически не изменились, а слабоокисленных – уменьшились из-за падения в магнитном продукте количества слабомагнитных минералов, обладающих высокой магнитной жесткостью.

Сводный анализ данных табл. 1 и 2, содержащих достигнутые показатели лабораторной сепарации первичных концентратов и величины магнитных характеристик продуктов, позволяет говорить о прямой пропорциональности названных групп параметров, подтверждая принципы магнитного обогащения.

**Выводы.** Наибольший выход магнитного продукта получен на магнетитовых рудах – более 68 % (на Абаканских), на слабоокисленных – существенно (на треть) меньше – 44 % (на Изых-Гольских). Магнитные характеристики ( $\sigma_s$ ) концентратов лабораторного обогащения первичных концентратов в основном близки: 73 –  $82 \text{ А·м}^2/\text{кг}$  для магнетитовых и 58 –  $73 \text{ А·м}^2/\text{кг}$  для слабоокисленных руд и значительно выше своих аналогов в исходном материале. Пониженные показатели лабораторной сепарации и магнитных характеристик

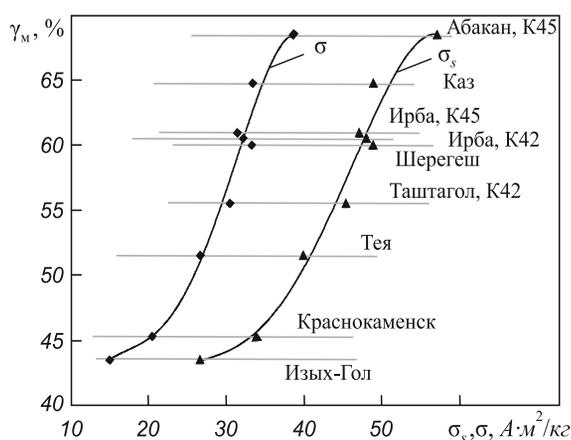


Рис. 2. Зависимость выхода концентрата от магнитных характеристик для проб образцов различных месторождений

продуктов слабоокисленных руд свидетельствуют о целесообразности их мокрого обогащения в составе шихты с магнетитовыми рудами для уменьшения потерь железа с хвостами. Частицы магнетита с высокой удельной намагниченностью становятся центрами флокуляции зерен слабомагнитных минералов, тем самым оставляя их в магнитной фракции. Наблюдаемая зависимость потерь магнетитового железа с хвостами от магнитного поля сепарации указывает на необходимость завершения реконструкции магнитных систем сепараторов типа ПБМ 90/250 с заменой заводских магнитов из феррита бария на высокополевые магниты из сплава типа неодим–железо–бор. Достигнутые результаты лабораторной сепарации могут быть «ориен-

тирами» при разработке технологических режимов на фабрике.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Балаев А.Д., Бояршинов Ю.В., Карпенко М.М., Хрусталева Б.П. // ПТЭ. 1985. Т. 3. С. 167, 168.
2. Килин В.И., Якубайлик Э.К., Костененко Л.П., Ганженко И.М. // ФТПРПИ. 2012. № 2. С. 160 – 166.
3. Кармазин В.В., Кармазин В.И. Магнитные, электрические и специальные методы обогащения полезных ископаемых. Т. 1. Высшее горное образование. – М.: изд. МГТУ, 2005. – 670 с.

© 2014 г. Э.К. Якубайлик, В.И. Килин, И.М. Ганженко, М.В. Чижик, С.В. Килин  
Поступила 12 февраля 2013 г.

12 февраля 2014 г. исполняется 150 лет со дня рождения великого русского ученого-металлурга, члена-корреспондента АН СССР, организатора и первого заведующего кафедрой металлургии стали и теории печей Уральского политехнического института Владимира Ефимовича Грум-Гржимайло. В честь этого знаменательного события ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» совместно ОАО «УГМК Холдинг» с 26 по 29 марта 2014 г. проводит международную научно-практическую конференцию «Творческое наследие В.Е. Грум-Гржимайло», III Всероссийскую научно-практическую конференцию студентов, аспирантов и молодых ученых «Теплотехника и информатика в образовании, науке и производстве» (ТИМ'2014) с международным участием, олимпиаду для школьников по истории металлургии.

**Проект организации конференций получил финансовую поддержку Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 14-08-06802).**

**Цель конференций** – анализ и обсуждение актуальных проблем металлургической теплотехники и разработка рекомендаций по повышению энергоэффективности технологий в металлургии, машиностроении, промышленности строительных материалов.

#### **Основные задачи конференций:**

1. Оценка современного состояния теории и практики в области металлургической теплотехники, систем автоматизации и информатизации в образовании, науке и производстве, а также разработка рекомендаций по дальнейшему их развитию.
2. Привлечение работников научно-исследовательских институтов, проектных органи-

заций, фирм, промышленных предприятий и вузов к обсуждению новых подходов к созданию тепловых агрегатов и разработке режимов, удовлетворяющих возросшим требованиям энергоэффективности, ресурсосбережения и защиты окружающей среды.

3. Развитие интеграции образования и науки, исследовательской и инновационной деятельности вузов в целях дальнейшего повышения качества подготовки квалифицированных специалистов в области металлургической теплотехники, систем автоматизации и информатизации широкого назначения, привлечения студентов к исследовательской работе в университете и участию в решении производственных задач.
4. Укрепление международных связей отечественных и зарубежных ученых.

#### **Основные научные направления работы конференций включают в себя:**

- математическое и физическое моделирование тепломассообменных и газодинамических процессов в тепловых агрегатах металлургии, машиностроения и промышленности строительных материалов;
- методы и способы эффективного использования энергетических ресурсов в металлургии, машиностроения, промышленности строительных материалов;
- состояние и проблемы подготовки кадров для металлургии в высшей школе (круглый стол).

**Подробная информация о конференциях представлена на сайте кафедры «Теплофизика и информатика в металлургии» УрФУ (<http://tim.ustu.ru>).**

*Л.Л. Любимова, А.А. Макеев, А.А. Ташликов,  
А.С. Заворин, Р.Н. Фисенко*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

## АНОМАЛЬНЫЕ ЭФФЕКТЫ ТЕРМИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК КОТЕЛЬНЫХ СТАЛЕЙ КАК КРИТЕРИЙ ОЦЕНКИ РАБОТОСПОСОБНОСТИ И УВЕЛИЧЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННОГО РЕСУРСА \*

**Аннотация.** Методом высокотемпературной рентгенографии в процессе термоциклических испытаний в вакууме установлены  $\lambda$ -аномальные эффекты термических деформаций кристаллических решеток котельных сталей 10, 08Х18Н10Т, 12Х1МФ, Ди-59 (10Х13Г12БС2Н2Ц2) в узком диапазоне температур, необъясняемые известными фазовыми переходами *I* и *II* рода, связываемые на основе анализа относительных интегральных интенсивностей дифракционных линий с зернограницными превращениями и изменением ориентировок зерен, влияющими на физические, механические характеристики и ресурс работоспособности теплопередающих поверхностей.

**Ключевые слова:** кристаллическая решетка, термические расширения кристаллических решеток, аномальные деформации элементарных ячеек, фазовые переходы *I* и *II* рода, твердые растворы, структурное зерно, межзеренные границы, текстура, ползучесть, ресурс.

*L.L. Lubimova, A.A. Makeev, A.A. Tashlikov,  
A.S. Zavorin, R.N. Fisenko*

National Research Tomsk Polytechnic University

## ANOMALOUS EFFECTS OF THERMAL DEFORMATION OF CRYSTALLINE LATTICE OF BOILER STEEL AS A CRITERION FOR EVALUATING THE PERFORMANCE AND THE INCREASE OF SERVICE LIFE

**Abstract.** By high-temperature X-ray diffraction during thermal cycling tests in vacuum  $\lambda$ -abnormal effects of thermal deformation of crystalline lattice boiler steel 10, 08H18N10T, 12H1MF, D-59 (10H13G12BS2N2TS2) in a narrow temperature range are set. They are not explained by the known phase transitions *I* and *II*, and are associated according to the analysis of the relative integrated intensities of the diffraction lines with the grain-boundary transformations and changes of the orientations of grains, having an influence on physical, mechanical characteristics and the efficiency resource of the heat transfer surfaces.

**Keywords:** crystal lattice, thermal expansion of the crystal lattices, abnormal deformation of the unit cells, phase transitions type *I* and *II*, solid solutions, the structural grain, grain boundaries, texture, creep, resource.

E-MAIL: lll@tpu.ru

Аномальные расширения кристаллических решеток сталей и сплавов [1 – 6] особенно проявляются при малоцикловом температурном нагружении. Важность обнаруженного явления для эксплуатационных свойств конструкционных материалов теплоэнергетического оборудования очевидна и состоит в том, что в определенном, узком интервале температур (как правило, служебных или близких к ним) скачкообразно изменяется коэффициент линейного расширения кристаллических решеток, который, как и модуль упругости, определяет сопротивление атомов смещению, но уже под действием температур. Значит, чем выше модуль упругости, тем больше температура плавления, тем меньше коэф-

фициент теплового расширения. При этом, находясь в твердом состоянии, у вещества изменяются не только модуль упругости, но и плотность, микротвердость (например, у стронция – в 15 раз [7]), теплоемкость, пластичность. Увеличивается газопроницаемость (например, растворимость азота в железе увеличивается в 14 раз, растет коэффициент диффузии водорода [7]), что имеет существенное значение, в том числе и для конструкционных материалов ядерных реакторов, склонных к разрушению за счет наводороживания.

Изучение аномалий термического расширения кристаллических решеток в конструкционных материалах, сопровождающихся значительным изменением свойств, позволит выделить причины, механизмы и закономерности их изменения. Это позволит углубить понимание технологических процессов отжига, режимов

\* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 11-08-00782а.

закалки, сверхпластичности, а также проявлений, связанных с необратимыми формоизменениями, потерей прочности и разрушением изделий. Остающаяся недостаточная изученность природы этих эффектов и их влияния на физические, теплофизические и химические свойства конструкционных материалов может сказываться, в частности, на надежности котельных труб и тонкостенных оболочек твэлов ядерных реакторов.

В качестве примера аномальные температурные расширения кристаллических решеток при непрерывном (и необратимом) изменении параметра  $a$  элементарной ячейки  $\alpha$ -твердых растворов на основе железа под воздействием механических и термических циклических нагрузок для образцов из сталей марок 10, 20, 12Х1МФ, 0Х18Н10Т [1 – 4], воспроизводимые для сплавов циркония, ниобия [5, 6], а также для других современных жаропрочных и жаростойких сталей иллюстрируют экспериментальные зависимости (рис. 1, 2).

На фоне непрерывного изменения параметра кристаллической решетки (рис. 2) наблюдаются осцилляции, существенно выходящие за рамки флуктуаций погрешности, которая при определении параметра решетки стали 10 составляла  $\pm 0,0001 \text{ \AA}$ , а стали 20 –  $\pm 0,0003 \text{ \AA}$ . В начальный период эксперимента параметр решетки изменяется с большой скоростью, а после 50 – 60 ч термоциклических испытаний – крайне медленно, со скоростью порядка  $(2 - 8) \cdot 10^{-5} \text{ \%}/\text{ч}$ . Для разных сталей эта скорость различна, но при этом является характерной для скорости ползучести на ее установившейся стадии (рис. 2).

Изменение параметра элементарной ячейки, чувствительного к концентрации примесей внедрения, может быть связано с распадом пересыщенного твердого

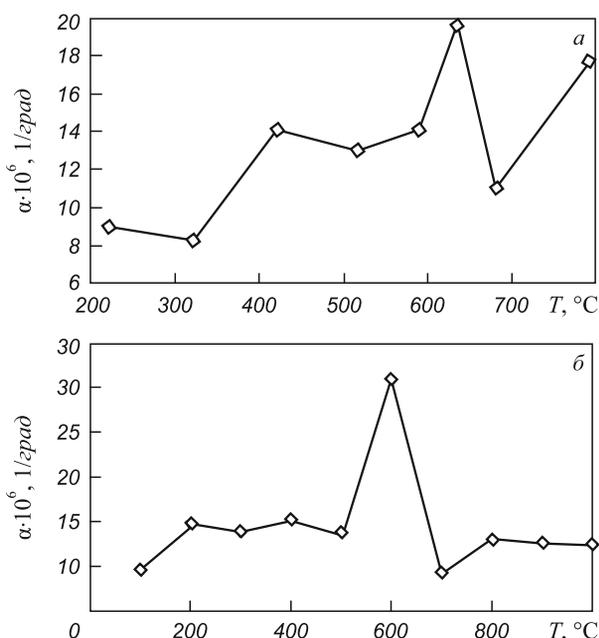


Рис. 1. Зависимость тепловых расширений кристаллических решеток сталей 12Х1МФ [3] (а) и 08Х18Н10Т [4] (б) от температуры

раствора за счет искусственного старения при повышенных температурах.

В определенных температурных точках расширения кристаллических решеток наблюдаются аномальные скачки термических деформаций (рис. 1), известные как  $\lambda$ -аномалии (по своему виду кривые тепловых деформаций напоминают греческую букву  $\lambda$ ). Наличие  $\lambda$ -аномалий предсказано теоретически и подтверждено экспериментально для многих сверхчистых металлов [8]. Сведения же о термических расширениях кристаллических решеток сталей и сплавов весьма ограничены.

Для исследованных котельных сталей проявляется зависимость между величиной «скачка»  $\Delta a/a$  и составом стали (рис. 3), а также связь между температурой скачка термических деформаций кристаллических решеток и концентрацией легирующих примесей (рис. 4);  $\lambda$ -аномальные скачки термических деформаций кристаллических решеток наблюдаются для разных сталей в диапазоне температур 550 – 650 °С.

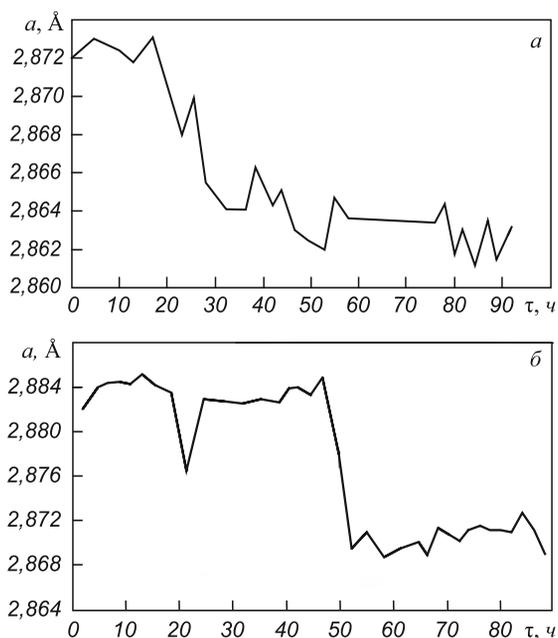


Рис. 2. Зависимость параметра кристаллической решетки стали 10 [1] (а) и стали 20 [2] (б) от времени термоциклирования

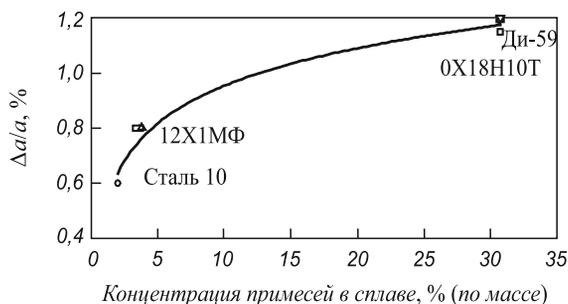


Рис. 3. Изменение  $\Delta a/a$  на «скачке» термических деформаций кристаллических решеток сталей 10 (○), 12Х1МФ (Δ), 0Х18Н10Т (□), Ди-59 (▽) в зависимости от концентрации примесей

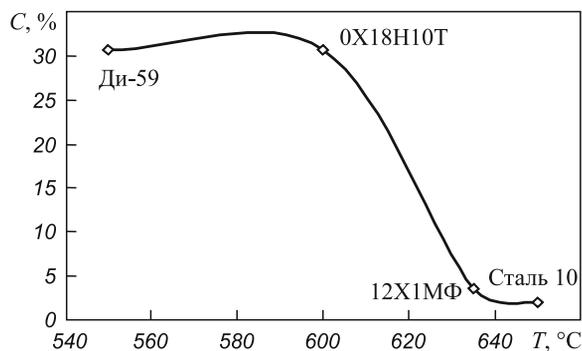


Рис. 4. Влияние концентрации примесей (C) на температуру скачка термических деформаций кристаллических решеток

Отмечается, что аномалии на температурной кривой  $\alpha = f(T)$  обычно являются следствием фазовых переходов I рода (структурных) или II рода (магнитных) [8]. Для фазовых переходов I рода (например,  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение кобальта при температуре порядка 403 °C) характерно скачкообразное изменение первых частных производных по термодинамическим силам от свободной энергии (например, изменение объема и энтропии). Для сталей марок 10, 20 и 12X1MФ перестройка  $\alpha$ -кристаллической структуры в  $\gamma$ -фазу (критическая точка  $A_{c3}$ ) происходит при температурах 876, 845, 880 – 900 °C соответственно. Фазовые переходы II рода характеризуются изменением магнитных свойств вблизи точки Кюри, переходом в сверхпроводящее состояние и т. д. Например, точка Кюри составляет для железа примерно 770 °C (ферромагнитное железо переходит в парамагнитное состояние), для кобальта и никеля – 1131 и 358 °C соответственно [8]. Магнитные превращения не сопровождаются перекристаллизацией структуры, изменением решетки или образованием новых зерен. Не изменяются и механические свойства.

Связать  $\lambda$ -аномальные скачки термических деформаций кристаллических решеток с явлениями упорядочения твердых растворов также не представляется возможным, так как упорядоченные растворы описываются конкретной формулой вследствие определенного соотношения атомов в растворе (например, FeAl, Fe<sub>3</sub>Si и т.д.).

Явление рекристаллизации в сталях формально можно отнести к фазовым переходам I рода, поскольку оно сопровождается перестройкой кристаллической структуры путем перемещения атомов за счет миграции большеугловых границ, хотя в классическом смысле оно не относится к таковым. Температура рекристаллизации для сталей ( $T_{рек} \approx 0,4T_{пл} = 0,4 \cdot 1534 = 614$  °C) близка к температурам наблюдаемых  $\lambda$ -аномалий. Однако аномалии термических расширений кристаллических решеток все-таки не могут быть связаны с явлениями возврата, отдыха и рекристаллизации в связи с тем, что:

– для кривых изменения свойств при рекристаллизации (твердости, электросопротивления, скорости рас-

творения и т. д.) в зависимости от температуры характерна постепенность (ход этих кривых принципиально отличается от вида  $\lambda$ -аномальных кривых);

– отсутствуют аномальные температурные точки;

– измененное свойство металла, претерпевшего отдых, остается далее постоянным;

– степень возврата зависит от времени выдержки и температуры, процесс возврата будет протекать и при более низкой температуре, в этом случае его скорость определится временем выдержки, тогда как особенность  $\lambda$ -аномальных кривых состоит в том, что аномальные свойства проявляются при строго определенной температуре, или, по крайней мере, в узком интервале температур, что характерно для фазового перехода I рода;

– явления возврата и рекристаллизации не объясняют изменений параметра элементарной кристаллической ячейки и хода кривых на рис. 1, 2.

Таким образом,  $\lambda$ -аномальные скачки термических деформаций кристаллических решеток не могут быть объяснены фазовыми переходами I или II рода или процессами, которые можно формально отнести к таковым.

Распад твердого раствора сначала идет с большой скоростью (рис. 2). Начальные стадии старения изменяют механические и физические свойства: сплав упрочняется за счет выделения мелкодисперсных фаз [9]. Это подтверждается графиком зависимости размера зерен от температуры (рис. 5), рассчитанной по условиям дифракции рентгеновских лучей, из которого следует, что диапазон температур 200 – 500 °C характеризуется «диспергированием» зерен (рис. 5) [10]. Начиная с температуры 500 °C, происходит рост зерен, достигающий максимума при 600 – 650 °C, что совпадает с температурой  $\lambda$ -аномального скачка термических деформаций кристаллических решеток (рис. 1, a).

Прочность материала на начальных стадиях старения растет лишь до тех пор, пока выделяющаяся фаза мелкодисперсна. При укрупнении зерен прочность падает, твердость уменьшается (рис. 5) [9]. Далее процесс распада твердого раствора замедляется и наступает стадия «коллоидного равновесия», названная так С.Т. Конобеевским [9], который отмечал, что по мере укрупне-

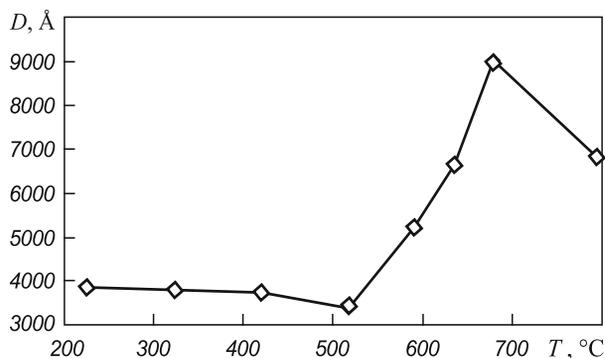


Рис. 5. Размер зерен стали 12X1MФ в зависимости от температуры

ния мелких фаз дальнейший распад твердого раствора идет чрезвычайно медленно. Этот же вывод следует из рис. 2.

На рис. 6 представлено изменение относительных интегральных интенсивностей дифракционных линий, наблюдающееся в процессе термоциклирования. Из теории дифракции рентгеновских лучей следует, что при изменении кристаллографических ориентаций зерен изменяется отражательная способность систем атомных плоскостей и интегральная интенсивность рассеянных лучей.

Например, интегральная интенсивность дифракционного максимума для поликристаллического образца при исследовании его по методу Брэгга определяется из выражения [11]:

$$\frac{I}{I_0} = n^2 \lambda^3 F^2 \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{p}{2\mu} \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2 \sin^2 \theta \cos \theta} \exp \left[ -2 \frac{8\pi^2}{3} \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} U^2 \right],$$

где  $I$  – интегральная интенсивность дифракционной линии;  $I_0$  – интенсивность первичного пучка;  $n$  – число элементарных ячеек в единице объема;  $\lambda$  – длина волны;  $F$  – структурная амплитуда;  $m$  – масса электрона;  $e$  – заряд электрона;  $c$  – скорость света;  $\frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2 \sin^2 \theta \cos \theta}$  – фактор Лоренца-поляризации;  $\theta$  – брэгговский угол дифракции;  $p$  – фактор повторяемости;  $\mu$  – линейный коэффициент ослабления;  $U$  – полные смещения атомов в кристаллической решетке (равны сумме динамических и статических смещений  $U^2 = U_{ст}^2 + U_{дин}^2$ ).

Значения фактора повторяемости  $p_{110}$  и  $p_{200}$  для линий (110) и (200) составляют 12 и 6 соответственно.

Значение фактора Лоренца-поляризации двух линий (для примера с углами дифракции 28,55 и 20,05°) определяются из выражений

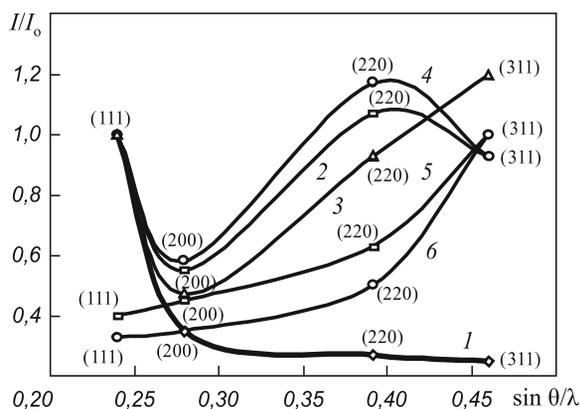


Рис. 6. Изменение относительных интегральных интенсивностей дифракционных линий при возникновении новых кристаллографических ориентаций в процессе высокотемпературного термоциклирования стали 0X18H10T:

1 – исходный образец (100, 200 °C); 2 – 300 °C; 3 – 400, 500 °C; 4 – 600 °C; 5 – 900 °C; 6 – 1000 °C (кривые для температур, при которых сохраняются предыдущие ориентировки, на рисунке не показаны)

$$\frac{1 + \cos^2(2\theta_{110})}{2 \sin^2(\theta_{110}) \cos(\theta_{110})} = \frac{1 + \cos^2(2 \cdot 10,025)}{2 \sin^2(10,025) \cos(10,025)} = 31,54;$$

$$\frac{1 + \cos^2(2\theta_{200})}{2 \sin^2(\theta_{200}) \cos(\theta_{200})} = \frac{1 + \cos^2(2 \cdot 14,275)}{2 \sin^2(14,275) \cos(14,275)} = 15,03.$$

Функции атомного рассеяния составляют:  $f_{Fe(110)} = 18,316$ ,  $f_{Fe(200)} = 15,279$ .

Теоретическое значение относительных интенсивностей двух дифракционных линий (200) и (110) для поликристаллического образца составляет:

$$\frac{I_{(200)}}{I_{(110)}} = \frac{15,03 \cdot 6 \cdot 15,279^2}{31,54 \cdot 12 \cdot 18,316^2} \cdot 100 \% = 16,7 \%$$

Это же отношение имеет вид:

- для совершенного кристалла:

$$\frac{I_{сов(200)}}{I_{сов(110)}} = \frac{F_{200} \frac{1 + \cos(2\theta_{200})}{2 \sin(2\theta_{200})} e^{-\frac{2 \cdot 8\pi^2}{3} \frac{\sin^2(\theta_{200})}{\lambda^2} U^2} P_{200}}{F_{110} \frac{1 + \cos(2\theta_{110})}{2 \sin(2\theta_{110}) \cos(\theta_{110})} e^{-\frac{2 \cdot 8\pi^2}{3} \frac{\sin^2(\theta_{110})}{\lambda^2} U^2} P_{110}} = \frac{I_{(200)}}{I_{(110)}} = \frac{1,97 \cdot 6 \cdot 15,279}{2,82 \cdot 12 \cdot 18,316} \cdot 100 \% = 29 \%$$

- для идеально-мозаичного кристалла:

$$\frac{I_{моз(200)}}{I_{моз(110)}} = \frac{F_{200}^2 \frac{1 + \cos^2(2\theta_{200})}{2 \sin(2\theta_{200})} e^{-\frac{2 \cdot 8\pi^2}{3} \frac{\sin^2(\theta_{200})}{\lambda^2} U^2}}{F_{110}^2 \frac{1 + \cos^2(2\theta_{110})}{2 \sin(2\theta_{110}) \cos(\theta_{110})} e^{-\frac{2 \cdot 8\pi^2}{3} \frac{\sin^2(\theta_{110})}{\lambda^2} U^2}} = \frac{I_{(200)}}{I_{(110)}} = \frac{1,85 \cdot 15,279^2}{2,75 \cdot 18,316^2} \cdot 100 \% = 47 \%$$

здесь  $e$  – экспонента.

Таким образом, явление аномального рассеяния рентгеновских лучей (рис. 6) убедительно свидетельствует об изменении старых и возникновении новых ориентировок зерен в структуре нагреваемого металла в процессе термоциклирования.

Так, начиная с 500 °C, происходит сращивание зерен новых дисперсных фаз (рис. 5), их «встраивание» в старую структуру и возникновение новых кристаллографических ориентировок (рис. 6). Видно, что совершенно новая текстура окончательно наступает при температуре 900 – 1000 °C (рис. 6, кривые 5 и 6). Но, как показывает эксперимент, изменения ориентаций зерен в процессе термоциклирования фиксируются уже при температуре 300 °C (рис. 6, кривая 2), которую по этой причине уже нельзя считать низкой и безопасной для конструкционных материалов теплоэнергетического

оборудования из-за существенного влияния текстуры на механические свойства.

Как отмечалось, рост зерен в процессе рекристаллизации не вскрывает природы  $\lambda$ -аномальных скачков термических деформаций кристаллических решеток, а объяснение наблюдаемых аномалий (рис. 1) возможно связать с зернограничными явлениями в структуре материалов, основываясь на опыте эксплуатации оборудования ТЭС. Установлены существенные структурные изменения, связанные с перемещением и разориентировкой блоков относительно друг друга, следовательно, с изменением границ зерен [12]. Возможный процесс изменения внутризеренных границ проиллюстрирован на рис. 7.

В настоящее время межзеренную границу принято рассматривать как отдельную фазу, играющую огромную роль в формировании прочностных характеристик материала. Отмечается, что, как и любая другая твердая фаза, она может претерпевать фазовые превращения [13]. Однако неясны структура границ, зернограничные фазовые переходы, явления переноса массы в границах, ощущается недостаток экспериментальных данных о структуре границ при их подвижности в термических и механических превращениях. Среди опубликованных материалов нет ни одной гипотезы, которая исчерпывающим образом объясняла бы зернограничные свойства реальных кристаллов, отсутствуют прямые экспериментальные доказательства существования зернограничных фазовых превращений в твердом состоянии [13].

Однако термодинамическая теория предсказывает, что если при температуре, не превышающей температуру плавления, на границе зерен происходит фазовый переход, то в точке перехода высокотемпературная и низкотемпературная фазы должны находиться в термодинамическом равновесии. Это требует равенства давления, температуры и поверхностного натяжения обеих фаз, а энтропия и объем должны меняться скачком при переходе от одной фазы к другой [13].

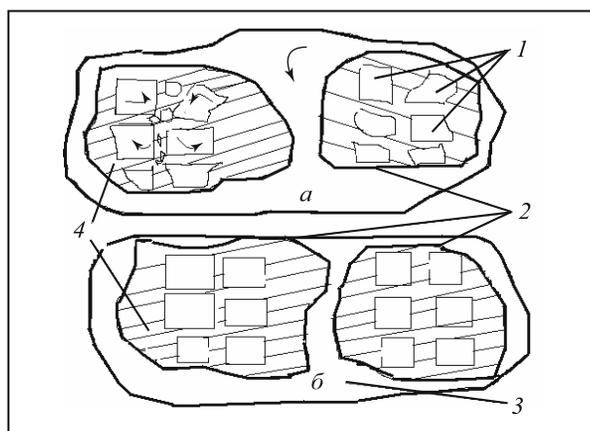


Рис. 7. Схема возникновения новых ориентировок зерен: *а* – исходные ориентировки и рекристаллизация; *б* – новые кристаллографические ориентации кристаллитов и зерен; 1 – кристаллиты; 2 – зерна; 3 – межзеренные границы; 4 – внутризеренные границы

В работе [14] отмечается, что «... границы зерен могут существовать более чем в одном фазовом состоянии и что в них возможны такие же фазовые переходы, как в объеме. Такие фазовые переходы могут проявляться в скачкообразном изменении структуры, прочности, химических и кинетических свойств границ».

Таким образом, доказательства зернограничных фазовых превращений нужно искать в предсказываемых теорией скачкообразных изменениях равновесных характеристик (энтропии, объема, количества адсорбированной примеси), а также неравновесных или кинетических характеристик (скорости миграции границ, зернограничной диффузии, скорости зернограничного проскальзывания, зернограничного внутреннего трения и так далее) [13].

В работе [15] также показано, что изменение и трансформация границ зерен связаны с атомными перестройками, следовательно, являются структурными и относятся к фазовым переходам *I* рода, которые должны сопровождаться  $\lambda$ -аномальным скачком термических деформаций кристаллических решеток.

Фазовые переходы в границах могут быть самыми разнообразными, но каким бы ни было зернограничное превращение, характерным его признаком будет служить скачкообразное изменение характеристик [13].

Таким образом, наличие  $\lambda$ -аномалий термических расширений кристаллических решеток можно объяснить разворотом зерен и трансформацией их границ.

Важно, что в поликристаллах, содержащих очень большое число границ, температура перехода может не быть одинаковой для границ всевозможных ориентаций, и скачкообразное изменение характеристик может наблюдаться при разных температурах (рис. 1). Тем не менее, даже в этом случае температура перехода для многих границ лежит, вероятно, в достаточно узком интервале, так что должно наблюдаться если и не скачкообразное, то хотя бы аномально быстрое изменение измеряемых характеристик.

Отметим, что изменение свойств, обусловленное зернограничным фазовым переходом, должно быть обратимым, как это и следует из рис. 1.

Непрерывно протекающие процессы распада твердых растворов, процессы выделения и коагуляции мелкодисперсных фаз, возникновение новых текстур в стенке трубы котельного агрегата,  $\lambda$ -аномальные скачки термических деформаций кристаллических решеток еще более усилят анизотропию свойств стенки трубы паропровода, пароперегревателя, сварного шва и их недоучет снизит не только эксплуатационную надежность, но и одновременно поставит под сомнение надежность любой диагностики. Все это важно для повышения устойчивости структуры конструкционных материалов, ограничивающей изменения механических характеристик, которые приводят к ползучести, сокращению ресурса и внезапным разрушениям.

**Выводы.** Проявления свойств котельных трубных сталей при воздействии температуры изучены не в полном объеме. В частности, экспериментально установленные температуры аномальных термических расширений кристаллических решеток не объясняются известными фазовыми превращениями *I* и *II* рода. Существующие аномалии свойств материалов и явления структурного полиморфизма имеют разную физическую природу и требуют дальнейшего изучения. При объяснении причин аномалий нужно привлекать представления о зернограничных явлениях как о фазовых превращениях *I* рода. Контроль над зернограничными процессами, важными для повышения устойчивости структуры конструкционных материалов, ограничивающей изменения механических характеристик, которые приводят к ползучести, сокращению ресурса и внезапным разрушениям, возможен путем устранения  $\lambda$ -аномалий тепловых расширений в технологической практике или путем их учета при проектировании изделий.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Любимова Л.Л., Макеев А.А., Заворин А.С. и др. // Изв. ТПУ. 2011. Т. 319. № 4. С. 35 – 39.
2. Любимова Л.Л., Макеев А.А., Заворин А.С. и др. // Изв. ТПУ. 2006. Т. 309. № 5. С. 103 – 106.
3. Заворин А.С., Любимова Л.Л., Макеев А.А. и др. // Изв. ТПУ. 2003. № 2. Т. 306. С. 78 – 83.
4. Макеев А.А., Любимова Л.Л., Заворин А.С., Ташлыков А.А. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2009. № 12. С. 33 – 41.
5. Любимова Л.Л., Макеев А.А., Заворин А.С., Ташлыков А.А. // Изв. ТПУ. 2010. Т. 317. № 4. С. 20 – 24.
6. Любимова Л.Л., Макеев А.А., Заворин А.С., Фисенко Р.Н. – В кн.: Тр. II Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Теплофизические основы энергетических технологий». – Томск: изд. ТПУ, 2011. С. 147 – 151.
7. Коваленко В.Ф. Теплофизические процессы и электровакуумные приборы. – М.: Сов. радио, 1975. – 216 с.
8. Финкель В.А. Высокотемпературная рентгенография металлов. – М.: Металлургия, 1968. – 204 с.
9. Уманский Я.С., Трапезников А.К., Китайгородский А.И. Рентгенография. – М.: ГНТИ машиностроительной лит-ры, 1951. – 310 с.
10. Любимова Л.Л., Заворин А.С., Лебедев Б.В. Основы применения метода высокотемпературной рентгенографии для оценки работоспособности труб паровых котлов. – Томск: Изд-во СТТ, 2009. – 220 с.
11. Русаков А.А. Рентгенография металлов. – М.: Атомиздат, 1977. – 480 с.
12. Крутасова Е.И. Надежность металла энергетического оборудования. – М.: Энергоиздат, 1981. – 240 с.
13. Орлов А.Н., Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В. Границы зерен в металлах / Под общ. ред. М.Л. Бернштейна, И.И. Новикова. – М.: Металлургия, 1980. – 156 с.
14. Hart E.W. – In book: The Nature and Behavior of Grain Boundaries, ed. Hsun Hu. – New York – London: Plenum Press, 1972. P. 155.
15. Глейтер Г., Чалмерс Б. Большеугловые границы / Пер. с англ. С.Н. Горина, В.М. Половова. – М.: Мир, 1975. – 375 с.

© 2014 г. Л.Л. Любимова, А.А. Макеев,  
А.А. Ташлыков, А.С. Заворин, Р.Н. Фисенко  
Поступила 2 ноября 2012 г.

УДК 621.778:539.37

*Д.А. Косинов<sup>1</sup>, С.А. Баранникова<sup>2</sup>, В.М. Лебошкин<sup>3</sup>,  
В.Я. Чинокалов<sup>3</sup>, С.В. Коновалов<sup>1</sup>*

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

<sup>2</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск)

<sup>3</sup> ОАО «ЕВРАЗ – объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат»

## ВЛИЯНИЕ СПОСОБА УДАЛЕНИЯ ПРОКАТНОЙ ОКАЛИНЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

**Аннотация.** Проанализировано влияние режимов термической обработки, а также кислотного и механического способов удаления прокатной окалины на закономерности изменения механических свойств катанки из низкоуглеродистой стали 1кп.

**Ключевые слова:** сталь, механические свойства, кислотное удаление окалины, наводороживание, охрупчивание, катанка, градиент температуры.

*D.A. Kosinov<sup>1</sup>, S.A. Barannikova<sup>2</sup>, V.M. Leboshkin<sup>3</sup>,  
V.Ya. Chinokalov<sup>3</sup>, S.V. Konovalov<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Siberian State Industrial University

<sup>2</sup> Institute of Strength Physics and Materials of Siberian branch RAS

<sup>3</sup> ОАО "Evraz - West Siberian Steel Corporation"

## EFFECT OF THE METHOD OF REMOVING ROLLED SCALE ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF LOW CARBON STEEL

**Abstract.** The effect of regimes of heat treatment, as well as acid and mechanical methods of removing rolled scale on the regularities of mechanical properties change of low carbon steel wire rod of 1kp grade are studied.

**Keywords:** steel, mechanical properties, acid removing scale, hydrogenation, embrittlement, wire rod, the temperature gradient.

*E-MAIL:* konovalov@physics.sibsiu.ru

Качество готовой проволоки и крепежных изделий зависит от многих факторов, в том числе от химического состава стали, технологии прокатки и охлаждения подката, способа подготовки катанки к холодному волочению, технологических материалов и смазок, обеспечивающих стабильность процесса волочения и т.д. [1, 2]. Технологичность процесса волочения во многом определяется способом подготовки поверхности подката, основным элементом которого является удаление прокатной окалины. Широко используемая технология травления бунтов в растворах кислот обеспечивает высокую степень очистки от окалины, но имеет и принципиальные недостатки.

Применение альтернативных механических способов подготовки поверхности катанки к холодному волочению позволяет исключить отрицательные последствия наводороживания при травлении и проблемы утилизации отработанных кислотных растворов [3–6]. Решение проблемы управления пластичностью и прочностью твердых тел и разработка на этой основе новых технологических процессов волочения и холодной штамповки в значительной степени связаны с пониманием физической природы деформации. Анализ процесса пластической деформации должен включать в себя сопоставление

макрохарактеристик реального технологического процесса с эволюцией структуры и механических свойств.

В связи с этим целью настоящей работы являлось установление закономерностей изменения механических свойств катанки из стали 1кп с разной подготовкой поверхности для разработки эффективных технологий ее производства и крепежных изделий.

Исследования проводили на стали марки 1кп химического состава: 0,07 % С, 0,03 % Si, 0,37 % Mn, 0,035 % S, 0,011 % P, остальное железо (по массе). Перед смоткой в бунты катанку diam. 6,5 мм подвергали ускоренному охлаждению водовоздушной смесью до температур ( $T_{см}$ ) 920, 840 и 760 °С. Выбор режимов охлаждения определялся техническими возможностями установки термического упрочнения проволоочного стана и технологическими требованиями: снижение количества вторичной окалины на поверхности катанки и формирование в стали структурного состояния, обеспечивающего высокую деформируемость при холодном волочении и высадке.

Подготовку поверхности катанки к волочению проводили по технологиям кислотного удаления окалины и с использованием в линии волочильных станом машин механической очистки WCM-05 [3].

Временное сопротивление ( $\sigma_B$ ), относительное удлинение ( $\delta_5$ ), относительное сужение ( $\psi$ ), степень деформации ( $\Delta$ ) при осадке катанки после различных режимов охлаждения водовоздушной смесью приведены ниже:

$T_{cm}, ^\circ C$	$\sigma_B, MPa$	$\delta_5, \%$	$\psi, \%$	$\Delta, \%$
920	$364 \pm 23$	$44 \pm 5$	$80 \pm 5$	$\geq 66$
840	$372 \pm 20$	$41 \pm 5$	$76 \pm 4$	$\geq 66$
760	$404 \pm 28$	$37 \pm 4$	$71 \pm 4$	50 – 66

Неоднородность структурного состояния по длине бунта приводит к нестабильности механических свойств. Это связано с тем, что при охлаждении после смотки катанки на воздухе в сечении бунта возникает градиент температур, направленный от центра к поверхности. Это изменяет термодинамические условия процесса окисления. Распределение временного сопротивления и относительного сужения по длине бунта катанки в зависимости от режимов ускоренного охлаждения приведено на рис. 1. Видно, что при снижении  $T_{cm}$  с 920 до 840 и 760 °C разброс значений временного сопротивления по длине возрастает с 20 – 30 до 50 – 70 и 80 – 90 МПа, а относительного сужения с 7 – 8 до 11 – 13 и 15 – 16 % соответственно.

Установлено изменение механических свойств по сечению катанки. Ранее подобные зависимости для сталей других марок отмечались в работе [7]. Видно (рис. 2), что при  $T_{cm} = 920$  °C микротвердость по сече-

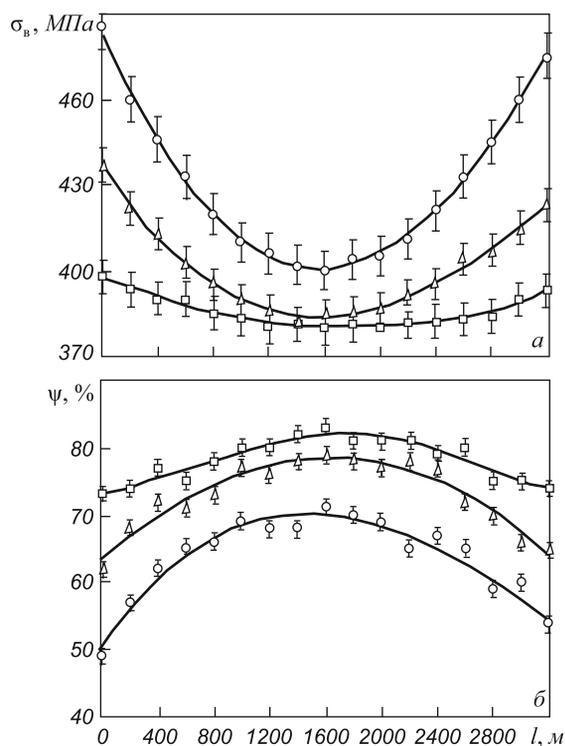


Рис. 1. Распределение по длине ( $l$ ) бунта катанки временного сопротивления ( $a$ ) и относительного сужения ( $b$ ) при различной  $T_{cm}$ :  $\circ$  – 760 °C;  $\Delta$  – 840 °C;  $\square$  – 920 °C

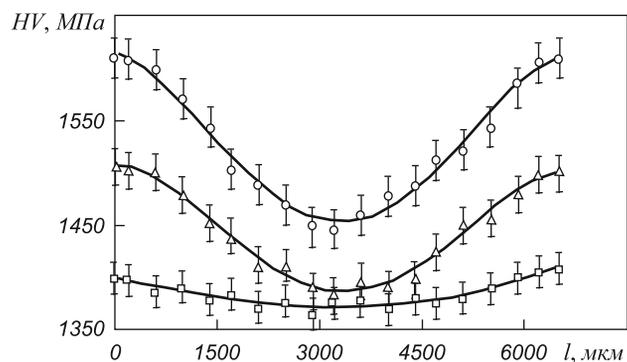


Рис. 2. Распределение микротвердости по сечению стержня катанки (без удаления окалины) при различной  $T_{cm}$ :  $\circ$  – 760 °C;  $\Delta$  – 840 °C;  $\square$  – 920 °C

нию распределяется относительно равномерно. При снижении температуры смотки бунтов до 840 и 760 °C увеличивается микротвердость поверхности катанки на 100 и 210 МПа, а разброс по сечению до 100 – 110 и 140 – 150 МПа соответственно.

Исследовано влияние способа удаления прокатной окалины на прочностные и пластические свойства катанки. Результаты изменения механических свойств катанки, ускоренно охлажденной в линии прокатного стана до 840 °C, после удаления окалины приведены ниже:

Состояние поверхности	$\sigma_B, MPa$	$\psi, \%$
Исходное состояние	372	75
После травления	370	65
После механического удаления	363	67

Известно, что травление бунтов в растворе соляной кислоты сопровождается диффузионным насыщением стали водородом и охрупчиванием поверхностных слоев катанки [5]. Однако насыщение поверхностного слоя водородом приводит к снижению пластичности при холодной осадке: степень деформации катанки без разрушения поверхностной сплошности уменьшается на 18 %.

После удаления окалины в машине WCM-05 прочностные свойства катанки также не меняются, а пластические незначительно повышаются. Образующиеся дефекты поверхности в виде значительной шероховатости не приводят к зарождению микротрещин и разрыву сплошности при испытании на осадку. Распределение микротвердости по сечению стержня катанки после удаления окалины приведено на рис. 3. Видно, что травление в растворе соляной кислоты практически не изменяет микротвердость по сравнению с исходным состоянием.

При механическом удалении окалины на 180 – 200 МПа повышается микротвердость на поверхности и незначительно (на 10 – 20 МПа) снижается микротвердость в центре сечения, увеличивается неравномерность ее распределения. Это связано с неоднородностью схе-

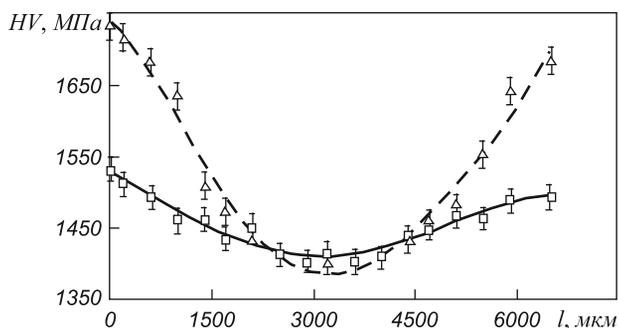


Рис. 3. Распределение микротвердости по сечению катанки ( $T_{см} = 840\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) при кислотном (—) и механическом (---) удалении окалины

мы напряженно-деформированного состояния, возникающей в сечении катанки после удаления прокатной окалины при обработке в машине WCM-05. При прохождении через окалиноломатель катанка подвергается знакопеременному изгибу, приводящему к разупрочнению всего сечения.

**Выводы.** Кислотный и механический способы удаления окалины незначительно влияют на прочностные и пластические свойства проволоки. Учитывая, что негативной стороной кислотного способа удаления окалины является его вредное воздействие на экологию

из-за больших объемов отработанных травильных растворов, можно рекомендовать механический способ удаления окалины для внедрения в производство металлургических предприятий.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Иводитов А.Н., Горбанев А.А. Разработка и освоение технологии производства высококачественной катанки. – М.: Металлургия, 1989. – 254 с.
2. Кутяйкин В.Г. Метрологические и структурно-физические аспекты деформирования сталей. – М.: АСМС, 2007. – 484 с.
3. Бескислотная технология производства проволоки из малоуглеродистых сталей / Л.М. Полторацкий, О.Ю. Ефимов, В.Я. Чинокалов и др. – Новокузнецк: изд. СибГИУ, 2008. – 174 с.
4. Целлермаер В.Я., Громов В.Е., Закиров Д.М. и др. // Изв. вуз. Физика. 1996. № 3. С. 97 – 108.
5. Базайкин В.И., Лебошкин Б.М., Громов В.Е. Анализ конечного формоизменения и напряжений в операциях обработки металлов давлением. – М.: Недра ком., 2000. – 190 с.
6. Лебошкин Б.М., Целлермаер В.Я., Громов В.Е. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2001. № 2. С. 34 – 38.
7. Формирование и эволюция структурно-фазовых состояний и свойств сталей в современных технологиях обработки давлением / А.Б. Юрьев, В.Е. Громов, Б.М. Лебошкин и др. – Новосибирск: Наука, 2003. – 347 с.

© 2014 г. Д.А. Косинов, С.А. Баранникова, Б.М. Лебошкин, В.Я. Чинокалов, С.В. Коновалов  
Поступила 14 сентября 2012 г.

УДК 621.793

*А.Н. Григорчик<sup>1</sup>, В.А. Кукареко<sup>1</sup>, М.А. Белоцерковский<sup>1</sup>, А.В. Белый<sup>2</sup>*<sup>1</sup>Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси (г. Минск)<sup>2</sup>Физико-технический институт НАН Беларуси (г. Минск)**СТРУКТУРА И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАБОТАННОГО ИОНАМИ АЗОТА ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ ИЗ СТАЛИ 06X19H9T**

**Аннотация.** Исследовано влияние ионно-лучевого азотирования на структуру, фазовый состав и триботехнические свойства газотермического покрытия, полученного методом гиперзвукового напыления стали аустенитного класса 06X19H9T. Показано, что ионно-лучевая обработка приводит к увеличению микротвердости поверхностных слоев покрытий до 785 – 1410 HV 0,025 и износостойкости до 35 раз. На основании полученных результатов выбран температурный режим ионно-лучевого азотирования, обеспечивающий наиболее высокие триботехнические и прочностные свойства покрытий.

**Ключевые слова:** гиперзвуковая металлизация, ионно-лучевое азотирование, фазовый состав, микротвердость, износостойкость.

*A.N. Grigorchik<sup>1</sup>, V.A. Kukareko<sup>1</sup>, M.A. Belotserkovskii<sup>1</sup>, A.V. Byel<sup>2</sup>*<sup>1</sup>Joint Institute of Machine Building National Academy of Science of Belarus<sup>2</sup>Physicotechnical Institute National Academy of Science of Belarus**STRUCTURE AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF NITROGEN ION MODIFIED THERMAL-SPRAYED COATING OBTAINED FROM 06X19H9T STEEL**

**Abstract.** The effect of ion-beam nitriding on a structure, and phase composition as well as tribological properties of thermal-sprayed coating obtained by supersonic deposition of austenitic steel 06X19H9T was investigated. It was shown that ion-beam treatment results in an increase of microhardness of coatings surface layer up to 785 – 1410 HV 0.025 and wear resistance up to 35 times. Based on the obtained results the temperature regime of ion-beam nitriding which ensures the highest tribological and strength properties was chosen.

**Keywords:** hypersonic metallization, thermal spray coatings, ion-beam nitriding, phase composition, microhardness, wear resistance.

E-MAIL: v.kukareko@mail.ru

Использование традиционных методов газотермического напыления позволяет формировать покрытия, удовлетворяющие запросам многих промышленных предприятий и ремонтных производств. Однако свойства этих покрытий не всегда соответствуют повышенным требованиям к эксплуатационным характеристикам деталей машин, работающих в условиях современного производства. Это существенно сдерживает широкое распространение таких технологий [1]. Для повышения физико-механических характеристик (в частности, износостойкости, твердости и коррозионной стойкости) поверхностных слоев напыленных материалов на основе железа целесообразно использовать методы ионного легирования покрытий [2]; одним из перспективных методов является ионно-лучевое азотирование. Использование комбинированных технологий напыления и последующего ионно-лучевого азотирования раскрывает новые возможности в создании композиционных материалов с высокими триботехническими и прочностными свойствами.

В настоящей работе в качестве материала для исследования выбрано газотермическое покрытие из проволоочной стали аустенитного класса 06X19H9T, нанесенное методом гиперзвуковой металлизации. Для

получения газотермического покрытия использовали установку АДМ-10, разработанную в ОИМ НАН Беларуси [1]. Скорость полета напыляемых частиц составляла 400 – 500 м/с, размер частиц 5 – 40 мкм. Образцы размерами 10×6×5 мм для триботехнических испытаний и структурно-фазовых исследований вырезали из пластин размерами 100×50×6 мм, изготовленных из стали 45 с напыленным слоем из стали 06X19H9T. С целью повышения прочности сцепления покрытий с основой наносили промежуточный слой напылением проволоки из сплава X20H80. Ионно-лучевую обработку осуществляли на экспериментальной установке Физико-технического института НАН Беларуси с помощью ионного источника УВН-2М. Использовали следующие температуры азотирования: 650, 700, 750, 800, 850 и 870 К. Плотность тока ионного пучка составляла 2 мА/см<sup>2</sup>, время обработки – 3 ч.

В настоящей работе были проведены металлографический и рентгеноструктурный анализы покрытий, измерение их микротвердости, а также триботехнические испытания. Рентгеновскую съемку выполняли в монохроматизированном кобальтовом  $K_{\alpha}$ -излучении ( $U = 30$  кВ,  $I = 15$  мА) на дифрактометре «ДРОН-3». Запись линий осуществляли в режиме сканирования, шаг

сканирования составлял  $0,1^\circ$ , время набора импульсов в точке 10 с. Триботехнические испытания образцов покрытия проводили на трибометре АТВП, оснащённом устройством для определения коэффициента трения. Испытания осуществляли по схеме возвратно-поступательного движения контактирующих тел при средней скорости взаимного перемещения  $0,1$  м/с. Сравнительные испытания триботехнических свойств образцов проводили в режиме трения без смазочного материала при удельной нагрузке  $1,5$  МПа. При испытаниях использовали контртело размерами  $90 \times 40 \times 5$  мм, изготовленное из закаленной стали У8 ( $800$  HV  $10$ ). Измерение величины износа призматических образцов осуществляли весовым методом с использованием аналитических весов АДВ-200М, погрешность измерения массы образца составляла  $0,05$  мг. Испытания проводили до достижения  $20\,000$  циклов с промежуточными взвешиваниями. Путь трения составлял  $1200$  м. Измерения микротвердости по Виккерсу проводили на твердомере DuraScan 20 при нагрузке на индентор  $P = 25$  г ( $0,24$  Н).

При напылении было сформировано покрытие из аустенитной стали 06X19H9T толщиной примерно  $0,6 - 0,8$  мм. Микроструктура полученного покрытия приведена на рис. 1, а. В результате напыления формируется слоистое покрытие с остаточной пористостью, не превышающей  $5\%$ , и повышенным содержанием оксидов (примерно  $20 - 25\%$ ) на границах напыленных частиц. Фазовый состав покрытия из стали 06X19H9T в исходном состоянии следующий:  $67\%$   $\gamma$ -Fe;  $8\%$   $\alpha$ -Fe;  $25\%$   $Fe_3O_4$  и FeO (по объему) (рис. 2, а). Микротвердость покрытия в исходном состоянии составляет  $375$  HV  $0,025$ .

В результате ионно-лучевого азотирования при температурах  $650 - 870$  К на поверхности покрытия образуется модифицированный слой толщиной  $10 - 50$  мкм (см. таблицу), где представлены основные структурные, триботехнические характеристики и фазовый состав газотермического покрытия из аустенитной стали 06X19H9T в исходном состоянии, а также после ионно-лучевого азотирования при различных температурах.

Микроструктура покрытия, подвергнутого ионно-лучевому азотированию при  $700$  К, представлена на

рис. 1, б. Характерной особенностью модифицированного ионами азота слоя в газотермических покрытиях является его переменная глубина по сечению. Причиной образования азотированного слоя переменной глубины является существенное замедление диффузии азота на оксидных пленках, расположенных между напыленными частицами.

После обработки ионами азота при  $650$  и  $700$  К на рентгеновских дифрактограммах от поверхностных слоев покрытия регистрируются следующие фазы:  $\gamma$ -Fe,  $\alpha$ -Fe,  $\gamma'_N$ ,  $Fe_3O_4$ . Микротвердость поверхностного слоя покрытия при этом возрастает до  $785$  и  $1145$  HV  $0,025$  соответственно. Здесь необходимо указать, что присутствие на дифрактограммах линий от  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз связано с относительно малой толщиной азотированного слоя и большой глубиной эффективного рассеивающего слоя для кобальтового  $K_\alpha$ -рентгеновского излучения. Далее необходимо отметить, что в процессе модифицирования азотом покрытий из стали 06X19H9T при относительно низких ( $650, 700$  К) температурах происходит образование фазы  $\gamma'_N$ . Эта фаза представляет собой твердый раствор азота в матричной  $\gamma$ -фазе с гексагонально искаженной ГЦК решеткой [2]. По данным работы [3] указанные искажения кристаллической решетки матричной  $\gamma$ -фазы вызваны высокой концентрацией двойников и дефектов упаковки, генерируемых в процессе ионной обработки [4]. После ионного азотирования при температурах  $750$  и  $800$  К в поверхностном слое содержатся следующие фазы:  $\gamma$ -Fe,  $\alpha$ -Fe,  $\gamma'_N$ ,  $Fe_4N$ , CrN,  $Fe_3O_4$ , а микротвердость достигает уровня максимальных значений примерно  $1400$  HV  $0,025$ . Существенное увеличение микротвердости покрытий связано с выделением большого количества нитридных фаз ( $\gamma'_N$ ,  $Fe_4N$ , CrN). В результате ионного азотирования при  $850$  и  $870$  К в поверхностном слое регистрируются фазы:  $\gamma$ -Fe,  $\alpha$ -Fe, CrN,  $Fe_3O_4$ . Микротвердость покрытий после высокотемпературной обработки при  $850$  и  $870$  К снижается до  $1155$  и  $995$  HV  $0,025$  соответственно. Снижение микротвердости азотированного поверхностного слоя покрытий связано с отсутствием в слое нитридных фаз ( $\gamma'_N$ ,  $Fe_4N$ ), а также коагуляцией частиц CrN (см. таблицу) и увеличением количества аустенита в слое до  $65\%$ .

Триботехнические испытания проводили в условиях сухого трения, позволяющего оценить износостойкость (рис. 3), сопротивление заеданию при жестком адгезионном взаимодействии и задиростойкость. Газотермическое покрытие в исходном состоянии характеризуется относительно низкой износостойкостью, интенсивность массового изнашивания ( $I_q$ ) составляет  $17,5 \cdot 10^{-3}$  мг/м (см. таблицу). В процессе триботехнических испытаний покрытий, обработанных при  $650$  К, происходит быстрый износ тонкого упрочненного слоя, и величина массового износа покрытия выходит на уровень значений, соответствующих износу исходного, необработанного ионами азота покрытия. При этом сред-

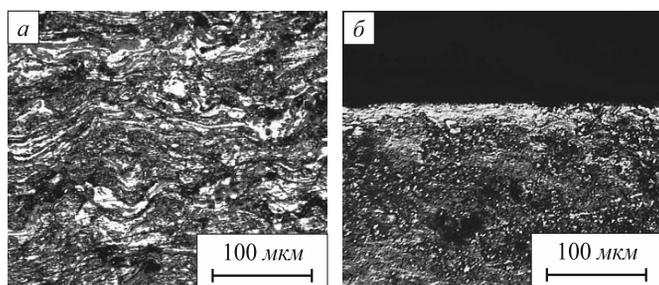


Рис. 1. Микроструктура газотермического покрытия из стали 06X19H9T в исходном состоянии (а) и после ионно-лучевого азотирования при  $700$  К в течение  $3$  ч (б)

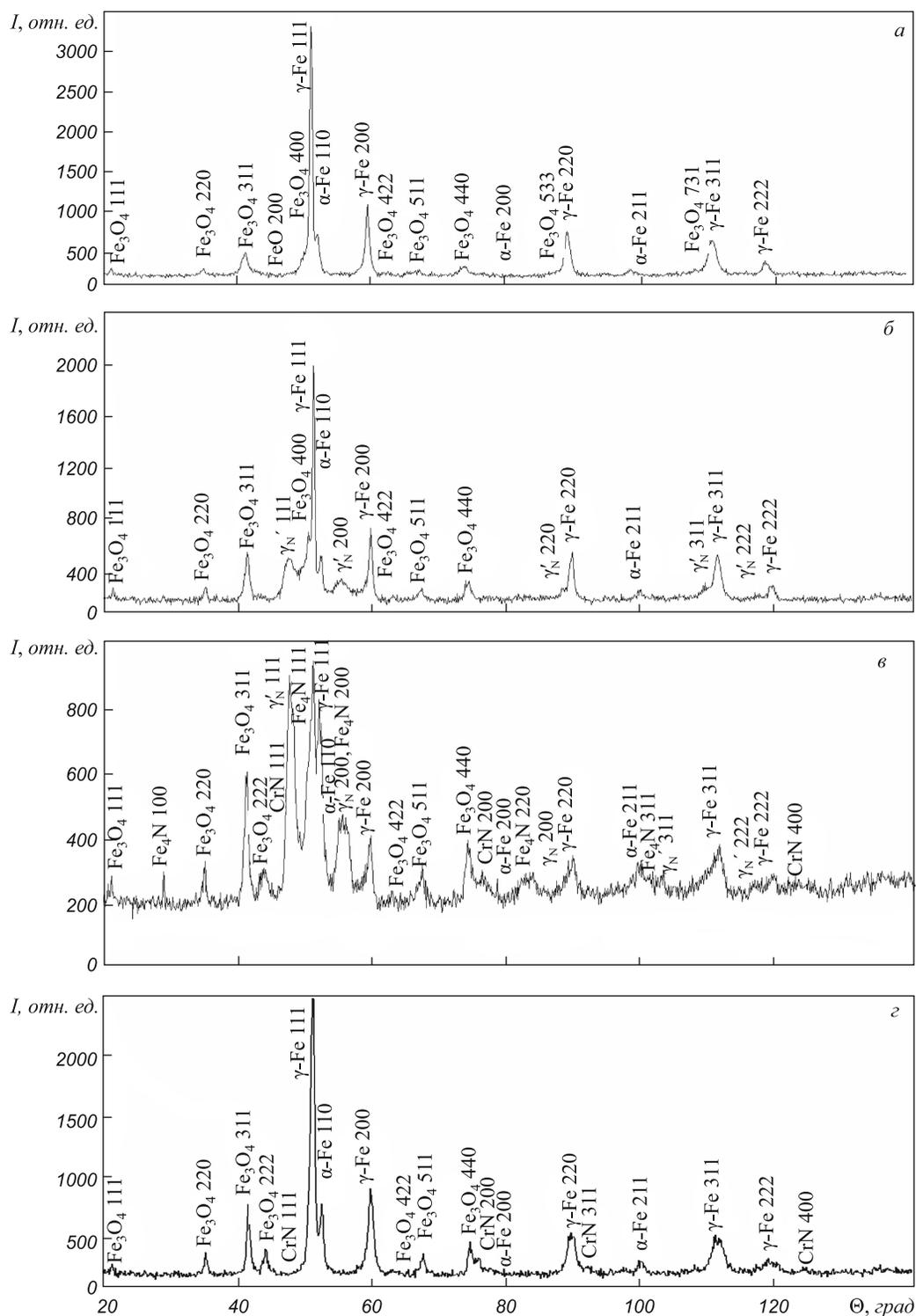


Рис. 2. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм от поверхностных слоев покрытия из стали 06X19H9Т в исходном состоянии (а) и после модифицирования – ионно-лучевого азотирования при 700 К (б), 800 К (в) и 870 К (z)

ная интенсивность массового изнашивания составляет  $16,5 \cdot 10^{-3}$  мг/м.

В процессе испытаний азотированного при 700 К покрытия регистрируется существенное уменьшение его износа, интенсивность массового изнашивания составляет  $1,8 \cdot 10^{-3}$  мг/м. Дальнейшее увеличение температуры азотирования до 750 К приводит к увеличению износостойкости покрытия в 35 раз по сравнению с ис-

ходным состоянием ( $I_q = 0,5 \cdot 10^{-3}$  мг/м). Такой сильный рост износостойкости обусловлен образованием в азотированном слое большого количества фазы  $\gamma'_N$ , а также выделением нитридной фазы CrN при минимальном содержании аустенитной  $\gamma\text{-Fe}$  фазы. Увеличение температуры ионно-лучевого азотирования до 800, 850 и 870 К приводит к постепенному снижению износостойкости покрытий (рис. 3). В частности, полученные значения

**Характеристики газотермического покрытия из аустенитной стали 06Х19Н9Т в исходном состоянии и после ионно-лучевого азотирования при различной температуре (Т)**

T, К	δ, мкм	HV 0,025	Фазовый состав	d, нм	I <sub>q</sub> ·10 <sup>3</sup> , мг/м
Исходное состояние	–	375	γ-Fe, α-Fe, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , FeO	–	17,5
650	10	785	γ-Fe, α-Fe, γ'N, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	–	16,5
700	25	1145	γ-Fe, α-Fe, γ'N, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	–	1,8
750	30	1410	γ-Fe, α-Fe, γ'N, Fe <sub>4</sub> N, CrN, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	9,0	0,5
800	40	1350	γ-Fe, α-Fe, γ'N, Fe <sub>4</sub> N, CrN, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	9,5	0,9
850	45	1155	γ-Fe, α-Fe, CrN, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	12,5	1,2
870	50	995	γ-Fe, α-Fe, CrN, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	15,5	1,6

Пр и м е ч а н и е. δ – глубина слоя; d – размер частиц CrN.

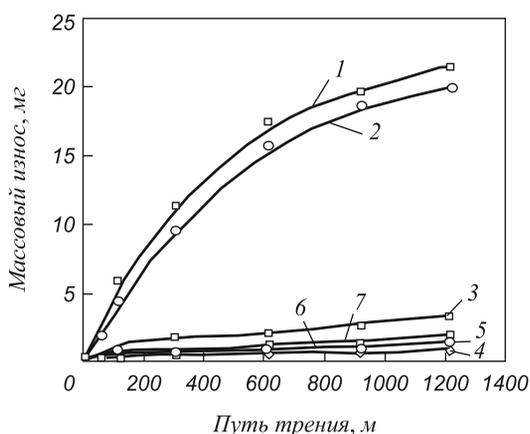


Рис. 3. Зависимость массового износа покрытий из аустенитной стали 06Х19Н9Т в исходном состоянии (1) и после обработки ионами азота N<sup>+</sup> при 650 К (2), 700 К (3), 750 К (4), 800 К (5), 850 К (6) и 870 К (7) от пути трения

интенсивности массового изнашивания азотированного покрытия составляют 0,9·10<sup>-3</sup>, 1,2·10<sup>-3</sup> и 1,6·10<sup>-3</sup> мг/м соответственно (см. таблицу). Такое уменьшение износостойкости связано с коагуляцией частиц фазы CrN и увеличением количества аустенитной γ-Fe фазы.

На основании полученных данных можно заключить, что гиперзвуковые газотермические покрытия из аустенитной стали 06Х19Н9Т, подвергнутые ионно-лучевому азотированию, перспективно использовать в высоконагруженных триботехнических узлах, от которых требуется высокая износостойкость и сопротивление к заеданию при трении.

**Выводы.** Исследовано структурно-фазовое состояние, микротвердость и триботехнические характеристики модифицированного ионами азота газотермического покрытия из стали 06Х19Н9Т, полученного методом гиперзвуковой металлизации. Показано, что покрытие из высоколегированной аустенитной стали 06Х19Н9Т содержит α-фазу, γ-фазу, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и FeO, характеризуется относительно низкой (375 HV 0,025)

микротвердостью и износостойкостью (интенсивность массового изнашивания 17,5·10<sup>-3</sup> мг/м). В результате ионно-лучевой обработки газотермического покрытия при 650 – 870 К формируются модифицированные слои толщиной 10 – 50 мкм. В азотированном поверхностном слое после обработки при этих температурах выделяются нитридные фазы γ'N, (Fe, Cr)<sub>4</sub>N и CrN. Микротвердость поверхностного слоя покрытия увеличивается до 785 – 1410 HV 0,025, а износостойкость возрастает до 35 раз. Наиболее высокие значения микротвердости (1350 – 1410 HV 0,025) и износостойкости (0,5·10<sup>-3</sup> – 0,9·10<sup>-3</sup> мг/м) для ионно-модифицированных газотермических покрытий из стали 06Х19Н9Т достигаются в результате обработки при температурах 750 – 800 К. На основании полученных данных сделано заключение, что обработанные ионами азота гиперзвуковые газотермические покрытия перспективно использовать для изготовления элементов пар трения, предназначенных для работы в высоконагруженных триботехнических узлах с повышенным сопротивлением заеданию.

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Белоцерковский М.А., Витязь П.А., Азизов Р.О. Упрочнение газотермических покрытий. – Минск: Бестпринт, 2004 – 192 с.
2. Белый А.В., Кукареко В.А., Патеюк А. Инженерия поверхностей конструкционных материалов концентрированными потоками ионов азота. – Минск: Белорусская наука, 2007. – 244 с.
3. Белый А.В., Кукареко В.А., Таран И.И. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2006. № 7. С. 100 – 106.
4. Riviere J.P., Meheust P., Villain J.P. Wear resistance after low-energy high-flux nitrogen implantation of AISI 304L stainless steel // Surface and Coatings Technology. 2002. Vol. 158 – 159. P. 647 – 652.

© 2014 г. А.Н. Григорчик, В.А. Кукареко, М.А. Белоцерковский, А.В. Белый  
Поступила 6 марта 2013 г.

*И.В. Благодарцев, Н.Г. Шемшурова*

Магнитогорский государственный технический университет

## О МОДЕЛИРОВАНИИ ПРОЦЕССА ФОРМОВКИ ТРУБЫ ТРЕУГОЛЬНОГО ПОПЕРЕЧНОГО СЕЧЕНИЯ ИЗ КРУГЛОЙ

**Аннотация.** Производство и использование профильных труб в строительстве неуклонно растет. Их преимуществами по сравнению с трубами круглого сечения являются: экономия металла, большая механическая прочность, меньшая ветровая нагрузка. Представлены результаты исследований по разработке технологии производства трубы треугольного поперечного сечения на трубоэлектросварочном агрегате.

**Ключевые слова:** труба треугольного поперечного сечения, напряжения, профилирование.

*I.V. Blagodartsev, N.G. Shemshurova*

Magnitogorsk State Technical University

## ABOUT PROCESS MODELING OF MOLDING OF TRIANGULAR CROSS-SECTION PIPES FROM THE ROUND ONES

**Abstract.** The production and use of profile pipes grows steadily in construction. In comparison with pipes of round section their advantages are: metal economy, big mechanical durability, smaller wind loading. In the paper the authors show the results of the researches on development of the production technology of triangular cross-section pipes on a rolling mill unit.

**Keywords:** triangular cross-section pipe, tension, profiling.

*E-MAIL:* djasar@mail.ru

Профильные трубы все больше находят свое применение в строительстве при изготовлении различных конструкций. Поэтому их производство неуклонно растет. Их преимущества по сравнению с трубами круглого сечения следующие: экономия металла, большая механическая прочность, меньшая ветровая нагрузка. С целью повышения прочности и жесткости на продольный и поперечный изгиб различных конструкций, изготовленных из замкнутых сварных профилей и применяемых в строительстве в качестве опор, перекрытий, стержневых и рамных систем и других элементов, а также снижения металлоемкости конструкций предложено использовать трубы (профили) треугольной формы поперечного сечения [1].

В процессе разработки технологии производства такой трубы на трубоэлектросварочном агрегате ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат» с помощью программного комплекса Deform-3D построена математическая модель и разработана методика расчета напряженно-деформированного состояния металла и энергосиловых параметров процесса профилирования с осадкой труб треугольного поперечного сечения.

При построении модели использованы следующие допущения [2]: место изгиба состоит из трех элемен-

тов – двух плоских и одного криволинейного, находящегося между плоскими элементами; боковые сечения остаются плоскими; кривизна любого слоя заготовки, первоначально параллельного ее исходной плоскости, постоянна; наружная и внутренняя поверхности места изгиба в деформированном состоянии концентричны; толщина металла не изменяется; условие постоянства объема соблюдается.

Установлено, что все материальные частицы металла в месте изгиба (за исключением лежащих на наружной и внутренней поверхностях) в процессе формообразования трубы треугольного поперечного сечения перемещаются в направлении от внутренней поверхности к наружной, что соответствует выводам специалистов о перемещении частиц при изгибе и было подтверждено моделированием в программном комплексе Deform.

Получены следующие результаты:

– при профилировании происходит касание формируемых плоских участков трубы с валками, валки за счет сил трения удерживают их от растрескивания;

– при формовке плоских участков на наружной поверхности трубы продольные сжимающие напряжения накладываются на поперечные напряжения растяжения, и суммарные напряжения на плоских участках формируемой трубы на наружной поверхности

оказываются больше, чем напряжения в местах изгиба; в свою очередь места изгиба подвержены только поперечным напряжениям на наружной поверхности; внутренние слои трубы сжимаются, а внешние – растягиваются;

– чем больше толщина стенки трубы, тем выше вероятность трещинообразования;

– если при получении гнutoго профиля из листовой заготовки в местах изгиба происходит утонение металла, то при формировании профильной трубы из круглой толщина металла увеличивается примерно на 3,0 – 3,5 %.

Разработаны технология производства сварной профильной трубы треугольного поперечного сечения из углеродистых и легированных марок стали для строительной промышленности и конструкция профилирующей

щey клетки ТЭСА 20-114 для производства профильной трубы треугольного поперечного сечения [3].

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Благодарцев И.В., Шемшурова Н.Г., Уливанов А.М., Куницын Д.А. – В кн.: Моделирование и развитие процессов обработки металлов давлением. Межрегиональный сб. науч. трудов. – Магнитогорск: изд. МГТУ, 2011. С. 115 – 118.
2. Самусев С.В., Фортунатов А.Н. Методы расчета напряженно-деформированного состояния при производстве сварных труб в линии ТЭСА. Сб. задач. – М.: ВФ МИСиС, 2008. – 130 с.
3. Благодарцев И.В., Шемшурова Н.Г., Куницын Д.А. // Бюл. «Черная металлургия». 2012. № 4. С. 94 – 100.

© 2014 г. И.В. Благодарцев, Н.Г. Шемшурова  
Поступила 8 октября 2013 г.

УДК 669.046:53.082.2+3

*Д.И. Ощепков, Н.М. Кулагин*

Сибирский государственный индустриальный университет

## ПИКНОМЕТРИЧЕСКИ-МАНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ЖИДКОСТЕЙ

*Аннотация.* Описан способ измерения плотности высокотемпературных жидкостей.

*Ключевые слова:* плотность, высокотемпературные жидкости.

*D.I. Oshchepkov, N.M. Kulagin*

Siberian State Industrial University

## A PYCNOMETRIC-MANOMETRICAL MEASURING METHOD OF HIGH-TEMPERATURE LIQUID DENSITY

*Abstract.* In this article the authors describe the way of measurement of high-temperature liquids density.

*Keywords:* density, high-temperature liquids.

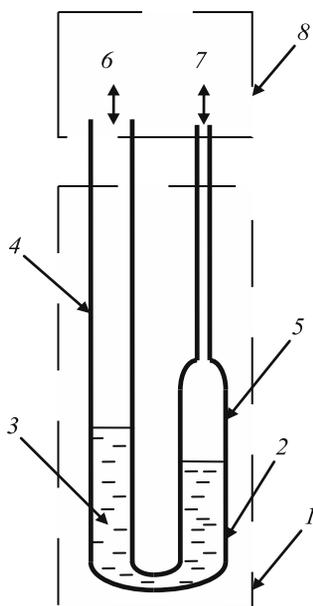
*E-MAIL:* gjetpvo@zaoproxy.ru

Существуют различные методы измерения плотности жидкостей, каждый из которых обладает присущими им преимуществами и недостатками. Недостатками существующих весовых и гидростатических методов при повышенных температурах являются необходимость достаточно сложной оптики (пикнометрический метод); объем жидкости в десятки миллилитров или механика, способная воспроизводимо работать при высоких температурах (метод максимального давления в газовом пузырьке, ареометрический, поплавковый и вибрационный методы, метод измерения плотности при повышенных температурах при различных способах реализации).

В настоящей работе за основу взят метод измерения плотности в *U*-образной ячейке.

С целью уменьшения недостатков метода (минимальный объем расплава с десятков миллилитров уменьшен на порядок до 3 – 5 мл; отказ от оптических приспособлений, работающих при повышенных температурах; отход от прямых безусловных измерений) перешли от фиксации уровня жидкости по метке на колене ячейки к снятию зависимости объема газа, вытесняемого расплавом от разности давлений в коленях *U*-образной ячейки.

На рисунке приведена принципиальная схема установки. В печь помещается термостатированная ячейка с жидкостью. Подается разряжение на колено 4 ячейки, что уменьшает высоту уровня жидкости в колене 5. При установившемся и поддерживаемом равенстве дав-



Принципиальная схема установки:

1 – печь; 2 – термостатированная ячейка; 3 – изучаемый расплав;  
4, 5 – колена U-образной ячейки; 6 и 7 – выходы на шкалы  $p$  и  $l$   
микроманометра; 8 – задающая давления система

ления в колене 5 и атмосферного давления уменьшаем разряжение в колене 4.

В соответствии с патентом<sup>1</sup> величина перемещения жидкости в колене 5 определяется по объему газовой фазы, вытесняемой из этого колена при перемещении уровня расплава в нем.

С учетом достаточно точного для поставленной цели уравнения состояния идеальных газов при известных коэффициентах объемного расширения для манометрической жидкости и U-образной ячейки получаем оценку для плотности  $\rho$  изучаемого образца:

$$\rho = k \frac{b T_M}{a T_H}$$

где  $p, l$  – показания по шкалам микроманометра;  $b$  и  $a$  – угловые коэффициенты линейной зависимости  $p(l)$ , полученные в эксперименте и при тарировке прибора;  $T_M$  и  $T_H$  – температуры газа в калиброванном капилляре микроманометра и в измерительном колене 5;  $K$ ;  $k$  – коэффициент, зависящий от плотности манометрической жидкости при  $T_M$  и термического увеличения площади поперечного сечения измерительного колена 2 при  $T_H$ .

В качестве примера рассмотрим измерение плотности расплава трихлорида церия  $\text{CeCl}_3$ .

Показания по шкалам микроманометра  $p$  и  $l$  при тарировке ячейки при  $25,0^\circ\text{C}$  по  $\text{CCl}_4$  приведены ниже:

$p, \text{см}$	15,55	14,20	12,53	10,98	9,50	8,04
$l, \text{см}$	23,87	21,70	19,66	17,54	15,45	13,42
$p, \text{см}$	6,49	5,08	3,51	2,55	1,26	0,03
$l, \text{см}$	11,20	9,24	7,10	5,79	4,01	2,29

При обработке линейной зависимости этих данных по методу наименьших квадратов получены значения углового коэффициента  $a = dp/dl = 1,3904$  и стандартной ошибки  $S = 0,0015$ .

Показания по шкалам микроманометра  $p$  и  $l$  при измерении плотности расплава  $\text{CeCl}_3$  при  $898^\circ\text{C}$  и температуре манометра  $26,5^\circ\text{C}$  приведены ниже:

$p, \text{см}$	27,03	26,06	24,98	24,15	23,06	21,99
$l, \text{см}$	19,61	19,44	19,24	19,10	18,90	18,69
$p, \text{см}$	21,00	20,02	19,04	18,01	16,95	16,01
$l, \text{см}$	18,53	18,36	18,14	17,98	17,75	17,62
$p, \text{см}$	15,06	13,97	13,07	12,02	10,91	9,92
$l, \text{см}$	17,42	17,19	17,04	16,84	16,63	16,51
$p, \text{см}$	9,90	9,06	8,05	6,94		
$l, \text{см}$	16,47	16,32	16,10	15,89		

При обработке линейной зависимости этих данных по методу наименьших квадратов получены значения углового коэффициента  $b = dp/dl = 0,18488$  и стандартной ошибки  $S = 0,00065$ .

При расчете по приведенной формуле с использованием данных для плотности манометрической жидкости (бутанола-1) при температурах  $25,0$  и  $26,5^\circ\text{C}$ , четыреххлористого углерода как эталонной жидкости при температуре  $25,0^\circ\text{C}$  и с учетом температурного увеличения поперечного сечения колена ячейки из плавленого кварца получено значение  $k = 1589 \text{ кг/м}^3$ , и, соответственно, плотность расплава трихлорида церия  $3058 \text{ кг/м}^3$  при стандартной ошибке  $S = 11 \text{ кг/м}^3$  при справочном значении этой величины  $3070 \text{ кг/м}^3$ .

**Выводы.** Предлагаемая методика дает возможность проводить измерения плотности расплавленных трихлоридов в кварцевой ячейке при стандартной ошибке порядка  $10 \text{ кг/м}^3$  до температур порядка  $900^\circ\text{C}$ . Минимальный объем расплава для измерения плотности составляет  $3 - 5 \text{ мл}$ .

<sup>1</sup> Пат. 2091756 РФ. Способ измерения плотности жидкости / Ощепков Д.И. Заявл. 30.11.1994. Опубл. 27.09.1997.

УДК 621.74

*В.Б. Деев, А.В. Прохоренко, К.В. Пономарева*

Сибирский государственный индустриальный университет

## СОДЕРЖАНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ ПРИ ИЗМЕНЯЮЩИХСЯ ТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕЖИМАХ ПЛАВКИ И ЗАЛИВКИ

**Аннотация.** Рассмотрено влияния различных вариантов температурных параметров плавки и заливки расплава состава АК7 при литье по газифицируемым моделям на содержание неметаллических включений в литом состоянии. Выявлено, что минимальное содержание  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в готовом сплаве обеспечивают температуры перегрева расплава до 880 – 890 или 940 – 950 °С и заливки в литейную форму – 820 – 830 °С.

**Ключевые слова:** алюминиевые сплавы, плавка, расплав, заливка, неметаллические включения.

*V.B. Deev, A.V. Prokhorenko, K.V. Ponomareva*

Siberian State Industrial University

## NONMETALLIC INCLUSIONS IN ALUMINUM ALLOY UNDER VARYING TEMPERATURE REGIME SWIMMING AND FILLING

**Abstract.** In this paper we study examined the impact of various options and parameters of melting temperature of the melt composition AK7 fill in lost foam casting for the content of nonmetallic inclusions in the cast state. It was found that the minimum content of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  in the finished alloy provide temperature melt overheating – up to 880 – 890 or 950 – 940 °C, the temperature in the casting mold – 820 – 830 °C.

**Keywords:** aluminum alloys, melting, melt, filling, non-metallic inclusions.

E-MAIL: deev.vb@mail.ru

Технология литья по газифицируемым моделям является одним из прогрессивных способов получения высококачественных отливок [1, 2]. Все более широкое распространение эта технология находит при производстве алюминиевых изделий [3].

Известно [4 – 6], что содержание неметаллических включений в алюминиевых сплавах сверх регламентированного может приводить к различным литейным дефектам и соответственно к браку литья (в основном к пористости).

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния температурных режимов плавки и заливки сплава АК7 на содержание неметаллических включений  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в отливках, полученных литьем по газифицируемым моделям в условиях ООО «НПП Вектор Машиностроения».

В шихте использовали следующие материалы: 10 – 15 % чушкового силумина АК7, около 85 – 90 % возврата и отходов сплава АК7. При плавке в печи ИСТ-0,16 температуру  $T_{\text{пер}}$  перегрева расплава изменяли в разных вариантах от 800 до 1000 °С с шагом примерно 50 °С. Время выдержки расплава составляло 5 – 6 мин при температуре перегрева. Температуру  $T_{\text{зал}}$  заливки расплава в зависимости от варианта плавки варьировали примерно от 800 до 900 °С. За-

ливку в литейную форму осуществляли через сетку ССФ-0,6.

При изготовлении газифицируемых моделей для проб использовали полистирол фирмы STYROCHEM. Модельные блоки (4 «куста» по 8 моделей) помещали в опоку, которую засыпали песком с одновременной вибрацией (3000 об/мин при частоте примерно 36 Гц). После опоку накрывали пленкой, размещали заливочное устройство, вакуумировали литейную форму и производили заливку расплава. Таким образом, в одной серии получали 32 пробы. После охлаждения осуществляли выбивку проб, опилровку, пескоструйную зачистку. Содержание неметаллических включений определяли на специально подготовленных образцах (из залитых проб) при помощи квантометра ARL-4460. По каждому варианту технологии плавки и заливки отработывали три серии. Таким образом, содержание неметаллических включений  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  по конкретному варианту определяли как среднее арифметическое из 96 проб.

Влияние температур перегрева и заливки расплава на содержание неметаллических включений  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в образцах, изготовленных из залитых по газифицируемым моделям проб, представлено ниже:

Вариант	$T_{\text{зал}}, ^\circ\text{C}$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3, \%$
$T_{\text{пер}} = 990 - 1000 ^\circ\text{C}$		
1	870 – 880	0,049
2	820 – 830	0,045
3	780 – 790	0,040
$T_{\text{пер}} = 940 - 950 ^\circ\text{C}$		
4	870 – 880	0,037
5	820 – 830	0,033
6	780 – 790	0,038
$T_{\text{пер}} = 880 - 890 ^\circ\text{C}$		
7	870 – 880	0,036
8	820 – 830	0,031
9	780 – 790	0,039
$T_{\text{пер}} = 830 - 840 ^\circ\text{C}$		
10	820 – 830	0,042
11	780 – 790	0,044
$T_{\text{пер}} = 790 - 800 ^\circ\text{C}$		
12	780 – 790	0,046

Приведенные результаты показывают, что из реализованных 12 вариантов технологии плавки и заливки расплава наиболее эффективными с точки зрения минимизации содержания неметаллических включений  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в сплаве АК7 являются варианты 5 и 8. Эти варианты обеспечивают из-за достаточно высоких температур плавки и заливки требуемое снижение уровня микронеоднородности расплава (приводящее к изменению параметров кристаллизации при заливке в литейную форму и модифицирующему эффекту [7]), но не дают, в отличие от других вариантов, повышенного содержания водорода и неметаллических включений в расплаве.

Следует отметить, что в настоящее время разработаны весьма эффективные способы рафинирования расплавов при получении алюминиевых отливок [4, 6]. Однако в случае литья по газифицируемым моделям из-за высоких температур плавки и литья реализовать большинство этих способов не представляется возможным. Наиболее целесообразным в этом случае в качестве надежной технологии рафинирования является использование фильтрации при заливке в литейную форму.

**Выводы.** Исследование различных вариантов температурных режимов плавки и заливки расплава (состава сплава АК7) при литье по газифицируемым моделям на содержание неметаллических включений в литом состоянии показало, что минимальное содержание  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в готовом сплаве обеспечивают температуры перегрева расплава до 880 – 890 или 940 – 950  $^\circ\text{C}$  и заливки в литейную форму – 820 – 830  $^\circ\text{C}$ .

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шуляк В.С. Литье по газифицируемым моделям. – СПб.: НПО «Профессионал», 2007. – 408 с.
2. Рыбаков С.А. // Литейщик России. 2009. № 4. С. 44, 45.
3. Деев В.Б., Юдин А.С., Пономарева К.В. и др. // Литейное производство. 2014. № 1. С. 18, 19.
4. Шуранков С.Е., Трибушевский В.Л., Неменюк Б.М., Лекаж С.Н. // Литейное производство. 2001. № 9. С. 12, 13.
5. Никитин В.И., Никитин К.В. Наследственность в литых сплавах. – М.: Машиностроение-1, 2005. – 510 с.
6. Деев В.Б. Развитие научных основ тепловых и электромагнитных воздействий на расплавы и разработка ресурсосберегающих технологий получения высококачественных отливок из алюминиевых сплавов. Автореф. дисс. докт. техн. наук. – Комсомольск-на-Амуре. 2012. – 35 с.
7. Деев В.Б., Селянин И.Ф., Кольчурина И.Ю. и др. // Литейщик России. 2007. № 8. С. 18 – 23.

© 2014 г. В.Б. Деев, А.В. Прохоренко,  
К.В. Пономарева  
Поступила 27 декабря 2013 г.

## К 70-ЛЕТИЮ АНАТОЛИЯ ГРИГОРЬЕВИЧА ЧЕРНЯТЕВИЧА



17 января 2014 года исполнилось 70 лет со дня рождения заведующего отделом физико-технических проблем металлургии стали Института черной металлургии им. З.И. Некрасова НАН Украины (г. Днепропетровск), академика Академии инженерных наук Украины, доктора технических наук, профессора Анатолия Григорьевича Чернятевича.

А.Г. Чернятевич в 1967 г. закончил с отличием Днепропетровский металлургический институт (НМетАУ) по специальности «Физико-химические исследования металлургических процессов», работал на кафедре теории металлургических процессов. В 1973 г. защитил кандидатскую диссертацию.

В 1973 – 1978 гг. работал в Сибирском металлургическом институте (Сибирский государственный индустриальный университет) на кафедре металлургии и технологии сварочного производства, а затем – металлургии стали.

С 1978 по 2011 гг. работал в Днепродзержинском государственном техническом университете доцентом, а после защиты докторской диссертации в 1990 г. – профессором кафедры металлургии стали, заведующим кафедрой металлургии чугуна (после последующих переименований – руднотермических процессов и металлургии черных металлов). С 2011 г. работает в Национальной металлургической академии Украины (г. Днепропетровск) профессором кафедры металлургии стали и по совместительству профессором кафедры металлургии черных металлов Днепродзержинского государственного технического университета (ДГТУ). В 2013 г. возглавил отдел физико-технических проблем металлургии стали Института черной металлургии НАН Украины, не прерывая преподавательской деятельности.

За многолетнюю плодотворную научную и педагогическую работу А.Г. Чернятевич награжден грамотой Министра образования и науки Украины, нагрудными

знаками «Отличник образования Украины» и «За научные достижения».

Профессор А.Г. Чернятевич как руководитель научной школы «Ресурс- и энергосбережение по технологическому маршруту производства стали доменная печь – кислородный конвертер» широко известен в странах СНГ и за рубежом: он крупный ученый и специалист в области теории и практики конвертерных процессов, теории и технологии высокотемпературного моделирования продувки конвертерной ванны и ковшевого рафинирования чугуна. Под его научным руководством активно развиваются новые ресурс- и энергосберегающие направления конвертерного производства стали, связанные с разработкой технологий и фурменных устройств, обеспечивающих рафинирование чугуна в заливочном ковше с удалением кремния, серы и фосфора перед конвертерной плавкой путем вдувания через погружную вращающуюся фурму окислительных и нейтральных газов, несущих порошкообразные десульфураторы и дефосфораторы; верхнюю или комбинированную продувку конвертерной ванны через многоярусную кислородную фурму по малошлаковой технологии с жидкофазным восстановлением добавок марганецсодержащего сырья и дожиганием отходящих газов, предотвращением ускоренного износа верхней части футеровки конвертера и заматливания ствола кислородной фурмы и горловины агрегата; нанесение шлакового гарнисажа на футеровку конвертера посредством газопорошкового раздува конечного конвертерного шлака и факельного торкретирования с помощью газоохлаждаемых стационарных и вращающихся гарнисажных фурм.

У А.Г. Чернятевича более 450 научных работ, 33 авторских свидетельства СССР, 25 патентов Украины и три патента России на изобретения; шесть изобретений в настоящее время используются на украинских металлургических комбинатах ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» и ПАО «Днепропетровский металлургический комбинат им. Ф.Э. Дзержинского». Под его научным руководством защищены 4 докторских и 10 кандидатских диссертаций. Он является членом специализированных ученых советов при НМетАУ и ДГТУ по защите докторских и кандидатских диссертаций «Металлургия черных и цветных металлов и специальных сплавов», входит в состав редакционного совета журнала Академии инженерных наук Украины «Теория и практика металлургии».

Многолетняя творческая деятельность и дружба связывают профессора А.Г. Чернятевича с учеными и специалистами России, что находит отражение в совместных проектах и публикациях.

Редакция журнала, коллеги и друзья поздравляют Анатолия Григорьевича с юбилеем, желают ему здоровья и дальнейших успехов в образовательной и научной деятельности России и Украины.

## СОДЕРЖАНИЕ

### МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Лямкин С.А., Семенова Н.С. Механизм и кинетика восстановления оксида $Fe_2O_3$ из силикатного расплава монооксидом углерода .....	3
Ашкеев Ж.А. Исследование напряженного состояния при несимметричной прокатке полосы в валках с обратной конусностью .....	6
Уманский А.А., Кадыков В.Н., Мартынов Ю.А. Математическое моделирование напряженно-деформированного состояния металла при прокатке в сортовых калибрах отрасли .....	10
Кабаков З.К., Павздерин А.И., Козлов Г.С., Габелая Д.И. Определение коэффициента эффективной теплоемкости углеродистых сталей .....	15
Селянин И.Ф., Деев В.Б., Куценко А.И., Куценко А.А., Приходько О.Г. Термодинамический параметр активности. Связь с параметрами энергетического спектра связующих электронов металлических растворов .....	19
Дроздов В.О., Черепанов А.Н. О температуре плавления лакирующего слоя на тугоплавкой наночастице .....	24
Нохрина О.И., Рожихина И.Д., Дмитриенко В.И., Голодова М.А., Ефименко Ю.А. Исследование процесса углеродосиликотермического восстановления элементов оксидов конвертерного ванадиевого шлака .....	27
Стерлигов В.В., Шадрицева Д.А. Влияние структуры теплоизоляционных материалов на коэффициент теплопроводности .....	30
Ноздрин И.В., Ширяева Л.С., Руднева В.В., Галевский Г.В. Исследование изменения состава, структуры и дисперсности карбонитрида хрома при хранении и нагревании в газовых средах .....	33
Бабенко А.А., Истомин С.А., Протопопов Е.В., Сычев А.В., Рябов В.В. Вязкость шлаков системы $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO-B_2O_3$ .....	41

Козырев Н.А., Крюков Р.Е., Роор А.В., Старовацкая С.Н., Игушев В.Ф. Исследование влияния введения углеродфторсодержащей добавки во флюс ОК 10.71 на свойства сварных швов стали 10ХСНД .....	44
Якубайлик Э.К., Килин В.И., Гаиженко И.М., Чижик М.В., Килин С.В. Лабораторные исследования мокрой магнитной сепарации первичных концентратов сибирских железорудных месторождений .....	47

### МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

Любимова Л.Л., Макеев А.А., Ташлыков А.А., Заворин А.С., Фисенко Р.Н. Аномальные эффекты термических деформаций кристаллических решеток котельных сталей как критерий оценки работоспособности и увеличения эксплуатационного ресурса .....	52
Косинов Д.А., Баранникова С.А., Лебошкин Б.М., Чинокалов В.Я., Коновалов С.В. Влияние способа удаления прокатной окалины на механические свойства низкоуглеродистой стали .....	58
Григорчик А.Н., Кукареко В.А., Белоцерковский М.А., Белый А.В. Структура и триботехнические характеристики обработанного ионами азота газотермического покрытия из проволоочной стали 06Х19Н9Т .....	61

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Благодарцев И.В., Шемшурова Н.Г. О моделировании процесса формовки трубы треугольного поперечного сечения из круглой .....	65
Ощепков Д.И., Кулагин Н.М. Пикнометрически-манометрический метод измерения плотности жидкостей .....	66
Деев В.Б., Прохоренко А.В., Пономарева К.В. Содержание неметаллических включений в алюминиевых сплавах при изменяющихся температурных режимах плавки и заливки .....	68
К 70-летию Анатолия Григорьевича Чернятевича .....	70

## CONTENTS

### METALLURGICAL TECHNOLOGIES

<b>Lyamkin S.A., Semenova N.S.</b> Mechanism and kinetics of $\text{Fe}_2\text{O}_3$ reduction from silicate melt by carbon monoxide .....	3
<b>Ashkeev Zh.A.</b> The research of a stressed state by an asymmetrical rolling of a band in rolls with a reverse taper .....	6
<b>Umanskii A.A., Kadykov V.N., Mart'yanov Yu.A.</b> Mathematical modeling of the stress-strain state of the metal rolling in bar calibers .....	10
<b>Kabakov Z.K., Pavzderin A.I., Kozlov G.S., Gabelaya D.I.</b> Determination of the effective heat capacity of carbon steel .....	15
<b>Selyanin I.F., Deev V.B., Kutsenko A.I., Kutsenko A.A., Prikhodko O.G.</b> Thermodynamic parameter of activity. Relation to the parameters of the energy spectrum of bonding electrons in metallic solutions .....	19
<b>Drozdov V.O., Cherepanov A.N.</b> About the melting temperature of coating layer on the refractory nanoparticle .....	24
<b>Nokhrina O.I., Rozhikhina I.D., Dmitrienko V.I., Golodova M.A., Efimenko Yu.A.</b> Carbon and silicothermal reduction of elements from oxides of converter vanadium slag .....	27
<b>Sterligov V.V., Shadrintseva D.A.</b> Influence of structure of thermal insulating materials on the coefficient of thermal conductivity .....	30
<b>Nozdrin I.V., Shiryayeva L.S., Rudneva V.V., Galevsky G.V.</b> Investigation of changes in the composition, structure and dispersion of chromium carbonitride during storage and heating in gas media .....	33
<b>Babenko A.A., Istomin S.A., Protopopov E.V., Sychev A.V., Ryabov V.V.</b> Viscosity of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-B}_2\text{O}_3$ slag system .....	41

<b>Kozyrev N.A., Kryukov R.E., Roor A.V., S.N. Starovatskaya S.N., Igushev V.F.</b> The influence investigation of the introduction of carbon-fluorine containing additives in flux OK 10.71 on the properties of 10HSND steel welds .....	44
<b>Yakubaylik E.K., Kilin V.I., Ganzhenko I.M., Chizhik M.V., Kilin S.V.</b> The laboratory investigations of wet magnetic separation of the primary concentrates from the Siberian iron-ore deposits .....	47

### MATERIAL SCIENCE AND NANOTECHNOLOGIES

<b>Lubimova L.L., Makeev A.A., Tashlikov A.A., Zavorin A.S., Fisenko R.N.</b> Anomalous effects of thermal deformation of crystalline lattice of boiler steel as a criterion for evaluating the performance and the increase of service life .....	52
<b>Kosinov D.A., Barannikova S.A., Lebovshkin B.M., Chinokalov V.Ya., Konovalov S.V.</b> Effect of the method of removing rolled scale on the mechanical properties of low carbon steel .....	58
<b>Grigorichik A.N., Kukareko V.A., Belotserkovskii M.A., Byeli A.V.</b> Structure and tribological properties of nitrogen ion modified thermal-sprayed coating obtained from 06X19H9T steel .....	61

### BRIEF COMMUNICATIONS

<b>Blagodartsev I.V., Shemshurova N.G.</b> About process modeling of molding of triangular cross-section pipes from the round ones .....	65
<b>Oshchepkov D.I., Kulagin N.M.</b> A pycnometric-manometrical measuring method of high-temperature liquid density .....	66
<b>Deev V.B., Prokhorenko A.V., Ponomareva K.V.</b> Nonmetallic inclusions in aluminum alloy under varying Temperature regime swimming and filling .....	68
<b>On the 70th Anniversary of Anatoliy Grigoryevich Chernyatevich</b> .....	70

---

Подписано в печать 5.03.2014. Формат 60×90 <sup>1</sup>/<sub>8</sub>. Бум. Офсетная № 1.  
Печать цифровая. Усл. печ. л. 9,0. Заказ 4149.

---

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