ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 60 Номер 3 2017



IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY VOI. 60 NO. 3 2017

Web: www.fermet.misis.ru

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ <u>ИЗЗВЕССТИЛЯ</u> ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ № 3, 2017 Мадается с января 1958 г. ежемесячно Мадается с января 1958 г. ежемесячно

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Главный редактор: ЛЕОНТЬЕВ Л.И. (Российская Академия Наук, г. Москва)

Заместитель елавного редактора: ПРОТОПОПОВ Е.В. (Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк)

Ответственный секретарь: ПОЛУЛЯХ Л.А. (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)

Заместитель ответственного секретаря: БАЩЕНКО Л.П.

(Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк)

Члены редакционной коллегии:

АЛЕШИН Н.П. (Российская Академия Наук, г. Москва)

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

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

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

БРОДОВ А.А., редактор раздела «Экономическая эффективность металлургического производства» (ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», г. Москва) ВОЛЫНКИНА Е.П. (Сибирский государственный индустриальный универ-

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

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

ГРИГОРОВИЧ К.В., редактор раздела «Металлургические технологии» (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва) ГРОМОВ В.Е. (Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк)

ДУБ А.В. (ЗАО «Наука и инновации», г. Москва)

ЗИНГЕР Р.Ф. (Институт Фридриха-Александра, Германия)

ЗИНИГРАД М. (Институт Ариэля, Израиль)

ЗОЛОТУХИН В.И. (Тульский государственный университет, г. Тула)

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

КОСТИНА М.В. (Институт металлургии и материаловедения

им. А.А. Байкова РАН, г. Москва)

КОСЫРЕВ К.Л. (АО «НПО «ЦНИИТМаш», г. Москва)

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

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

ЛИНН Х. (ООО «Линн Хай Терм», Германия)

ЛЫСАК В.И. (Волгоградский государственный технический университет, г. Волгоград)

МЫШЛЯЕВ Л.П. (Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк)

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

ПОДГОРОДЕЦКИЙ Г.С., редактор раздела «**Ресурсосбережение в черной металлургии**» (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)

ПЫШМИНЦЕВ И.Ю., редактор раздела «Инновации в металлургическом и лабораторном оборудовании, технологиях и материалах» (Российский

научно-исследовательский институт трубной промышленности, г. Челябинск) РАШЕВ Ц.В., редактор раздела «Стали особого назначения» (Академия наук Болгарии, Болгария)

РУДСКОЙ А.И. (Санкт-Петербургский Политехнический Университет Петра Великого, г. Санкт-Петербург)

СИВАК Б.А. (АО АХК «ВНИИМЕТМАШ», г. Москва)

СИМОНЯН Л.М., редактор раздела «Экология и рациональное природопользование» (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)

СОЛОДОВ С.В., редактор раздела «Информационные технологии и автоматизация в черной металлургии» (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)

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

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

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

ФИЛОНОВ М.Р., редактор раздела «Материаловедение» (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва) ШПАЙДЕЛЬ М.О. (Швейцарская академия материаловедения, Швейцария) ЮРЬЕВ А.Б. (ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК», г. Новокузнецк)

Учредители:



Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Сибирский государственный индустриальный университет

Настоящий номер журнала подготовлен к печати

Национальным исследовательским технологическим университетом «МИСиС»

Адреса редакции:

119049, Москва, Ленинский пр-т, д. 4 Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», *Тел./факс*: (495) 638-44-11, (499) 236-14-27 *E-mail*: fermet.misis@mail.ru, ferrous@misis.ru www.fermet.misis.ru 654007, Новокузнецк, 7, Кемеровской обл., ул. Кирова, д. 42 Сибирский государственный индустриальный университет, *Ten.*: (3843) 74-86-28 *E-mail:* redjizvz@sibsiu.ru

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

Журнал «Известия ВУЗов. Черная металлургия» зарегистрирован

Федеральной службой по надзору в сфере связи и массовых коммуникаций ПИ № ФС77-35456

Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2017. Том 60. № 3

СОДЕРЖАНИЕ

РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Меркер Э.Э., Черменев Е.А., Степанов В.А. К вопросу о меха-	
низме обезуглероживания металла и образования оксида	
углерода в дуговой печи	181
Самусев С.В., Товмасян М.А. Разработка методики определения	

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

 Izvestiya VUZOV. Chernaya Metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2017. Vol. 60. No. 3

CONTENTS

RESOURCE SAVING IN FERROUS METALLURGY

METALLURGICAL TECHNOLOGIES

- E.E. Merker, E.A. Chermenev, V.A. Stepanov Mechanism of metal decarburization and formation of carbon oxide in an arc furnace ... 181

MATERIAL SCIENCE

S.A.	Nikulin, S.L. Shitkin, A.B. Rozhnov, S.O. Rogachev, T.A. Ne-	
	chaikina Application of X-ray method to determine the stress	
	state of railway parts 2	200

PHYSICO-CHEMICAL BASICS OF METALLURGICAL PROCESSES

A.A. Alexandrov, V.Ya. Dashevskii, L.I. Leont'ev Oxygen solubility in titanium-containing Fe-Co melts	230
V.I. Berdnikov, Yu.A. Gudim Identification of associates in solutions with positive deviations from Raoult's law	241
SHORT REPORTS	
S.V Danilov, F.R. Struina, M.D. Borodina Cause of fission formation	

V	Danilov, E.R. Struina, M.D. Borodina Cause of fission formation	
	at destruction of pipe steels produced by TMCP	247

 ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2017. Том 60. № 3. С. 175 – 180. © 2017. Дильдин А.Н., Чуманов И.В., Трофимов Е.А., Жеребцов Д.А.

УДК 669.054.82

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДИКИ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА. ЧАСТЬ II. РАЗРАБОТКА СХЕМЫ ПРОЦЕССА^{*}

Дильдин А.Н.¹, к.т.н., доцент кафедры «Техника и технология производства материалов (andildin@mail.ru) Чуманов И.В.¹, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Общая металлургия» (chumanoviv@susu.ac.ru) Трофимов Е.А.¹, д.х.н., профессор кафедры «Техника и технология производства материалов» (tea7510@gmail.com) Жеребцов Д.А.², к.х.н., инженер кафедры физической химии (zherebtsov_da@yahoo.com)

> ¹ Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте (456217, Россия, Челябинская обл., Златоуст, ул. Тургенева, 16)
> ² Южно-Уральский государственный университет (454080, Россия, Челябинск, пр. Ленина, 76)

Аннотация. Цель настоящей работы – экспериментальное изучение возможности и целесообразности восстановительной обработки сталеплавильных шлаков для получения металлической и оксидной фаз, которые могут быть использованы в металлургической промышленности и индустрии строительных материалов. Объектом экспериментального исследования являлся шлак со шлаковых отвалов Златоустовского металлургического завода. Экспериментальные исследования включали в себя опыты по восстановлению образцов шлака углеродом. Состав экспериментальных образцов определялся посредством микрорентгеноспектрального анализа. Проведенные теоретические и экспериментальные исследования позволяют утверждать, что масса металлической фазы, полученной в результате восстановления, может составлять до 20 % массы исходного шлака и даже несколько выше. При этом возможно практически полное восстановление железа, содержащегося в шлаке. Также в состав металла может перейти преобладающая или заметная часть таких элементов, как хром, никель, марганец, а также некоторые другие ценные компоненты. При этом жидкофазное восстановление шлака целесообразно проводить при температурах порядка 1500 °С и выше с целью более полного восстановления металлов и образования консолидированной металлической фазы. Показана целесообразность проведения предварительного твердофазного восстановления шлака при температурах порядка 1100 - 1200 °C. Этот процесс даст возможность перевести большую часть железа, находящегося в шлаке в форме оксидов, в форму, восприимчивую к магнитной сепарации. Последующая магнитная сепарация позволит отделить фракцию с повышенным содержанием ценных металлов от обедненной по ценным металлам оксидной фракции, которая может быть использована для производства строительных материалов. При проектировании агрегатов для реализации разрабатываемой технологии рекомендуется предусмотреть меры по утилизации больших объемов угарного газа и паров металлов, присутствующих в составе газовой фазы. Одним из путей утилизации СО может стать использование образующегося газа в качестве восстановителя для предварительного твердофазного восстановления шлака. Исследование позволило разработать схему глубокой переработки отвалов шлаков такого рода.

Ключевые слова: экспериментальное исследование, сталеплавильные шлаки, высокотемпературное восстановление, расплав.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-3-175-180

Проведенные ранее исследования процесса извлечения из оксидной составляющей отвальных шлаков железа и ряда легирующих элементов (Mn, Cr, V, Ti и т.п.) [1-3] и анализ существующих способов переработки техногенных отходов металлургического производства [4-13] позволяют предположить, что перед проведением жидкофазной стадии процесса восстановления может быть полезно проведение процесса твердофазного восстановления предварительно обогащенной составляющей шлаков. Согласно некоторым данным [14-17], этот вариант является менее энерго-

затратным по сравнению с процессами жидкофазного восстановления всего объема шлака без предварительных восстановительных процедур. В то же время анализ шлакового вещества, не поступающего в жидкофазную стадию, демонстрирует значительное содержание неизвлеченного железа [6, 17 – 19].

В ходе первого этапа настоящей работы [20] для создания наиболее эффективной схемы восстановления металлической составляющей шлаков в процессе термодинамического моделирования было теоретически изучено влияние параметров проведения этого процесса на его результаты.

Задачей данной части исследования стало экспериментальное изучение возможности и целесообразности

^{*} Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI57414X0090.

восстановительной обработки сталеплавильных шлаков с целью получения металлической и оксидной фаз, которые могут быть использованы в металлургической промышленности и индустрии строительных материалов.

В процессе экспериментального исследования изучены результаты жидкофазного восстановления углеродом шлаковых материалов, подготовленных по четырем различным схемам. Измельченный (в шаровой мельнице до фракции не более 3 мм) образец отвального сталеплавильного шлака, очищенный от корольков металла, в ходе магнитной сепарации (с помощью магнитного сепаратора барабанного типа) был разделен на магнитную и немагнитную фракции. Состав фракций, определенный в ходе химического анализа, представлен в табл. 1.

Половина материала каждой фракции подвергалась твердофазному восстановлению (методика твердофазного восстановления описана в работе [2]), а затем жидкофазному. Другая часть образцов сразу подвергалась жидкофазному восстановлению. Все образцы шлака смешивались с коксом в массовом отношении 10:2 (100 г шлака на 20 г кокса). Полученная смесь подвергалась тщательному перемешиванию.

При жидкофазном восстановлении измельченные опытные образцы в графитовых тиглях нагревались в индукционной лабораторной печи УПИ-60-2 до температуры 1500 °С с выдержкой примерно на этом уровне в течение 20 мин. Визуальное наблюдение расплавленной шлаковой массы в процессе выдержки в печи позволило наблюдать процесс ее «кипения», интенсивность которого заметно снизилась к концу периода обработки. В общей сложности было проведено 20 опытных плавок, что позволило получить представительную серию образцов.

По окончании времени выдержки тигли с образцами извлекались из рабочего пространства печи, охлаждались на воздухе, после чего реакционная масса извлекалась из тигля и исследовалась.

Целью исследования было определение состава фаз, образовавшихся в ходе кристаллизации продуктов восстановления, а также определение доли металлического продукта, который получен в процессе восстановления.

Определение составов фаз, составляющих полученные плавни, проводилось посредством растровых электронных микроскопов JEOL JSM-7001 и JOEL JSM-6460 LV, снабженных приставкой для проведения микрорентгеноспектрального анализа.

В ходе такого рода исследований получены многочисленные изображения поверхности образцов во вторичных и отраженных электронах, выполнен полуколичественный и количественный элементный анализ точек поверхности и построены карты распределения химических элементов.

Образцы плавней, полученные в ходе экспериментов, измельчались и разделялись на шлаковую и металлическую части. В табл. 2 представлены результаты сопоставления масс металлической и шлаковой частей (а также газа, масса которого вычислялась как разность массы образца до восстановления и плавня, полученного в ходе этого процесса). В этой же таблице представлены некоторые усредненные данные химического анализа металлической и шлаковой фракций, позволяющие судить о глубине восстановления металла.

Следует отметить, что металлическая составляющая в большей части образцов была представлена в виде небольших (1 – 4 мм диаметром) корольков металла, включенных в шлаковую массу. Только при восстановлении магнитной, предварительно восстановленной фракции металл образовывал консолидированную металлическую фазу (слиток).

Результаты электронно-микроскопического картирования щлифа такого слитка [2] показывают, что восстановившиеся элементы (Fe, Cr, Ni, Mn) равномерно распределены по всему объему образца.

Для выявления структурных особенностей полученных образцов металла производилось травление поверхности их шлифов 4 %-ным раствором азотной кислоты в спирте. Используя микроскоп C.Zeiss Observer D1m, получены фотографии, позволяющие судить о морфологии образца и о процессах кристаллизации металлического расплава при его охлаждении [2].

Полученный после жидкофазного восстановления металл характеризуется наличием большого количества пор и включений графита и шлака размером около 100 мкм. После травления на поверхности шлифа образца выявлена микроструктура, соответствующая структуре доэвтектического (ледебурит + перлит) и заэвтектического (ледебурит + цементит) чугуна. Одновременное возникновение до- и заэвтектического чугуна в изученных образцах вероятно связано с неравновесностью процесса кристаллизации металлического расплава.

Таблица 1

Химический состав фракций шлака, полученных в ходе магнитной сепарации, % (по массе)

Table 1. Chemical composition of slag fractions obtained during magnetic separation, wt. %

Фракция	SiO ₂	CaO	Р	S	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅	FeO
Магнитная	25,6	31,6	0,2	0,34	11,9	10,6	3,20	2,00	0,80	0,10	14,5
Немагнитная	26,2	33,2	0,2	0,21	11,9	10,0	3,30	2,10	0,84	0,10	9,80

Баланс распределения масс образцов между фазами после жидкофазного восстановления и некоторые данные о среднем составе полученных фаз

Вид материала, подвергну- того восстановлению	Среднее со- держание Fe в металле,	Среднее со- держание Сг в металле,	Среднее со- держание Fe в шлаке,	Средние массовые доли фаз, образовавшихся в процессе вос- становления, %			
	% (по массе)	% (по массе)	% (по массе)	металл	шлак	газ	
Немагнитный без твердо- фазного восстановления	87,68	7,56	0,64	2,62	93,70	3,68	
Магнитный без твердофаз- ного восстановления	89,39	5,22	1,64	8,16	85,91	5,93	
Немагнитный с твердофаз- ным восстановлением при 1100 °C	88,95	4,84	0,57	5,00	89,17	5,83	
Магнитный с твердофаз- ным восстановлением при 1100 °C	89,09	5,91	0,89	12,08	81,25	6,67	

 Table 2. Distribution balance of the sample masses between phases after the liquid-phase recovery and some data on average composition of the obtained phases

Сопоставление результатов термодинамического моделирования [20] с результатами экспериментального исследования свидетельствует о качественном их совпадении и в тоже время позволяет предположить, что в экспериментах по жидкофазному восстановлению процесс был проведен не до конца. В пользу последнего свидетельствует несколько заниженный выход металлической фазы, завышенное содержание железа в металле и соответственно более низкое, чем предполагают результаты моделирования, содержание в металле других элементов (в частности хрома). Можно предположить, что увеличение времени восстановления повлияет на увеличение выхода металла и степень его обособленности по отношению к основной массе шлака.

Полученные экспериментальные данные указывают на низкую эффективность использования немагнитной фракции шлака в процессе жидкофазного восстановления. Возможно, повышению такой эффективности способствовало бы предварительное проведение дополнительных операций по разделению исходной немагнитной составляющей на пустую породу и металлосодержащие компоненты.

Проведенные исследования, некоторые результаты которых представлены выше, позволяют прийти к следующим заключениям.

• Масса металлической фазы, полученной в результате восстановления, может составлять до 20 % массы исходного шлака и даже несколько выше. При этом железо, содержащееся в шлаке, может быть восстановлено практически полностью. Также в состав металла может перейти преобладающая или заметная часть таких элементов, как хром, никель, марганец, а также некоторые другие ценные компоненты. • Жидкофазное восстановление шлака целесообразно проводить при температурах порядка 1500 °С и выше с целью более полного восстановления металлов и образования консолидированной металлической фазы. Полезными продуктами процесса при этой температуре станут жидкий металл и обедненный по тяжелым металлам оксидный расплав, состоящий главным образом из оксидов кальция, кремния, магния и алюминия, который может быть использован в производстве цемента. Совмещение процесса переработки шлака с цементным производством позволит в значительной степени окупить энергетические издержки рассматриваемого процесса.

• Помимо уменьшения вязкости оксидной составляющей, с ростом температуры образованию консолидированной металлической фазы (объединению капель восстановленного металла) будет способствовать повышение доли металлической составляющей в объеме печи. Соотношение между оксидами и металлом может быть улучшено за счет введения в реакционную массу корольков металла, находящихся в составе отвальных шлаков и извлеченных из них в процессе подготовки к восстановлению.

• С целью минимизации расходов энергии целесообразно проведение предварительного твердофазного восстановления шлака при температурах порядка 1100 – 1200 °С. Этот процесс позволит перевести большую часть железа, находящегося в шлаке в форме оксидов, в форму, восприимчивую к магнитной сепарации. Последующая магнитная сепарация позволит отделить фракцию с повышенным содержанием ценных металлов, которая будет направлена на жидкофазную переработку от обедненной по ценным металлам оксидной фракции, которая может быть использована для производства строительных материалов. Использование в ходе жидкофазного восстановления только обогащенной фракции, помимо снижения энергетических издержек, позволит существенно улучшить соотношение между количествами оксидной и металлической составляющей в объеме печи.

• Использование восстановителя (углерода) массой порядка 10 % массы восстанавливаемого шлака должно быть достаточно для проведения процедуры. При проектировании агрегатов для реализации разрабатываемой технологии следует предусмотреть меры по утилизации больших объемов угарного газа и паров металлов, присутствующих в составе газовой фазы. Одним из путей утилизации СО может стать использование образующегося газа в качестве восстановителя для предварительного твердофазного восстановления шлака. Предварительные результаты термодинамического моделирования свидетельствуют в пользу такой возможности.

Данный подход позволит получить существенную экономию твердого восстановителя (предотвратить его безвозвратные потери с немагнитной частью шлака), а также использовать тепло газовой смеси, полученной в процессе жидкофазного восстановления, для подогрева шлака, подвергаемого твердофазному восстановлению. Разумеется, угарный газ может быть использован и в качестве топлива для подогрева восстанавливаемого шлака. Таким образом, анализ полученных результатов позволяет рекомендовать схему переработки отвальных шлаков сталеплавильного производства, которая представлена на рисунке.

Выводы. Результаты большого количества лабораторных экспериментов позволили определить ряд условий, выполнение которых будет способствовать созданию технологий глубокой переработки содержимого шлаковых отвалов.

В частности, совокупность результатов экспериментальных исследований позволила продемонстрировать, что применение стадии твердофазного восстановления с последующим разделением на немагнитную и магнитную фракцию позволяет значительно снизить расход восстановителя и энергозатраты в ходе последующей стадии жидкофазного восстановления.

Результаты работы позволили разработать принципиальную схему переработки отвальных шлаков.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Дильдин А.Н., Чуманов И.В., Еремяшев В.Е., Жеребцов Д.А. Об использовании отвальных шлаков Златоустовского металлургического завода // Электрометаллургия. 2015. № 4. С. 28 – 33.
- Dil'din A.N., Chumanov I.V., Chumanov V.I. etc. Liquid-Phase Reduction of Steelmaking Wastes // Metallurgist. 2016. Vol. 59. P. 1024 – 1029.
- Dil'din A.N., Chumanov V.I., Chumanov I.V. Systematic use of wastes from steel production // Metallurgist. 2011. Vol. 54. No. 11 – 12. P. 737 – 759.



Схема переработки сталеплавильных отвальных шлаков

Scheme of processing of steel-smelting dump slags

- Гельманова З.С., Филатов А.В. Проекты эффективного применения отходов промышленных предприятий, снижающие нагрузку на окружающую среду // Металлург. 2015. № 9. С. 16 – 19.
- Косырев К.Л., Фоменко А.П., Паршин В.М. и др. Предпосылки и концепция создания энергометаллургических комплексов для переработки техногенных отходов // Экология и промышленность России. 2013. № 7. С. 2 – 11.
- 6. Гладских В.И., Гостенин В.А., Бочкарев А.В. и др. Переработка сталеплавильных шлаков на установке «АМСОМ» // Сталь. 2009. № 10. С.107 – 109.
- Гудим Ю.А., Голубев А.А., Овчинников С.Г., Зинуров И.Ю. Современные способы безотходной утилизации сталеплавильных шлаков // Сталь. 2009. № 7. С. 93 – 95.
- Полях О.А., Руднева В.В., Якушевич Н.Ф. и др. Применение техногенных отходов металлургических предприятий для производства карбида кремния // Изв. вуз. Черная металлургия. 2014. Т. 57. № 8. С. 5 – 12.
- Роменец В.А., Валавин В.С., Похвиснев Ю.В. и др. Применение инновационной технологии Ромелт для переработки железосодержащих отходов горно-металлургических предприятий // Металлург. 2010. № 5. С. 34 – 37.
- 10. Гладских В.И., Бочкарев А.В., Сукинова Н.В. и др. Совершенствование технологии переработки шлаков на установках ОАО «ММК» // Сталь. 2011. № 6. С. 81 – 83.
- Никитин Л. Д., Долинский В. А., Кудашкина С. А. и др. Технология утилизации металлургических отходов в доменной плавке // Сталь. 2007. № 10. С. 94 – 97.
- Журавлев В.В. Восстановление железа из жидких шлаков сталеплавильного производства // Электрометаллургия. 2014. № 8. С. 27 – 30.
- Крутянский М.М., Нехамин С.М., Ребиков Е.М. О переработке шлаковых отвалов в дуговых печах постоянного тока // Электрометаллургия. 2015. № 2. С. 32 – 36.
- Тлеугабулов С.М., Киекбаев Е.Е., Койшина Г.М., Алдангаров Е.М. Прямое восстановление металлов высокотехнологичное производство (в порядке обсуждения) // Сталь. 2010. № 2. С. 4 – 8.
- 15. Волынкина Е.П., Зоря В.Н. Исследование способов обогащения отходов шламонакопителя ОАО «Западно-Сибирский металлургический комбинат» // Изв. вуз. Черная металлургия, 2012. Т. 55. № 4. С. 60 64.

- 16. Тараканов А.К., Иващенко В.П., Паниотов Ю.С., Бобровицкий С.В. Оценка возможностей совершенствования технологии жидкофазного восстановления железа // Металлург. 2009. № 3. С. 34 – 39.
- Сидоров Е.В., Валуев А.Г., Босякова Н.А., Степанова Э.В. Подготовка железосодержащих отходов для использования в качестве сырья // Сталь. 2009. № 10. С. 105 – 106.
- Черноусов П.И. Рециклинг. Технология переработки и утилизации техногенных образований и отходов в черной металлургии. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. – 428 с.
- 19. Леонтьев Л.И., Шешуков О.Ю., Михеенков М.А. и др. Технологические особенности переработки шлаков ДСП и АКП в строительные материалы и опыт утилизации рафинировочного шлака в ОАО «СТЗ» // Сталь. 2014. № 6. С. 106 – 109.
- 20. Дильдин А.Н., Трофимов Е.А., Чуманов И.В. Совершенствование методики глубокой переработки отходов сталеплавильного производства. Часть І. Термодинамический анализ // Изв. вуз. Черная металлургия. 2017. № 1. С. 5 12.

Поступила 21 мая 2016 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2017. VOL. 60. No. 3, pp. 175-180.

IMPROVEMENT OF DEEP PROCESSING TECHNIQUES FOR WASTE IN STEEL-MELTING PRODUCTION. PART 2. DEVELOPMENT OF PROCESS FLOW DIAGRAM

A.N. Dil'din¹, I.V. Chumanov¹, E.A. Trofimov¹, D.A. Zherebtsov²

¹ Zlatoust branch of the South Ural State University, Zlatoust, Chelyabinsk Region, Russia

² South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

- Abstract. The aim of this work is the experimental study of the feasibility and advisability of reducing processing of steel slags in order to obtain the metal and oxide phases, which can be used in the metallurgical industry and in the industry of structural materials. The slag from slag dumps of Zlatoust Metallurgical Works (the Russian Federation) has become the object of the experimental study. These studies have included some experiments on the recovery of slag samples with carbon. The composition of the experimental samples was determined by electron microscope analysis. The carried out theoretical and experimental studies suggested that the mass of the metallic phase obtained during recovering can be up to 20 % by weight of the initial slag and even slightly higher. At the same time, the iron, which is contained in slag, can be recovered almost completely. Besides, some prevailing or significant part of such elements as chrome, nickel, manganese, and some other valuable components can transmit into the composition of metal. It is expedient to carry out the liquid-phase recovery of slag at temperatures about 1500 °C or higher to obtain more complete recovery of metals and formation of the consolidated metal phase. This study shows the expediency of the prior solid-phase reduction of the slag at temperatures of 1100 - 1200 °C. This process will enable the most part of the iron included in slag as oxides to convert them into the form, which will be susceptible to magnetic separation. The subsequent magnetic separation enables to separate the fraction with a high content of valuable metals from the oxide fraction depleted by valuable metals; this fraction can be used for production of building materials. When designing units for implementation of the developed technology, it is recommended to provide some measures for the utilization of large volumes of carbon monoxide and vapors of the metals presented in the gas phase. The use of the received gas as a reducing agent for preliminary solid-phase slag recovery can become the way of CO utilization. The research allowed developing the scheme of deep processing of slag dumps of this kind.
- Keywords: pilot study, steel-smelting slags, high-temperature recovery, melt.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-3-175-180

REFERENCES

- Dil'din A.N., Chumanov I.V., Eremyashev V.E., Zherebtsov D.A. On the use of dump slags of the Zlatoust steel works. *Elektrometallurgiya*. 2015, no. 4, pp. 28–33. (In Russ.).
- Dil'din A.N., Chumanov I.V., Chumanov V.I., Eremyashev V.E., Trofimov E.A., Kirsanova A.A. Liquid-phase reduction of steelmaking wastes. *Metallurgist*. 2016, vol. 59, pp. 1024–1029.

- Dil'din A.N., Chumanov V.I., Chumanov I.V. Systematic use of wastes from steel production. *Metallurgist*. 2011, vol. 54, no. 11–12, pp. 737–759.
- 4. Gel'manova Z.S., Filatov A.V. Projects of efficient application of the production enterprises waste, reducing burden on environment. *Metallurg*. 2015, no. 9, pp. 16–19. (In Russ.).
- 5. Kosyrev K.L., Fomenko A.P., Parshin V.M., Kostin A.S., Zhikharev P.Yu. Prerequisites and concept of creation of energy metallurgical complexes for processing of technogenic wastage. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii.* 2013, no. 7, pp. 2–11. (In Russ.).
- Gladskikh V.I., Gostenin V.A., Bochkarev A.V., Sukinova N.V., Murzina Z.N. Processing of steel-melting slags on the AMCOM unit. *Stal*[']. 2009, no. 10, pp. 107–109. (In Russ.).
- Gudim Yu.A., Golubev A.A., Ovchinnikov S.G., Zinurov I.Yu. Waste-free processing of steel-smelting slag. *Steel in Translation*. 2009, vol. 39, no. 7, pp. 612–614.
- Polyakh O.A., Rudneva V.V., Yakushevich N.F., Galevskii G.V., Anikin A.E. Application of technogenic waste of metallurgical plants for the production of silicon carbide. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy.* 2014, vol. 57, no. 8, pp. 5–12. (In Russ.).
- Romenets V.A., Valavin V.S., Pokhvisnev Yu.V., Makeev S.A., Gimmel'farb A.I. Use of the innovative Romelt technology to process iron-bearing wastes from mines and metallurgical plants. *Metallurgist*. 2010, vol. 54, no. 5, pp. 273–277.
- Gladskikh V.I., Bochkarev A.V., Sukinova N.V., Murzina Z.N., Frolova I.P. Improving slag processing at OAO MMK. *Steel in Translation*. 2011, vol. 41, no. 6, pp. 541–543.
- Nikitin L.D., Dolinskii V.A., Kudashkina S.A., Portnov L.V., Bugaev S.F. Recycling metallurgical waste in blast-furnace smelting. *Steel in Translation*. 2007, vol. 37, no. 10, pp. 898–899.
- 12. Zhuravlev V.V. Recovery of iron from fluid slags of steel-melting production. *Elektrometallurgiya*. 2014, no. 8, pp. 27–30. (In Russ.).
- Krutyanskii M.M., Nekhamin S.M., Rebikov E.M. On processing of slag dumps in arc furnaces of direct current. *Elektrometallurgiya*. 2015, no. 2, pp. 32–36. (In Russ.).
- Tleugabulov S.M., Kiekbaev E.E., Koishina G.M., Aldangarov E.M. Direct recovery of metals as a hi-tech production (discussion). *Stal*'. 2010, no. 2, pp. 4–8. (In Russ.).
- Volynkina E.P., Zorya V.N. The investigation of enriching waste methods of sludge tank at "West-Siberian metallurgical plant". *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy.* 2012, vol. 55, no. 4, pp. 60–64. (In Russ.).
- Tarakanov A.K., Ivashchenko V.P., Paniotov Yu.S., Bobrovitskii S.V. Evaluating the possibilities for improving the technology used for the liquid-phase reduction of iron. *Metallurgist*. 2009, vol. 53, no. 3, pp. 123-131.
- Sidorov E.V., Valuev A.G., Bosyakova N.A., Stepanova E.V. Preparation of iron-bearing wastes for industrial use. *Steel in Translation*. 2009, vol. 39, no. 10, pp. 955–956.

- 18. Chernousov P.I. Retsikling. Tekhnologiya pererabotki i utilizatsii tekhnogennykh obrazovanii i otkhodov v chernoi metallurgii: monogr. [Processing and utilization technology of technogenic formations and waste in ferrous metallurgy: Monograph]. Moscow: Izd. Dom MISiS, 2011, 428 p. (In Russ.).
- 19. Leont'ev L.I., Sheshukov O.Yu., Mikheenkov M.A., Stepanov A.I., Zuev M.V., Stepanov I.A. Conversion technology of particle board and aluminium composite board slags to construction materials and utilization of refined slag in Severk Pipe Factory. *Stal*'. 2014, no. 6, pp. 106–109. (In Russ.).
- 20. Dil'din A.N., Trofimov E.A., Chumanov I.V. Improvement of deep processing techniques for waste of steel-melting production. Part 1. Thermodynamic analysis. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017, vol. 60, no. 1, pp. 5–12. (In Russ.).
- Acknowledgements. The work was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation. The unique identifier of applied research is RFMEFI57414X0090.

Information about the authors:

A.N. Dil'din, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair "Technique and Technology of Materials Production" (andildin@mail.ru)
I.V. Chumanov, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Chair of the General Metallurgy (chumanoviv@susu.ac.ru)

E.A. Trofimov, Dr. Sci. (Chem.), Professor of the Chair "Technique and Technology of Materials Production" (tea7510@gmail.com) *D.A. Zherebtsov*, Cand. Sci. (Chem.), Engineer of the Chair of Physical Chemistry (zherebtsov_da@yahoo.com)

Received May 21,2016

ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2017. Том 60. № 3. С. 188 – 193. © 2017. Меркер Э.Э., Черменев Е.А., Степанов В.А.

УДК 669.046.56

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ОБЕЗУГЛЕРОЖИВАНИЯ МЕТАЛЛА И ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДА УГЛЕРОДА В ДУГОВОЙ ПЕЧИ

Меркер Э.Э., д.т.н., профессор кафедры «Металлургия и металловедение» **Черменев Е.А.,** к.т.н.

Степанов В.А., аспирант кафедры «Металлургия и металловедение» (viktor1990_31@mail.ru)

Старооскольский технологический институт им. А.А. Угарова, филиал НИТУ МИСиС (309516, Россия, Белгородская обл., Старый Оскол, микрорайон Макаренко, 42)

Аннотация. Предложена математическая модель процесса обезуглероживания при непрерывной подаче окатышей и использовании топливно-кислородных горелок с учетом изменения по ходу плавки окисленности шлака и распределения кислорода на окисление компонентов расплава. Алгоритм и программу предложенной модели можно использовать для расчета управляемого окислительного рафинирования при электроплавке железорудных металлизованных окатышей в ванне дуговой печи. Рассмотрены рассчитанные по модели кривые составляющих процесса обезуглероживания металла, окисленности шлака и скорости нагрева металла от обезуглероживания в течение периода плавки стали до достижения конечной массы металла в ванне 150-т дуговой сталеплавильной печи при разных расходах окатышей и постоянного количества кислорода топливно-кислородных горелок на плавку. Данные подтверждают решающий вклад кислорода от топливно-кислородных горелок в обезуглероживание расплава. Общий вид кривых изменения составляющих процесса обезуглероживания совпадает с литературными и опытными данными. Это обстоятельство позволяет осуществлять эффективное управление электрическими параметрами электроплавки (током в электродах, ступенями напряжения и др.), что обеспечивает максимальное излучение электрических дуг на поверхность металла и шлака. Таким образом, подача кислорода через топливно-кислородные горелки позволяет реализовать технические решения по электроплавке окатышей в зоне высоких температур печи. При этом потоки окатышей, сыпучих материалов и газовых смесей концентрируются в области влияния электрических дуг на поверхности расплава, где процессы нагрева и плавления осуществляются с более высокими скоростями, чем во всех известных способах загрузки железорудных металлизованных окатышей в агрегат, что позволяет достигнуть более высоких технико-экономических и энерго-технологических показателей плавки металлизованных окатышей.

Ключевые слова: энергосбережение, дуговая печь, электроплавка стали, металлизованные окатыши, обезуглероживание, скорость нагрева, окисленность шлака.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-3-188-193

Основными источниками поступления углерода [1, 2] для его окисления кислородом в ванне дуговой печи, в которой в качестве основной составляющей шихты принято использовать железорудные металлизованные окатыши (ЖМО), являются углерод в металлическом расплаве [3], в составе окатышей и порошкообразном материале, подаваемом на шлак через топливно-кислородные горелки (ТКГ) агрегата. Принципиальная схема протекания процессов обезуглероживания и образования оксида углерода СО в ванне дуговой печи приведена на рис. 1.

Исследование закономерностей процессов обезуглероживания [4] металла и образования СО в дуговой сталеплавильной печи (ДСП) при электроплавке ЖМО



Рис. 1. Упрощенная схема обезуглероживания в ванне дуговой сталеплавильной печи при непрерывной загрузке окатышей и использовании топливно-кислородных горелок

Fig. 1. Simplified diagram of decarburization in the bath of electric arc furnace with continuous pellets supply and with the use of fuel-oxygen burners

проводили на основе известных теоретических положений, полученных экспериментальных данных и результатов моделирования процессов окисления углерода в ванне переменной массы с учетом составляющих и термодинамических особенностей режима обезуглероживания расплава в печи.

Блок-схема алгоритма модели и программа [5, 6] для расчета составляющих $v_{\rm C}$ (% [С]/мин), скорости нагрева (v_t , °С/мин) шлако-металлической ванны 150-т ДСП и других параметров приведена на рис. 2.

Процесс обезуглероживания [7] металла в ванне дуговой печи представляется обобщенным уравнением

$$\frac{d[C](\tau)}{d\tau} = v_{\rm C},\tag{1}$$

где $v_{\rm C}$ – обобщенная скорость окисления углерода в ванне дуговой печи при электроплавке ЖМО с учетом наличия составляющих в режиме обезуглероживания, $v_{\rm C} = -v_{{\rm C},\,1} - v_{{\rm C},\,2} - v_{{\rm C},\,3} + v_{{\rm C},\,4}$, % [C]/мин; $v_{{\rm C},\,1}$ – скорость окисления углерода в объеме металла на поверхности пузырьков СО; $v_{{\rm C},\,2}$ – скорость окисления углерода на границе раздела шлак-металл; $v_{{\rm C},\,3}$ – скорость окисления углерода кислородом ТКГ; $v_{{\rm C},\,4}$ – скорость науглероживания металла за счет подачи ЖМО в ванну печи.

После расшифровки составляющих уравнение (1) принимает вид:

$$v_{\rm C} = \begin{cases} -v_{\rm C, 1} = \frac{12}{16} \beta_{\rm O} ([{\rm O}] - [{\rm O}]_{\rm p.c.}) \frac{60S_{\rm fiy3}}{V_{\rm Me}d_{\rm O}} - \\ -v_{\rm C, 2} = \frac{12}{16} \beta_{\rm O} ([{\rm O}]_{\rm p.ii.} - [{\rm O}]) \frac{60S_{\rm ii.i..}}{V_{\rm Me}d_{\rm O}} - \\ -v_{\rm C, 3} = \frac{\rho_{\rm O_2} a_{\rm O_2} x_{\rm O_2} I_{\rm O_2} \eta_{\rm C} 100}{M_{\rm Me}} + \\ +v_{\rm C, 4} = \frac{v_{\rm oK} ([{\rm C}]_{\rm oK} - [{\rm C}]_{\rm peakil})}{M_{\rm Me}} \end{cases}$$

где $V_{\rm Me}$ и $M_{\rm Me}$ – объем (м³) и масса (кг) металла в печи; $\beta_{\rm O}$ – коэффициент массопереноса кислорода, (10⁻³ ÷ 10⁻⁵ м/с); $S_{\rm пу3}$ и $S_{\rm ш.м}$ – площадь поверхности пузырьков СО и поверхности шлак–металл, м²; [O], [O]_{p.c.} и [O]_{p.ш.} – содержание кислорода, текущее в металле, равновесное с углеродом металла и равновесное со шлаком, %; $\eta_{\rm C}$ – доля кислорода на окисление углерода; $a_{\rm O2}$ – коэффициент усвоения кислорода ванной (для ДСП-100 $a_{\rm O2}$ = 0,8); $x_{\rm O2}$ – доля кислорода в дутье (для технического кислорода равна 0,995); $\rho_{\rm O2}$ – плотность кислорода, кг/м³; $I_{\rm O2}$ – интенсивность продувки кислородом, м³/с; $V_{\rm ox}$ – объемный расход окатышей, кг/с; [C]_{ок} – содержание углерода в окатышей, кг/с; [C]_{ок} – содержание углерода в окатышей, кг/с; [C]_{ок} – содержание углерода катышей, идущего на довосстановление оксидов железа (FeO), находящихся в них, %.

Коэффициент, учитывающий накопление кислорода в металле:

$$d_{\rm O} = 1 + 0.75 \frac{p_{\rm CO} \cdot 10^{-5}}{K_{\rm [C]} [\rm C]^2} \left(1 + \frac{0.22 M_{\rm IIII}}{\gamma_{\rm (FeO)} L_{\rm O} M_{\rm Me}} \right), \qquad (3)$$

где $p_{\rm CO}$ – давление пузырька CO, Па; $K_{\rm [C]}$ – константа равновесия углерода в металле; [C] – содержание углерода в металле, %; $M_{\rm шл}$ – масса шлака, кг; $\gamma_{\rm (FeO)}$ – коэффициент активности оксида железа в шлаке; $M_{\rm мe}$ – масса металла, кг; $L_{\rm O}$ – коэффициент распределения кислорода.

Интегрирование выражения (1) дает зависимость концентрации углерода от времени, так как $v_{\rm C} = \frac{\Delta[{\rm C}]}{\Delta \tau} = \frac{[{\rm C}] - [{\rm C}]_{\rm Hay}}{\tau - \tau_0}$, и тогда, учитывая изменение массы металла, имеем:

$$[C] = \frac{([C]]_{Haq} - v_C(\tau - \tau_0))M_{Me,0}}{M_{Me}},$$
 (4)

где τ_0 и τ – время начала и окончания окислительного процесса; [C]_{нач} и [C] – начальная и конечная концентрация углерода, %; $M_{\rm Me.0}$ – начальная масса металла в печи, кг.

В результате попадания потока ЖМО в высокотемпературную ванну ДСП за счет довосстановления части углерода в окатышах ([C]^{ок}_{реакц}) образуется следующее количество СО в соответствии с выражением

$$V_{\rm CO}^{\rm ok} = \frac{28[{\rm C}]_{\rm peaku}^{\rm ok} v_{\rm ok}}{12 \cdot 60 \cdot 100 \rho_{\rm CO}}, \ {\rm m}^3/{\rm c},$$
(5)

где v_{ok} – скорость подачи окатышей в печь, кг/мин; ρ_{CO} – плотность газа пузырей, кг/м³.

Оставшаяся часть углерода в окатышах ([C]_{ок} – [C]_{реакц}) затрачивается на науглероживание металлической ванны печи $v_{C,4}$.

За счет основных составляющих обезуглероживания (2) ванны образуется следующее количество СО:

$$V_{\rm CO}^{\rm obes} = \frac{28(v_{\rm C,\,1} + v_{\rm C,\,2} + v_{\rm C,\,3})M_{\rm Me}}{12\cdot 60\cdot 100\rho_{\rm CO}}, \,\,{\rm m}^3/{\rm c}.$$
 (6)

Подача топлива, кислорода и порошкообразного углерода (коксика) через ТКГ [8, 9] в ванну ДСП существенно интенсифицирует процессы электроплавки ЖМО с образованием следующего количества монооксида углерода (СО):

$$V_{\rm CO}^{\kappa} = \frac{28\nu_{\kappa}(1-\varepsilon_{\rm C})}{12\cdot 60\rho_{\rm CO}}, \ \mathrm{m}^{3}/\mathrm{c}, \tag{7}$$

где $v_{\rm k}$ – расход коксика на шлак в ванну печи, кг/мин; $\varepsilon_{\rm C}$ – доля углерода порошка из ТКГ, усваиваемая ванной.

Таким образом, суммарный расход образующегося СО в ванне ДСП будет равен



Рис. 2. Алгоритм расчета параметров режима обезуглероживания металла в дуговой печи с применением непрерывной подачи окатышей в ванну при дополнительном нагреве ее через топливно-кислородные горелки

Fig. 2. Calculating algorithm for the mode parameters of metal decarburization in an arc furnace using a continuous pellets supply into the bath at its additional heating through the fuel-oxygen burners

$$V_{\rm CO} = \begin{cases} V_{\rm CO}^{\rm oK} = \frac{28[{\rm C}]_{\rm peaku}^{\rm oK} v_{\rm oK}}{12 \cdot 60 \cdot 100 \rho_{\rm CO}} \\ V_{\rm CO}^{\rm ofe3} = \frac{28(v_{\rm C, 1} + v_{\rm C, 2} + v_{\rm C, 3}) M_{\rm Me}}{12 \cdot 60 \cdot 100 \rho_{\rm CO}}, \ {\rm M}^3/{\rm c.} \quad (8) \\ V_{\rm CO}^{\rm K} = \frac{28v_{\rm K}(1 - \varepsilon_{\rm C})}{12 \cdot 60 \rho_{\rm CO}} \end{cases}$$

При сжигании кислородом от ТКГ образующегося при электроплавке ЖМО оксида углерода представляется возможным существенно повысить приход тепла в тепловом балансе ДСП.

Приведенные системы (2) и (8) составляют структуру алгоритма математической модели для расчета составляющих процесса обезуглероживания и объема образующегося оксида углерода (СО) над ванной в ДСП, работающей в основном на шихте ЖМО с применением ТКГ (см. рис. 2).

Результаты расчета (рис. 3) свидетельствуют об особенностях изменения составляющих v_C и v_t по ходу электроплавки стали при различных расходах ЖМО в ванну ДСП [10, 11, 12]. При этом кривые нагрева шлако-металлического расплава (рис. 3, *г*) имеют вид экспоненциальной зависимости, максимальны в начальный период плавки и непрерывно снижаются в связи с постоянным увеличением массы металла и шлака в ванне агрегата [13, 14].

Анализ показывает, что скорость плавления ЖМО по ходу электроплавки в 150-т ДСП АО «Оскольский электрометаллургический комбинат» определяется скоростью изменения концентрации углерода в ванне $v_{\rm C}$ (% [С]/мин), температурой металла (t, °С) и уровнем его перегрева над ликвидусом (Δt , °С), уровнем теплопитания ванны ($N_{\rm эл}$, кВт·ч), теплопоглощения расплава, т.е. скоростью нагрева металла (v_t , °С/мин) в соответствии с уравнением регрессии

$$v_t = 0.811 - 5.77 v_{\rm C} - 0.013 v_{\rm ok} + 0.0019 N_{\rm eff}; R^2 = 0.85.$$
 (9)

Выводы. Рассмотрены кинетические закономерности процессов обезуглероживания [15, 16, 17] металла в дуговой печи при электроплавке металлизованных окатышей и изучены условия образования монооксида углерода в ванне с учетом составляющих режима обезуглероживания и термодинамических особенностей. Предложена математическая модель, позволяющая рассчитывать кривые содержания углерода в металле, окисленность шлака и скорость нагрева металла с учетом обезуглероживания при непрерывной загрузке ЖМО в ДСП и подаче кислорода через ТКГ. Модель и ее программа [18, 19, 20] применимы для расчета управляемого окислительного рафинирования при непрерывной загрузке, нагреве и плавлении окатышей в ванне дуговой печи.



Рис. 3. Характер изменения составляющих режима обезуглероживания сталеплавильной ванны в 150-т дуговой печи ($a - v_{or} = 20$ кг/с; $\delta - v_{or} = 30$ кг/с; $e - v_{or} = 40$ кг/с; $1, 2, 3 - v_{C, 1}, v_{C, 3}, v_{C, 4}, \%$ [C]/мин) и скорости нагрева шлако-металлического расплава (z) от обезуглероживания ($1 - v_{or} = 40$ кг/с; $2 - v_{or} = 30$ кг/с; $3 - v_{or} = 20$ кг/с) по ходу плавки при непрерывной загрузке окатышей

Fig. 3. The changes parameters of decarburization mode of the steel bath of 150-ton arc furnace $(1, 2, 3 - v_{C, 1}, v_{C, 3}, v_{C, 4},$ % [C]/min) $(a - v_{pel} = 20 \text{ kg/s}; \delta - v_{pel} = 30 \text{ kg/s};$ $e - v_{pel} = 40 \text{ kg/s}$ and the rate of the slag-metal heating from decarbonization (*c*) $(1 - v_{pel} = 40 \text{ kg/s}; 2 - v_{pel} = 30 \text{ kg/s};$ $3 - v_{pel} = 20 \text{ kg/s})$ in the course of melting during continuous pellets supply

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бартенева О.И., Меркер Э.Э. Исследование процессов нагрева и обезуглероживания металла в 150-т дуговой печи с перемен-

ной массой ванны // Изв. вуз. Черная металлургия. 2001. № 9. С. 65 – 66.

- Белковский А.Г., Филиппов С.Ф., Кац Я.Л. Оптимальное содержание углерода в шихте ДСП // Металлург. 2012. № 11. С. 31 – 37.
- **3.** Бигеев А.М., Бигеев В.А. Металлургия стали. Теория и технология плавки стали. Магнитогорск: МГТУ, 2000. 544 с.
- Гугля В.Г. Горение углерода в шлаковом расплаве // Изв. вуз. Черная металлургия. 2006. № 1. С. 9 – 13.
- 5. Копцев В.В., Казаков О.В., Горбулин В.Н. Физическое моделирование аэродинамики сопла горелочного устройства с центральным телом // Металлург. 2007. № 8. С. 81 82.
- Лапшин И.В. Автоматизация технологических процессов дуговой сталеплавильной печи. – М.: ООО «Квадратум», 2000. – 280 с.
- 7. Гудим Ю.А., Зинуров И.Ю. Способы интенсификации плавки в дуговых печах // Электрометаллургия. 2005. № 9. С. 2 6.
- 8. Деревянченко И.В., Лозин Г.А., Шумахер Е.А. и др. Совершенствование условий энергосбережения электросталеплавильного производства // Сталь. 2005. № 1. С. 45 – 50.
- Киселев А.Д., Зинуров И.Ю., Макаров Д.Н. и др. Эффективность применения газокислородных горелок в современных дуговых сталеплавильных печах // Металлург. 2006. № 10. С. 60 62.
- Лозин Г.А., Шумахер Э.А., Шумахер Э.Э. и др. Эффективность рассредоточения дутья при интенсификации сталеплавильного процесса // Металлург. 2004. № 12. С. 47 – 50.
- Макаров А.Н. Теория и практика теплообмена в электродуговых и факельных печах, топках, камерах сгорания. – Тверь: ТГТУ, 2007. – 184 с.

- Меркер Э.Э., Черменев Е.А. Математическая модель обезуглероживания металла при электроплавке железорудных окатышей в дуговой печи // Сталь. 2014. № 3. С. 28 33.
- 13. Меркер Э.Э., Черменев Е.А., Степанов В.А. Энергосберегающий режим электроплавки металлизованных окатышей в ванне дуговой печи // Электрометаллургия. 2015. № 2. С. 2 7.
- 14. Пат. 2567424 РФ. Способ плавки стали из железорудных металлизованных окатышей в дуговой сталеплавильной печи / Э.Э. Меркер, Е.А. Черменев, В.А. Степанов и др.; опубл. 10.11.2015. Бюл. № 31.
- Падерин С.Н., Падерин Е.П. Термодинамика и расчеты процесса глубокого обезуглероживания стали // Изв. вуз. Черная металлургия. 2005. № 10. С. 19 – 24.
- Падерин С.Н., Падерин П.С., Кузьмин И.В. Термодинамическое моделирование окислительных процессов при обезуглероживании стали // Изв. вуз. Черная металлургия. 2003. № 5. С. 6 – 11.
- **17.** Падерин С.Н., Филиппов В.В. Теория и расчеты металлургических систем и процессов. – М.: МИСиС, 2002. – 333 с.
- 18. Хмелева С.Л., Падалко А.Г. Математическое моделирование процесса обезуглероживания в электродуговой печи // Тр. Всероссийской науч.-практич. конф. «Моделирование, программное обеспечение и наукоемкие технологии в металлургии». – Новокузнецк: СибГИУ, 2011. С. 347 – 355.
- Черняховский Б.П., Кручинин А.М., Смоляренко В.Д. Энергетические преимущества электроплавки стали с непрерывной загрузкой шихты // Электрометаллургия. 2005. № 6. С. 18 – 24.
- Logar V., Dovžan D., Škrjanc I. Mathematical Modeling and Experimental Validation of an Electric Arc Furnace // ISIJ international. 2011. Vol. 51. No. 3. P. 382 – 391.

Поступила 30 октября 2014 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2017. VOL. 60. No. 3, pp. 181-186.

MECHANISM OF METAL DECARBURIZATION AND FORMATION OF CARBON OXIDE IN AN ARC FURNACE

E.E. Merker, E.A. Chermenev, V.A. Stepanov

Stary Oskol Technological Institute of National University of Science and Technology "MISiS", Stary Oskol, Belgorod Region, Russia

Abstract. The paper presents a mathematical model of decarburization process with continuous supply of pellets and using fuel-oxygen burners subject to changes of slag oxidation and oxygen distribution on the of melt components oxidation during the melting. The algorithm and program of the proposed model can be used to calculate the controlled oxidative refining at electric melting of metalized pellets in an arc furnace bath. The article considers calculated by the model curves of the process components of metal decarburization, slag oxidation and the rate of steel heating from decarburization during the period of steel melting to achievement of the final metal weight in the bath of 150-t EAF at different consumption of pellets and constant supply of oxygen by fuel-oxygen burners at the melting. The data confirm the decisive contribution of oxygen from fuel-oxygen burners in the melt decarburization. General view of the curves of changes of the decarburization process components coincides with the literature and experimental data. This makes it possible to exercise effective control of electric parameters of electric melting (with electrodes current, voltage steps, etc.), providing maximum radiation of electric arcs on the surface of metal and slag. Thus, the oxygen flow through the fuel-oxygen burner allows to realize technical solutions for the electric melting of pellets in high temperature zone of the furnace. The flow of pellets, granular materials and gas mixtures are concentrated in the influence zone of electric arcs on the surface of the melt, where the processes of heating and melting of pellets are made with higher speeds than all the known methods of loading of metalized pellets into the unit, allowing you to achieve higher technical, economic and energy-technological parameters of metallized pellets melting.

- *Keywords*: energy efficiency, electric arc furnace, electric melting of steel, metalized pellets, decarburization, heating rate, slag oxidation.
- DOI: 10.17073/0368-0797-2017-3-181-186

REFERENCES

- 1. Barteneva O.I., Merker E.E. Research of processes of heating and decarburization of the metal in 150-t electric arc furnace with a variable bath's mass. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy.* 2001, no. 9, pp. 65–66. (In Russ.).
- Belkovskii A.G., Filippov S.F., Kats Ya.L. Optimum content of carbon in the charge of an EAF. *Metallurgist*. 2013, vol. 56, no. 11–12, pp. 810–816.
- **3.** Bigeev A.M., Bigeev V.A. *Metallurgiya stali. Teoriya i tekhnologiya plavki stali* [Metallurgy of steel. Theory and technology of steel melting]. Magnitogorsk: MGTU, 2000, 544 p. (In Russ.).
- 4. Guglya V.G. Combustion of carbon in the slag melt. *Izvestiya* VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2006, no. 1, pp. 9–13. (In Russ.).
- 5. Koptsev V.V., Kazakov O.V., Gorbulin V.N. Physical modeling of the nozzle aerodynamics of a burner with a central body. *Metallurgist*. 2007, vol. 51, no. 7–8, pp. 469–471.
- Lapshin I.V. Avtomatizatsiya tekhnologicheskikh protsessov dugovoi staleplavil'noi pechi [Automation of technological processes in electric arc furnace]. Moscow: OOO "Kvadratum", 2000, 280 p. (In Russ.).
- 7. Gudim Yu.A., Zinurov I.Yu. Ways of melting intensification in arc furnaces. *Elektrometallurgiya*. 2005, no. 9, pp. 2–6. (In Russ.).

- Derevyanchenko I.V., Lozin G.A., Shumakher E.A., Shumakher E.E., Kucherenko O.L. Improved power supply for electrosmelting. *Steel in Translation*. 2005, vol. 35, no. 1, pp. 19–25.
- Kiselev A.D., Zinurov I.Yu., Makarov D.N., Mamenko Yu.F., Pigin S.N. Effectiveness of using oxygen-gas burners in modern arc steelmaking furnaces. *Metallurgist*. 2006, vol. 50, no. 9–10, pp. 529–533.
- Lozin G.A., Shumakher E.A., Shumakher E.E., Derevyanchenko I.V., Kuznetsov A.V. Effectiveness of dispersing the blow to speed up the steelmaking operation. *Metallurgist*. 2004, vol. 48, no. 11–12, pp. 593–596.
- **11.** Makarov A.N. *Teoriya i praktika teploobmena v elektrodugovykh i fakel'nykh pechakh, topkakh, kamerakh sgoraniya* [Theory and practice of heat exchange in electric arc and torch furnaces, fire chambers, combustion chambers]. Tver: TGTU, 2007, 184 p. (In Russ.).
- **12.** Merker E.E., Chermenev E.A. Mathematical model of metal decarburization at electric melting of iron ore pellets in an arc furnace. *Stal*'. 2014, no. 3, pp. 28–33. (In Russ.).
- **13.** Merker E.E., Chermenev E.A., Stepanov V.A. Power saving mode of electric melting of metallized pellets in the bath of arc furnace. *Elektrometallurgiya*. 2015, no. 2, pp. 2–7. (In Russ.).
- 14. Merker E.E., Chermenev E.A., Stepanov V.A., Kiseleva N.A., Gracheva I.Yu. Sposob plavki stali iz zhelezorudnykh metallizovannykh okatyshei v dugovoi staleplavil'noi pechi [Method of steel melting from iron ore metallized pellets EAF]. Patent RF no. 2567424. Published 10.11.2015. Byulleten'izobretenii. 2015, no. 31. (In Russ.).
- Paderin S.N., Paderin E.P. Thermodynamics and calculations of deep decarburization process of steel. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2005, no. 10, pp. 19–24. (In Russ.).

- Paderin S.N., Paderin P.S., Kuz'min I.V. Thermodynamic modeling of oxidative processes at steel decarburization. *Izvestiya VU-Zov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2003, no. 5, pp. 6–11. (In Russ.).
- **17.** Paderin S.N., Filippov V.V. *Teoriya i raschety metallurgicheskikh sistem i protsessov* [Theory and calculations of metallurgical systems and processes]. Moscow: MISiS, 2002, 333 p. (In Russ.).
- Khmeleva S.L., Padalko A.G. Mathematical modeling of the decarburization process in an electric arc furnace. In: *Tr. Vserossiiskoi nauchno-prakticheskoi konferentsii "Modelirovanie, programmnoe obespechenie i naukoemkie tekhnologii v metallurgii" 2011 g., Novokuznetsk* [Proceedings of the All-Russian scientific-practical conference "Modeling software and high technologies in the industry" 2011, Novokuznetsk]. Novokuznetsk: SibGIU, 2011, pp. 347–355. (In Russ.).
- Chernyakhovskii B.P., Kruchinin A.M., Smolyarenko V.D. Energy benefits of electric steel melting with continuous charge supply. *Elektrometallurgiya*. 2005, no. 6, pp. 18–24. (In Russ.).
- Logar V., Dovžan D., Škrjanc I. Mathematical modeling and experimental validation of an electric arc furnace. *ISIJ international*. 2011, vol. 51, no. 3, pp. 382–391.

Information about the authors:

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

E.A. Chermenev, Cand. Sci. (Eng.)

V.A. Stepanov, *Postgraduate of the Chair "Metallurgy and Metallog-raphy"* (viktor1990_31@mail.ru)

Received October 30, 2014

ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2017. Том 60. № 3. С. 187 – 191. © 2017. Самусев С.В., Товмасян М.А.

УДК 621.774.2:531.7

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ТРУБНОЙ ЗАГОТОВКИ ПРИ ПОДГИБКЕ КРОМОК В ЛИНИИ ТЭСА 1420

Самусев С.В., д.т.н., профессор кафедры технологии и оборудования трубного производства (sergei18.52@mail.ru) Товмасян М.А., аспирант кафедры технологии и оборудования трубного производства

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

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

Аннотация. Представлен анализ результатов численных и экспериментальных исследований на участке подгибки кромок линии 1420. В результате анализа установлено влияние прикромочной зоны заготовки на качество сварных готовых труб. Установлено, что геометрия кромок заготовки в дальнейшем влияет на параметры заготовки на формовочном участке прессов, сборочно-сварочного стана и механического экспандера. Определены контактные и неконтактные участки прикромочной области заготовки и инструмента пресса подгибки кромок. Выявлено, что отклонения по геометрии кромки в дальнейшем влияют на качество сварного соединения и геометрию прикромочной зоны после сборки и сварки. Данные отклонения в дальнейшем приводят к таким дефектам в прикромочной зоне, как смешение продольных кромок и отклонение от теоретической окружности. Проведен ряд математических и экспериментальных исследований по геометрическим параметрам трубной заготовки при подгибке кромок, где утверждается о том, что прикромочная область трубной заготовки при нагрузке имеет форму верхнего деформирующего инструмента, так как трубная заготовка при нагрузке облегает ее. Деформирующий инструмент пресса подгибки кромок имеет эвольвентый профиль, т. е. подогнутая часть кромки в момент нагрузки в области контакта должна иметь профиль эвольвенты. Для выявления характера распределения кривизны трубной заготовки были проведены исследования формоизменения трубной заготовки с использованием современных компьютерных систем на участке подгибки кромок. По результатам проведенных исследований определили область контакта деформирующего инструмента и трубной заготовки, а также координаты контура по всей ширине трубной заготовки. Областью контакта заготовки и деформирующего инструмента является прикромочная зона трубной заготовки, которая контактирует с нижним деформирующим инструментом – матрицей и верхним деформирующим инструментом – пуансоном. По результатам исследований выявлено, что прикромочная область трубной заготовки не полностью облегает верхний деформирующий инструмент и имеет как контактные, так и неконтактные участки. Следовательно характер распределения кривизны кромки трубной заготовки и профиля пуансона различный, а известные методики расчета требуют доработки. Определены основные параметры трубной заготовки при подгибке кромок. Проведен сравнительный анализ результатов измерений геометрии кромки экспериментальными и расчетными методами.

Ключевые слова: электросварные трубы большого диаметра, подгибка кромок, трубная заготовка, метод фотограмметрии, аналитический метод.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-3-187-191

При подгибке кромок листовой заготовки основное изменение претерпевает прикромочная зона с левой и правой сторон. На рис. 1 представлен очаг деформации прикромочной области трубной заготовки с правой стороны [1, 2].

В процессе формоизменения исходной трубной заготовки участок кромки меняет кривизну при подгибке кромок, при пошаговой формовке (в зависимости от типоразмера трубы), сборке и экпандировании [3-6]. Отклонение по геометрии кромки трубной заготовки после первого деформационного процесса заметно сказывается на геометрии прикромочной зоны после последующих процессов. Отклонения по геометрии кромки влияют на качество сварного соединения и геометрию прикромочной зоны после сборки и сварки [7-9]. Данные отклонения в дальнейшем приводят к таким дефектам в прикромочной зоне, как смешение продольных кромок, отклонение от теоретической окружности и т. п.

Проведен ряд математических и экспериментальных исследований по определению геометрических пара-

метров трубной заготовки при подгибке кромок. Установлено, что прикромочная область трубной заготовки при нагрузке имеет форму верхнего деформирующего инструмента, так как трубная заготовка при нагрузке облегает ее. Деформирующий инструмент пресса подгибки кромок (ППК) имеет эвольвентый профиль, т.е. подогнутая часть кромки в момент нагрузки в области контакта должна иметь профиль эвольвенты [10 – 14].

Для выявления характера распределения кривизны трубной заготовки проведены исследования формоизменения трубной заготовки с использованием современных компьютерных систем на участке подгибки кромок [15 – 18].

По результатам проведенных исследований определена область контакта деформирующего инструмента и трубной заготовки, а также координаты контура по всей ширине трубной заготовки [19 – 21].

Областью контакта заготовки и деформирующего инструмента является прикромочная зона трубной заготовки, представленная на рис. 1, которая контактирует



Рис. 1. Схема настройки рабочего инструмента ППК: *l* – матрица; *2* – пуансон

Fig. 1. Configuration scheme of the working tool: l - matrix; 2 - punch

с нижним деформирующим инструментом (матрица) и верхним деформирующим инструментом (пуансон).

По результатам исследований выявлено, что прикромочная область трубной заготовки не полностью облегает верхний деформирующий инструмент и имеет как контактные, так и неконтактные участки. Следовательно характер распределения кривизны кромки трубной заготовки и профиля пуансона различный, а методики расчета, представленные в работах [3, 4], требуют доработки.

На рис. 2 представлены контактные участки прикромочной области трубной заготовки и пуансона, полученные в результате математического моделирования методом конечных элементов в программном комплексе Deform 2D.

Результаты математического моделирования процесса подгибки кромок были подтверждены экспериментально [5].

По результатам проведенных исследований ширину кромки трубной заготовки разделили на шесть участков.

На участке 1-2 форма профиля пуансона плоская, на данном участке кромка трубной заготовки не деформируется. Участок 2-3 заготовки контактирует с пуансоном и имеет форму эвольвенты. На участке 3-4происходит отставание заготовки от пуансона, следовательно радиус кромки меньше радиуса пуансона. Участок 4-5 является переходным от неконтактного к контактному и имеет форму, близкую к профилю пуансона. Участок 5-6 заготовки контактирует с пуансоном и имеет форму эвольвенты. Участок 6-7 не контактирует с пуансоном и имеет прямолинейную форму, ширина которой равна толщине стенки *S*.

Длина каждого участка зависит от общей ширины кромки. Определение ширины кромки возможно при известной ширине исходного листа, геометрии и расположения инструментов относительно центра деформируемой заготовки.



Рис. 2. Очаг деформации кромки трубной заготовки

Fig. 2. Deformation zone of pipe billet edge

Первоначально определили ширину листа B_n , необходимую для получения готовой трубы с заданным диаметром с учетом величины остаточной деформации ε_{ort} по формуле

$$B_{\pi} = \frac{\pi (D_{\text{r.t.}} - S_{\text{t}})}{1 + \varepsilon_{\text{oct}}}.$$

Далее определили ширину кромки $B_{\rm kp}$ с учетом настройки инструмента ППК:

$$B_{\rm \kappa p}=\frac{B_{\rm \pi}-A}{2}-X_{\rm \pi}-S,$$

где A – расстояние между верхними инструментами (пуансонами) ППК; X_n – плоский участок верхнего инструмента (l-2).

Для определения геометрии прикромочной области трубной заготовки необходимо назначить систему координат и определить координаты точек верхнего инструмента.

Начало системы координат следует вводить в зависимости от цели решаемой задачи. Если поставлена цель – определить геометрические параметры прикромочной зоны с учетом отклонений по расположению исходной листовой заготовки по ширине и длине, то начало системы координат будет в середине листовой заготовки в точке O, без учета – в точке O_1 .

Для аналитического исследования геометрических параметров трубной заготовки при подгибке кромок введем декартовую систему координат с взаимно перпендикулярными осями для первого случая OX и OY, для второго – O_1X_1 и O_1Y_1 .

$$O_1 X_1 = OX + A + X_n;$$
$$O_1 Y = OY + S$$

Как отмечалось ранее, матрица и пуансон пресса подгибки кромок имеют профиль эвольвенты, следовательно для расчета профиля пуансона необходимо определить координаты точек эвольвенты в системе $X_1O_1Y_1$.

На рис. 3 представлены координаты точек профиля кромки в системах координат ZOY_0 и $X_1O_1Y_1$.



Рис. 3. Координаты точек профиля пуансона в системах координат ZOY_0 и $X_1O_1Y_1$: a – радиус эволюты (окружности); $\phi_0 = 43^\circ$ – начальный угол эвольвенты; $\phi_{\rm k} = 88^\circ$ – конечный угол эвольвенты

Fig. 3. Coordinates of punch profile points in coordinate systems ZOY_0 and $X_1O_1Y_1$: a - radius of the evolute (circle); $\varphi_0 = 43^\circ - initial angle of the involute; \varphi_{\kappa} = 88^\circ - final angle of the involute$

В общем случае уравнение эвольвенты окружности в форме имеет вид:

$$Z(\varphi) = a\cos\varphi + a\varphi\sin\varphi;$$
$$Y_{\varphi}(\varphi) = \varphi\sin\varphi + a\varphi\cos\varphi.$$

Для того, чтобы в дальнейшем определить параметры кромки при нагрузке, перейдем в систему координат *XOY*:

$$X_i = (YO_0 - YO_i)\sin\varphi - (Z_0 - ZO_i)\cos\varphi;$$

$$Y_i = (YO_0 - YO_i)\cos\varphi + (Z_0 - ZO_i)\sin\varphi.$$

Далее рассчитаем координаты, радиусы и углы профиля пуансона и прикромочной области трубной заготовки.

Основными геометрическими параметрами после подгибки кромок являются радиус и высота подогнутой кромки.

Радиус подогнутой кромки для каждого участка определяем по отдельности. Участки 1-2 и 6-7 при определении среднего радиуса не учитывались, так как остаются плоскими. Участки 2-3 и 5-6 имеют профиль пуансона, следовательно для расчета среднего радиуса необходимо определить ширину каждого участка.

Ширину участков $2 - 3 B_{2-3}$ и $5 - 6 B_{5-6}$ установили экспериментально, определив длину дуги изношенных участков пуансона, а так же методом конечных элементов, измерив длину контактных зон:

$$B_{2-3} = (0,15 \div 0,20) B_{\text{kp}}; \ B_{5-6} = (0,20 \div 0,30) B_{\text{kp}}.$$

Следовательно ширина участка 3 – 5 $B_{3-5} = (0,50 \div 0,65) B_{\rm kp}.$

На участке 3^{-4} радиус кромки в каждой точке равен $R_{3-4}^i = R_{top}^i - (0,50 \div 0,85)$, где $R_{top}^i -$ радиус пуансона в *i*-ой точке.

Средний радиус рассматриваемых участков определили по координатам трех точек.

В таблице представлены координаты точек прикромочной зоны трубной заготовки, полученные экспериментальным и расчетным путем. Расчет произведен численным и аналитическим методами.

Выводы. Представлен анализ результатов исследования формоизменения трубной заготовки в прикромочной зоне экспериментальными и математическими методами и определены контактные и неконтактные участки прикромочной области трубной заготовки с верхним деформирующим инструментом.

На основе проведенного анализа разработана методика расчета геометрических параметров трубной заготовки, учитывающая особенности исследуемого процесса.

Результаты расчета показывают возможность применения данного метода для оценки влияния отклоне-

Координаты точек прикромочной зоны трубной заготовки

Точка	Эк	спериме	ент	Численный метод расчета			Аналитический метод расчета					
	метод фотограмметрии			программный комплекс Deform 2D/3D			метод 1			метод 2		
	X	Y	R	X	Y	R	X	Y	R	X	Y	R
2	0	0	_	0	0	_	0	0	-	0	0	_
3	48,93	0,13	429,75	48,70	0,15	428,35	48,0	0,16	435,75	48,0	0,16	428,75
4	97,75	5,86	410,02	97,20	5,85	410,39	95,7	5,60	420,80	97,2	5,95	410,42
5	145,53	17,39	408,19	145,30	17,46	408,35	143,7	16,80	413,00	145,0	17,52	407,00
6	180,55	29,88	_	180,45	30,02	_	178,1	28,70	_	180,5	30,25	_

Coordinates of about-edge zone points of the pipe billet

ния по форме и свойствам исходной заготовки на геометрию трубной заготовки после подгибки кромок, что в дальнейшем позволит внести корректировки по режимам формоизменения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Самусев С.В., Больдт В.В. К расчету механизма гофрообразования трубной заготовки при производстве прямошовных сварных труб // Изв. вуз. Черная металлургия, 2010. № 11. С. 22 24.
- Samusev S.V., Tovmasyan M.A., Hlybov O.S. Shaping of pipe blanks in the edge-bending press of the TESA 1420 pipe-electrowelding line // Steel in Translation. 2014. No. 8. P. 329 – 332.
- Мошнин Е.Н. Исследование пластического изгиба: Сб. тр. ЦНИИТМАШ, кн. 62. – М.: Машгиз, 1954. – 458 с.
- **4.** Мошнин Е.Н. Гибка и правка на ротационных машинах. М.: Машиностроение, 1967. 272 с.
- Fan Lifeng, Gao Ying, Li Qiang, Xu Hongshen. Quality control on crimping of large diameter welding pipe // Chinese Journal of Mechanical Engineering. 2012. Vol. 25. Issue 6. P. 1264 – 1273.
- Tsuru E., Akata J., Shinohara K., Uoshida T. Numerical and experimental evaluation of formability and buckling resistance for high strenght steel UOE pipe // Zairyo to Prosesu = CAMP ISIJ. 2010. Vol. 23. No. 1(2). P. 297 300.
- 7. Томленов А.Д. Механика процессов обработки металлов давлением. М.: Машгиз, 1963. 236 с.
- 8. Avitzur B. Metal forming: processes and analysis. New York: McGraw-Hill, 1968. 500 p.
- Сторожев М.В., Попов Е.А. Теория обработки металлов давлением: Учебник для вузов. – М.: Машиностроение, 1971. – 424 с.
- Ren Qiang, Li Dayong, Zhou Tianxia etc. The simulation of UOE pipe forming by three-dimensional finite element method // Journal of Netshape Forming Engineering. 2011. No. 3(6). P. 80 – 84 (In Chin.).

- Самусев С.В., Величко А.А., Люскин А.В. и др. Методика расчета параметров формоизменения трубной заготовки в линии ТЭСА-1420 ЗАО «Ижорский трубный завод» // Изв. вуз. Черная металлургия. 2009. № 5. С. 36 – 40.
- **12.** Матвеев Ю.М. Теоретические основы производства сварных труб. М.: Металлургия, 1967. 167 с.
- Малинин Н.Н. Прикладная теория пластичности и ползучести. – М.: Машиностроение, 1968. – 399 с.
- Palumbo G., Tricarico L. Effect of forming and calibration operations on the final shape of large diameter welded tubes // Journal of Materials Processing Technology. 2005. Vol. 164 – 165(5). P. 1098.
- Raffo J., Toscano R.G., Mantovano L., Dvorkin E.N. Numerical model of UOE steel pipe: forming process and structural behavior // Mecanica Computacional. 2007. Vol. 26. No. 10. P. 317 – 333.
- 16. Жигулев Г.П., Самусев С.В., Фадеев В.А. и др. Расчет энергосиловых параметров процесса гибки на участке производства сварных труб для магистральных трубопроводов // Изв. вуз. Черная металлургия. 2014. № 7. С. 39 – 42.
- Shiro Kobayashi, Soo-ik Oh, Taylan Altan. Metal forming and the finite-element method. – NewYork: Oxford University Press, 1989. P. 145 – 151.
- Ильюшин А.А. Труды. Т. 2. Пластичность / Составители: Е.А. Ильюшина, М.Р. Короткина. – М.: Физматлит, 2004. – 480 с.
- Феодосьев В.И. Сопротивление материалов: Учебник для вузов. 11-е изд., стереотип. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003. 592 с.
- Ren Qiang, Li Dayong, ZhouTianxia etc. The simulation of UOE pipe forming by three-dimensional finite element method // Journal of Netshape Forming Engineering. 2011. Vol. 3(6). P. 80 – 84.
- Herynk M.D., Kyriakides S., Onoufriou A., Yun H.D. Effects of the UOE/UOC pipe manufacturing processes on pipe collapse pressure // International Journal of Mechanical Sciences. 2007. Vol. 49(5). P. 533 – 553.

Поступила 30 декабря 2015 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2017. VOL. 60. No. 3, pp. 187–191.

DEVELOPMENT OF DETERMINING METHODS FOR THE PARAMETERS OF BILLETS AT EDGE BENDING ON THE TESA 1420 LINE

S.V. Samusev, M.A. Tovmasyan

National University of Science and Technology "MISIS" (MISIS), Moscow, Russia

Abstract. The results analysis of numerical and experimental studies on edge bending at the 1420 line was performed. It determined the influence of about-edge zone of the billet on the quality of finished welded pipe. It was found that the geometry of the billet's edges effects further on the billet's parameters on preform zone of molding presses, assembly and welding mill and mechanical expander. The contact and non-contact areas of about-edge zone of the billet and the tool of edge bending press were determined. It was revealed that the deviation in the edge geometry effects further also on the quality of weld joint geometry and about-edge zone after welding and assemblage. These deviations later lead to such defects in the about-edge zone like longitudinal edges of mixing and deviation from the theoretical circle. A number of mathematical and experimental studies was performed on the geometric parameters of billets at edge-bending and it was stated that the about-edge zone of pipe billet under loading has form of the deforming tool, as pipe billet at loading covers it. Deforming tool of the edge-bending press has involute profile, i.e., bent part of the edge in the contact area should have involute profile during loading. To identify the nature of the distribution of pipe billet curvature the authors have investigated the pipe billets deformation using modern computer systems at the area of edge-bending. The results of the studies have

shown: the contact area of the deforming tool and pipe billet, coordinates of the loop across the pipe billet width. Contact area the billet and deforming tool is about-edge zone of pipe billet which is in contacts with the lower deforming tool – the die and the upper deforming tool – the punch. According to the research it was found that the about-edge zone of the pipe billet does not completely cover the upper deforming tool and has both contact and non-contact portions, therefore, the curvature distribution pattern of the billet edge and the punch profile differ, and known calculation methods need to be improved. The main parameters of billets at edge-bending were determined. A comparative analysis of the measurements results of edge geometry was made using experimental and computational methods.

Keywords: electric-welded pipes of large diameter, crimping forming, billet, photogrammetry, analytical method.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-3-187-191

REFERENCES

- Samusev S.V., Bol'dt V.V. Computation of corrugation mechanism of tube stock at production of longitudinal welded tubes. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy.* 2010, no. 11, pp. 22–24. (In Russ.).
- 2. Samusev S.V., Tovmasyan M.A., Hlybov O.S. Shaping of pipe blanks in the edge-bending press of the TESA 1420 pipe-electro-welding line. *Steel in Translation*. 2014, no. 8, pp. 329–332.

- Moshnin E.N. Issledovanie plasticheskogo izgiba. Sb. TsNIITmash, kn. 62 [Plastic bending research. Coll. of TSNIITmash. Book 62]. Moscow: Mashgiz, 1954, 458 p. (In Russ.).
- 4. Moshnin E.N. *Gibka i pravka na rotatsionnykh mashinakh* [Bending and straightening on rotary machines]. Moscow: Mashinostroenie, 1967, 272 p. (In Russ.).
- 5. Fan Lifeng, Gao Ying, Li Qiang, Xu Hongshen. Quality control on crimping of large diameter welding pipe. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*. 2012, vol. 25, Issue 6, pp. 1264–1273.
- Tsuru E., Akata J., Shinohara K., Uoshida T. Numerical and experimental evaluation of formability and buckling resistance for high strength steel UOE pipe. *Zairyo to Prosesu = CAMP ISIJ.* 2010, vol. 23, no. 1(2), pp. 297–300.
- Tomlenov A.D. Mekhanika protsessov obrabotki metallov davleniem [Mechanics of metal forming processes]. Moscow: Mashgiz. 1963, 236 p. (In Russ.).
- **8.** Avitzur B. *Metal forming: processes and analysis.* New York: McGraw-Hill, 1968. 500 p.
- 9. Storozhev M.V., Popov E.A. *Teoriya obrabotki metallov davleniem. Uchebnik dlya vuzov* [Theory of metal forming: Textbook for universities]. Moscow: Mashinostroenie, 1971, 424 p. (In Russ.).
- **10.** Ren Qiang, Li Dayong, Zhou Tianxia etc. The simulation of UOE pipe forming by three-dimensional finite element method. *Journal of Netshape Forming Engineering*. 2011, no. 3(6), pp. 80–84 (in Chin.).
- Samusev S.V., Velichko A.A., Lyuskin A.V., Andreev Yu.P., Vorontsov A.N. Calculating methods for the parameters of deformation of pipe billet on the TESA 1420 line of CJSC "IPM". *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy.* 2009, no. 5, pp. 36-40. (In Russ.).
- **12.** Matveev Yu.M. *Teoreticheskie osnovy proizvodstva svarnykh trub* [Theoretical basics of welded pipes production]. Moscow: Metallurgiya, 1967, 167 p. (In Russ.).
- **13.** Malinin N.N. *Prikladnaya teoriya plastichnosti i polzuchesti* [Applied theory of plasticity and creep]. Moscow: Mashmnostroenie 1968, 399 p. (In Russ.).

- Palumbo G., Tricarico L. Effect of forming and calibration operations on the final shape of large diameter welded tubes. *Journal of Materials Processing Technology*. 2005, vol. 164-165(5), pp. 1098.
- Raffo J., Toscano R. G., Mantovano L., Dvorkin E. N. Numerical model of UOE steel pipe: forming process and structural behavior. *Mecanica Computacional*. 2007, vol. 26, no. 10, pp. 317–333.
- 16. Zhigulev G.P., Samusev S.V., Fadeev V.A., Faizulaev F.Kh. Calculation of energy-power parameters of bending process in production of welded pipes for gas pipelines. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2014, vol. 57, no. 7, pp. 39–42. (In Russ.).
- Shiro Kobayashi, Soo-ik Oh, Taylan Altan. *Metal forming and the finite-element method*. New York: Oxford University Press, 1989, pp. 145–151.
- Il'yushin A.A. *Trudy. T. 2. Plastichnost*' [Proceedings. Vol. 2. Plasticity]. Il'yushina E.A., Korotkina M.R. eds. Moscow: Fizmatlit, 2004, 480 p. (In Russ.).
- Feodos'ev V.I. Soprotivlenie materialov: uchebnik dlya vuzov [Strength of materials: Textbook for universities]. Moscow: Izd-vo MGTU im. N.E. Baumana, 2003, 592 p. (In Russ.).
- Ren Qiang, Li Dayong, Zhou Tianxia, etc. The simulation of UOE pipe forming by three-dimensional finite element method. *Journal* of Netshape Forming Engineering. 2011, vol. 3(6), pp. 80–84.
- Herynk M.D., Kyriakides S., Onoufriou A., Yun H.D. Effects of the UOE/UOC pipe manufacturing processes on pipe collapse pressure. *International Journal of Mechanical Sciences*. 2007, vol. 49(5), pp. 533–553.

Information about the authors:

S.V. Samusev, *Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair "Technology and Equipment for Pipe Production"* (sergei18.52@mail.ru) *M.A. Tovmasyan, Postgraduate of the Chair "Technology and Equipment for Pipe Production"*

Received December 30, 2015

ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2017. Том 60. № 3. С. 192 – 199. © 2017. Тутарова В.Д., Шаповалов А.Н., Калитаев А.Н.

УДК 669.046.554-982

ЗАКОНОМЕРНОСТИ УДАЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА УСТАНОВКЕ ВАКУУМИРОВАНИЯ СТАЛИ КАМЕРНОГО ТИПА

Тутарова В.Д.¹, к.т.н., доцент кафедры металлургических технологий и оборудования Шаповалов А.Н.¹, к.т.н., доцент кафедры металлургических технологий и оборудования (alshapo@yandex.ru)

Калитаев А.Н.², к.т.н., доцент кафедры вычислительной техники и программирования

¹Новотроицкий филиал НИТУ «МИСиС»

 (462359, Россия, Оренбургская обл., Новотроицк, ул. Фрунзе, д. 8)
 ² Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова (455000, Россия, Челябинская обл., Магнитогорск, пр. Ленина, 38)

Аннотация. Проведен анализ технологии дегазации стали 09Г2С, выплавленной в дуговой электропечи и обработанной на установке ковшпечь в условиях ЭСПЦ АО «Уральская Сталь». Выявлены основные параметры вакуумирования стали, определяющие эффективность удаления водорода на установке вакуумирования стали камерного типа: глубина и продолжительность вакуумирования, расход аргона, температура металла, толщина слоя шлака и величина свободного борта. Установлено, что наиболее существенное влияние данных параметров на содержание водорода происходит при увеличении продолжительности глубокой дегазации стали до 20 мин. Дальнейшее увеличение времени обработки не рекомендуется. Наибольший эффект остаточного давления во время дегазации наблюдается при одновременном снижении минимального давления до 2 мбар. Результаты вакуумирования стали значительно ухудшаются при возрастании остаточного давления. Повышение температуры металла до 1600 - 1620 °С способствует удалению водорода, но при температуре выше 1620 °С удаление водорода замедляется в значительной степени. Установлено количественное влияние параметров вакуумирования и получено уравнение регрессии, позволяющее прогнозировать результаты удаления водорода, а также подбирать величину параметров с целью достижения заданного содержания водорода в стали. Определены рациональные с экономической и технологической точек зрения уровни параметров вакуумирования, обеспечивающие получение стали с содержанием водорода 2,1 ppm: температура перегрева металла 100 – 110 °C, длительность вакуумирования 20 мин при давлении в вакуум-камере не более 1,5 мбар, расход аргона на продувку 0,05 м³/т. Потери температуры металла определяются общей длительностью обработки, которая зависит от продолжительности глубокого вакуумирования, технических возможностей оборудования и организации процесса дегазации стали. Минимальное для изученной установки остаточное содержание водорода в стали, составляющее 1,6 ppm, обеспечивается при проведении вакуумной обработки стали с температурой перегрева 120-125 °C в течение 40 мин при давлении в вакуум-камере не более 1 мбар и расходе аргона на продувку до 0,072 м³/т.

Ключевые слова: водород, камерный вакууматор, вакуумирование стали, вакуумная камера, продолжительность вакуумной обработки, глубина вакуума, температура металла в ковше, расход аргона.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-3-192-199

Постоянный рост требований к качеству стали ведет к необходимости совершенствования технологии и созданию новых сталеплавильных процессов, соответствующих современному уровню развития техники, что позволяет расширить возможности регулирования физических и физико-химических условий протекания процессов плавки стали в сталеплавильных агрегатах и значительно повысить качество стали.

Внедрение современных способов внепечной обработки показало, что они позволяют существенно улучшить качество стали и получить сталь с принципиально новыми свойствами. Одним из современных способов внепечной обработки является вакуумирование [1 – 4].

В 2012 г. в электросталеплавильном цехе (ЭСПЦ) АО «Уральская Сталь» была введена в эксплуатацию установка вакуумирования стали камерного типа, что позволило существенно улучшить показатели непрерывной разливки и качество проката [5 – 7]. Технические характеристики двухпозиционного вакууматора фирмы SIEMENS-VAI, действующего в ЭСПЦ АО «Уральская Сталь», приведены ниже.

Максимальная масса металла в ковше, т	120
Высота свободного борта, не менее, мм	500
Общая высота вакуум-камеры, мм	5900
Диаметр вакуум-камеры, мм	5800
Число ступеней/эжекторов	5/7
Максимальная продолжительность вакуумной об-	
работки, мин	56
Время работы насоса (разрежение >0,5 кПа), мин	6
Время вакуумирования (разрежение <0,5 кПа), мин	28
Максимальный расход пара, т/ч	14,230
Температура пара на входе, °С	205 - 210
Максимальное давление аргона, (МПа) бар	(1,7) 16

Максимальное давление азота, (МПа) бар	(1,2) 12
Расход аргона (максимальный)/(средний), м ³ /т	0,072/0,03
Расход азота, м ³ /т	0,016

Обработке на установке вакуумирования подвергают сталь, выплавленную в дуговой сталеплавильной печи (ДСП) и обработанную на установке ковш-печь (УКП). При этом температура металла перед выпуском из ДСП должна составлять 1670 – 1700 °C, а в конце обработки на УПК перед отдачей на установку вакуумирования стали (УВС) – 1620 – 1640 °C [8].

Действующая в АО «Уральская Сталь» УВС позволяет добиваться глубокого удаления водорода из жидкой стали [5], однако его снижение ведет к значительному повышению затрат [9]. Поэтому необходима корректировка технологии вакуумирования с учетом требований к различным маркам стали.

На результат вакуумирования влияет большое количество факторов [1-5, 10-19], как технических, так технологических и организационных. При анализе работы конкретного агрегата роль технических факторов и, отчасти, организационных минимизируется, что позволяет более объективно оценить влияние технологических параметров вакуумирования на его результаты.



Рис. 1. Распределение плавок по маркам стали за исследуемый период

Fig. 1. Distribution of heats for steel grades during the studied period

Для изучения эффективности удаления водорода при вакуумировании стали в условиях ЭСПЦ АО «Уральская Сталь» был проведен анализ производственных данных за май – июль 2015 г. Всего за исследуемый период на УВС камерного типа была обработана 1821 плавка, наиболее массовый сегмент марок стали представлен на рис. 1.

Усредненные технологические параметры и результаты вакуумирования наиболее массовых марок стали приведены в табл. 1.

Таблица 1

_	-				
Показатель	09Г2С	10ХСНД	17Г1С-У	К56-2	C-345
Число плавок	260	174	157	282	146
Конечное содержание водорода, ppm**	$\frac{1,3-4,5}{2,45}$	$\frac{1,1-3,7}{2,48}$	$\frac{1,0-3,5}{2,49}$	$\frac{1,2-4,0}{2,45}$	<u>1,2 - 3,6</u> 2,51
Длительность обработки на УВС, мин	$\frac{1-57}{38,2}$	$\frac{6-34}{21,8}$	$\frac{5-42}{21,1}$	$\frac{0-89}{21,6}$	$\frac{5-53}{21,61}$
Время обработки при глубоком вакууме (<0,5 кПа), мин	$\frac{0-47}{16,74}$	$\frac{6-34}{21,8}$	$\frac{1-33}{15,9}$	$\frac{0-30}{15,7}$	$\frac{1-31}{16,3}$
Минимальное давление в камере, мбар	$\frac{0.5-4.7}{2.22}$	$\frac{0,5-4,1}{1,7}$	$\frac{\underline{0,4-4,1}}{1,8}$	$\frac{0.4 - 3.5}{1.9}$	$\frac{\underline{0,5-4,3}}{1,9}$
Расход аргона, м ³ /т	$\frac{0,004-0,120}{0,033}$	$\frac{0,003-0,097}{0,030}$	$\frac{0,004-0,102}{0,031}$	$\frac{0,002-0,146}{0,030}$	$\frac{0,002-0,081}{0,027}$
Температура перед УВС, °С	$\frac{1616 - 1662}{1615,7}$	$\frac{1593 - 1650}{1615,9}$	$\frac{1602 - 1660}{1624,2}$	<u>1599 - 1653</u> 1617,5	<u>1592 - 1646</u> 1615,9
Температура после УВС, °С	$\frac{1541 - 1624}{1552}$	$\frac{1545 - 1603}{1552,8}$	<u>1543 – 1635</u> 1559,5	$\frac{1542 - 1646}{1556,5}$	<u>1555 - 1587</u> 1541,9
Снижение температуры металла на УВС, °С	54,7	55,9	55,3	54,6	65,8
Скорость падения температуры на УВС, °С/мин	1,44	1,44	1,48	1,42	1,44
Уровень шлака в ковше, мм	$\frac{100-150}{139}$	$\frac{100-150}{140,2}$	$\frac{100-150}{140,1}$	$\frac{100-150}{139,4}$	$\frac{100-200}{138,9}$
Свободный борт, мм	$\frac{400-600}{413,2}$	$\frac{400-900}{422,7}$	$\frac{400-700}{421,9}$	$\frac{400-650}{420,5}$	$\frac{400-900}{419,3}$

* В числителе – диапазон изменения, в знаменателе – среднее значение.

** Содержание водорода в стали перед вакуумированием в условиях ЭСПЦ АО «Уральская Сталь» не определяется.

Как видно из данных табл. 1, рабочие параметры вакуумирования изменяются в достаточно широких пределах, что вызывает значительные колебания содержаний водорода в стали от 1,0 до 4,5 ppm.

Известно, что в практике производства низколегированных сталей для нефтегазовых труб, судостроения и других областей народного хозяйства водород является вредной примесью [1-4, 10, 20-23]. Количество водорода в стали определяется типом процесса выплавки, шлаковым режимом, используемыми материалами и другими факторами [1-4]. Поскольку присутствие растворенного в стали водорода заметно влияет на механические свойства металла и пораженность проката различными поверхностными и внутренними дефектами, практически вся выплавляемая в условиях АО «Уральская Сталь» сталь подвергается обработке на УВС. Кроме того, для дополнительного удаления водорода из литых заготовок применяется технология их замедленного охлаждения, в ходе которого обеспечивается диффузионное удаление водорода. Однако вакуумная обработка стали является определяющей операцией в технологии производства высококачественных сталей с пониженным содержанием водорода.

Анализ эффективности вакуумирования стали проводился на примере стали 09Г2С, являющейся наиболее массовой маркой, производимой в условиях ЭСПЦ АО «Уральская Сталь» – более 15 % общего производства стальных заготовок. Несмотря на то, что сталь 09Г2С не флокеночувствительна, при анализе качества заготовок периодически выявляются дефекты сплошности, одной из причин которых является повышенная газонасыщенность. Поэтому данная марка стали подвергается вакуумированию по стандартной технологии, реализуемой на АО «Уральская Сталь» [8].

На рис. 2 приведена частота распределения содержания водорода по анализируемым плавкам стали 09Г2С (на основе 253 плавок).

Как видно из рис. 2, на более 90 % плавок содержание водорода в стали 09Г2С обеспечивалось на уровне менее 3 ppm, однако в некоторых плавках отмечалось увеличение содержание водорода до 4,0 - 4,5 ppm, что свидетельствует о нестабильности процесса и необхо-



Рис. 2. Частота распределения содержания водорода

Fig. 2. Allocation frequency of the hydrogen content

димости совершенствования технологии вакуумирования.

Для изучаемой УВС камерного типа к основным технологическим параметрам, определяющим остаточное содержание водорода, относятся: глубина и продолжительность вакуумирования, расход аргона, температура металла, толщина слоя шлака и величина свободного борта. При этом, по сложившейся практике эксплуатации УВС на АО «Уральская Сталь», толщина слоя шлака устойчиво поддерживается на уровне 100 – 150 мм, а величина свободного борта в более чем 90 % случаев составляет 400 мм. Поэтому для дальнейшей обработки от первоначальных производственных данных был выполнен отсев плавок с величиной свободного борта более 500 мм, а влияние толщины слоя шлака, уровень которого определяется визуально, не учитывали.

Для качественной оценки вида влияния каждого параметра в отдельности на содержание водорода построены графики, представленные на рис. 3.

Из представленных диаграмм следует, что глубина вакуума, длительность обработки и температура металла влияют на содержание водорода экстремально:

 наиболее существенное влияние на содержание водорода наблюдается с увеличением длительности глубокого вакуумирования до 20 мин, дальнейшее увеличение длительности обработки не целесообразно;

 наибольший эффект от остаточного давления при вакуумировании наблюдается при снижении минимального давления до 2 мбар, при его увеличении результаты дегазации металла существенно ухудшаются;

– повышение температуры металла до 1600 – 1620 °C способствует удалению водорода, при температуре свыше 1620 °C удаление водорода существенно замедляется.

Влияние расхода аргона при вакуумировании наиболее достоверно описывает линейное уравнение регрессии, согласно которому увеличение расхода аргона способствует улучшению качества металла по содержанию водорода.

Полученные частные зависимости имеют невысокие показатели достоверности, что связано с одновременным влиянием большого количества факторов на удаление водорода.

Для оценки совокупного количественного влияния основных параметров вакуумирования на удаление водорода был проведен регрессионный анализ производственных данных, результаты которого приведены в табл. 2.

Полученное уравнение регрессии позволяет количественно оценить совокупное влияние технологических параметров на остаточное содержание водорода, а также прогнозировать его содержание при изменении какого-либо из параметров (в исследуемом диапазоне их варьирования) для условий эксплуатации УВС АО «Уральская Сталь».



Рис. 3. Влияние параметров вакуумирования на остаточное содержание водорода в стали

Fig. 3. Influence of degassing parameters on the residual hydrogen in steel

Таблица 2

Результаты регрессионного анализа

Table 2. Results of the regression analysis

Фактор	Коэффициент в уравнении	Среднее значение фактора	Абсолютное влияние фактора	Степень влияния фактора, %		
[H] = 4,224 – 0,064 $\tau_{\rm B}$ + 0,0008 $\tau_{\rm B}^2$ + 0,0136 $p_{\rm min}$ + 0,0215 $p_{\rm min}^2$ – 0,015 $t_{\rm nep}$ + 6,23 · 10 ⁻⁵ $t_{\rm nep}^2$ – 5,966 $v_{\rm Ar}$ Коэффициент множественной регрессии 0,58						
Длительность глубокого вакуумирования на УВС ($\tau_{_B}$), мин	-0,064	16,906	0.927	-46,762		
$ au_{\rm B}^2$	0,0008	303,042	-0,837			
Минимальное давление в вакуум-камере (p _{min}), мбар	0,0136	2,003	0.120	7.010		
p_{\min}^2	0,0215	4,751	0,130	7,218		
Температура перегрева на УВС (t_{nep}) , °С	-0,015	97,318	0.000	40.114		
$t_{\rm nep}^2$	6,23.10-5	9621,337	-0,880	-49,114		
Расход аргона (v_{Ar}), м ³ /т	-5,966	0,034	-0,203	-11,340		



Рис. 4. Влияние продолжительности вакуумной обработки на температуру металла

Fig. 4. Influence of degassing period on the metal temperature

Из полученного уравнения следует, что все включенные в регрессионную модель параметры вакуумирования оказывают влияние на удаление водорода, однако наибольшее влияние оказывает длительность глубокого вакуумирования (46,8 %) и температура перегрева металла (49 %). При этом низкая весомость остаточного давления в вакуумной камере объясняется как достаточно низким уровнем этого давления (для удаления водорода), так и небольшим интервалом варьирования. Что же касается воздействия аргона, то ограниченное его влияние также объясняется благоприятным уровнем других, не менее весомых факторов.

Таким образом, для снижения содержания водорода необходимо проводить вакуумирование стали в условиях АО «Уральская Сталь» при следующих параметрах:

– минимальное давление в вакуумной камере менее 2 мбар;

 – длительность глубокого вакуумирования в пределах 20 мин;

- расход аргона не менее 0,05 м³/т;

 перегрев металла в начале обработки на верхнем пределе, обеспечивающем оптимальные температурные условия разливки металла.

При выборе температуры начала вакуумирования необходимо учитывать не только ее влияние на результаты удаления водорода, но и снижение температуры металла как при обработке на УВС, так и в процессе выдержки в сталеразливочном ковше до начала разливки. Очевидно, что потери температуры металла при вакуумировании определяются общей продолжительностью обработки, которая зависит от длительности глубокого вакуумирования, технических возможностей оборудования и организации процесса. Анализ производства стали 09Г2С по традиционной технологии в условиях АО «Уральская Сталь» (рис. 4) выявил определяющее влияние общей продолжительности обра ботки, с увеличением которой линейно растет падение температуры, а скорость ее падения постепенно замедляется.

Общая длительность обработки определяется главным образом продолжительностью глубокого вакуумирования (рис. 5).

Из ранее выполненного анализа следует, что увеличение длительности глубокого вакуумирования более 20 мин нерационально ни с точки зрения удаления водорода, ни с точки зрения потерь температуры. Так, при длительности глубокого вакуумирования 20 мин, общая продолжительность обработки на УВС составит 40 мин (рис. 5) и, как следует из зависимости снижения температуры металла на УВС (Δt , °С) от длительности обработки (τ , мин) $\Delta t = 1,045\tau + 15,685$ (рис. 4, *a*),



Рис. 5. Взаимосвязь общей продолжительности обработки на УВС с длительностью глубокого вакуумирования

Fig. 5. Correlation of total treatment time on the ladle degassing plant with the duration of deep degassing

Текущие и расчетные параметры и результаты вакуумирования в условиях АО «Уральская Сталь»

	Значение параметра							
параметр вакуумирования	фактическое	оптимальное*	рациональное					
Длительность глубокого вакуумирования на УВС, мин	16,91	39,92	20					
Минимальное давление в вакуум-камере, мбар	2	1	1,5					
Температура перегрева на УВС, °С	97,32	122	105					
Расход аргона, м ³ /т	0,034	0,072	0,05					
Остаточное содержание водорода, ррт	2,39	1,63	2,13					
* С точки зрения достижения минимального содержания водорода.								

Table 3. Current and calculated parameters and degassing results in conditions of JSC "Ural Steel"

потери температуры металла составят 60 °С. При реализации технологии обработки металла по схеме $\mathcal{L}C\Pi - \mathcal{Y}K\Pi - \mathcal{Y}BC - MHJ3$, оптимальном перегреве металла в сталеразливочном ковше в процессе непрерывной разливки 35 – 45 °С, потерях температуры металла при транспортировке от УВС до разливки (в течение не более до 15 мин) до 5 °С, рациональная температура перегрева металла в начале обработки на УВС составит примерно 100 – 110 °С. Для стали 09Г2С при температуре ликвидус 1510 °С рациональная температура начала обработки на УВС должна находиться в пределах 1610 – 1620 °С.

Таким образом, подбирая параметры вакуумирования с учетом технологических возможностей и рациональных уровней, можно прогнозировать уровень содержания водорода в стали по полученному ранее уравнению регрессии (табл. 2), а также определять рациональное сочетание параметров обработки для получения требуемой глубины удаления водорода. Текущие и расчетные параметры, а также результаты вакуумирования при различных целевых установках представлены в табл. 3.

Выводы. Определены основные параметры вакуумирования стали, влияющие на эффективность удаления водорода в камерном вакууматоре, эксплуатируемом в условиях ЭСПЦ АО «Уральская Сталь».

Выявлено количественное влияние параметров вакуумирования, позволяющее прогнозировать его результаты, а также подбирать величину параметров с целью достижения заданного содержания водорода в стали.

Определены рациональные с экономической и технологической точек зрения уровни параметров вакуумирования, обеспечивающие получение стали с содержанием водорода 2,1 ppm, а также предельные величины параметров, при которых достигается минимальное содержание водорода 1,6 ppm.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кудрин В.А. Теория и технология производства стали: Учебник для вузов. – М.: Мир, ООО «Издательство АСТ», 2003. – 528 с.

- Поволоцкий Д.Я., Кудрин В.А., Вишкарев А.Ф. Внепечная обработка стали: Учебник для вузов. – М.: МИСиС, 1995. – 256 с.
- Внепечное вакуумирование стали / А.Н. Морозов, М.М. Стрекаловский, Г.И. Чернов, Я.Е. Кацнельсон. – М.: Металлургия, 1975. – 288 с.
- Кнюппель Г. Раскисление и вакуумная обработка стали. Ч. 1. Термодинамические и кинетические закономерности: Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1973. – 312 с.
- Шаповалов А.Н., Тутарова В.Д., Калитаев А.Н. Совершенствование технологии вакуумирования осевых марок сталей в условиях ЭСПЦ ОАО «Уральская Сталь» // Литейные процессы. 2003. № 12. С. 93 – 103.
- Калитаев А.Н., Тутарова В.Д., Шаповалов А.Н., Бажуков Д.О. Проблемы формирования качественной непрерывнолитой круглой заготовки на МНЛЗ // Изв. вуз. Черная металлургия. 2013. № 5. С. 27 – 32.
- Шевченко Е.В., Шаповалов А.Н. Проблемы получения качественной слябовой заготовки на МНЛЗ № 2 ОАО «Уральская Сталь» // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2013. Т. 13. № 1. С. 68 – 73.
- Технологическая инструкция ТИ 13657842-СТ. ЭС-03-2014. Обработка стали на установке вакуумирования. – Новотроицк: ОАО «Уральская Сталь», 2014. – 18 с.
- 9. Бургман В., Давене Ж. Структура затрат на вакуумирование стали с учетом обработки в агрегате ковш-печь // Черные металлы. 2012. № 11. С. 41 49.
- Зинченко С.Д., Филатов М.В., Ефимов С.В. и др. Технологические аспекты удаления водорода с использованием установки ковшевого вакуумирования стали // Металлург. 2004. № 11. С. 41 – 42.
- Смирнов А.Н., Сафонов В.М. Вакуумирование стали: технология, оборудование // Электрометаллургия. 2008. № 11. С. 8 – 14.
- Николаев А.О., Бигеев В.А., Николаев О.А., Чигасов Д.К. Особенности вакуумирования трубных марок стали в условиях ККЦ ОАО «ММК» // Электрометаллургия. 2013. № 4. С. 19 – 24.
- Житлухин Е.Г., Мелинг В.В., Дресвянкина Л.Е. и др. Освоение и повышение эффективности технологии вакуумирования стали // Сталь. 2014. № 6. С. 12 – 14.
- Протасов А.В., Сивак Б.А., Лукьянов А.В. и др. Состояние и перспективы развития ковшевого вакуумирования жидкой стали // Черная металлургия. 2010. № 11 (1331). С. 38 – 44.
- **15.** Небосов Ю.И., Сухарев С.В., Казаков С.В. Расчет кинетики удаления водорода в газовую фазу при ковшевом вакуумировании // Изв. вуз. Черная металлургия. 2007. № 7. С. 16 18.
- Ardelean E., Hepuț T., Vătăşescu M., Crişan E. Researches regarding the influence of vacuum parameters on the efficiency of gas removal from the liquid steel // Solid State Phenomena. 2016. Vol. 254. P. 218 – 223.

- Socalici A., Popa E., Heput T., Drăgoi F. Researches regarding the improvement of the steel quality // Solid State Phenomena. 2014. Vol. 216. P. 273 – 278.
- Yu S., Miettinen J., Louhenkilpi S. Numerical study on the removal of hydrogen and nitrogen from the melt of medium carbon steel in vacuum tank degasser // Materials Science Forum. 2013. Vol. 762. P. 253 – 260.
- Steneholm K., Andersson M., Tilliander A., Jönsson P.G. Removal of hydrogen, nitrogen and sulphur from tool steel during vacuum degassing // Ironmaking& Steelmaking. 2013. Vol. 40. Issue 3. P. 199 – 205.
- **20.** Морозов А.Н. Водород и азот в стали. М.: Металлургия, 1968. 283 с.
- Карпенко Г.В., Крипяткевич Р.И. Влияние водорода на свойства стали. – М.: Металлургиздат, 1962. – 197 с.
- Fábián E.R., Dévényi L. Hydrogen in the plastic deformed steel // Materials Science Forum. 2007. Vol. 537 – 538. P. 33 – 40.
- Barannikova S.A., Lunev A.G., Nadezhkin M.V., Zuev L. B. Effect of hydrogen on plastic strain localization of construction steels // Advanced Materials Research. 2014. Vol. 880. P. 42 – 47.

Поступила 4 августа 2016 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2017. VOL. 60. No. 3, pp. 192–199.

REGULARITIES OF HYDROGEN REMOVAL ON THE LADLE DEGASSING PLANT

V.D. Tutarova¹, A.N. Shapovalov¹, A.N. Kalitaev²

¹ Novotroitsk branch of the National University of Science and Technology "MISIS", Novotroitsk, Orenburg Region, Russia
 ² Magnitogorsk State Technical University named after G.I. Nosov, Magnitogorsk, Russia

- Abstract. The article describes the analysis of degassing technology of 09G2S steel, smelted in an electric arc furnace and processed in the ladle furnace in the conditions of EAF JSC "Ural Steel". The main parameters of steel degassing have been identified. These parameters, determining the hydrogen removal efficiency on the degassing unit of chamber type, are: level and period of steel degassing, argon consumption, metal temperature, thickness of the slag layer and the value of free board. It was found that the most significant impact on the hydrogen content can be observed at increasing the duration of deep steel degassing up to 20 minutes. Further increase in treatment time is not advisable. The greatest effect of the residual pressure during degassing was observed while reducing the minimum pressure to 2 mbar. The results of steel degassing worsen significantly at the increasing of the residual pressure. Increasing metal temperature up to 1600-1620 °C promotes the removal of hydrogen, but at temperatures above 1620 °C substantially slows the hydrogen removal. The quantitative impact of steel degassing parameters and the regression equation were found and that allows to predict the results of the hydrogen removal. This equation allows to determine the steel degassing parameters and to achieve a predetermined content of hydrogen in steel. The rational parameters of steel degassing were determined, which provide of hydrogen content to 2.1 ppm in the steel: a superheat temperature of metal - 100 - 110 °C, the duration of the steel degassing process to 20 minutes under the pressure in the vacuum vessel at most 1.5 mbar, argon consumption - 0.05 m³/t. The losses of metal temperature are determined by the total duration of the processing, which depends on the duration of deep vacuum, on the technical capabilities of equipment and organization of the degassing steel process. The minimum residual content of hydrogen in steel, which is 1.6 ppm, is ensured at carrying out of steel degassing with superheat temperature of 120-125 °C for 40 minutes at a pressure in the vacuum vessel at most 1 mbar and with the consumption of argon – to $0.072 \text{ m}^3/\text{t}$.
- *Keywords*: hydrogen, ladle degassing plant, steel degassing, vacuum vessel, vacuum period, vacuum level, ladle temperature, argon consumption.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-3-192-199

REFERENCES

- 1. Kudrin V.A. *Teoriya i tekhnologiya proizvodstva stali: Uchebnik dlya vuzov* [Theory and technology of steel production]. Moscow: Mir, 2003, 528 p. (In Russ.).
- Povolotskii D.Ya., Kudrin V.A., Vishkarev A.F. *Vnepechnaya obrabotka stali: Uchebnik dlya vuzov* [Ladle treatment of steel: Textbook for universities]. Moscow: MISiS, 1995, 256 p. (In Russ.).

- Morozov A.N., Strekalovskii M.M., Chernov G.I., Katsnel'son Ya.E. *Vnepechnoe vakuumirovanie stali* [Ladle degassing of steel]. Mos-cow: Metallurgiya, 1975, 288 p. (In Russ.).
- 4. Knüppel Helmut. Desoxydation und Vakuumbehandlung von Stahlschmelzen. Bd. 1. Thermodynamische und kinetische Grundlagen. Düsseldorf: Verl. Stahleisen, 1970, 310 S. (Russ.ed.: Knüppel H. Raskislenie i vakuumnaya obrabotka stali. Ch. I. Termodinamicheskie i kineticheskie zakonomernosti. Moscow: Metallurgiya, 1973, 312 p.).
- Shapovalov A.N., Tutarova V.D., Kalitaev A.N. Improving the technology of vacuum degassing of axial steels at EAF of JSC "Ural Steel". *Liteinye protsessy.* 2003, no. 12, pp. 93–103. (In Russ.).
- Kalitaev A.N., Tutarova V.D., Shapovalov A.N., Bazhukov D.O. Problems of formation of quality round billets at CCM. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2013, no. 5, pp. 27–32. (In Russ.).
- Shevchenko E.V., Shapovalov A.N. Problems of production of quality slab ingot at CCM no. 2 of JSC "Ural Steel". *Vestnik YuUr-GU. Seriya "Metallurgiya"*. 2013, vol. 13, no. 1, pp. 68–73. (In Russ.).
- Tekhnologicheskaya instruktsiya TI 13657842-ST. ES-03-2014 Obrabotka stali na ustanovke vakuumirovaniya [Technological instruction TI 13657842-ST. ES-03-2014. Steel degassing]. Novotroitsk: OAO "Ural'skaya Stal'", 2014, 18 p. (In Russ.).
- **9.** Burgman V., Davene Zh. Structure of the costs of steel degassing based upon ladle furnace processing. *Chernye metally*. 2012, no. 11, pp. 41–49. (In Russ.).
- **10.** Zinchenko S.D., Filatov M.V., Efimov S.V., Dub A.V., Goshkadera S.V. Technological aspects of hydrogen removal with the use of a ladle-type vacuum-degassing unit. *Metallurgist*. 2004, vol. 48, no. 11–12, pp. 553–556.
- 11. Smirnov A.N., Safonov V.M. Steel degassing: technology, equipment. *Elektrometallurgiya*. 2008, no. 11, pp. 8–14. (In Russ.).
- 12. Nikolaev A.O., Bigeev V.A., Nikolaev O.A., Chigasov D.K. Features of degassing of pipe steel grades at CCC of OJSC "MMK". *Elektrometallurgiya*. 2013, no. 4, pp. 19–24. (In Russ.).
- Zhitlukhin E.G., Meling V.V., Dresvyankina L.E., Gudov A.G., Stepanov I.A. Development and improvement of the efficiency of steel degassing. *Stal*². 2014, no. 6, pp. 12–14. (In Russ.).
- Protasov A.V., Sivak B.A., Luk'yanov A.V., Nikitenko A.S., Shchegolev N.A. Condition and prospects of vacuum ladle of molten steel. *Chernaya metallurgiya*. 2010, no. 11 (1331), pp. 38–44. (In Russ.).
- Nebosov Yu.I., Sukharev S.V., Kazakov S.V. Calculation of kinetic remove hydrogen in the gas phase during ladle vacuum treatment. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2007, no. 7, pp. 16–18. (In Russ.).
- Ardelean E., Hepuț T., Vătăşescu M., Crişan E. Researches regarding the influence of vacuum parameters on the efficiency of gas removal from the liquid steel. *Solid State Phenomena*. 2016, vol. 254, pp. 218–223.

- Socalici A., Popa E., Heput T., Drăgoi F. Researches regarding the improvement of the steel quality. *Solid State Phenomena*. 2014, vol. 216, pp. 273–278.
- Yu S., Miettinen J., Louhenkilpi S. Numerical study on the removal of hydrogen and nitrogen from the melt of medium carbon steel in vacuum tank degasser. *Materials Science Forum*. 2013, vol. 762, pp. 253–260.
- Steneholm K., Andersson M., Tilliander A., Jönsson P.G. Removal of hydrogen, nitrogen and sulphur from tool steel during vacuum degassing. *Ironmaking & Steelmaking*. 2013, vol. 40, no. 3, pp. 199–205.
- **20.** Morozov A.N. *Vodorod i azot v stali* [Hydrogen and nitrogen in steel]. Moscow: Metallurgiya, 1968, 283 p. (In Russ.).
- **21.** Karpenko G.V., Kripyatkevich R.I. *Vliyanie vodoroda na svoistva stali* [Effect of hydrogen on the properties of steel]. Moscow: Metallurgizdat, 1962, 197 p. (In Russ.).

- Fábián E.R., Dévényi L. Hydrogen in the plastic deformed steel. Materials Science Forum. 2007, vols. 537–538, pp. 33–40.
- **23.** Barannikova S.A., Lunev A.G., Nadezhkin M.V., Zuev L. B. Effect of hydrogen on plastic strain localization of construction steels. *Advanced Materials Research*. 2014, vol. 880, pp. 42–47.

Information about the authors:

V.D. Tutarova, Cand.Sci. (Eng.), Assist. Proffessor of the Chair "Metallurgical Technology and Equipment"

A.N. Shapovalov, Cand.Sci. (Eng.), Assist. Proffessor of the Chair "Metallurgical Technology and Equipment" (alshapo@yandex.ru) **A.N. Kalitaev**, Cand.Sci. (Eng.), Assist. Proffessor of the Chair "Computer Engineering, and Applied Mathematics"

Received August 4, 2016

ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2017. Том 60. № 3. С. 200 – 206. © 2017. Никулин С.А., Шиткин С.Л., Рожнов А.Б., Рогачев С.О., Нечайкина Т.А.

УДК 548.73

ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ ДЕТАЛЕЙ ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНОГО ТРАНСПОРТА^{*}

Никулин С.А.¹, д.т.н, профессор, зав. кафедрой металловедения и физики

прочности(nikulin@misis.ru)

Шиткин С.Л.², к.т.н., зам. заведующего отделением (shitkins@yandex.ru)

*Рожнов А.Б.*¹, к.т.н., доцент кафедры металловедения и физики прочности (rojnov@nm.ru)

Рогачев С.О.¹, к.т.н., доцент кафедры металловедения и физики прочности (csaap@mail.ru)

*Нечайкина Т.А.*¹, к.т.н., младший научный сотрудник (nechaykinata@gmail.com)

 ¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)
 ² АО «Научно-исследовательский институт железнодорожного транспорта» (129626, Россия, Москва, 3-я Мытищинская ул.,10)

Аннотация. В настоящей работе на примере образцов сталей ответственных деталей железнодорожного транспорта рассмотрена методика определения поверхностных напряжений рентгеновским методом с учетом специальной подготовки поверхности в точке измерения. Рассмотрены особенности проведения измерений поверхностных напряжений рентгеновским методом, показана применимость для этого разработанного макета портативного рентгеновского дифрактометра. Работа дифрактометра основана на следующем принципе. Изменение угла дифракции при наличии механических напряжений приводит к смещению дифракционного пика на регистрируемом дифракционном спектре (рентгенограмме) относительно положения пика при отсутствии напряжений. Детектор фиксирует дифрагированное рентгеновское излучение и передает при помощи аналого-цифрового преобразователя в персональный компьютер дискретную информацию о распределении интенсивности излучения, улавливаемом детектором. Для компьютерной обработки регистрируемых дифракционных спектров разработана специальная программа STRESSCONTROLL, позволяющая графически отображать дифракционные спектры, регистрируемые детектором, управлять работой дифрактометра и рассчитывать напряжения с использованием баз данных по металлам и фазам. Компьютерная обработка дифракционных профилей заключается в определении положения центра тяжести. Алгоритм программы включает отделение фона, аппроксимацию массива данных в кривую и точное определение положения центра тяжести сглаженного профиля. Измерены поверхностные напряжения на фрагменте боковой рамы из стали 20ГЛ (после нормализации и объемно-поверхностной закалки), вырезанном из зоны буксового проема радиуса R55. Полученные результаты определений поверхностных напряжений для нормализованного фрагмента показали результаты, близкие к нулю, а для фрагмента с объемно-поверхностной закалкой получены значительные сжимающие напряжения. Таким образом, форма дифракционного пика, а также уровень поверхностных напряжений напрямую связаны с особенностями микроструктуры изучаемой стали. В этом случае рентгеновский метод определения поверхностных напряжений может являться индикатором состояния поверхности.

Ключевые слова: литые низкоуглеродистые стали, детали железнодорожного транспорта, боковые рамы, термическая обработка, нормализация, объемно-поверхностная закалка, рентгеновская дифракция, остаточные напряжения.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-3-200-206

Одним из важнейших направлений применения современных методов определения механических напряжений является исследование способности деталей железнодорожного транспорта выдерживать механические нагрузки. Наибольшее влияние остаточные напряжение оказывают на детали, обеспечивающие непосредственное взаимодействие с рельсовым путем и устойчивость подвижного состава (железнодорожные колеса, боковые рамы и др.). При воздействии эксплуатационных нагрузок, величина которых может превышать в разы статические нагрузки, каждая деталь находится в суммарном напряженном состоянии, обусловленном как воздействием эксплуатационных нагрузок, так и механических остаточных напряжений, формирующихся в процессе термической обработки. Особую опасность представляют растягивающие остаточные напряжения, которые способствуют развитию трещин в детали, что приводит к ее преждевременному разрушению [1].

Остаточные напряжения влияют на резерв конструктивной прочности ответственных деталей железнодорожного транспорта, поэтому их своевременное определение способно предотвратить эксплуатацию детали в опасном предотказном состоянии. Актуальность неразрушающего контроля напряженного состояния связана также с ужесточением условий работы железнодорожного транспорта (увеличением осевых нагру-

^{*} Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки России. Соглашение № 14.578.21.0020 от 05.06.2014, уникальный идентификатор № RFMEFI57814X0020.

зок до 25 – 30 тс, скоростей движения, жесткости пути, строительством железных дорог в районах с низкими температурами).

К неразрушающим методам определения механических напряжений относятся ультразвуковые [2, 3] и магнитные [4 – 7]. Несмотря на возможность внедрения этих методов для измерения напряжений в железнодорожном транспорте, все они имеют один общий недостаток – ни один из них не измеряет напряжения напрямую и каждый нуждается в эталонных образцах. Кроме того, точность методов недостаточна, что позволяет лишь качественно оценить значения напряжений [8].

Рентгеновский метод является единственным прямым неразрушающим методом определения остаточных напряжений, так как напрямую измеряет деформацию кристаллической решетки по смещению пиков дифракции [9-12]. К его достоинствам можно отнести точность и соответствие результатов тензометрическим измерениям, к недостаткам - требование специальной обработки поверхности (ввиду измерения тонкого поверхностного слоя глубиной до нескольких десятков микрометров в зависимости от энергии рентгеновских квантов [13, 14]). По опыту измерения поверхностных напряжений цельнокатаных железнодорожных колес, рентгеновский метод показал точность определения значений напряжений с разбросом в пределах 10 % точности с коэффициентом корреляции 0,9 [15 - 17].

В настоящей работе анализируются методические аспекты проведения измерений поверхностных напряжений рентгеновским методом на разработанном макете портативного рентгеновского дифрактометра.

Для определения поверхностных напряжений применяют рентгеновское излучение с длиной волны, соизмеримой с параметрами кристаллической решетки материала объекта исследования. Рентгеновские лучи от атомных плоскостей отражаются селективно, а именно только в том случае, если длина волны рентгеновского излучения λ , межплоскостное расстояние d_{hkl} кристаллических плоскостей с кристаллографическими индексами hkl и угол дифракции θ (угол между падающим лучом и атомной плоскостью с кристаллографическими индексами hkl) связаны уравнением дифракции (уравнение Вульфа-Брегга), определяющим положение максимумов интенсивности дифрагированного рентгеновского излучения:

$$n\lambda = 2\,d_{hkl}\sin\theta,\tag{1}$$

где *n* – порядок дифракции (некоторое целое число).

Для поликристаллической структуры стальных деталей железнодорожного транспорта дифракционное отражение возможно при любом значении угла между падающем лучом и поверхностью исследуемой детали, так как всегда в плоскости образца найдутся соответствующим образом ориентированные кристаллиты, для атомных плоскостей которых будет удовлетворяться условие Вульфа-Брегга (1). В приближении относительная упругая деформация є не превышает долей процента:

$$\Delta \theta = -\varepsilon tg \theta_{o}; \ \varepsilon = -ctg \theta_{o} (\theta - \theta_{o}), \tag{2}$$

где θ_0 – координата центра тяжести максимума, соответствующая недеформированному состоянию материала; $\Delta \theta$ – изменение угла дифракции θ под действием упругих напряжений (за счет деформации).

Дифрагированные на кристаллографических плоскостях рентгеновские кванты фиксируются детектором, расположенным в направлении главного дифракционного максимума. Получаемый спектр представляет собой гистограмму распределения $N(\theta)$ в диапазоне углов отражения, улавливаемом детектором. Дифракционный пик по своему угловому положению и форме зависит практически от всех конструктивных и металлургических параметров (химический состав, тип, размеры и компоновка структурных составляющих; анизотропия строения и свойств; физико-механические свойства поверхности; вид напряженного состояния и уровень концентрации напряжений).

Для определения поверхностных напряжений σ_{φ} в заданном направлении *x*, характеризующемся азимутальным углом φ на поверхности образца, применяют так называемый метод «sin² ψ » путем регистрации дифракционных пиков для разных углов наклона у плоскости, в которой расположены рентгеновская трубка и детектор. Исследуемый объект снимают при нескольких (обычно от трех до шести) значениях угла наклона брэгговской плоскости ψ (рис. 1) к нормали к поверхности объекта (наклоны осуществляются в направлении *x*). Затем методом наименыших квадратов строят прямую вида $\varepsilon = b + k \sin^2 \psi$ (рис. 2), тангенс угла наклона которой с точностью до коэффициента $(1 + \mu)/E$ показывает значение σ_{φ} [18]:



Рис. 1. Схема съемки по методу $sin^2\psi$

Fig. 1. Scheme of the shooting method by $sin^2\psi$



Рис. 2. Построение по экспериментальным точкам прямой методом наименьших квадратов

Fig. 2. Construction of a linear through the experimental points by least squares method

$$\sigma_{o} = kE/(1+\mu). \tag{3}$$

Выбор большего числа углов ψ позволит уменьшить корреляционную ошибку при построении зависимости относительной деформации ε от sin² ψ . Для каждого *i*-го значения ψ определяют координату центра тяжести $\theta_{ci}(\psi)$ максимума, соответствующего выбранной кристаллографической плоскости.

Для решения задач контроля остаточных напряжений деталей и узлов железнодорожного транспорта был разработан макет радиационно-безопасного отечественного портативного рентгеновского дифрактометра.

На рис. 3 показано расположение рентгеновских трубок портативного рентгеновского дифрактометра относительно точки измерения на поверхности фрагмента боковой рамы из стали 20ГЛ, вырезанного из зоны буксового проема радиуса R55.

Макет портативного рентгеновского дифрактометра состоит из блока электроники и высоковольтного источника питания рентгеновских трубок; гониометра с рентгеновскими трубками, детекторами и лазерными устройствами наведения; специального штатива для фиксирования положения гониометра над точкой измерения и управляющего персонального компьютера.

Принцип работы дифрактометра заключается в следующем. Изменение угла дифракции при наличии механических напряжений приводит к смещению дифракционного пика на регистрируемом дифракционном спектре (рентгенограмме) относительно положения пика при отсутствии напряжений. Детектор фиксирует дифрагированное рентгеновское излучение и передает при помощи аналого-цифрового преобразователя в персональный компьютер дискретную информацию о распределении интенсивности излучения, улавливаемом детектором.

Для компьютерной обработки регистрируемых дифракционных спектров разработана специальная программа STRESSCONTROLL, позволяющая графически отображать дифракционные спектры, регистрируемые детектором, управлять работой дифрактометра и рас-



Рис. 3. Лазерное наведение рентгеновских трубок на точку измерения напряжений во фрагменте боковой рамы, вырезанном из зоны буксового проема радиуса R55

Fig. 3. Laser targeting of X-ray tubes to the stress measuring point in the side frame fragment, cutting from the bush aperture with R55 radius

считывать напряжения с использованием баз данных по металлам и фазам.

Компьютерная обработка дифракционных профилей заключается в определении положения центра тяжести. Алгоритм программы включает отделение фона, аппроксимацию массива данных в кривую и точное определение положения центра тяжести сглаженного профиля. Расчет поверхностных напряжений производится в соответствии с уравнением (3) в зависимости от угловых положений дифракционных максимумов с применением вспомогательных программ, обычно используемых на стационарных дифрактометрах.

На рис. 4, *а* представлены дифракционные пики, полученные при измерении поверхностных напряжений на фрагменте боковой рамы из стали 20ГЛ (термообработка – нормализация), вырезанном из зоны буксового проема радиуса *R*55. На рис. 4, *б* показана прямая зависимости положений центра тяжести дифракционных пиков от $\sin^2 \psi$, по углу наклона которой вычисляется величина напряжений.

На рис. 4, *в*, *г* представлены аналогичные результаты для фрагмента из стали 20ГЛ после объемно-поверхностной закалки [19, 20]. Результаты расчета поверхностных напряжений приведены в таблице.

Полученные значения поверхностных напряжений для нормализованного фрагмента были близки к нулю, а фрагмент с объемно-поверхностной закалкой имел значительные сжимающие напряжения. Как известно, закалка приводит к созданию в поверхностном слое сжимающих остаточных напряжений [21], в то время как в отожженном или нормализованном состоянии в стали величина напряжений должна быть близкой к нулю.



Рис. 4. Дифракционные пики (*a*, *в*) и зависимость центров тяжести дифракционных пиков от sin²ψ (*б*, *г*) фрагмента из стали 20ГЛ после нормализации (*a*, *б*) и после объемно-поверхностной закалки (*в*, *г*)

Fig. 4. Diffraction peaks (a, s) and dependence of the gravity centers of diffraction peaks on $\sin^2 \psi(\delta, z)$ for fragment of 20GL steel after normalization (a, δ) and after volume-surface quenching (s, z)

Микроструктура фрагментов отличалась только в зависимости от их состояния с точки зрения термообработки (нормализованное состояние или закаленное). В нормализованном состоянии микроструктура стали

Результаты определения макронапряжений на фрагментах боковой рамы из стали 20ГЛ после нормализации и объемно-поверхностной закалки

The measurements results of macro-stresses in the side frame fragments of 20GL steel after normalization and volume-surface hardening

Образец	θ _{ц.т.} , град.	$sin^2\psi$	σ, МПа
Фрагмент после нормализации	$78,\!248 \pm 0,\!013$	0	-29 ± 15
	$78,258 \pm 0,012$	0,117	
	$78,257 \pm 0,014$	0,250	
	$78,266 \pm 0,015$	0,413	
Фрагмент после объемно-поверхност- ной закалки	$78,212 \pm 0,013$	0	-207 ± 21
	$78,236 \pm 0,012$	0,117	
	$78,343 \pm 0,014$	0,250	
	$78,305 \pm 0,011$	0,500	

20ГЛ представляла собой феррито-перлитную структуру со средним размером зерна 25 ± 5 мкм (рис. 5, *a*). Микроструктура стали 20ГЛ после закалки несколько изменяется по сечению от охлаждаемой (внешней) при закалке поверхности к центру, но в целом представляет собой мартенситно-подобную пластинчатую структуру с выделениями избыточного феррита различной морфологии по границам и в теле зерен бывшего аустенитного зерна (рис. 5, δ).

Следует отметить, что мартенситно-подобная пластинчатая структура (см. рис. 5, δ) фрагментов создает дополнительные напряжения, которые приводят к размытию дифракционных пиков (в отличие от дифракционных пиков, полученных от нормализованных образцов).

Для искривленной формы поверхности необходимо соблюдать требование, что в точке измерения (площадью в несколько квадратных миллиметров) поверхность должна быть приближена к плоской форме (отклонения от плоской формы не должны превышать глубину проникновения рентгеновских лучей в зоне контакта с поверхностью). При нарушении этого может наблюдаться дефокусировка регистрируемого рентгеновского луча.



Рис. 5. Микроструктура фрагментов из стали 20 ГЛ после нормализации (a) и объемно-поверхностной закалки (δ)
Fig. 5. The microstructure of 20GL steel fragments after normalization (a) and after volume-surface quenching (δ)

При проведении измерений поверхностных напряжений следует иметь в виду, что с учетом незначительной глубины проникновения рентгеновских лучей для обеспечения применимости расчетных формул, шероховатость измеряемой поверхности должна быть много меньше глубины проникновения рентгеновских лучей вглубь металла колеса. С учетом этого, при измерении остаточных напряжений наклепанный поверхностный слой необходимо удалить электролитическим травлением. Также должна отсутствовать текстура на измеряемой поверхности в пределах размера зерна.

Перед началом работ оператору необходимо иметь схему зон (точек) контроля напряжений. Зоны контроля должны быть доступны для установки рентгенооптического коллимационного устройства дифрактометра (т. е. находиться в фокусе рентгеновских лучей).

Для получения более полной картины напряженного состояния в отдельных случаях целесообразно совместное применение рентгеновского и ультразвукового методов контроля остаточных механических напряжений. Проведение контроля должно начинаться с осмотра зон контроля и проверки пригодности поверхности для проведения измерений. Макет портативного дифрактометра последовательно устанавливают над каждой точкой измерения и ведут запись профиля дифракционных пиков согласно технической инструкции работы применяемого дифрактометра. При этом последовательно проводят измерения в каждом выбранном направлении действия механических напряжений (в тангенциальном и радиальном – по необходимости). Выбор направления проведения измерений делается, исходя из условий решаемой задачи (например, сходимость обода определяют окружные напряжения, а развал – распределение радиальных напряжений в приободной зоне диска).

Правильное угловое расположение рентгеновской трубки относительно измеряемой поверхности производится при помощи лазерной настройки. Оценку полученных данных и анализ результатов исследования проводят путем сравнения значений напряжений и их распределения с допустимыми безопасными поверхностными напряжениями применительно к различным конструкциям и свойствам металла деталей железнодорожного транспорта.

Допустимые поверхностные остаточные напряжения определяются из условий эксплуатации измеряемых колес, исходя из требования о не превышении предела текучести колесной стали по абсолютной величине максимальных сжимающих или растягивающих напряжений в зонах их наивысшей концентрации, возникающих при максимальных возможных нагрузках. Безопасными принято считать такие остаточные напряжения, которые в сумме с максимальными напряжениями от эксплуатационных нагрузок не превышают пределы упругости металла исследуемой детали.

Выводы. Рассмотрены общие методические особенности применения рентгеновского метода для определения поверхностных напряжений в стальных деталях. Показана потенциальная применимость разработанного макета портативного дифрактометра для определения поверхностных напряжений на стальных деталях железнодорожного транспорта с разным уровнем поверхностных механических напряжений.

Показано, что форма дифракционного пика, а также уровень поверхностных напряжений напрямую связаны с особенностями микроструктуры стали исследуемых деталей. В этом случае рентгеновский метод определения поверхностных напряжений может являться индикатором состояния поверхности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1. Соколов И.А., Уральский В.И. Остаточные напряжения и качество металлопродукции. М.: Металлургия, 1981. 91 с.
- Неразрушающий контроль: Справочник в 8 т. / Под общ. ред. В.В. Клюева. Т. 4. Кн. 1. Акустическая тензометрия / В.А. Анисимов, Б.И. Каторгин, А.Н. Куценко и др. – М.: Машиностроение, 2006. – 736 с.

- Кошулян А.В., Малайчук В.П., Мозговой А.В. и др. Исследования остаточных напряжений в цельнокатаных железнодорожных колесах // Техническая диагностика и неразрушающий контроль. 2013. № 1. С. 45 – 50.
- Неразрушающий контроль: Справочник в 8 т. / Под общ. ред. В.В. Клюева. Т. 6. Кн. 1. Магнитные методы контроля / В.В. Клюев, В.Ф. Мужицкий, Э.С. Горкунов и др. – М.: Машиностроение, 2006. – 848 с.
- Паньковский Ю.П. Аппаратная реализация некоторых магнитных методов неразрушающего контроля // Мир измерений. 2005. № 5. С. 9 – 12.
- Kashiwaja K., Sakamoto H., Yoshida S. Nondestructive evaluation of hoop stress in rolling stock wheels // QR of RTRI. 1997. Vol. 38. No. 2. P. 66 – 69.
- Безлюдько Г.Я. Эксплуатационный контроль усталостного состояния и ресурса металлопродукции неразрушающим магнитным (коэрцитиметрическим) методом // Техническая диагностика и неразрушающий контроль. 2003. № 2. С. 20 – 26.
- Handbook of residual stress and deformation of steel / G.E. Totten, M.A.H. Howes, T. Inoue. ASM International, Materials Park, Ohio, 2002. – 499 p.
- Васильев Д.М. Дифракционные методы исследования структур. – СПб.: СПбГТУ, 1998. – 502 с.
- **10.** Noyan I.C., Cohen J.B. Residual stress measurements by diffraction and interpretation. NY: Springer-Verlag, 1987.
- Kraus I., Ganev N. X-ray Analysis of the Inhomogeneous Stress State // Defect and microstructure analysis by diffraction. / R. Snyder, J. Fiala and H.-J. Bunge eds. – Oxford: University Press, 1999. P. 367 – 401.
- Боуэн Д.К., Таннер Б.К. Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография. – М.: Наука, 2002. – 274 с.

- Неразрушающий контроль: Справочник в 8 т. / Под общ. ред. В.В. Клюева. Т. 1. Кн. 2. Соснин Ф.Р. Радиационный контроль. – М.: Машиностроение, 2003. – 560 с.
- 14. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.А. Расторгуев. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
- 15. Пашолок И.Л., Шиткин С.Л. Применение рентгеновской тензометрии для измерения поверхностных остаточных напряжений цельнокатаных колес с различным качеством обработки // Железнодорожный транспорт на современном этапе развития. Тр. ВНИИЖТ. – М.: Интекст, 2005. С. 128 – 135.
- 16. Пашолок И.Л., Романов А.В., Сухов А.В., Шиткин С.Л. Применение рентгеновской тензометрии для неразрушающего контроля остаточных напряжений цельнокатаных колес // Вестник ВНИИЖТ. 2005. № 4. С. 23 – 28.
- Сухов А.В., Шиткин С.Л. Перспективы применения рентгеновского метода контроля остаточных напряжений в цельнокатаных колесах // Перспективные задачи развития железнодорожного транспорта. – М.: Интекст, 2010. С. 244 – 253.
- Васильев Д.М., Трофимов В.В. Современное состояние рентгеновского способа измерения макронапряжений // Заводская лаборатория. 1984. Т. 50. С. 20 – 29.
- Nikulin S.A., Fedin V.M., Rozhnov A.B. etc. Effect of volumesurface hardening on the cyclic strength of fragments of solebars of freight bogies // Metal Science and Heat Treatment. 2016. Vol. 57. No. 11 – 12. P. 678 – 683.
- Nikulin S.A., Oguenko V.N., Rozhnov A.B. etc. Strength of freight bogie solebar fragments after volume-surface quenching // Russian Metallurgy (Metally). 2016. Vol. 2016. No. 10. P. 996 – 1001.
- Райцес В.Б. Термическая обработка. В помощь рабочему-термисту. – М.: Машиностроение, 1980. – 192 с.

Поступила 8 августа 2016 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2017. VOL. 60. No. 3, pp. 200-206.

APPLICATION OF X-RAY METHOD TO DETERMINE THE STRESS STATE OF RAILWAY PARTS

S.A. Nikulin¹, S.L. Shitkin², A.B. Rozhnov¹, S.O. Rogachev¹, T.A. Nechaikina¹

¹National University of Science and Technology "MISIS" (MISIS), Moscow, Russia

² JSC Railway Research Institute, Moscow, Russia

Abstract. The method of determining the surface stress by X-ray method (by an example of steel samples of critical parts of railway transport) was examined taking into account the special surface preparation at the point of measurement. The features of the measurement surface stress by X-ray method were considered; the applicability of the designed layout of the portable X-ray diffractometer was shown. The diffractometer operates as follows. Changing the angle of diffraction in the presence of mechanical stresses leads to a shift of the diffraction peak on the recorded diffraction spectrum according to the peak position in the absence of stresses. The detector records the diffracted X-rays and passes the discrete information about the distribution of radiation intensity (which is captured by the detector) to the personal computer using an analog-digital converter. A special program "STRESSCONT-ROL" was developed for computer processing of the recorded diffraction spectra. The program allows to display graphically the diffraction spectra recorded by the detector, to control of diffractometer operation and to calculate the stresses using databases on metals and phases. Computer processing of the diffraction profiles is used to identify the position of the gravity center. The algorithm of the program involves the separation of the background, approximation of the data array to a curve and exact definition of the gravity center of the smoothed profile. The surface stresses on the fragment of the solebar of 20GL-type steel (after normalization and volume-surface hardening), cut from the box opening area with R55-radius, were measured. The surface stresses definitions for normalized fragment showed the results close to zero and the results of surface stresses definitions for the fragment with a volume-surface hardening showed a significant compressive stresses. Thus, the shape of the diffraction peak and the level of surface stress are directly related to the investigated steel microstructure features. In this case, the X-ray method of determining the surface tension may be an indicator of the surface state.

- *Keywords*: cast low carbon steel, railway parts, solebars, heat treatment, normalization, volume-surface hardening, X-ray diffraction, residual stresses.
- DOI: 10.17073/0368-0797-2017-3-200-206

REFERENCES

- Sokolov I.A., Ural'skii V.I. Ostatochnye napryazheniya i kachestvo metalloproduktsii [Residual stresses and the quality of steel products]. Moscow: Metallurgiya, 1981, 91 p. (In Russ.).
- Anisimov V.A., Katorgin B.I., Kutsenko A.N. etc. *Akusticheskaya tenzometriya* [Acoustic strain measurement]. In: *Nerazrushayu-shchii kontrol': Spravochnik v 8 t*. [Non-destructive testing: A Guide. 1-8 vols.]. Klyuev V.V. ed. Vol. 4, Book 1. Moscow: Mashinostroenie, 2006, 736 p. (In Russ.).
- Koshulyan A.V., Malaichuk V.P., Mozgovoi A.V., Timoshchenko A.P., Chuprina L.V. Investigation of residual stresses in the rolled railway wheels. *Tekhnicheskaya diagnostika i nerazrushayushchii kontrol*'. 2013, no. 1, pp. 45–50. (In Russ.).

- Klyuev V.V., Muzhitskii V.F., Gorkunov E.S. etc. Magnitnye metody kontrolya [Magnetic control methods]. In: Nerazrushayushchii kontrol'. Spravochnik v 8 t. [Non-destructive testing: Guide. 1-8 vols.]. Klyuev V.V. ed. Vol. 6, book 1. Moscow: Mashinostroenie, 2006, 848 p. (In Russ.).
- Pan'kovskii Yu.P. Hardware implementation of some magnetic nondestructive testing methods. *Mir Izmerenii*. 2005, no. 5, pp. 9–12. (In Russ.).
- Kashiwaja K., Sakamoto H., Yoshida S. Nondestructive evaluation of hoop stress in rolling stock wheels. *QR of RTRI*. 1997, vol. 38, no. 2, pp. 66–69.
- Bezlyud'ko G.Ya. Operational control of the fatigue state and metal resource using non-destructive magnetic method (coercimetric). *Tekhnicheskaya diagnostika i nerazrushayushchii kontrol*'. 2003, no. 2, pp. 20–26. (In Russ.).
- Handbook of residual stress and deformation of steel. Totten G.E., Howes M.A.H., Inoue T. eds. ASM International, Materials Park, Ohio, 2002, 499 p.
- **9.** Vasil'ev D.M. *Difraktsionnye metody issledovaniya struktur* [Diffraction methods of structural research]. St. Petersburg: SPbGTU, 1998, 502 p. (In Russ.).
- Noyan I.C., Cohen J.B. Residual stress measurements by diffraction and interpretation. NY: Springer-Verlag, 1987.
- Kraus I., Ganev N. X-ray analysis of the inhomogeneous stress state. In: *Defect and microstructure analysis by diffraction*. R. Snyder, J. Fiala and H.-J. Bunge eds. Oxford: University Press, 1999, pp. 367–401.
- Bowen D.K., Tanner Brian K. High resolution X-ray diffractometry and topography. London: Taylor & Francis, 1998, 252 p. (Russ.ed.: Bowen D.K., Tanner B.K. Vysokorazreshayushchaya rentgenovskaya difraktometriya i topografiya. Moscow: Nauka, 2002, 274 p.).
- Sosnin F.R. Radiatsionnyi kontrol' [Radiation monitoring]. In: Nerazrushayushchii kontrol'. Spravochnik v 8 t. [Non-destructive testing: Guide. 1-8 vols.]. Klyuev V.V. ed. Vol. 1, book 2. Moscow: Mashinostroenie, 2003, 560 p. (In Russ.).
- Umanskii Ya.S., Skakov Yu.A., Ivanov A.N., Rastorguev L.A. *Kristallografiya, rentgenografiya i elektronnaya mikroskopiya* [Crystallography, X-ray and electron microscopy]. Moscow: Metallurgiya, 1982, 632 p. (In Russ.).
- **15.** Pasholok I.L, Shitkin S.L. Application of X-ray tensometry to surface residual stresses measurement in rolled wheels with different processing quality. In: *Zheleznodorozhnyi transport na sovremennom etape razvitiya. Trudy VNIIZhT* [Rail transport at the present

stage of development. Proceedings VNIIZhT]. Moscow: Intekst, 2005, pp. 128–135. (In Russ.).

- Pasholok I.L., Romanov A.V., Sukhov A.V., Shitkin S.L. The use of X-ray tensometry for non-destructive testing of residual stresses in rolled wheels. *Vestnik VNIIZhT*. 2005, no. 4, pp. 23–28. (In Russ.).
- Sukhov A.V., Shitkin S.L. Prospects for the use of X-ray method of residual stresses monitoring in rolled wheels. In: *Perspektivnye zadachi razvitiya zheleznodorozhnogo transporta* [Challenges to the development of railway transport]. Moscow: Intekst, 2010, pp. 244–253. (In Russ.).
- Vasil'ev D.M., Trofimov V.V. Current state of the X-ray method for macrostresses measurement. *Zavodskaya laboratoriya*. 1984, vol. 50, pp. 20–29. (In Russ.).
- Nikulin S.A., Fedin V.M., Rozhnov A.B., Rogachev S.O., Armizonov A.A. Effect of volume-surface hardening on the cyclic strength of fragments of solebars of freight bogies. *Metal Science and Heat Treatment*. 2016, vol. 57, no. 11–12, pp. 678–683.
- Nikulin S.A., Oguenko V.N., Rozhnov A.B., Turilina V.Yu., Nechaikina T.A., Rogachev S.O. Strength of freight bogie solebar fragments after volume-surface quenching. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2016, vol. 2016, no. 10, pp. 996–1001.
- **21.** Raitses V.B. *Termicheskaya obrabotka: v pomoshch' rabochemutermistu* [Heat treatment: to help the heat-treater]. Moscow: Mashinostroenie, 1980, 192 p. (In Russ.).
- Acknowledgements. The work was financially supported by Russian Ministry of Education and Science (Agreement no. 14.578.21.0020 from 05.06.2014, the unique identifier no. RFMEFI57814X0020).

Information about the authors:

S.A. Nikulin, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Chair "Metallography and Physics of Strength" (nikulin@misis.ru)
S.L. Shitkin, Cand. Sci. (Eng.), Deputy Head of Department (shitkins@yandex.ru)
A.B. Rozhnov, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair "Me-

tallography and Physics of Strength" (rojnov@nm.ru) **S.O. Rogachev,** Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair "Metallography and Physics of Strength" (csaap@mail.ru) **T.A. Nechaikina,** Cand. Sci. (Eng.), Junior Researcher (nechavkinata@gmail.com)

Received August 8, 2016
ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2017. Том 60. № 3. С. 207 – 215. © 2017. Редикульцев А.А., Урицкий А.Г., Пузанов М.П., Беляевских А.С.

УДК 669-176

ФОРМИРОВАНИЕ ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРЫ В ОЧАГЕ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ ПРОКАТКЕ МОНОКРИСТАЛЛА (110)[001] С ОЦК-РЕШЕТКОЙ*

Редикульцев А.А.¹, к.т.н., доцент кафедры «Термообработка и физика

металлов» (redikultsev@mail.ru)

Урицкий А.Г.², аспирант

Пузанов М.П.¹, аспирант кафедры «Обработка металлов давлением» Беляевских А.С.¹, аспирант кафедры «Термообработка и физика металлов»

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

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

² Институт машиноведения УрО РАН

(620049, Россия, Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34)

Аннотация. В работе исследована стадийность формирования структуры монокристалла (110)[001] сплава с ОЦК-решеткой Fe – 3 % Si при холодной прокатке непосредственно в очаге деформации. Для получения видимого «очага деформации» в момент прокатки образцов лабораторный стан резко останавливали. Для снижения коэффициента трения на части образцов использовалась смазка. Деформационная структура исследовалась методами металлографии и ориентационной электронной микроскопии. Связь экспериментальных данных с расчетным напряженным состоянием анализировалась в пакете Deform-3D при прокатке для различной величины коэффициента трения. Показано, что напряженное состояние в зависимости от коэффициента трения может значимо влиять на формирование мезоструктуры и развитие текстуры материала. В монокристалле, прокатанном при повышенном трении при сравнительно небольшой величине деформации, наблюдалось формирование полос деформации. Ориентационный анализ места сопряжения полос деформации показал наличие в этой области чередующихся, незначительно отличающихся ориентировками микрополос, отделенных друг от друга малоугловыми границами. В случае прокатки монокристалла (110)[001] со смазкой (пониженное трение) уже при незначительной деформации фиксировалось двойникование, по всей видимости, вызванное снижением вклада поверхностной энергии в общую энергию зарождения двойника. Показано, что двойники обеих систем в течение всего процесса деформации либо сохраняли строгую кристаллографическую связь Σ3 с матрицей, либо разориентация Σ3 в связи с локальными переориентировками кристаллической решетки преобразовывалась в близкие к ней специальные разориентации Σ17b, Σ43c. На основе экспериментальных данных предложена дислокационная модель формирования деформационной мезоструктуры при холодной прокатке монокристалла (110)[001], которая включает: образование микрополос на начальной стадии возникновения деформационных полос; формирование параллельных плоскости прокатки переходных полос с динамическим сохранением в них исходной ориентировки; образование наклонных к плоскости прокатки переходных полос с габитусом, параллельным плоскостям {112} матрицы, эквивалентных полосам едвига, габитус которых составляет угол ~17° к плоскости прокатки.

Ключевые слова: прокатка, очаг деформации, монокристалл, деформационные и переходные полосы, двойникование, специальные границы.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-3-207-215

Процесс холодной деформации металлов и сплавов на прокатных станах реализуется при больших скоростях в течение малых промежутков времени в сравнительно малом объеме (очаге деформации). При этом даже при небольших величинах деформации может наблюдаться существенное изменение структуры и текстуры материала, которое является результатом целой совокупности процессов: последовательное включение систем скольжения, двойникование, локализация деформации в виде формирования полосовой структуры [1 – 10]. Поскольку обычно анализу подвергается конечный результат прокатки, интересным представляется отслеживание этого многостадийного процесса в его динамике.

Цель настоящей работы заключается в исследовании стадийности формирования мезоструктуры непосредственно в очаге деформации при холодной прокатке. Для исследований выбран монокристалл (110)[001] сплава с ОЦК-решеткой Fe – 3 % Si. Данный сплав является хорошим модельным материалом для исследования процессов деформации, так как в монокристаллическом состоянии позволяет реализовать практически все известные моды пластической деформации (скольжение, двойникование, разные типы полос локализации деформации) [8 – 12]. Кроме того, сплав используется в промышленности как электротехническая анизотропная сталь (ЭАС), т.е. исследование деформационных процессов может также представлять практический интерес [13 – 16].

Материал и методики исследования. Для проведения исследований применялись пластины готовой ЭАС с удаленным электроизоляционным покрытием разме-

^{*} Работа выполнена на оборудовании лаборатории структурных методов анализа и свойств материалов и наноматериалов ЦКП УрФУ при финансовой поддержке РФФИ, проект №17-08-00892. Авторы выражают признательность за содействие программе поддержки ведущих университетов РФ в целях повышения их конкурентоспособности № 211 Правительства РФ № 02.А03.21.0006.

рами 0,5×280×30 мм, состоящие из крупных зерен (размер в плоскости прокатки 30 – 50 мм), характеризующиеся совершенной текстурой (110)[001].

Для холодной прокатки использовался лабораторный реверсивный стан кварто с диаметром рабочих валков 75 мм, шириной 250 мм, максимальной нагрузкой 20 т. Пластины прокатывались за один проход с деформацией ~55 % в направлении, близком к <001>. Часть образцов прокатывалась с использованием смазки. Другую часть перед прокаткой тщательно обезжиривали, а также удаляли смазку с поверхности рабочих валков. В момент прокатки стан резко останавливали, в результате получали пластины с визуально видимым «очагом деформации». Из пластин, где очаг деформации занимал центральное положение в крупном зерне с совершенной ориентировкой (110)[001], вырезались образцы для проведения металлографических исследований и ориентационного анализа на электронном микроскопе Carl Zeiss Auriga CrossBeam с приставкой Oxford Instruments HKL Nordlys F (EBSD). Шаг сканирования составлял 0,5-1,0 мкм, погрешность определения ориентации кристаллической решетки – не более $\pm 1^{\circ}$ (в среднем ~ $\pm 0,6^{\circ}$). Малоугловые границы между локальными объемами строились на ориентационных картах при разориентациях от 2 до 10°, при разориентациях ≥10° проводились высокоугловые границы.

Расчет напряженного состояния при холодной прокатке производился методом конечных элементов, для чего был использован пакет Deform-3D. Условия трения на контакте металла с валками задавали по закону Кулона, для случая прокатки без смазки коэффициент трения установили равным $\mu = 0,22$, со смазкой – $\mu = 0,11$.

При анализе действующих систем скольжения и двойникования в качестве лабораторной принята система координат, оси которой связаны с направлением холодной прокатки (НП), нормалью к ее плоскости (НН) и перпендикулярным им направлением (ПН), которое совпадает с осью валков, так что все три направления образуют правую тройку векторов.

Влияние трения. В образце, прокатанном без смазки, деформация реализовалась только скольжением с формированием полос деформации (ПД). Хорошо известно, что прокатка монокристаллов исходной ребровой ориентировки (110)[001] приводит к формированию двух симметричных ориентировок {111}<112> в виде наборов деформационных полос, отделенных друг от друга переходными полосами [17]. Проведенный эксперимент позволил отследить различные стадии данного процесса (рис. 1 - 3).

Уже при сравнительно небольшой величине деформации (~18 %) в монокристалле, прокатанном при повышенном трении, металлографически наблюдалось его разбиение на две ПД с формированием между ними границы (рис. 1, *a*). При большом увеличении место сопряжения ПД представлено микрорельефом на поверхности шлифа в виде сетки следов скольжения (линий Чернова-Людерса), пересекающихся в центральной области монокристалла (рис. 1, δ).

Ориентационный анализ (EBSD) показал формирование ПД уже при степени деформации ~10 %. В исследуемом монокристалле одновременно образовались не две (как следует из металлографического анализа, рис. 1, *a*), а три ПД, причем их ориентации несколько отличались друг от друга. Границы между ними представляли собой не строгие линии раздела, а области, в которых осуществлялся плавный переход от одной ориентировки к другой. Ориентационный анализ места сопряжения ПД показал наличие в этой области чередующихся, незначительно отличающихся ориентировками, микрополос, отделенных друг от друга малоугловыми границами, которые сужались по направлению к центральной области монокристалла (рис. 2).

В случае прокатки монокристалла (110)[001] со смазкой (пониженное трение) уже при незначительной



Рис. 1. Микроструктура очага деформации прокатанных монокристаллов Fe – 3 % Si с исходными ориентировками, близкими к (110)[001]: *a* – прокатка с повышенным трением (без смазки), отдельно вынесен микрорельеф на поверхности шлифа (ε ~ 18 %, химическая полировка); *б* – прокатка при наличии смазки

Fig. 1. Microstructure of rolled Fe – 3 % Si deformation zone of single crystals which initial orientation is close to (110)[001]: a – rolling with high level of contact friction (without lubricant), microrelief on polished section surface is shown separately ($\epsilon \sim 18$ %, chemical polishing); δ – rolling with lubricant



Рис. 2. Ориентировки центральной области прокатанного с повышенным трением монокристалла в виде ориентационных карт с ПН. Ориентации отдельных локальных областей показаны в виде элементарных ячеек кристаллической решетки. Степень деформации, є, %: $a - \sim 18; \, \delta - \sim 40$

Fig. 2. Orientations in the central region of single crystal rolled with high level of contact friction in the form of crystal orientation maps for TD. Orientations of individual localized areas are represented in the form of unit cells of the crystal lattice. The deformation rate ε, %: a-~18; 6-~40



Рис. 3. Переориентация кристаллической решетки прокатанного с пониженным трением монокристалла в виде ориентационных карт с ПН и прямых полюсных фигур {110} с соответствующих картам областей. Ориентации отдельных локальных областей показаны в виде элементарных ячеек кристаллической решетки. Степень деформации, ε , %: $a - -3; \delta - -10; \epsilon - -13; \epsilon - -23; \delta - -30; \epsilon - -44; \kappa - -54$

Fig. 3. Crystal lattice reorientation of single crystal rolled with low level of contact friction in the form of crystal orientation map for TD and pole figures {110} with the corresponding areas of the maps. Orientations of individual localized areas are represented in the form of unit cells of the crystal lattice. The deformation rate ε , %:

 $a - \sim 3; \ 6 - \sim 10; \ 6 - \sim 13; \ 2 - \sim 23; \ \partial - \sim 30; \ e - \sim 44; \ \mathcal{H} - \sim 54$

деформации фиксировалось двойникование (рис. 1, *б*, рис. 3). Поскольку двойникование неизбежно сопровождается формированием соответствующего рельефа поверхности, естественно предположить, что склонность к двойникованию сплава при наличии смазки обусловлена снижением вклада поверхностной энергии в общую энергию зарождения двойника.

При степени деформации ~3 % наблюдаются двойники двух симметричных систем (112)[111] (Т,) и (112)[111] (Т₂), которые имеют ориентации по отношению к лабораторной системе координат (114)[221] и (114)[221] соответственно (рис. 3, б). При степенях деформации $\varepsilon \ge 50$ % двойники систем T₁ и T₂ симметрично выстраиваются под углами 20 – 25° и 160 – 155° соответственно по отношению к плоскости прокатки (рис. 3, е, ж). Далее плотность двойников остается практически постоянной в течение всего процесса деформации. Ориентационный анализ показал, что двойники обеих систем в течение всего процесса деформации либо сохраняли строгую кристаллографическую связь Σ3 с матрицей, либо разориентация Σ3 в связи с локальными переориентировками кристаллической решетки преобразовывалась в близкие к ней Σ17b, Σ43c. Основным механизмом деформации в случае прокатки монокристаллов с пониженным трением очевидно остается скольжение, которое приводит к формированию ПД, отличающихся ориентировками (рис. 3). Следует отметить, что в данном случае одна из двух визуально наблюдаемых деформационных полос (ПД₁) в течение всего процесса деформации сохраняет ориентировку, близкую к исходной ориентации монокристалла (рис. 3, a - w). При этом в структуре прокатанного монокристалла со степенью деформации ~30 % можно наблюдать следы пространственного взаимодействия ПД в виде полос, имеющих плоскость габитуса, параллельную {112} ПД₂ (рис. 3, ∂).

Таким образом, прокатка со смазкой и без (различия в коэффициенте трения) оказывает разное воздействие на микроскопические механизмы деформации кристаллов и приводит к видимым различиям в формировании мезоструктуры и текстуры образцов.

Расчетные данные. Для анализа влияния коэффициента трения на напряженное состояние при прокатке

был использован пакет Deform-3D. Для деформируемых полос была выбрана упругопластическая модель. В силу того, что упругие деформации полосы при холодной прокатке составляют малую часть очага деформации, упругие свойства материала принимали стандартными для стали без учета анизотропии: модуль упругости $2,10 \cdot 10^5$ МПа, значение коэффициента Пуассона 0,30. Для описания пластических свойств использовали условие Мизеса, функцию сопротивления деформации назначали по справочным данным [18]. Условия прокатки без смазки моделировали коэффициентом трения по Кулону $\mu = 0,22$, со смазкой коэффициентом трения $\mu = 0,11$ в соответствии с рекомендациями [19]. Далее рассматривается напряженное состояние металла в центральном по ширине слое полосы, на шаге моделирования в котором процесс прокатки является стационарным. Напряжения τ_{max} в Deform-3D представлены в виде напряжения «Abs. max shear» (рис. 4).

Для более подробного анализа распределения напряжения τ_{max} в очаге деформации был использован поточечный анализ. Поскольку очаг деформации симметричен, то рассматривалась только его верхняя половина. Очаг деформации делился по длине на девять поперечных сечений так, чтобы охватить все области цветной диаграммы напряжений. В каждом сечении рассматривались три характерные точки по толщине полосы: поверхность (0,5*h*), четверть толщины (0,25*h*) и центральный слой (0). Величина напряжения τ_{max} оценивалась в девяти сечениях по длине очага деформации и трех точках по толщине, всего 27 точек (рис. 4).

Программа Deform-3D позволяет строить векторные диаграммы для главных напряжений σ_1 и σ_3 . Направления касательных напряжений τ_{max} , таким образом, можно определить, как направления биссектрис углов между векторами σ_1 и σ_3 . Результаты измерений величин напряжений в характерных точках и углов между плоскостью прокатки и напряжениями τ_{max} в характерных точках при двух разных коэффициентах трения представлены на рис. 5.

Для прокатки с высоким коэффициентом трения характерно общее увеличение величины касательных напряжений τ_{max} для соответствующих поперечных сечений очага деформации по сравнению с низким коэф-



Рис. 4. Распределение напряжений τ_{max} в очаге деформации при $\mu = 0,11$ (*a*), $\mu = 0,22$ (*б*) и указание характерных точек

Fig. 4. Distribution of τ_{max} stress in deformation zone for different friction coefficient $\mu = 0,11$ (a), $\mu = 0,22$ (b) and control points scheme



Рис. 5. Изменение величины (*a*) и направления (*б*) τ_{max} по длине и глубине очага деформации: I - 0.5h ($\mu = 0.11$); 2 - 0.25h ($\mu = 0.11$); 3 - 0 ($\mu = 0.11$); 4 - 0.5h ($\mu = 0.22$); 5 - 0.25h ($\mu = 0.22$); 6 - 0 ($\mu = 0.22$)

Fig. 5. Variation of value (a) and direction (δ) of τ max along the length and depth of the deformation zone: $l - 0.5h (\mu = 0.11); 2 - 0.25h (\mu = 0.11); 3 - 0 (\mu = 0.11); 4 - 0.5h (\mu = 0.22); 5 - 0.25h (\mu = 0.22); 6 - 0 (\mu = 0.22)$

фициентом трения. Данная разница наиболее выражена в области входа в очаг деформации (рис. 5). Кроме того, различия в коэффициенте трения приводят к изменениям направления τ_{max} по длине и глубине очага деформации, особенно в поверхностных (0,5*h*) слоях полосы. Значительное изменение направления τ_{max} в поверхностном слое очага деформации при повышенном трении можно объяснить сменой направления действия напряжений $\tau_{конт}$ при переходе из кинематической зоны отставания в зону опережения.

Отметим, что для случая низкого коэффициента трения в области входа в очаг деформации углы между плоскостью прокатки и напряжениями τ_{max} близки к величине 55°. Это может объяснять появление в структуре при данном напряженном состоянии двойников деформации (рис. 1, δ), так как действующие плоскости двойникования (112) и (112) в монокристалле (110)<001> имеют угол с плоскостью прокатки 54,7°.

Из представленных данных следует, что коэффициент трения может оказывать значимое влияние на напряженное состояние в очаге деформации и качественно объясняет полученное экспериментальное различие в структуре прокатанных с различным трением монокристаллов.

Дислокационный механизм формирования полос деформации и переходных полос. С начала формирования все наблюдаемые ПД отличаются ориентациями кристаллической решетки от исходной ориентировки монокристалла (рис. 2, 3). Даже в ПД, имеющей ориентировку, сравнительно близкую к ребровой, реализовывались процессы скольжения, за счет которых осуществлялись повороты кристаллической решетки как вокруг ПН, так и НН. Механизм переориентации решетки кристалла, отклоненного от идеальной ориентации (110)[001], проанализирован в работе [15].

В целом процесс переориентации монокристалла (110)[001] может быть описан поворотом кристаллической решетки в полосе деформации вокруг кристаллографического направления [110], близкого к ПН. Повышение степени деформации при прокатке способствует дальнейшей переориентации кристаллической решетки в основном объеме ПД и ее приближении к двум симметричным ориентировкам {111}<112> (рис. 2, б). При этом важно отметить, что процессы деформации в виде формирования ПД происходили не только в плоскости НН – НП, но и в плоскости НП – ПН: относительные объемы ПД в одной и той же плоскости шлифа могли существенно меняться при «продвижении» в НП (рис. 2, a, δ). На рис. 2, δ ПД, существует только в виде трех узких вытянутых вдоль направления скольжения ПД, областей, которые можно принять за элементы мезоструктуры типа полос сдвига (ПС) с плоскостью габитуса {112} – ПС-II согласно [8].

Очевидно, что формирование деформационных полос с кристаллической решеткой, стремящейся к одной из двух симметричных ориентаций из {111}<112>, предопределено ориентационной нестабильностью ребрового кристалла в случае его прокатки в направлении, близком к кристаллографическому направлению [001]. Причиной образования набора деформационных полос является наличие локальных разориентаций между участками исходного монокристалла. В разных областях его решетки реализуется различный выбор первичных систем скольжения, действие которых определяет последующую переориентацию решетки. Следствием этого также является то, что полосы деформации отличаются «скоростью» переориентации кристаллической решетки.

При деформации монокристалла (110)[001] в параллельных плоскостях {112} формируются ряды дислокационных петель, вытянутых вдоль направления сдвига <111> [1]. Образование петель в одной системе скольжения {112}<111> ограничивает пробег дислокаций (длину петель) в симметричной системе (и наоборот). Выбор системы скольжения происходит случайно и определяет направление поворота кристаллической решетки к одной из двух ориентировок {111}<112>. В результате в пределах одной ПД, уже на начальных стадиях ее формирования, появляются отделенные друг от друга малоугловыми границами микрополосы, вытянутые вдоль направления <111> доминирующей («вращающей») системы скольжения. Малоугловые границы образованы отрезками краевых дислокаций второй системы. Угол разориентировки между микрополосами не превышает нескольких градусов, поскольку к ним из соседних областей подходят краевые дислокации противоположных знаков, которые практически компенсируют друг друга, за исключением малой плотности дислокаций одного знака. С увеличением степени деформации и, соответственно, повышением плотности дислокаций угол разориентировки между микрополосами растет как корень квадратный из числа краевых дислокаций, образующих данную малоугловую границу. Последнее, повидимому, является следствием случайных блужданий вектора Бюргерса решеточных дислокаций вдоль кристаллографического направления <111>.

Вдоль направления скольжения доминирующей системы микрополосы, ограниченные малоугловыми границами, также разбиваются на вытянутые фрагменты. Соответствующие поперечные малоугловые границы образуются краевыми компонентами петель доминирующей системы с тем же механизмом формирования разориентировки фрагментов, т. е. за счет неполной компенсации знака дислокаций.

По-видимому, принципиальное отличие малоугловых границ, образованных поперек микрополос, от малоугловых границ вдоль микрополос обусловлено более высокой подвижностью первых в процессе переориентации кристаллической решетки к соответствующей ориентировке {111}<12>. Под действием напряжений в доминирующей системе скольжения {112}<111> поперечные малоугловые границы могут разрушаться (рассыпаться) в результате противонаправленного движения краевых компонент противоположного знака. При этом увеличивается длина пробега краевых участков дислокационных петель и, соответственно, степень деформации в данной системе скольжения. Таким образом, в направлении скольжения фрагменты могут объединяться (огрубляться), увеличивая свою длину.

Формирование переходной полосы принципиально отличается от формирования малоугловых границ, разделяющих микрополосы или возникающих внутри микрополос. Исходя из анализа действующих систем скольжения, из соседних деформационных полос (например, ПД₁ и ПД₂, см. рис. 2) к переходной полосе (изначально к промежуточной области) подходят дислокации одного знака, которые отталкиваются друг от друга. В результате структура промежуточной области представляет собой «елочку» из проникших и остановленных микрополос с малоугловыми границами. Очевидно, что с увеличением степени деформации должна происходить прогрессирующая блокировка скольжения в микрополосах в направлении от переходной области внутрь ПД. При этом блокировка по эффективной системе скольжения ((110)[001](110)[111] + (110)[111]) осуществляется в меньшей степени. Таким образом, вблизи переходной полосы (сформированной на месте переходной области) в результате отталкивания микрополос с ПД, и ПД, и соответствующей блокировки скольжения в доминирующих системах {112}<111>, ориентировка {111}<112> становится неустойчивой и возвращается к (110)[001] за счет действия только эффективной системы скольжения (110)[001]. В момент прекращения скольжения по эффективной системе изза уменьшения фактора Шмида, функцию «обратного» поворота кристаллической решетки выполняет вторая действующая система скольжения из {112}<111>. В результате переходная полоса может достаточно долго в процессе деформации сохранять ориентировку, близкую к (110)[001].

По аналогичному механизму происходит формирование наклоненных к плоскости прокатки переходных полос, являющихся частями ПД₂, имеющих ориентацию, близкую к (110)[001] и габитус, параллельный плоскостям {112} ПД₁ (см. рис. 2, δ). По-видимому, данные полосы зачастую неправомерно интерпретируют как полосы сдвига (SB-II) [8, 12].

Наблюдение формирования структуры кристалла в очаге деформации позволяет также проследить последовательность переориентации двойников при утонении полосы. При переориентации исходного монокристалла {110}<001> в направлении {111}<112> габитус двойников системы {112}<111>, совпадающей с действующей системой скольжения (например, Т,), должен наклоняться до угла ~20° к плоскости прокатки. При этом матрица по отношению к лабораторной системе координат будет иметь ориентацию, близкую к (111)[112] (ПД₁), а двойник Т₁ – (115)[552]. Габитус двойников второй системы Т₂ в ПД₁ должен занимать положение, практически перпендикулярное к плоскости прокатки, а их решетка ориентацию, близкую к (111)[112]. Однако удивительным фактом является то, что уменьшение исходного угла и сохранение специальной разориентации наблюдается для обеих систем двойников (см. рис. 4). При этом их кристаллическая решетка имеет одинаковую ориентацию по отношению к матрице, т. е. одна из систем двойников занимает закономерное, а другая система незакономерное кристаллографическое положение в деформированной матрице. Наблюдаемая эволюция переориентации систем двойников в очаге деформации с сохранением строгой специальной разориентации типа Σ3 в полной мере описывается дислокационными механизмами, приведенными в работе [20].

Таким образом, методом ориентационной микроскопии исследован процесс формирования структуры при холодной прокатке монокристалла (110)[001] непосредственно в очаге деформации на микроскопическом уровне и его взаимосвязь с напряженным состоянием.

Очевидно, что процессы, протекающие при деформации в очаге деформации, не исчерпываются представленными результатами и нуждаются в более глубокой экспериментальной и расчетной детализации. Тем не менее, из полученных данных следует, что напряженное состояние и коэффициент трения оказывают значимое влияние на формирование мезоструктуры и развитие текстуры кристаллов. Представляется важным и перспективным проведение подобных исследований в функциональных материалах с различными кристаллическими решетками на субмикро- и нано кристаллическом уровнях.

Выводы. Исследован процесс формирования мезоструктуры при холодной прокатке монокристалла (110)[001] сплава Fe – 3 % Si в очаге деформации. Проведен расчет напряженного состояния при прокатке в Deform-3D для различной величины коэффициента трения. Показано, что напряженное состояние в зависимости от коэффициента трения может значимо влиять на формирование мезоструктуры и развитие текстуры кристалла.

На основе экспериментальных данных предложена дислокационная модель формирования деформационной мезоструктуры при холодной прокатке монокристалла (110)[001], которая включает:

 – образование микрополос на начальной стадии возникновения деформационных полос;

 – формирование параллельных плоскости прокатки переходных полос с динамическим сохранением в них исходной ориентировки; – образование наклонных к плоскости прокатки переходных полос с габитусом, параллельным плоскостям {112} матрицы, эквивалентных полосам сдвига, габитус которых составляет угол ~17° к плоскости прокатки.

Экспериментально прослежена последовательность переориентации кристаллической решетки двойников с сохранением их специальной разориентации Σ3 с деформированной матрицей.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Вишняков Я.Д., Бабарэко А.А. Теория образования текстур в металлах и сплавах. – М.: Наука, 1979. – 343 с.
- 2. Humphreys F.J., Hatherly M. Recrystallization and related annealing phenomena. Oxford: ELSEVIER Ltd, 2004. 574 p.
- Furubayashi E. Behavior of Dislocation in Fe 3 % Si under Stress // Journal of the Physics Society of Japan. 1969. Vol. 27. No. 1. P. 130 – 146.
- Гончаров В.А., Карпов М.И. Пластическая деформация монокристаллов молибдена (00-1)[-110] и (110)[-110] прокаткой при 293 К. І. Кристаллография скольжения // Физика металлов и металловедение. 1976. Т. 42. № 6. С. 1305 – 1310.
- Гончаров В.А., Карпов М.И., Копецкий Ч.В. Пластическая деформация монокристаллов молибдена (001)[-110] и (110)[-110] прокаткой при 293 К. II. Дислокационная структура // Физика металлов и металловедение. 1977. Т. 43. № 6. С. 173 – 179.
- Перлович Ю.А., Исаенкова М.Г., Фесенко В.А. Закономерности субструктурой неоднородности деформированных металлических материалов // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2004. Т. 68. № 10.С. 1462 – 1471.
- Lobanov, M.L., Danilov, S.V., Pastukhov, V.I. etc. The crystallographic relationship of molybdenum textures after hot rolling and recrystallization // Materials and Design. 2016. Vol. 109. P. 251 – 255.
- Ushioda K., Hutchinson W. B. Role of shear bands in annealing texture formation in 3 % Si – Fe (111)[112] single crystals // ISIJ Int. 1989. Vol. 29. P. 862 – 867.
- Hutchinson B. Deformation substructures and recrystallization // Materials Science Forum. 2007. Vol. 558 – 559. P. 13 – 22.
- Dorner D., Zaefferer S., Raabe D. Retention of the Goss orientation between microbands during cold rolling of an Fe3%Si single crystal // Acta Mater. 2007. Vol. 55. No. 7. P. 2519 – 2530.
- Dorner D., Adachi Y., Tsuzaki K., Zaefferer S. Tracingthe Goss orientation during deformation and annealling of an FeSi single crystal // Materials Science Forum. 2007. Vol. 550. P. 485 – 490.
- Русаков Г.М., Лобанов М.Л., Редикульцев А.А. и др. Специальные разориентации в областях локализации деформации в монокристаллах сплава Fe-3%Si // Журнал технической физики. 2014. Т. 84. № 8. С. 77 – 81.
- 13. Xiuhua G., Kemin Q., Chunlin Q. Magnetic properties of grain oriented ultra-thin silicon steel sheets processed by conventional rolling and cross shear rolling // Materials Science and Engineering A. 2006. Vol. 430. No. 1. P. 138 – 141.
- Heo N.H., Soh J.Y., Oh J.M., Kim S.B. Influence of cold-rolling texture and heating rate on {110}<001> development in inhibitorfree 3%Si-Fe sheets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2008. Vol. 320. No. 20. P. 635 – 637.
- 15. Лобанов М.Л., Редикульцев А.А., Русаков Г.М. и др. Влияние ориентировки зерен материала для изготовления сверхтонкой электротехнической анизотропной стали на ее текстуру и магнитные свойства // Физика металлов и металловедение. 2011. Т. 111. № 5. С. 502 – 509.
- 16. Лобанов М.Л., Русаков Г.М., Редикульцев А.А. Влияние содержания меди, исходной структуры и схемы обработки на магнитные свойства сверхтонкой электротехнической анизотропной

стали // Физика металлов и металловедение. 2013. Т. 114. № 7. С. 609 – 616.

- 17. Sokolov B.K., Sbitnev A.K., Gubernatorov V.V. etc. On the influence of the annealing heating rate on the recrystallization texture of a deformed single crystal (110)[001] of 3% silicon iron // Textures and Microstructures. 1995. Vol. 26 – 27. P. 427 – 443.
- 18. Третьяков А.В., Зюзин В.И. Механические свойства металлов и сплавов при обработке давлением. – М.: Металлургия, 1973. – 224 с.
- Грудев А.П. Внешнее трение при прокатке. М.: Металлургия, 1973. – 288 с.
- **20.** Rusakov G.M., Lobanov M.L., Redikultsev A.A., Kagan I.V. Retention of the twinning Σ 3 misorientation in the process of lattice transformation during cold rolling of a Fe3pctSi single crystal // Metallurgical and materials transactions A. 2011. Vol. 42. No. 6. P. 1435 1438.

Поступила 27 декабря 2015 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2017. VOL. 60. No. 3, pp. 207-215.

FORMATION OF INTERNAL STRUCTURE IN THE DEFORMATION ZONE DURING ROLLING OF THE BCC SINGLE CRYSTAL (110)[001]

A.A. Redikul'tsev¹, A.G. Uritskii², M.P. Puzanov¹, A.S. Belyaevskikh¹

¹ Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia

$^{\rm 2}$ Institute of Engineering Science, RAS (Ural Branch), Ekaterinburg, Russia

- Abstract. Structure formation staging of a single crystal (110) [001] of the alloy with Fe - 3 % Si bcc was investigated directly in deformation zone during cold rolling. Laboratory rolling mill was abruptly stopped during the rolling of every sample to create a visible «deformation zone». Lubrication was used on some samples to reduce the friction coefficient. Deformation structure was investigated by the methods of metallography and orientation electron microscopy. The connection of the experimental data with the calculated stress state was analyzed in Deform-3D program for different values of cold rolling friction coefficient. It was demonstrated that stress state in relation to friction coefficient can considerably influence the generation of mesostructure and crystal texture evolution in the material. It was observed that deformation bands formed in a cold rolled single crystal that was subject to high friction and relatively low strain value. Orientation analysis of the deformation bands linkage demonstrated in this area the existence of alternating microbands with slightly different orientations, separated from each other by low-angle boundaries. In case of single crystal (110)[001] rolling with lubrication (low friction) twinning was noted even for low strain level. As it seems, the reduction of surface energy input into the total energy of twin formation was the result of twinning. It was demonstrated that during all deformation process twins of both systems either preserved a strong Σ 3 crystallographic connection with the matrix or Σ 3 disorientation transformed into close special disorientations $\Sigma 17b$ and $\Sigma 43c$ in connection to local reorientation of crystal lattice. Based on experimental data dislocation model of deformation mesostructure formation during single crystal (110)[001] cold rolling has been proposed. This model deals with microbands formation at the initial stage of deformation bands appearance, the formation of transition bands parallel to rolling plane which retain initial orientations in dynamics, formation of transition bands tilted to the rolling plane with the habit planes parallel to {112} matrix planes. These transition bands are equivalent to shear bands the habit of which makes the angle of about 17° with the rolling plane.
- *Keywords*: cold rolling, deformation zone, single crystal, deformation and transition bands, twinning, special grain boundaries.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-3-207-215

REFERENCES

1. Vishnyakov Ya.D., Babareko A.A. *Teoriya obrazovaniya tekstur v metallakh i splavakh* [Theory of texture formation in metals and alloys]. Moscow: Nauka, 1979, 343 p. (In Russ.).

- 2. Humphreys F.J., Hatherly M. *Recrystallization and related annealing phenomena*. Oxford: ELSEVIER Ltd, 2004, 574 p.
- Furubayashi E. Behavior of dislocation in Fe 3 % Si under stress. Journal of the Physics Society of Japan. 1969, vol. 27, no. 1, pp. 130–146.
- 4. Goncharov V.A., Karpov M.I. 1 bar 10. *Physics of Metals and Metallography*. 1976, vol. 42, no. 6, pp. 157–161.
- Goncharov V.A., Karpov M.I., Kopetskii Ch.V. 1 bar 10. *Physics of Metals and Metallography*. 1977, vol. 43, no. 1, pp. 150–156.
- Perlovich Yu.A., Isaenkova M.G., Fesenko V.A. Regularities of substructural inhomogeneity of deformed metals. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics*. 2004, vol. 68, no. 10, pp. 1636–1646.
- Lobanov, M.L., Danilov, S.V., Pastukhov, V.I., Averin, S.A., Khrunyk, Y.Y., Popov, A.A. The crystallographic relationship of molybdenum textures after hot rolling and recrystallization. *Materials and Design*. 2016, vol. 109, pp. 251–255.
- Ushioda K., Hutchinson W.B. Role of shear bands in annealing texture formation in 3 % Si – Fe (111)[112] single crystals. *ISIJ Int.* 1989, vol. 29, pp. 862–867.
- 9. Hutchinson B. Deformation substructures and recrystallization. *Materials Science Forum*. 2007, vol. 558–559, pp. 13–22.
- Dorner D., Zaefferer S., Raabe D. Retention of the Goss orientation between microbands during cold rolling of an Fe3%Si single crystal. *Acta Mater.* 2007, vol. 55, no. 7, pp. 2519–2530.
- Dorner D., Adachi Y., Tsuzaki K., Zaefferer S. Tracing the Goss orientation during deformation and annealling of an FeSi single crystal. *Materials Science Forum*. 2007, vol. 550, pp. 485–490.
- Rusakov G.M., Lobanov M.L., Redikul'tsev A.A., Karabanalov M.S., Lobanova L.V. Special misorientations in localized deformation regions in Fe–3% Si alloy single crystals. *Technical physics*. 2014, vol. 59, no. 8, pp. 1180–1184.
- **13.** Xiuhua G., Kemin Q., Chunlin Q. Magnetic properties of grain oriented ultra-thin silicon steel sheets processed by conventional rolling and cross shear rolling. *Materials Science and Engineering A*. 2006, vol. 430, no.1, pp. 138–141.
- Heo N.H., Soh J.Y., Oh J.M., Kim S.B. Influence of cold-rolling texture and heating rate on {110}<001> development in inhibitor-free 3%Si-Fe sheets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2008, vol. 320, no. 20, pp. 635–637.
- Lobanov M.L., Redikul'tsev A.A., Rusakov G.M., Kagan I.V., Pervushina O.V. Effect of the grain orientation in the material used for the preparation of an ultrathin electrical steel on its texture and magnetic properties. *The Physics of Metals and Metallography*. 2011, vol. 111, no. 5, pp. 479–486.
- Lobanov M.L., Rusakov G.M., Redikul'tsev A.A. Effect of copper content, initial structure, and scheme of treatment on magnetic properties of ultra-thin grain oriented electrical steel. *The Physics of Metals and Metallography*. 2013, vol. 114, no. 7, pp. 559–565.

- Sokolov B.K., Sbitnev A.K., Gubernatorov V.V., Gervasyeva I.V. and Vladimirov L.R. On the influence of the annealing heating rate on the recrystallization texture of a deformed single crystal (110) [001] of 3% silicon iron. *Textures and Microstructures*. 1995, vol. 26–27, pp. 427–443.
- Tret'yakov A.V., Zyuzin V.I. Mekhanicheskie svoistva metallov i splavov pri obrabotke davleniem [Mechanical properties of metals and alloys at pressure treatment]. Moscow: Metallurgiya, 1973, 224 p. (In Russ.).
- Grudev A.P. Vneshnee trenie pri prokatke [External friction at rolling]. Moscow: Metallurgiya, 1973, 288 p. (In Russ.).
- 20. Rusakov G.M., Lobanov M.L., Redikultsev A.A., Kagan I.V. Retention of the twinning ∑3 misorientation in the process of lattice transformation during cold rolling of a Fe3pctSi single crystal. *Metallurgical and materials transactions A*. 2011, vol. 42, no. 6, pp. 1435–1438.
- *Acknowledgements*. The work was performed on equipment of the laboratory "Structural analysis methods and properties of materials and nanomaterials" of UrFU CCU supported by RFBR project no. 17-08-00892. The authors are grateful for the assistance program to support leading universities in Russia in order to enhance their competitiveness no. 211 of the Government of the Russian Federation no. 02.A03.21.0006.

Information about the authors:

A.A. Redikul'tsev, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair "Heat Treatment and Physics of Metals" (redikultsev@mail.ru) A.G. Uritskii, Postgraduate

M.P. Puzanov, Postgraduate of the Chair "Metal Forming"

A.S. Belyaevskikh, Postgraduate of the Chair "Heat Treatment and Physics of Metals"

Received December 27, 2015

ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2017. Том 60. № 3. С. 216 – 222. © 2017. Фомина О.В.

669.15'786-194.56:621.789

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОПРОЧНОЙ АЗОТСОДЕРЖАЩЕЙ СТАЛИ В ПРОЦЕССЕ ГОРЯЧЕЙ ДЕФОРМАЦИИ

Фомина О.В., к.т.н., начальник научно-производственного комплекса (oknir@crism.ru)

ЦНИИ КМ «Прометей» имени академика И.В. Горынина НИЦ «Курчатовский институт» (191015, Россия, Санкт-Петербург, ул. Шпалерная, 49)

Аннотация. При помощи универсального комплекса Gleeble 3800 исследованы характеристики сопротивления деформации в температурном интервале 1200 - 800 °C в азотсодержащей стали Cr-Ni-Mn композиции легирования. Посредством анализа диаграмм деформирования, а именно определения пороговой степени деформации, необходимой для начала процесса динамической рекристаллизации (ДР), установлены температурно-деформационные условия начала ДР в зависимости от скоростей деформации и рекомендованы оптимальные температурные режимы проведения горячей штамповки, ковки и прокатки в промышленных условиях. Установлено, что при степени истинной деформации e = 0.9 динамическая рекристаллизация в исследуемой стали в интервале скоростей деформации $10^{-2} \div 2$ с⁻¹ происходит при температурах не ниже 900 °C. Металлографические исследования подтвердили полученные экспериментальные данные и показали, что процессы структурообразования, происходящие в стали при изотермической деформации с разными скоростями, имеют отличия при температурах выше 900 °С. Чем выше температура и меньше скорость деформации, тем большее развитие получают релаксационные процессы. Установлено, что при скорости деформации 0,01 с⁻¹, соответствующей операции штамповке на прессе, ДР в температурном интервале 1200 – 1100 °С начинается при значениях деформации порядка *e* = 0,1 (около 10 % относительного обжатия). При понижении температуры до 1000 и 900 °С необходимо накопление деформации около 20 и 30 % соответственно. Увеличение скорости деформации до 0,1 с⁻¹ (ковка) приводит к тому, что в интервале температур выше 1100 °C ДР начинается при степени деформации около 20 %, при 1000 и 900 °C - около 28 и 35 % соответственно. При скорости деформации 1 – 2 с⁻¹ (прокатка) ДР начинается в интервале температур 1100 – 1000 °С при степени деформации около 30 %. Понижение температуры до 900 °C, так же как и повышение до 1200 °C, увеличивает пороговую степень до 36 %.

Ключевые слова: азотсодержащая сталь, горячая деформация, сопротивление деформации, динамическая, метадинамическая, статическая рекристаллизация, пороговая степень деформации.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-3-216-222

Современные тенденции развития экономики и промышленности России требуют создания механизмов и конструкций, обладающих повышенными эксплуатационными свойствами – работоспособностью, долговечностью и безопасностью, что, в свою очередь, невозможно без новых материалов и технологий, обеспечивающих решение поставленных задач. В связи с этим важным и актуальным направлением материаловедения является разработка и широкое использование новых конструкционных материалов, отличающихся от аналогов целым комплексом улучшенных свойств, в том числе высокой прочностью, пластичностью, хладостойкостью, немагнитностью, способных противостоять воздействию предельно высоких статических, циклических и динамических нагрузок, а также агрессивной коррозионной среды. Одним из перспективных направлений создания указанных материалов являются аустенитные стали, содержащие в качестве легирующего элемента азот [1 – 7].

ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» совместно с ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН и ИФМ УрО РАН более 20 лет занимается разработкой подобных сталей со специальными свойствами. В последнее время особый интерес вызывает азотсодержащая сталь Cr–Ni–Mn композиции легирования, обладающая уникальным комплексом служебных характеристик, а именно высокой прочностью и пластичностью, а также немагнитностью [8 – 11].

При обеспечении оптимального химического состава, режимов выплавки, термической и термомеханической обработки, при которых реализуются различные механизмы упрочнения или их комбинация, существуют реальные возможности получения высокопрочных аустенитных коррозионно-стойких азотсодержащих сталей с требуемым комплексом свойств за счет направленного воздействия на формирование структуры.

Одним из наиболее эффективных способов повышения конструктивной прочности сталей является горячая деформация [12 – 18].

Важным этапом разработки режимов горячей деформации для получения требуемых конечных свойств стальных полуфабрикатов является определение значений сопротивления деформации в зависимости от температуры и скорости, а также исследование структурных превращений, происходящих при деформации [19].

Целью проведения горячей обработки азотсодержащей стали является формирование мелкозернистой однородной структуры. Ковка исследуемой стали обычно проводится на прессе усилием 3200 тн со скоростью 10^{-1} с⁻¹, прокатка осуществляется со скоростью $1 \div 2$ с⁻¹, а ско-

рость деформации при горячей штамповке на специальных прессах составляет 10⁻² с⁻¹.

Задачей настоящего исследования, результаты которого представлены в данной работе, являлось изучение структурных превращений, происходящих при горячей пластической деформации. Кроме того, необходимо было обосновать оптимальные технологические режимы изготовления листового проката, поковок и штамповок из высокопрочной азотсодержащей стали. В процессе термодеформационной обработки на основе полученных закономерностей обеспечивается формирование необходимой структуры стали и, соответственно, комплекс высоких физико-механических свойств.

Материалом для проведения исследований являлась высокопрочная немагнитная коррозионно-стойкая азотсодержащая сталь, содержащая в качестве основных легирующих элементов хром, марганец, никель. Кроме того, сталь была легирована азотом (0,45 %), ниобием, ванадием и молибденом.

Для оценки влияния температуры и степени деформации на сопротивление деформации проведены испытания на сжатие при помощи исследовательского комплекса Gleeble 3800 на модуле Hydrawedge. Испытания проводились на цилиндрических образцах диам. 10 мм и длиной 15 мм. Перед деформацией для получения однородной рекристаллизованной структуры образцы нагревались до температуры 1240 °C и выдерживались при этой температуре 180 с. Затем образцы деформировали при температурах 1200, 1100, 1000, 900 и 800 °C с различными скоростями (0,01; 0,1; 1 и 2 с⁻¹) до e = 0,9 (около 60 % относительной деформации). Во время деформирования производили запись напряжений и деформации в истинных значениях, на основании которых строилась диаграмма деформирования.

Металлографические исследования проводились с использованием светового инвертированного металлографического микроскопа Axio Observer (Zeiss), оснащенного цифровой видеокамерой и системой ввода изображений. Оценку размеров зерен проводили методами количественной металлографии. Для цифровой оценки использовали анализатор изображения Clemex.

Полученные зависимости при исследовании влияния термодеформационных параметров на процессы упрочнения и разупрочнения, происходящие в исследуемой стали (рис. 1), показали, что понижение температуры деформации с 1200 до 800 °С приводит к увеличению сопротивления деформации, при этом влияние скорости деформации зависит от температуры деформирования.

При температуре 1200 °С, как видно из характера деформационной кривой (рис. 1, a), при всех скоростях деформации в исследуемом диапазоне после достижения пороговой степени деформации протекают процессы динамической рекристаллизации, приводящие к разупрочнению. Критическая (пороговая) степень деформации e_p , т. е. деформация, которая необходима для начала процесса динамической рекристаллизации, определяется по характерному максимуму истинных на-



Рис. 1. Диаграммы деформирования, полученные при различных температурах и скоростях деформации: *a* − 1200 °C; *b* − 1000 °C; *b* − 900 °C; *c* − 800 °C; *l* − 0,01 c^{−1}; *2* − 0,1 c^{−1}; *3* − 1 c^{−1}; *4* − 2 c^{−1}

Fig. 1. Strain diagrams obtained at different temperatures and deformation rates: a - 1200 °C; $\delta - 1000 \text{ °C}$; $\epsilon - 900 \text{ °C}$; $\epsilon - 800 \text{ °C}$; $l - 0.01 \text{ s}^{-1}$; $2 - 0.1 \text{ s}^{-1}$; $3 - 1 \text{ s}^{-1}$; $4 - 2 \text{ s}^{-1}$

пряжений на диаграмме деформирования, когда в объеме материала появляются рекристаллизованные зерна. При достижении степени деформации e = 0,60 - 0,65, одновременно с этими процессами протекают и процессы деформационного упрочнения. В случае низких скоростей деформации процесс аннигиляции дислокаций происходит немного медленнее, чем зарождение новых, что приводит к незначительному росту сопротивления деформации. При увеличении скорости деформации в структуре стали на фоне протекающей динамической рекристаллизации происходит интенсивное деформационное упрочнение, приводящее к увеличению сопротивления деформации.

Средний размер зерен после нагрева образцов до температуры 1240 °С, т. е. в исходном недеформированном состоянии, составлял порядка 150 – 200 мкм

(рис. 2, *a*). Исследования микроструктуры образцов после испытаний показали, что при скорости деформации 0,01 с⁻¹ и 0,1 с⁻¹ и температуре 1200 °С успевают пройти процессы динамической рекристаллизации, формирующие зерна со средним размером 30 - 70 мкм (рис. 2, *б*). При увеличении скорости деформации до 1 с⁻¹ динамическая рекристаллизация происходит частично, сопровождаясь процессом полигонизации (рис. 2, *в*). Поэтому в структуре стали наблюдаются зерна как размером 40 - 60 мкм, так и 10 - 20 мкм. В стали, продеформированной со скоростью 2 с⁻¹, на фоне рекристаллизованных зерен наблюдаются участки с рельефом, характерным для деформированного состояния.

Характер диаграмм деформирования и микроструктура образцов соответствуют данным, полученным в



Рис. 2. Микроструктура азотсодержащей стали после деформирования при 1200 °C: a-6ез деформации; $\delta-0,1$ с⁻¹; e-1 с⁻¹

Fig. 2. Nitrogen-bearing steel microstructure after deformation at 1200 °C: a – before deformation; δ – 0.1 s⁻¹; e – 1 s⁻¹

работе [20], согласно которым, чем выше температура и меньше скорость деформации, тем меньше напряжение течения на стадии установившейся деформации, меньше общая плотность дислокаций и больше размер субзерен.

Профиль кривых при температурах деформирования 1100 и 1000 °С (рис. 1, б) идентичен кривым при температуре 1200 °С. Однако, как показали структурные исследования, процессы, происходящие при этом в стали, отличаются друг от друга. При скоростях деформации 0,01 с⁻¹ и 0,1 с⁻¹ снижение температуры до 1100 °С приводит к развитию динамической рекристаллизации и полигонизации. Структура имеет небольшую разнозернистость (средний размер зерен 25 – 50 мкм). При снижении температуры до 1000 °С при этих скоростях существует возможность только лишь для зарождения мелких зерен по границам крупных, многие границы «зубчатые» (рис. 3, а). Подобный характер структуры наблюдается при температуре 1100 °С при более высоких скоростях. Увеличение скорости деформации при температуре 1000 °С стимулирует развитие процесса деформационного упрочнения, в результате которого формируется грубая структура в виде вытянутых зерен с линиями скольжения, пересекающими их от границы до границы (рис. 3, *б*).

Понижение температуры деформирования до 900 °C приводит к тому, что скорость деформации в диапазоне $0,1 \div 2 \text{ c}^{-1}$ практически не оказывает влияния на со-

противление деформации, в то время как при скорости 0,01 с⁻¹ сопротивление значительно меньше вследствие более полного протекания процесса рекристаллизации. Наличие «пика» на диаграмме деформирования при 900 °C и скорости 0,01 с⁻¹ может указывать на прохождение процессов динамической полигонизации (динамического возврата), что и сказывается, видимо, на низком значении истинного напряжения. Дальнейшее небольшое снижение напряжения течения вероятно связано с изменением морфологии нитридных и каробонитридных частиц.

При температуре 800 °C сопротивление деформации очень высокое, скорость деформации практически не влияет на характер процессов, происходящих при этом в стали. Основным процессом при этих температурах является процесс деформационного наклепа. При скорости деформации 0,01 с⁻¹ на фоне деформационного упрочнения в самом зерне, по границам зерен, двойников и полос скольжения происходит выделение нитридов и карбонитридов ванадия, ниобия и хрома (рис. 4), что, в свою очередь, приводит к увеличению сопротивления деформации. По всей видимости, поскольку температура деформации ниже, то коагуляция нитридных и карбонитридных частиц происходит значительно менее интенсивно, чем при 900 °С. Выделений вторых фаз при скорости деформации 0,1 с⁻¹ наблюдается существенно меньше. Это связано с уменьшением времени деформирования, а, следовательно, и периода времени



Рис. 3. Микроструктура азотсодержащей стали после деформирования при 1000 °C: $a-0,1~{\rm c}^{-1};~\delta-1~{\rm c}^{-1}$

Fig. 3. Nitrogen-bearing steel microstructure after deformation at 1000 °C: $a - 0.1 \text{ s}^{-1}; \delta - 1 \text{ s}^{-1}$

выделения нитридов и карбонитридов. С увеличением скорости деформации в структуре практически не наблюдается второй фазы. В то же время при деформировании с высокими скоростями на фоне слабодеформированных зерен формируются области сильных деформационных искажений (рис. 4, б).

На основании полученных деформационных кривых были построены зависимости влияния скорости и температуры на критическую (пороговую) степень деформации *e*_n (рис. 5).

Как следует из приведенной зависимости, динамическая рекристаллизация в исследуемой азотсодержащей стали происходит при температурах не ниже 900 °C. Совместное влияние скорости и температуры деформации носит сложный характер, связанный, как показано выше, с преобладанием процессов зарождения и аннигиляции дислокаций, происходящих при этом в стали. Для рекомендации оптимальных интервалов деформирования при операциях ковки, прокатки и штамповки необходимо рассмотреть влияние температуры деформирования на пороговую степень деформации для скорости, соответствующей этой операции (рис. 5, δ).

При скорости деформации 0,01 с⁻¹ (штамповка на прессе) процесс динамической рекристаллизации при температуре 1200 – 1100 °С начинается при значениях деформации порядка e = 0,1 (около 10 % относительного обжатия). Понижение температуры до 1000 и 900 °С

приводит к тому, что для начала процесса динамической рекристаллизации необходимо накопление деформации порядка 20 и 30 % соответственно.

При скорости деформации 0,1 с⁻¹ (ковка на прессе) в интервале температур 1200 – 1100 °С динамическая рекристаллизация начинается при степени деформации около 20 %. Понижение температуры приводит к увеличению значений критической деформации до 28 – 35 %. При скорости деформации 1 – 2 с⁻¹ (прокатка) динамическая рекристаллизация начинается в интервале температур 1100 – 1000 °С при степени деформации около 30 %. Понижение температуры приводит к увеличению значений критической деформации до 36 %.

Выводы. Установлено, что понижение температуры с 1200 до 800 °С приводит, в зависимости от скорости деформации, к увеличению сопротивления деформации в 4 – 10 раз. Анализ диаграмм деформирования и результаты металлографического исследования показали, что в азотсодержащей стали при температурах выше 1000 °С в процессе однократного деформирования до степени 60 % происходит динамическая рекристаллизация. В интервале температур 1000 – 900 °С реализуются два конкурирующих процесса – динамическая рекристаллизация и деформационное упрочнение. Преобладание одного процесса над другим зависит от степени деформации. При температурах 900 °С и ниже происходят процессы деформационного упрочнения и выделения вторых фаз.



Рис. 4. Микроструктура азотсодержащей стали после деформирования при 800 °C: a-0,1с^-1; б-1с^-1

Fig. 4. Nitrogen-bearing steel microstructure after deformation at 800 °C: $a - 0.1 \text{ s}^{-1}; \delta - 1 \text{ s}^{-1}$



Рис. 5. Зависимость критической (пороговой) степени деформации от скорости (а) и температуры (δ)

Fig. 5. Dependence of the strain limit on speed (a) and temperature (δ) of deformation

На основании полученных зависимостей можно рекомендовать проведение штамповки и ковки на прессе в интервале 1200 – 1100 °С. Оптимальным интервалом при прокатке является 1100 – 1000 °С. В этих температурных интервалах пороговая степень деформации имеет наименьшие значения. В случае прокатки это значение составляет около 30 %. Поэтому реализация процесса динамической рекристаллизации возможна в случае накопления необходимой деформации при многопроходной прокатке, исходя из возможности существующего прокатного оборудования.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Шпайдель М.О. Новые азотсодержащие аустенитные нержавеющие стали с высокой прочностью и пластичностью // Металловедение и термическая обработка металлов. 2005. № 11(605). С. 9 – 13.
- Малышевский В.А., Цуканов В.В., Калинин Г.Ю., Грачев Г.В. Современные маломагнитные стали для судостроения // Судостроение. 2009. № 3. С. 66 – 68.
- Калинин Г.Ю., Харьков А.А, Фомина О.В., Голуб Ю.В. К вопросу о перспективах широкого внедрения аустенитных сталей, легированных азотом // Морской вестник. 2010. № 4(36). С. 82 – 83.
- Тонышева О.А., Вознесенская Н.М. Перспективные высокопрочные коррозионно-стойкие стали, легированные азотом (сравнительный анализ) // Авиационные материалы и технологии. 2014. № 3. С. 27 – 32.
- Березовская В.В. Система легирования высокоазотистых аустенитных сталей, структура, механические и коррозионные свойства // Инновации в материаловедении и металлургии: Матер. I Междунар. интерактив. науч.-практ. конф. 13–19 дек. 2011 г., Екатеринбург. Ч. 1. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2012. С. 257 – 266.
- Банных О.А., Блинов В.М., Костина М.В. и др. О возможности применения в российском арматуростроении аустенитных азотистых сталей // Арматуростроение. 2014. № 89. С. 67 – 76.
- Костина М.В., Банных О.А., Блинов В.М. Особенности сталей, легированных азотом // Металловедение и термическая обработка металлов. 2000. № 12. С. 3 – 6.
- Катада Э., Ванишцу Н., Бабак Х. Стали с повышенным содержанием азота, разработанные в национальном институте материаловедения // Металловедение и термическая обработка металлов. 2005. № 11 (605). С. 14 – 16.

- 9. Горынин И. В., Малышевский В. А., Калинин Г. Ю. и др. Коррозионно-стойкие высокопрочные азотистые стали // Вопросы материаловедения. 2009. № 3(59). С. 7 16.
- 10. Базалеева К.О. Механизмы влияния азота на структуру и свойства сталей (обзор) // Металловедение и термическая обработка металлов. 2005. № 10(604). С. 17 – 24.
- Калинин Г.Ю., Мушникова С.Ю., Нестерова Е.В., Харьков А.А. Исследование структуры и свойств высокопрочной коррозионно-стойкой азотистой стали 04Х20Н6Г11М2АФБ // Вопросы материаловедения. 2006. № 1(45). С. 45 – 54.
- 12. Сагарадзе В.В., Уваров А.И., Печеркина Н.Л. и др. Влияние упрочняющей обработки на структуру и механические свойства закаленной азотсодержащей аустенитной стали 04Х20Н6Г11М2АФ // Металловедение и термическая обработка металлов. 2008. № 10(640). С. 33 – 38.
- 13. Калинин Г.Ю., Ямпольский В.Д. Влияние режима горячей пластической деформации на механические свойства и структуру высокопрочных коррозионно-стойких аустенитных сталей, легированных азотом // Вопросы материаловедения. 2002. № 2(30). С. 5 – 11.
- 14. Калинин Г.Ю., Малышевский В.А., Мушникова С.Ю. и др. Влияние степени горячей пластической деформации на микроструктуру и механические свойства аустенитной высокопрочной коррозионно-стойкой стали 05Х19Н5Г12АМ2БФ // Вопросы материаловедения. 2003. № 4(36). С. 5 – 11.
- Горынин И.В., Рыбин В.В., Малышевский В.А. и др. Создание перспективных принципиально новых коррозионно-стойких корпусных сталей, легированных азотом // Вопросы материаловедения. 2005. № 2(42). С. 40 – 55.
- 16. Спектор Я.И., Куницкая И.Н., Тумко А.Н. и др. Термокинетические диаграммы и механизмы рекристаллизации при многопроходной горячей деформации специальных сталей // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. 2009. № 1. С. 11 – 17.
- 17. Спектор Я.И., Куницкая И.Н., Ольшанецкий В.Е. Динамическая рекристаллизация специальных сталей при многопроходной горячей деформации // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. 2010. № 2. С. 45 49.
- 18. Коджаспиров Г.Е., Сулятин Р.В., Карьялайнен Л.П. Влияние температурно-деформационных условий на упрочнение и разупрочнение азотсодержащих коррозионно-стойких сталей // Металловедение и термическая обработка металлов. 2005. № 112. С. 22 – 26.
- Физическое металловедение / С.В. Грачев, В.Р. Бараз, А.А. Богатов и др. – Екатеринбург: Изд-во УГТИ–УПИ, 2001. – 534 с.
- Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткина Л.М. Рекристаллизация металлов и сплавов. – М.: МИСИС, 2005. – 432 с.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2017. VOL. 60. No. 3, pp. 216-222.

STRUCTURE FORMATION OF HIGH STRENGTH NITROGEN-BEARING STEEL UNDER HOT DEFORMATION

O.V. Fomina

Academician I.V. Gorynin Central Research Institute of Structural Materials "Prometey" National Research Center "Kurchatov Institute", St. Petersburg, Russia

- Abstract. Deformation resistance characteristics of nitrogen-bearing steel of Cr-Ni-Mn alloying composition have been defined with the help of universal research complex Gleeble 3800 at various temperatures between 1200 and 800 °C depending on the strain rate. Temperature and deformation conditions of dynamic recrystallization depending on the strain rate have been determined by analyzing the deformation diagrams, namely that of the deformation limit beginning the process. Optimum temperature regimes for industrial hot stamping, forging and rolling have been recommended. It has been found that at a degree of true strain e = 0.9 the dynamic recrystallization of steel occurs in the range of $10^{-2} \div 2 \text{ s}^{-1}$ of strain rate at temperatures not lower than 900 °C. The experimental data have been confirmed by metallographic research. Studies have shown that the processes of structure formation during isothermal deformation of steel at different speeds have some differences at temperatures above 900 °C. The higher the temperature and the lesser the strain rate, the greater is the development of relaxation. It was found that at a strain rate of 0.01 s⁻¹ corresponding to hot stamping, dynamic recrystallization in the temperature range of 1200 - 1100 °C deformation starts at values equal to e = 0.1 (about 10 % of relative reduction). When the temperature lowers to 1000 and 900 °C it is necessary to accumulate deformation to 20 and 30 %, respectively. Increasing the strain rate to 0.1 s⁻¹ (when forging) leads to the fact that at temperatures above 1100 °C dynamic recrystallization begins at a degree of deformation about 20 %; at temperatures of 1000 and 900 °C about 28 and 35 %, respectively. When the strain rate is $1-2 \text{ s}^{-1}$ (when rolling) dynamic recrystallization starts when the temperature range is 1100 - 1000 °C and degree of deformation equals to 30 %. Lowering the temperature to 900 °C, as well as increasing to 1200 °C, increases the limit degree to 36 %.
- *Keywords*: nitrogen-bearing steel, hot deformation, deformation resistance dynamic, metadynamic, and static recrystallization; strain limit.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-3-216-222

REFERENCES

- 1. Shpaidel' M.O. New nitrogen-bearing austenitic stainless steels with high strength and ductility. *Metal Science and Heat Treatment*. 2005, vol. 47, Issue 11, pp. 489–493.
- Malyshevskii V.A., Tsukanov V.V., Kalinin G.Yu., Grachev G.V. Modern low magnetic steel for shipbuilding. *Sudostroenie*. 2009, no. 3, pp. 66–68. (In Russ.).
- Kalinin G.Yu., Khar'kov A.A, Fomina O.V., Golub Yu.V. On the prospects of the widespread introduction of austenitic steels alloyed with nitrogen. *Morskoi vestnik*. 2010, no. 4(36), pp. 82–83. (In Russ.).
- 4. Tonysheva O.A., Voznesenskaya N.M. Advanced high-strength corrosion-resistant steel alloyed with nitrogen (comparative analysis). *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*. 2014, no. 3, pp. 27–32. (In Russ.).
- Berezovskaya V.V. Alloying system of high-austenitic steels, structure, mechanical and corrosion properties. In: *Innovatsii v materialovedenii i metallurgii: materialy I mezhdunar. interaktiv. nauch.-prakt. konf. 13–19 dek. 2011 g., Ekaterinburg* [Innovations in materials science and metallurgy materials: I Intern. interactive scientific-practical conf., 13–19 December, 2011, Ekaterinburg]. Part.1. Ekaterinburg: Izd-vo Ural. un-ta, 2012, pp. 257–266. (In Russ.).

- Bannykh O.A., Blinov V.M., Kostina M.V., Blinov E.V., Muradyan S.O. Nitrogenous austenitic steels applied in Russian valve industry. *Armaturostroenie*. 2014, no. 89, pp. 67–76. (In Russ.).
- Kostina M.V., Bannykh O.A., Blinov V.M. Special features of steels alloyed with nitrogen. *Metal Science and Heat Treatment*. 2000, vol. 42, no. 11, pp. 459–462.
- 8. Katada Y., Washizu N., Baba H. Development of high-nitrogen steels in the National Institute for Materials Science. *Metal Science and Heat Treatment.* 2005, vol. 47, Issue 11–12, pp. 494–496.
- Gorynin I.V., Malyshevskii V.A., Kalinin G.Yu., Mushnikova S.Yu., Bannykh O.A. etc. Corrosion-resistant high-nitrogen steel. *Voprosy* materialovedeniya. 2009, no. 3(59), pp. 7–16. (In Russ.).
- Bazaleeva K.O. Mechanisms of the influence of nitrogen on the structure and properties of steels (A review). *Metal Science and Heat Treatment*. 2005, vol. 47, Issue 9, pp. 455–461.
- Kalinin G.Yu., Mushnikova S.Yu., Nesterova E.V., Khar'kov A.A. Investigation of the structure and properties of high-strength corrosion-resistant nitrogen steel 04Kh20N6G11M2AFB. *Voprosy materialovedeniya*. 2006, no. 1(45), pp. 45–54. (In Russ.).
- Sagaradze V.V., Uvarov A.I., Pecherkina N.L., Kalinin G.Yu., Mushnikova S.Yu. Effect of strengthening treatment on the structure and mechanical properties of hardened nitrogen-bearing austenitic steel 04Kh20N6G11AM2BF. *Metal Science and Heat Treatment*. 2008, vol. 50, Issue 9, pp. 489–494.
- **13.** Kalinin G.Yu., Yampol'skii V.D. Effect of hot plastic deformation regime on the structure and mechanical properties of high corrosion-resistant austenitic steels alloyed with nitrogen. *Voprosy materialovedeniya*. 2002, no. 2(30), pp. 5–11. (In Russ.).
- Kalinin G.Yu., Malyshevskii V.A., Mushnikova S.Yu., Petrov S.N., Yampol'skii V.D. Effect of the degree of hot plastic deformation on microstructure and mechanical properties of austenitic high-strength corrosion-resistant steel 05Kh19N5G12AM2BF. *Voprosy materialovedeniya*. 2003, no. 4(36), pp. 5–11. (In Russ.).
- Gorynin I.V., Rybin V.V., Malyshevskii V.A., Kalinin G.Yu., Mushnikova S.Yu., Malakhov N.V., Yampol'skii V.D. Creating new advanced corrosion-resistant vessel steels alloyed with nitrogen. *Voprosy materialovedeniya*. 2005, no. 2(42), pp. 40–55. (In Russ.).
- 16. Spektor Ya.I., Kunitskaya I.N., Tumko A.N. etc. Thermokinetic charts and recrystallization of special steels during multipass hot deformation. *Novi materiali i tekhnologii v metalurgii ta mashinobuduvanni*. 2009, no. 1, pp. 11–17. (In Russ.).
- Spektor Ya.I., Kunitskaya I.N., Ol'shanetskii V.E. Dynamic recrystallization of special steels at multipass hot deformation. *Novi materiali i tekhnologii v metalurgii ta mashinobuduvanni*. 2010, no. 2, pp. 45–49. (In Russ.).
- Kodzhaspirov G.E., Sulyagin R.V., Kar'yalainen L.P. Effect of temperature and deformation conditions on hardening and softening of nitrogen-bearing corrosion-resistant steels. *Metal Science and Heat Treatment*. 2005, no. 11–12, pp. 502–506.
- Grachev S.V., Baraz V.R., Bogatov A.A. etc. *Fizicheskoe metallo-vedenie* [Physical metal science]. Ekaterinburg: Izd-vo UGTI–UPI, 2001, 534 p. (In Russ.).
- Gorelik S.S., Dobatkin S.V., Kaputkina L.M. *Rekristallizatsiya* metallov i splavov [Recrystallization of metals and alloys]. Moscow: MISIS, 2005, 432 p. (In Russ.).

Information about the author:

O.V. Fomina, Cand. Sci. (Eng.), Head of the Scientific-Production complex (oknir@crism.ru)

ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2017. Том 60. № 3. С. 223 – 229. © 2017. Чернышов Е.А., Романов А.Д., Романова Е.А.

УДК 669

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ И ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ВНЕПЕЧНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА КАЧЕСТВО ТЯЖЕЛЫХ КОРПУСНЫХ ОТЛИВОК ИЗ ВЫСОКОПРОЧНОЙ СРЕДНЕЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ

Чернышов Е.А., д.т.н., профессор кафедры «Металлургические технологии

и оборудование» (nil_st@nntu.ru) **Романов А.Д.,** инженер **Романова Е.А.,** аспирант

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева (603022, Россия, Н.Новгород, ул. Минина, 24)

Аннотация. Рассмотрены способы повышения плотности и однородности строения литых заготовок ответственного назначения из высокопрочных легированных сталей. Показано, что только легирование не всегда обеспечивает необходимые механические и служебные свойства ответственных изделий, получаемых способом литья. Отмечается, что наиболее распространенный способ литья в песчаные формы не позволяет воздействовать на затвердевающий метал, а, следовательно, на структуру и свойства литого металла и возникающие при этом характерные трудно устранимые дефекты. Приведены основные технологические параметры литья в тонкостенные формы: толщина облицовочного слоя и металлической оснастки, способ подвода металла, технологические параметры заливаемого металла, способ создания направленного затвердевания отливки, а также количество и материал микрохолодильников. Приведены результаты исследования влияния внепечного воздействия на затвердевающий металл тяжелых корпусных отливок из специальной среднелегированной стали. Проанализировано качество металла отливок, полученных по следующим вариантам: суспензионной заливкой жидкого металла в металлооболочковую форму с принудительным охлаждением (комплексное воздействие), в металлооболочковую форму с принудительным охлаждением (внешнее воздействие), в объемную песчаную форму. Исследование макроструктуры показало, что наиболее крупное зерно получается в объемной песчаной форме, в центральной зоне отливки наблюдается усадочная пористость. Увеличение скорости кристаллизации и затвердевания приводит к измельчению структуры и повышению плотности металла по высоте и сечению отливки. Условия затвердевании влияют и на морфологию неметаллических включений и характер дендритной структуры. Отмеченные преимущества особенно заметны при комплексном воздействии на затвердевающую отливку. При этом происходит более резкое снижение температуры перегрева при вводе микрохолодильников и принудительном охлаждении тонкостенной формы, а также увеличение центров кристаллизации и повышение эффекта суспензионного питания на завершающей стадии затвердевания. Механические свойства стальных отливок, полученных с комплексным воздействием, особенно ударная вязкость и пластичность, значительно выше, чем у отливки, полученной в объемной песчаной форме. Повышение механических свойств объясняется ускоренным теплоотводом, измельчением структуры и повышением плотности металла отливки, а также более благоприятным распределением неметаллических включений. Не менее важным преимуществом разработанной технологии является повышение технологического выхода годного за счет снижения расхода металла на прибыли, повышение чистоты поверхности отливки и возможности отнесения этого способа в разряд малоотходных и ресурсосберегающих.

Ключевые слова: высокопрочная сталь, внепечное воздействие, отливка, тонкостенная форма, микрохолодильники, физико-механические свойства, структура, карбиды, литейные дефекты, кристаллизация, неметаллические включения, качество металла.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-3-223-229

В современном судостроении, судовой энергетике и энергомашиностроении для изделий ответственного назначения, работающих в сложных условиях, широко применяются легированные высокопрочные стали. В работах [1-5] показано, что оптимальный комплекс свойств высокопрочной стали достигается при совместном легировании стали хромом, никелем и молибденом с модифицирующими добавками ванадия, ниобия и алюминия. В тоже время отмечается, что возможности повышения служебных и механических свойств конструкционных сталей только за счет легирования практически исчерпаны и в настоящее время этот путь экономически не целесообразен [6-10]. Кроме того, учитывая необходимость обеспечения свариваемости, максимальное содержание углерода в сталях, применяемых для конструкций, работающих при низких температурах, не должно превышать 0,10 – 0,12 %, а содержание легирующих элементов должно быть минимальным [1, 3, 4, 11 – 13].

Литые изделия из легированных сталей, как правило, сочетают высокую прочность и ударную вязкость и подвергаются тщательному контролю их качества [6]. При этом качество литой заготовки определяется механическими и служебными свойствами, которые в свою очередь зависят от плотности и однородности структуры металла.

Известно, что формирование структуры и свойств отливок происходит в результате сложной совокупности

различных физико-химических процессов, протекающих в основном при кристаллизации и затвердевании. Зарождение и рост кристаллов, их преимущественная ориентировка, морфология неметалличеких включений в значительной степени определяются условиями и возможностью управления этими процессами.

В ходе затвердевания возникает большинство дефектов, присущих традиционному способу литья в объемной форме: усадочные и газовые раковины и пористость, различные виды ликвации, неметаллические включения, макро- и микротрещины. В итоге снижаются качество литых заготовок и уровень физико-механических свойств литого металла.

Отечественный и зарубежный опыт показывает, что способы получения высококачественных литых стальных заготовок можно разделить на две группы. Первая группа – это рафинировочные процессы, вторая – способы, связанные с воздействием на кристаллизацию и затвердевание выплавленной стали (в том числе и в открытых печах). Лучшие результаты получают при использовании дополнительных рафинировочных переплавов: вакуумно-дуговой, электрошлаковый, электронно-лучевой и др. Положительной стороной этих способов являются исключение вредных примесей, попадающих в жидкую сталь из футеровки печи и окружающей атмосферы, повышение плотности и однородности строения литых заготовок, резкое снижение (или полное устранение) усадочной раковины. Однако использование этих способов связано с высокими капитальными затратами, повышенным вниманием к вопросам техники безопасности. Кроме того, им присущи жесткая связь процесса плавления расходуемой заготовки (электрода) и нагреваемой жидкой ванны формирующегося слитка, низкая производительность, высокая себестоимость готовых изделий. Использование водоохлаждаемого кристаллизатора создает дополнительные трудности для получения фасонных отливок [7 – 9].

Устранить эти недостатки и в тоже время получать фасонные отливки высокого качества возможно с помощью способов второй группы, внепечной обработки, которые позволяют интенсифицировать процесс кристаллизации и затвердевание формирующейся отливки, активно управлять этими процессами.

Одним из вариантов решения этой проблемы является ускоренный теплоотвод от затвердевающей отливки с помощью принудительного охлаждения тонкостенной металлооболочковой формы. При этом толщина облицовочного слоя должна быть такой, чтобы обеспечивать возможность воздействия на процесс затвердевания отливки. Для усиления эффекта ускорения затвердевания наружную поверхность фасонной опоки охлаждают водовоздушной смесью. Ускоренное охлаждение приводит к сокращению продолжительности затвердевания и ширины двухфазной зоны, а также повышению механических свойств [10, 11]. Однако возможности внешнего воздействия на процесс затвердевания ограничены, так как с нарастанием толщины затвердевшей корки ее тепловое сопротивление начинает лимитировать теплоотдачу от кристаллизующегося расплава. Следовательно, с увеличением толщины отливки эффективность тонкостенных металлооболочковых форм снижается. На толстостенных отливках только изменением теплоотвода устранить усадочные и ликвационные дефекты не всегда удается [12].

Для получения однородной структуры слитков и крупных отливок с высокими механическими свойствами литого металла в металлургии известен другой способ интенсифицирования процесса затвердевания за счет внутреннего теплоотвода от кристаллизующегося металла с помощью суспензионной заливки.

Суспензионная заливка с использованием дисперсных микрохолодильников, являясь внутренним воздействием, оказывает влияние на процесс затвердевания, повышает плотность, однородность и свойства литого металла. Вводимые в жидкий расплав микрохолодильники, являясь дополнительными центрами кристаллизации, интенсифицируют процесс снятия начального перегрева жидкой стали, оказывают влияние на ширину структурных зон, ликвационные процессы и продолжительность затвердевания слитков и массивных отливок [11 – 13].

На количество образующихся в расплаве центров кристаллизации влияют процессы физико-химического и теплофизического взаимодействия дисперсных частиц с окружающим расплавом стали в условиях их быстрого нагрева от начальной температуры (20 °C) до температуры солидуса и последующего плавления гранул в интервале температур солидус – ликвидус.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния комплексного воздействия (ввод микрохолодильников в сочетании с принудительным охлаждением металлооболочковой формы) на структуру и свойства тяжелых корпусных отливок из специальной среднелегированной стали.

Общая масса заливаемого в форму металла составляла 8 т. Отливка представляла собой полый цилиндр с двумя наружными приливами – патрубками. По высоте стенка имела формовочный уклон – внизу толщина стенки 160 мм, вверху 180 мм. На отливку устанавливали шесть открытых прибылей. Металл плавили в электродуговой печи с основной футеровкой, раскисление жидкой стали в ковше проводили FeCe и Al. Подвод металла осуществляли через вертикальный щелевой питатель, выполненный из шамотных кирпичей и стандартных литниковых трубок, металл заливали из стопорного ковша. По заполнению примерно 1/3 высоты прибыли заливку через литниковыю систему прекращали и проводили доливку жидкого металла сверху через открытую прибыль. Температуру жидкой стали замеряли термопарой погружения BP 20/5. Температура заливаемого металла составляла 1580 °С. После заливки жидким металлом металлооболочковую форму, исключая прибыль, подвергали охлаждению водовоздушной смесью.

Для сравнения оценки эффекта комплексного воздействия были получены отливки в тонкостенную металлоболочковую форму с принудительным охлаждением в такую же форму с вводом микрохолодильников и в объемную песчаную жидкостекольную форму (контрольная отливка).

Для указанной отливки была разработана и изготовлена, с учетом расчета на прочность, специальная оснастка из листовой стали толщиной 5 мм. Металлическая оснастка лишь приблизительно повторяет конфигурацию модели и изготовлена таким образом, чтобы между моделью и металлической оснасткой оставался требуемый зазор, в который заливается жидкая самотвердеющая керамическая смесь (по Шоу-процессу).

Для создания направленного затвердевания толщина облицовочного слоя была дифференцирована по высоте металлооболочковой формы: в нижней части 10 – 12 мм, в верхней части 25 – 30 мм, толщина облицовочного слоя прибылей 60 – 65 мм. При этом прибыль облицовывали пластичной жидкостекольной смесью. Отверстие в патрубке выполняли металлооболочковым стержнем с толщиной облицовочного слоя из керамической смеси 20 мм.

Учитывая конфигурацию отливки (полый цилиндр) с внутренним диаметром 1530 мм, для обеспечения свободной усадки металлическую оснастку со стороны внутренней поверхности выполняли из отдельных секций (4 шт) с зазором между ними. Величину зазоров с учетом величины усадки отливки определяли расчетом. Отдельные секции по вертикали соединяли гибкими металлическими уголками. Такая конструкция оснастки выполняла роль внутреннего податливого стержня. После затвердевания керамической смеси, облицовочный слой металлооболочковой формы прокаливали газовой горелкой и красили противопригарным покрытием на основе циркона.

Для ускорения процесса затвердевания отливки в металлооболочковой форме разработано специальное устройство принудительного охлаждения водовоздушной смесью.

При комплексном воздействии вводили 2 % микрохолодильников (железный порошок марки ПЖВ 1.450.26 ГОСТ 9849-86 или готовую стальную дробь, используемую с цехе для собственных нужд с добавкой 0,1 % силикокальция).

Характер макроструктуры с изменением условий затвердевания приведен на рис. 1.



Рис. 1. Макроструктура отливки:

а – объемная форма; *б* – металлооболочковая форма с принудительным охлаждением; *в* – то же с вводом микрохолодильников

Fig. 1. Casting macrostructure: a – volume form; δ – metalshell form with compulsory cooling; e – the same with input of microrefrigerators

Исследование макроструктуры показало, что наиболее крупнозернистое строение наблюдается у отливки, полученной в объемной форме (рис. 1, *a*), а в центральной зоне имеется осевая пористость (показано стрелкой). В результате интенсивного теплоотвода от тонкостенной металлоболочковой формы происходит сокращение двухфазной зоны и ускорение процесса затвердевания. Как следствие этого, на темплете видна плотная зона столбчатых кристаллов с небольшой зоной мелких равноосных кристаллов в центре отливки (рис. 1, б). При комплексном воздействии микрохолодильники, являясь дополнительными центрами кристаллизации, сокращают протяженность столбчатой зоны и способствуют получению мелкозернистой структуры. Кроме того, вводимые дисперсные частицы за счет снижения перегрева и объемной усадки металла способствуют повышению плотности структуры (рис. 1, в).

Исследования показали, что микроструктура исследуемой стали представляет собой сорбитизированный бейнит. Такая структура наблюдается на всех отливках, независимо от условий затвердевания. Однако при принудительном охлаждении и комплексном воздействии на затвердевающий расплав микроструктура более дисперсная по сравнению с контрольным металлом. Это особенно заметно при исследовании субзеренной структуры. У контрольного металла субзерно наиболее крупное, особенно в центре отливки. Увеличение скорости кристаллизации путем принудительного охлаждения приводит к измельчению структуры. При комплексном воздействии на затвердевающий расплав наблюдается наиболее мелкое и однородное по сечению субзерно, т. е. размеры субзерен находятся в прямой зависимости от условий затвердевания.

Характер расположения карбидов меняется в зависимости от способа получения отливок. Увеличение скорости кристаллизации отливки при комплексном воздействии приводит к более равномерному их распределению при одновременном измельчении более чем в 5 раз (рис. 2). Для металла, полученного в объемной форме, размер частиц составляет приблизительно $5\cdot10^{-6}$ см, для металла с добавкой микрохолодильников значительно меньше – 10^{-6} см.

Условия кристаллизации по-разному влияют на каждый из видов неметаллических включений. На количество, размеры и расположение сульфидных включений оказывает влияние скорость затвердевания. При этом количество и размеры сульфидов возрастают от периферии к центру отливки, наиболее сильно увеличиваясь у отливки, полученной в объемной форме. В центральных частях они расположены в виде пленок по границам зерен. При принудительном охлаждении они расположены более равномерно по всему сечению и находятся в виде более тонких и прерывистых пленок. При комплексном воздействии образуются оксисульфиды, расположенные, в основном, внутри зерна в компактной форме. Количество силикатных включений и их размеры практически не меняются по сечению отливки и не зависят от скорости кристаллизации.

На рис. 3 приведено изменение скорости кристаллизации *v* по сечению *L*, на рис. 4 – плотности γ по высоте *H* отливки.

Видно, что скорость кристаллизации в условиях ускоренного затвердевания и суспензионной разливки увеличивается, особенно в центральной зоне. Снижение температуры расплава способствует более интенсивной кристаллизации из-за уменьшения критических размеров зародышей кристаллов, которые, вследствие большого температурного градиента в расплаве, имеют большую линейную скорость роста.

Наблюдаемая интенсификация процесса кристаллизации при комплексном воздействии происходит за счет более резкого снижения температуры перегрева при вводе микрохолодильников и принудительного охлаждения металлооболочковой формы, что приводит к увеличению числа центров кристаллизации. Кроме того, нерасплавившиеся частицы могут служить в расплаве второй фазой, являясь готовыми зародышами или подложками при кристаллизации. Ввод микрохолодильников приводит к увеличению числа центров кристаллизации, а, следовательно, увеличению скорости



Рис. 2. Распределение карбидов: *a* – объемная форма; *б* – металооболочковая форма; *в* – то же с вводом микрохолодильников, ×10 000

Fig. 2. Distribution of carbides (×10,000): a – volume form; δ – metalshell form with compulsory cooling; s – the same with input of microrefrigerators



Рис. 3. Изменение скорости кристаллизации по сечению отливок: *I* – объемная форма, *2* – металооболочковая форма с принудительным охлаждением; *3* – металооболочковая форма с принудительным охлаждением и вводом микрохолодильников

Fig. 3. Change of speed of crystallization along the section of castings: l – volume form; 2 – metalshell form with compulsory cooling; 3 – the same with input of microrefrigerators



Рис. 4. Распределение плотности по высоте отливки: *I* – объемная форма; *2* – металооболочковая форма с принудительным охлаждением; *3* – металооболочковая форма с принудительным охлаждением и вводом микрохолодильников

Fig. 4. Distribution of firmness along the casting height:
 l – volume form; 2 – metalshell form with compulsory cooling; 3 – the same with input of microrefrigerators

кристаллизации. Особенно заметно это проявляется в осевой зоне отливки.

Сравнение дендритной структуры отливок, полученных по трем вышеуказанным вариантам, показало, что протяженность зоны замороженных дендритов не изменяется. Характер структуры зоны столбчатых дендритов во всех случаях примерно одинаков, разница заключается в глубине столбчатых дендритов и их ширине, что соответствует макроструктуре отливок. В то же время в центральных зонах отливки с равноосными кристаллами характер дендритной структуры отличается в зависимости от технологии получения отливки. Самая мелкая дендритная структура получена при комплексном воздействии на затвердевающий металл. При отсутствии воздействия дендритное строение сохраняется, но размеры дендритов значительно больше.

Плотность литой стали у по высоте отливки *H* изучали методом гидростатического взвешивания образцов, вырезанных из центральных зон отливок.

Повышение плотности металла при комплексном воздействии можно объяснить следующими причинами. При комплексном воздействии на затвердевающий расплав ввод микрохолодильников, снимая теплоту перегрева (частично или полностью), уменьшает объем усадки в жидком состоянии. Расширение вводимых частиц при нагреве и плавлении также частично компенсирует усадку. Измельчение структуры увеличивает эффект суспензионного питания [11, 14]. Все это, в сочетании с преимуществами металлооболочковых форм, повышает плотность литого металла.

На рис. 5 приведена схема вырезки образцов из отливки. Данные механических свойств центральных зон прибыльной части отливки приведены в таблице.

Механические свойства металла отливок определяли на термообработанных образцах по следующему режиму: ступенчатый гомогенизирующий отжиг при 1080 °C, закалка от 950 °C и отпуск при температуре 650 °C.

Из таблицы видно, что механические свойства образцов, вырезанных из отливок, залитых с комплексным воздействием, значительно выше, чем у отливки, полученной по традиционной технологии, особенно пластические свойства и ударная вязкость. Повышение механических свойств отливок можно объяснить ускоренной кристаллизацией, измельчением структуры и более благоприятным распределением неметаллических включений. При этом получено самое высокое сочетание прочности, пластичности и ударной вязкости.

Выводы. Исследование качества исследуемой стали, подвергнутой комплексному воздействию, показало, что при таком способе возрастает структурная и физическая однородность, изотропность механических свойств, снижается глубина усадочной раковины и расход металла на прибыли. Не менее важным плюсом



Рис. 5. Схема вырезки образцов для механических испытаний

Fig. 5. The scheme of samples cutting for mechanical tests

Механические свойства*

Mechanical properties

Вариант заливки	σ _в , МПа	$\sigma_{_{\rm T}}, M \Pi a$	δ, %	ψ, %	КСU, МДж/м ²
С принудительным внешним охлаждением	<u>755,0</u>	<u>713,0</u>	<u>18,5</u>	<u>68,0</u>	<u>1,80</u>
и вводом микрохолодильников	767,0	723,0	19,0	69,0	1,88
C ======	780,0	740,0	<u>17,5</u>	<u>65,3</u>	<u>1,67</u>
С принудительным внешним охлаждением	800,0	753,0	18,0	67,0	1,70
D. C	686,0	<u>590,0</u>	10,5	41,3	1,20
В объемную форму	745,0	630,0	14,1	51,0	1,50
ж. —		_			

^{*} В числителе указаны механические свойства образцов, вырезанных из подприбыльной верхней части, в знаменателе – из нижней части отливки.

разработанной технологии является повышение чистоты поверхности отливки и, как следствие отмеченных преимуществ, обеспечивается надежность и работоспособность изделий.

Ввод микрохолодильников в жидкий расплав является эффективным целенаправленным методом управления качеством фасонных отливок из стали. С помощью этого способа можно успешно осуществлять объемное и локальное модифицирование и легирование металла. Использование в качестве микрохолодильников стружки, высечки, частиц металлической фракции металлургических и энергетических шлаков делает этот способ ресурсосберегающим и малоотходным.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Higher-strength steel weldmants for submarine hulls second status report. Applied Research laboratory United States Steel. 1965. – 51 p.
- High performance steel and titanium castings. National materials advisory board. National Academy of Sciences – National Academy of Engineering. Report NMAB-296. 1973. – 155 p.
- Holmquist T.J. Strength and fracture characteristics of HY-80, HY-100 and HY -130 steels subjected to various strains, strain rates, temperatures and pressures. Armament Systems Division, 1987. - 64 p.
- 4. Чернышов Е.А., Романов А.Д., Романова Е.Д. Судостроительные стали серии НҮ// Черные металлы. 2014. № 8. С. 27 – 31.
- Горынин И.В. Экономнолегированные стали с наномодифицированной структурой для эксплуатации в экстремальных условиях // Вопросы материаловедения. 2008. № 2. С. 7 – 11.
- Крылов В.В. О проектировании корпусов многоцелевых подводных лодок из высокопрочных сталей и титановых сплавов // Судостроение. 2006. № 1. С. 47 – 52.
- Чернышов Е.А., Романов А.Д., Романова Е.Д. Развитие металлургических технологий производства и получения ответственных изделий из высокопрочных судостроительных сталей // Черные металлы. 2015. № 3. С. 33 37.

- 8. Base materials for critical application: requirements for low alloy steel plate, forgings, castings, shapes, bars and heads of HY-80/100/130 and HSLA 80/100. U.S. Navy, Naval Sea Systems Command, NAVSEA 2012. 228 p.
- **9.** Wilson Alexander D. Production experience with new heavy plate grades for bridge and shipbuilding using microalloying. AIST Conference on Micro Alloyed Steels. July 2007. p. 47 58.
- Advances in low carbon, high strength ferrous alloys. Naval Surface Warfare Center, Ship Materials Engineering Department Research and Development Report, Bethesda, Md. 1993. – 48 p.
- Porter L.F., Rathbone A.M., Rolfe S.T., Dorschu K.E. Fourth quarterly progress report: development of an HY-130/150 weldment. Applied Research Laboratory United States Steel. 1964. – 44 p.
- Boyce B.L., Crenshaw T.B., Dilmore M.F. The strain-rate sensitivity of high-strength high-toughness steels. Sandia National Laboratories. 2007. – 22 p.
- Орыщенко А.С., Голосиенко С.А. Новое поколение высокопрочных судостроительных корпусных сталей // Судостроение. 2013. № 4. С. 73 – 76.
- Производство отливок для энергомашиностроения / Под ред. И.Н. Примака и А.А. Бречко. – Л.: Машиностроение, 1977. – 256 с.
- 15. Гуляев А.П. Чистая сталь. М.: Металлургия, 1975. 184 с.
- Качество слитка спокойной стали / М.И. Колосов, А.И. Строганов, Ю.Д. Смирнов, Б.П. Охримович. – М.: Металлургия, 1973. – 408 с.
- Воскобойников В.Г., Кудрин В.А., Якушев А.М. Общая металлургия. М.: ИКЦ «Академкнига», 2002. 762 с.
- **18.** Ефимов В.А. Разливка и кристаллизация стали. М.: Металлургия, 1976. 552 с.
- Рыжиков А.А., Рощин М.И., Фокин В.И. Совершенствование технологии стального литья. – М.: Машиностроение, 1977. – 143 с.
- 20. Чернышов Е.А. Исследование двухфазной зоны стальных отливок, формирующихся в тонкостенных металлооболочковых формах // Литейное производство. 2003. № 11. С. 17 – 19.
- **21.** Затуловский С.С. Суспензионная заливка. Киев: Наукова думка, 1981. 260 с.
- Тимофеев Г.И. Механика сплавов при кристаллизации слитков и отливок. – М.: Металлургия, 1977. – 160 с.

Поступила 23 июля 2015 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2017. VOL. 60. No. 3, pp. 223-229.

COMPARATIVE ANALYSIS AND EFFICIENCY ASSESSMENT OF COMPLEX IMPACT ON QUALITY OF HEAVY CASE CASTINGS OF MEDIUM-ALLOYED HIGH-STRENGTH STEEL

E.A. Chernyshov, A.D. Romanov, E.A. Romanova

Nizhny Novgorod State Technical University named after R. Alexeev, Nizhny Novgorod, Russia

- Abstract. Methods of increase in firmness and uniformity of the structure of cast blanks of responsible appointment from high-strength alloyed steels are briefly considered. It is shown that only alloying not always provides necessary mechanical and office properties of the responsible products received by casting. It is noted that the most widespread mode of casting in sandy forms doesn't allow to effect on hardening and consequently on the structure and properties of cast metal and characteristic hardly removable defects, arising at the same time. The critical technological parameters of casting are specified to thin-walled forms: thickness of a facing layer and the metal equipment, metal supply mode, technological parameters of the filled-in metal, mode of creation of the directed casting hardening, and also quantity and material of microrefrigerators. The researched results of influence of ladle impact on the hardening metal of heavy case castings of special steel are given. Quality of metal of the castings received by the following options is analyzed: suspension priming of liquid metal in a metalshell form with compulsory cooling (complex influence), in a metalshell form with compulsory cooling (external influence), in a volume sandy form. Probe of a macrostructure showed that the largest grain turns out in a volume sandy form; in the central area of casting the shrinkable porosity is observed. Increase in speed of crystallization and hardening of casting leads to structure crushing and increase in firmness of metal along the height and section of casting. Conditions of hardening influence also on morphology of nonmetallic inclusions and on the nature of dendrite structure. Noted advantages are especially noticeable at complex impact on the hardening casting. At the same time there is sharper drop of overheat temperature at the input of microrefrigerators and compulsory cooling of a thin-walled form and increase in the centers of crystallization and in effect of suspension supply at closing stage of hardening. Mechanical properties of the steel castings, received with complex influence, especially impact strength and plasticity, are much higher than at the casting received in a volume sandy form. Increase in mechanical properties is explained by the accelerated heat sink, structure crushing and increase in firmness of casting metal and more favorable distribution of nonmetallic inclusions. Not less important advantages of the developed technology are increase in metal yield through the metal consumption, increase in surface smoothness of casting and a possibility of reference of this mode in the low-waste and resource-saving category.
- *Keywords*: high-strength steel, ladle influence, casting, thin-walled form, microrefrigerators, physicomechanical properties, structure, carbides, foundry defects, crystallization, nonmetallic inclusions, quality of metal.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-3-223-229

REFERENCES

- Higher-strength steel weldments for submarine hulls second status report. Applied Research laboratory United States Steel. 1965, 51 p.
- High performance steel and titanium castings. National materials advisory board. National Academy of Sciences – National Academy of Engineering. Report NMAB-296. 1973, 155 p.
- **3.** Holmquist T.J. Strength and fracture characteristics of HY-80, HY-100, and HY-130 steels subjected to various strains, strain rates, temperatures, and pressures. Armament Systems Division, 1987, 64 p.
- Chernyshov E.A., Romanov A.D., Romanova E.D. Shipbuilding HY steels. *Chernye metally*. 2014, no. 8, pp. 27–31. (In Russ.).

- Gorynin I.V. Sparingly alloyed steel with the nanomodified structure for operation in extreme conditions. *Voprosy materialovedeniya*. 2008, no. 2, pp. 7–11. (In Russ.).
- Krylov V.V. Design of cases of multi-purpose submarines from high-strength steel and titanic alloys. *Sudostroenie*. 2006, no. 1, pp.47–52. (In Russ.).
- Chernyshov E.A., Romanov A.D., Romanova E.D Development of metallurgical production technologies and receiving of responsible products from high-strength shipbuilding steel. *Chernye metally*. 2015, no. 3, pp. 33–37. (In Russ.).
- Base materials for critical application: requirements for low alloy steel plate, forgings, castings, shapes, bars and heads of HY 80/100/130 and HSLA 80/100. U.S. Navy, Naval Sea Systems Command, NAVSEA 2012, 228 p.
- Wilson Alexander D. Production experience with new heavy plate grades for bridge and shipbuilding using microalloying. *AIST Conference on Micro Alloyed Steels*. July 2007, pp. 47–58.
- **10.** Advances in low carbon, high strength ferrous alloys. Naval Surface Warfare Center, Ship Materials Engineering Department Research and Development Report, Bethesda, Md. 1993, 48 p.
- 11. Porter L.F., Rathbone A.M., Rolfe S.T., Dorschu K.E. Fourth quarterly progress report: development of an HY-130/150 weldment. *Applied Research Laboratory United States Steel*. 1964, 44 p.
- Boyce B.L., Crenshaw T.B., Dilmore M.F. The strain-rate sensitivity of high-strength high-toughness steels. *Sandia National Laboratories*, 2007, 22 p.
- Oryshchenko A.S., Golosienko S.A. New generation high-strength ship-building case steel. *Sudostroenie*. 2013, no. 4, pp. 73–76. (In Russ.).
- Proizvodstvo otlivok dlya energomashinostroeniya [Production of castings for power plant engineering]. Primak I.N., Brechko A.A. eds. Leningrad: Mashinostroenie, 1977, 256 p. (In Russ.).
- **15.** Gulyaev A.P. *Chistaya stal'* [Pure steel]. Moscow: Metallurgiya, 1975, 184 p. (In Russ.).
- Kolosov M.I., Stroganov A.I., Smirnov Yu.D., Okhrimovich B.P. Kachestvo slitka spokoinoi stali [Quality of an ingot of dead-melted steel]. Moscow: Metallurgiya, 1973, 408 p. (In Russ.).
- Voskoboinikov V.G., Kudrin V.A., Yakushev A.M. *Obshchaya metallurgiya* [General metallurgy]. Moscow: IKTs "Akademkniga", 2002, 762 p. (In Russ.).
- Efimov V.A. *Razlivka i kristallizatsiya stali* [Pouring and crystallization became]. Moscow: Metallurgiya, 1976, 552 p. (In Russ.).
- Ryzhikov A.A., Roshchin M.I., Fokin V.I. Sovershenstvovanie tekhnologii stal'nogo lit'ya [Improvement of steel casting technology]. Moscow: Mashinostroenie, 1977, 143 p. (In Russ.).
- **20.** Chernyshov E.A. Research of the two-phase zone of the steel castings which are formed in thin-walled metalshell forms. *Liteinoe proizvodstvo*. 2003, no. 11, pp. 17–19. (In Russ.).
- **21.** Zatulovskii S.S. *Suspenzionnaya zalivka* [Suspension priming]. Kiev: Naukova dumka, 1981, 260 p. (In Russ.).
- **22.** Timofeev G.I. *Mekhanika splavov pri kristallizatsii slitkov i otlivok* [Mechanics of alloys at crystallization of ingots and castings]. Moscow: Metallurgiya, 1977, 160 p. (In Russ.).

Information about the authors:

E.A. Chernyshov, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair "Metallurgical Technology and Equipment" (nil_st@nntu.ru)
A.D. Romanov, Engineer
E.A. Romanova, Postgraduate

Received July 23, 2015

ISSN: ОЗ68-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2017. Том 60. № 3. С. 230 – 240. © 2017. Александров А.А., Дашевский В.Я., Леонтьев Л.И.

УДК 669.014

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ Fe-Co, СОДЕРЖАЩИХ ТИТАН

Александров А.А.¹, к.т.н., старший научный сотрудник (a.a.aleksandrov@gmail.com) **Дашевский В.Я.**^{1, 2}, д.т.н., профессор кафедры энергоэффективных

и ресурсосберегающих промышленных технологий, зав. лабораторией (vdashev@imet.ac.ru)

Леонтьев Л.И.^{1, 2, 3}, академик РАН, советник, д.т.н., профессор,

главный научный сотрудник (lleontev@imet.ac.ru; leo@presidium.ras.ru)

 ¹ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119334, Россия, Москва, Ленинский пр., 49)
 ² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (Россия, 119049, Москва, Ленинский пр., 4)
 ³ Президиум РАН

(119991, Россия, Москва, Ленинский пр., 32а)

Аннотация. Проведен термодинамический анализ растворов кислорода в расплавах системы Fe−Co, содержащих титан. Впервые определены константы равновесия реакций взаимодействия титана и кислорода, коэффициенты активности при бесконечном разбавлении и параметры взаимодействия в расплавах различного состава при 1873 К. По мере роста содержания кобальта в расплаве константы равновесия реакций взаимодействия титана и кислорода уменьшаются от железа $(lgK(FeO \cdot TiO_2) = -7,194; lgK(TiO_2) = -6,125; lgK(Ti_3O_5) = -16,793; lgK(Ti_2O_3) = -10,224) к кобальту (lgK(CoO \cdot TiO_2) = -8,580; lgK(TiO_2) = -7,625; lgK(Ti_3O_5) = -20,073; lgK(Ti_2O_3) = -12,005). Определены значения содержаний титана в точках равновесия между оксидными фазами (Fe, Co)O \cdot TiO_2, Ti_3O_5 и Ti_2O_3. Содержание титана в точке равновесия (Fe, Co)O \cdot TiO_2 ↔ TiO_2 уменьшается от 1,0 · 10⁻⁴ % Ti в железе до 1,9 · 10⁻⁶ % Ti в кобальте. Содержание титана в точке равновесия TiO_2 ↔ Ti_3O_5 повышается от 0,0011 % Ti в железе до 0,0095 % Ti в кобальте. Содержание тислора в изученых разновесия Ti_3O_5 ↔ Ti_3O_5 повышается от 0,181 % Ti в железе до 1,570 % Ti в кобальте. Рассчитаны зависимости растворимости кислорода в изученных расплавах од 0,0095 % Ti в кобальте. Содержание кобальта до 20 % снижается, а затем возрастает по мере увеличения содержания кобальта в расплавах, содержания китан, проходят через минимум, положение которого смещается в сторону более низких содержаний титана по мере увеличения содержания кобальта в расплава. При этом, чем выше содержание кослорода в расплаве. При этом, чем выше содержание кослорода в расплаве. В железе кослорода в расплавах содержаний титана в расплава коедержания кобальта в расплава.$

Ключевые слова: расплавы Fe-Co, титан, кислород, оксидные фазы, термодинамический анализ, параметры взаимодействия, растворимость кислорода.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-3-230-240

Сплавы системы Fe–Co широко используют в современной технике, в частности в магнитотвердых материалах [1, 2]. Одной из вредных примесей в этих сплавах является кислород, который находится в металле как в растворенном виде, так и в виде неметаллических включений. Присутствие кислорода в этих сплавах приводит к снижению их служебных свойств.

Титан при производстве стали и сплавов достаточно часто применяется в качестве легирующего элемента. Для практики производства сплавов системы Fe – Co представляет значительный интерес изучение влияния титана на растворимость кислорода в них. Наличие данных о термодинамике растворов кислорода в жидких железе и кобальте [3, 4] позволяет оценить влияние титана на растворимость кислорода в расплавах системы Fe–Co.

При раскислении железокобальтовых расплавов титаном в зависимости от содержания титана в расплаве могут образовываться следующие оксиды: (Fe, Co)O·TiO₂, TiO_2 , Ti_3O_5 , Ti_2O_3 , TiO. При весьма низких содержаниях титана в расплаве образуется оксид (Fe, Co)O·TiO₂. В этом случае процесс раскисления расплавов Fe–Co титаном можно описать реакцией

$$(Fe, Co)O \cdot TiO_{2}(TB) = (Fe, Co)(\mathfrak{K}) + [Ti] + 3[O], (1)$$

$$K_{(1)} = \frac{C_{(\text{Fe}+\text{Co})}([\text{Ti}]f_{\text{Ti}})([\text{O}]f_{\text{O}})^3}{a_{(\text{Fe},\text{Co})\text{O}\cdot\text{TiO}_2}},$$
 (1*a*)

где $C_{(\text{Fe+Co})} = \frac{100 - [\text{Ti}] - [\text{O}]}{100} \approx 1$ [3].

Реакция (1) может быть представлена как сумма следующих реакций:

FeO · TiO₂(тв) = FeO(
$$\mathfrak{m}$$
) + TiO₂(тв),
 $\Delta G_{(2)}^{\circ} = 24 \ 032 - 5,02T, \ Дж/моль [5];$ (2)

(3)

(4)

(5)

(6)

$$CoO \cdot TiO_2(TB) = CoO(TB) + TiO_2(TB),$$

 $\Delta G^{\circ}_{(3)} = 24\ 702 - 6,28T, Дж/моль [5];$

 ${
m FeO}({
m w})={
m Fe}({
m w})+1/2{
m O}_2({
m r}),$ $\Delta G_{(4)}^{\circ}=239\,\,987-49,57T,\,\,{
m Д}{
m w}/{
m моль}\,[5];$

$$\operatorname{CoO}(\mathrm{TB}) = \operatorname{Co}(\mathrm{x}) + 1/2\operatorname{O}_2(\mathrm{r}),$$

$$\Delta G_{(5)}^{\circ} = 261\ 884 - 85,83T, \ Дж/моль [5];$$

$$\Delta G_{(6)}^{\circ} = 939\,535 - 175,76T, Дж/моль [5];$$

.....

$$\operatorname{Ti}(\operatorname{TB}) = [\operatorname{Ti}]_{1\%(\operatorname{Fe}-\operatorname{Co})},$$
$$\Delta G_{(7)}^{\circ} = RT \ln \left(\frac{\gamma_{\operatorname{Ti}(\operatorname{Fe}-\operatorname{Co})}^{\circ} M_{\operatorname{Fe}-\operatorname{Co}}}{M_{\operatorname{Ti}} \cdot 100} \right);$$
(7)

$$3/2O_{2}(\Gamma) = 3[O]_{1\%(Fe-Co)},$$

$$\Delta G_{(8)}^{\circ} = 3RT \ln \left(\frac{\gamma_{O(Fe-Co)}^{\circ} M_{Fe-Co}}{M_{O} \cdot 100}\right);$$
 (8)

$$Fe(\mathbf{x}) = [Fe]_{(Fe-Co)},$$

$$\Delta G_{(9)}^{\circ} = RT \ln(X_{Fe}\gamma_{Fe});$$
(9)

$$Co(\mathbf{x}) = [Co]_{(Fe-Co)},$$

$$\Delta G_{(10)}^{\circ} = RT \ln(X_{Co}\gamma_{Co}),$$
(10)

где γ_i – коэффициент активности элемента *i* при бесконечном разбавлении; γ_i – коэффициент активности; M_i – молекулярная масса; X_i – мольная доля.

В качестве стандартного состояния для титана и кислорода, растворенных в железокобальтовом расплаве, выбран обладающий свойствами идеального разбавленного раствора 1 %-ный раствор. В качестве стандартного состояния для железа и кобальта, образующих концентрированный раствор – железокобальтовый расплав, выбраны чистые компоненты.

Для реакции (1) энергия Гиббса рассчитана по уравнению

$$\begin{split} \Delta G_{(1)}^{\circ} &= k \Delta G_{(2)}^{\circ} + k \Delta G_{(4)}^{\circ} + \Delta G_{(6)}^{\circ} + (1-k) \Delta G_{(3)}^{\circ} + \\ &+ (1-k) \Delta G_{(5)}^{\circ} + \Delta G_{(7)}^{\circ} + \Delta G_{(8)}^{\circ} + k \Delta G_{(9)}^{\circ} + (1-k) \Delta G_{(10)}^{\circ}, \end{split}$$

где k – мольная доля FeO, а (1 - k) – мольная доля CoO в оксидной фазе над расплавами системы Fe–Co [6].

При раскислении железокобальтовых расплавов титаном при низких концентрациях титана содержание $FeO \cdot TiO_2$ и CoO · TiO_2 в оксидной фазе, по всей видимости, будет пропорционально содержанию FeO и CoO в оксидной фазе над расплавами Fe–Co, поскольку сродство оксида титана с оксидами железа и кобальта харак-

теризуется близкими величинами: $\Delta G_{1873 \, \text{K}}^{\circ}(\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2) =$ = 14 630 Дж/моль; $\Delta G_{1873 \, \text{K}}^{\circ}(\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2) =$ 12 940 Дж/моль [5]. Значения величины *k* приведены в табл. 1.

Константа равновесия реакции (1) может быть рассчитана по формуле

$$\ln K = -\frac{\Delta G_T^{\circ}}{RT},$$

молекулярная масса расплавов системы Fe-Co – по формуле [7]

$$M_{\rm Fe-Co} = M_{\rm Fe} X_{\rm Fe} + M_{\rm Co} X_{\rm Co},$$

а коэффициенты активности $\mathring{\gamma}_{Ti(Fe-Co)}$ и $\mathring{\gamma}_{O(Fe-Co)}$ – по уравнению [10]

$$\begin{split} &\ln\gamma_{i(\text{Fe}-\text{Co})}^{\circ} = X_{\text{Fe}}\ln\gamma_{i(\text{Fe})}^{\circ} + X_{\text{Co}}\ln\gamma_{i(\text{Co})}^{\circ} + \\ &+ X_{\text{Fe}}X_{\text{Co}}\Big[X_{\text{Co}}\Big(\ln\gamma_{i(\text{Co})}^{\circ} - \ln\gamma_{i(\text{Fe})}^{\circ} + \varepsilon_{i(\text{Co})}^{\text{Fe}}\Big) + \\ &+ X_{\text{Fe}}\Big(\ln\gamma_{i(\text{Fe})}^{\circ} - \ln\gamma_{i(\text{Co})}^{\circ} + \varepsilon_{i(\text{Fe})}^{\text{Co}}\Big)\Big]. \end{split}$$

Рассчитанные значения константы равновесия реакции (1), значения коэффициентов активности γ_{Ti}° и γ_{O}° для железа и кобальта и рассчитанные для железокобальтовых сплавов коэффициенты активности $\gamma_{Ti(Fe-Co)}^{\circ}$ и $\gamma_{O(Fe-Co)}^{\circ}$ при 1873 К приведены в табл. 1. В расчетах использовали следующие значения параметров взаимодействия: $\varepsilon_{Ti(Fe)}^{Co} = -4,23$ [11]; $\varepsilon_{O(Fe)}^{Co} = 1,9$ [3]; $\varepsilon_{O(Co)}^{Fe} = -4,1$ [4]. В справочной литературе отсутствует значение параметра взаимодействия $\varepsilon_{Ti(Co)}^{Fe}$, оно принято равным нулю по аналогии с растворами титана в железоникелевых расплавах [12].

Концентрация кислорода в расплаве, равновесная с заданным содержанием титана, может быть рассчитана по уравнению

$$lg[\% O]_{Fe-Co} = \frac{1}{3} \left\{ lg K_{(1)} + lg a_{(Fe,Co)O\cdot TiO_2} - lg[\% Ti] - \left(e_{Ti(Fe-Co)}^{Ti} + 3e_{O(Fe-Co)}^{Ti} \right) [\% Ti] - \left(3e_{O(Fe-Co)}^{O} + e_{Ti(Fe-Co)}^{O} \right) [\% O] \right\},$$
(11)

где $e_{i(\text{Fe}-\text{Co})}^{i}$ – параметр взаимодействия первого порядка при выражении концентрации компонентов в массовых процентах [13].

Поскольку при очень низких содержаниях титана в оксидной фазе образуется только шпинель (Fe, Co)O·TiO₂, то при 1873 К $a_{(Fe, Co)O·TiO_2} \approx 1$. Величину [% O] в правой части уравнения (11) можно выразить через отношение $\left(\frac{K_{(1)}}{[\% \text{ Ti}]}\right)^{1/3}$, если принять в уравнении (1*a*), что $f_{\text{Ti}} \approx 1$ и $f_{O} \approx 1$. Такая замена не вносит заметной погрешности в расчеты [5]. Тогда

Таблица 1

Значения констант равновесия реакций (1), (13), (18) и (25), коэффициентов активности и параметров взаимодействия для расплавов системы Fe–Co при 1873 К

Паналенти			Со			
Параметр	0	20	40	60	80	100
$M_{\rm Fe-Co}$	55,847	56,438	57,042	57,659	58,289	58,933
$X_{\rm Fe}$	1	0,808	0,613	0,413	0,209	0
X _{Co}	0	0,192	0,387	0,587	0,791	1,000
γ_{Ti}°	0,00830 [7]	0,00395	0,00215	0,00135	0,00101	0,00091 [4]
γ _o	0,0103 [3]	0,0151	0,0233	0,0392	0,0738	0,1610 [4]
$\gamma_{\rm Fe}$ [8]	1,000	0,987	0,981	1,095	1,282	1,590
γ _{Co} [8]	1,051	1,199	1,226	1,097	1,024	1,000
k [6]	1,0000	0,9853	0,9607	0,9312	0,8643	0
$\lg K_{(1)}$	-7,194	-7,260	-7,430	-7,777	-8,232	-8,580
$lg K_{(13)}$	-6,125	-6,147	-6,275	-6,540	-6,977	-7,625
$lg K_{(18)}$	-16,793	-16,688	-16,878	-17,443	-18,474	-20,073
$lg K_{(25)}$	-10,224	-10,098	-10,159	-10,459	-11,053	-12,005
$e_{ m Ti}^{ m Ti}$	0,0490 [9]	0,0518	0,0547	0,0576	0,0608	0,0640
$e_{\mathrm{O}}^{\mathrm{Ti}}$	-0,3400 [9]	-0,3704	-0,4021	-0,4350	-0,4693	-0,5050 [5]
e _{Ti} ^O	-1,0260 [9]	-1,1171	-1,2118	-1,3104	-1,4131	-1,5200 [5]
e_0^0	-0,1700 [3]	-0,1389	-0,1064	-0,0725	-0,0370	0 [4]

Table 1	. Equilibrium con	stants for reaction	s (1), (13),	(18), and (25)	, the activity c	oefficients,
	and inter	raction parameter	s for the Fe	e-Co melts at	: 1873 K	

$$\lg[\% O]_{Fe-Co} = \frac{1}{3} \left\{ \lg K_{(1)} - \lg[\% Ti] - \left(e_{Ti(Fe-Co)}^{Ti} + 3e_{O(Fe-Co)}^{Ti}\right) \left[\% Ti\right] - \left(3e_{O(Fe-Co)}^{O} + e_{Ti(Fe-Co)}^{O}\right) \left(\frac{K_{(1)}}{[\% Ti]}\right)^{1/3} \right\}.$$
 (12)

Использованные в расчетах величины параметров взаимодействия для расплавов различного состава приведены в табл. 1. В литературе отсутствует значение параметра взаимодействия $e_{\text{Ti}}^{\text{Ti}}$ в кобальте, который был рассчитан по формуле $\varepsilon_i^i = -\frac{2\Delta \overline{H}_i}{RT}$ [5]. По данным [4] $\Delta \overline{H}_{\text{Ti}(\text{Co})} = -94$ 119 Дж/моль, откуда $\varepsilon_{\text{Ti}(\text{Co})}^{\text{Fe}} = 12,087$, а $e_{\text{Ti}}^{\text{Ti}}, e_{\text{O}}^{\text{Ti}}, e_{\text{O}}^{\text{O}}$ для расплавов системы Fe–Co определяли по уравнению [7]

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

С учетом полученных значений параметров взаимодействия при 1873 К уравнение (12) примет вид: для Fe

$$lg[\% O]_{Fe} = -2,398 - \frac{1}{3} lg[\% Ti] + + 0,324[\% Ti] + \frac{2,049 \cdot 10^{-3}}{[\% Ti]^{1/3}}; \qquad (12a)$$

для Fe-20%Co

$$lg[\% O]_{Fe-20\% Co} = -2,420 - \frac{1}{3} lg[\% Ti] + + 0,353[\% Ti] + \frac{1,944 \cdot 10^{-3}}{[\% Ti]^{1/3}};$$
(126)

для Fe-40%Co

$$lg[\% O]_{Fe-40\%Co} = -2,477 - \frac{1}{3} lg[\% Ti] + 0,384[\% Ti] + \frac{1,703 \cdot 10^{-3}}{[\% Ti]^{1/3}};$$
(12*e*)

для Fe-60%Co

$$lg[\% O]_{Fe-60\%Co} = -2,592 - \frac{1}{3} lg[\% Ti] + 0,416[\% Ti] + \frac{1,302 \cdot 10^{-3}}{[\% Ti]^{1/3}};$$
(122)

для Fe-80%Co

$$lg[\% O]_{Fe-80\%Co} = -2,744 - \frac{1}{3}lg[\% Ti] + 0,449[\% Ti] + \frac{0,916 \cdot 10^{-3}}{[\% Ti]^{1/3}};$$
 (12*d*)

для Со

$$lg[\% O]_{Co} = -2,860 - \frac{1}{3} lg[\% Ti] + +0,484[\% Ti] + \frac{0,699 \cdot 10^{-3}}{[\% Ti]^{1/3}}.$$
 (12e)

При более высоких содержаниях титана в железокобальтовых расплавах продуктом реакции раскисления будет оксид TiO₂. В этом случае реакция раскисления

$$TiO_{2}(TB) = [Ti] + 2[O],$$
 (13)

$$K_{(13)} = \frac{([\text{Ti}]f_{\text{Ti}})([\text{O}]f_{\text{O}})^2}{a_{\text{TiO}_2}}$$
(13a)

может быть представлена как сумма реакций (6), (7) и реакции

$$O_2(\Gamma) = 2[O]_{1\%(Fe-Co)},$$
 (14)

$$\Delta G_{(14)}^{\circ} = 2RT \ln \left(\frac{\gamma_{\mathrm{O(Fe-Co)}} M_{\mathrm{Fe-Co}}}{M_{\mathrm{O}} \cdot 100} \right).$$

Для реакции (13) энергия Гиббса рассчитана по уравнению

$$\Delta G_{(13)}^{\circ} = \Delta G_{(6)}^{\circ} + \Delta G_{(7)}^{\circ} + \Delta G_{(14)}^{\circ}.$$

Рассчитанные значения константы равновесия реакции (13) при 1873 К приведены в табл. 1.

Концентрация кислорода в расплаве, равновесная с заданным содержанием титана, может быть рассчитана по уравнению

$$lg[\% O]_{Fe-Co} = \frac{1}{2} \Big\{ lg K_{(13)} + lg a_{TiO_2} - lg[\% Ti] - \Big(e_{Ti(Fe-Co)}^{Ti} + 2e_{O(Fe-Co)}^{Ti} \Big) [\% Ti] - \Big(2e_{O(Fe-Co)}^{O} + e_{Ti(Fe-Co)}^{O} \Big) [\% O] \Big\}.$$
(15)

Оксид TiO₂ при 1873 К твердый ($T_{\rm пл} = 2185$ К [14]), поэтому $a_{\rm TiO_2} = 1$. Величину [% O] в правой части уравнения (15) можно выразить через отношение $\left(\frac{K_{(13)}}{[\% {\rm Ti}]}\right)^{1/2}$, если принять в уравнении (13*a*), что $f_{\rm Ti} \approx 1$ и $f_{\rm O} \approx 1$. Тогда

$$lg[\% O]_{Fe-Co} = \frac{1}{2} \left\{ lg K_{(13)} - lg[\% Ti] - \left(e_{Ti(Fe-Co)}^{Ti} + 2e_{O(Fe-Co)}^{Ti} \right) [\% Ti] - \left(2e_{O(Fe-Co)}^{O} + e_{Ti(Fe-Co)}^{O} \right) \frac{K_{(13)}}{[\% Ti]^{1/2}} \right\}.$$
 (15)

С учетом полученных значений параметров взаимодействия при 1873 К уравнение (16) примет вид: для Fe

$$lg[\% O]_{Fe} = -3,063 - \frac{1}{2} lg[\% Ti] + + 0,316[\% Ti] + \frac{5,913 \cdot 10^{-4}}{[\% Ti]^{1/2}};$$
(16a)

для Fe-20%Co

$$lg[\% O]_{Fe-20\%Co} = -3,074 - \frac{1}{2}lg[\% Ti] + + 0,345[\% Ti] + \frac{5,889 \cdot 10^{-4}}{[\% Ti]^{1/2}};$$
(166)

для Fe-40%Co

$$lg[\% O]_{Fe-40\%Co} = -3,138 - \frac{1}{2}lg[\% Ti] + 0,375[\% Ti] + \frac{5,190 \cdot 10^{-4}}{[\% Ti]^{1/2}};$$
 (166)

для Fe-60%Co

$$lg[\% O]_{Fe-60\%Co} = -3,270 - \frac{1}{2} lg[\% Ti] + + 0,406[\% Ti] + \frac{3,907 \cdot 10^{-4}}{[\% Ti]^{1/2}};$$
(162)

для Fe-80%Co

$$lg[\% O]_{Fe-80\%Co} = -3,489 - \frac{1}{2} lg[\% Ti] + 0,439[\% Ti] + \frac{2,414 \cdot 10^{-4}}{[\% Ti]^{1/2}};$$
 (16*d*)

для Со

$$|g[\% O]_{Co} = -3,812 - \frac{1}{2} lg[\% Ti] + 0,473[\% Ti] + \frac{1,171 \cdot 10^{-4}}{[\% Ti]^{1/2}}.$$
 (16e)

Совместное решение уравнений (12) и (16) позволяет определить точку равновесия (Fe, Co)O·TiO₂ \leftrightarrow TiO₂. Пренебрегая членами с параметрами взаимодействия по причине их малых значений, получаем

$$\frac{1}{3} \lg K_{(1)} - \frac{1}{3} \lg[\mathrm{Ti}] = \frac{1}{2} \lg K_{(13)} - \frac{1}{2} \lg[\mathrm{Ti}]$$
(17)

или

$$\lg[\mathrm{Ti}]^{*1} = 3\lg K_{(13)} - 2\lg K_{(1)}.$$
 (17*a*)

Содержание титана в этой точке ([% Ti]^{*1}) для сплавов различного состава при 1873 К приведено ниже:

Дальнейший рост содержания титана приводит к тому, что продуктом реакции раскисления расплавов системы Fe–Co титаном становится оксид Ti₃O₅. В этом случае реакция раскисления

$$Ti_{3}O_{5}(TB) = 3[Ti] + 5[O],$$
 (18)

$$K_{(18)} = \frac{([\text{Ti}]f_{\text{Ti}})^3 ([\text{O}]f_{\text{O}})^5}{a_{\text{Ti}_3\text{O}_5}}$$
(18*a*)

может быть представлена как сумма реакций

$$Ti_{3}O_{5}(TB) = 3Ti(TB) + \frac{5}{2}O_{2}(\Gamma),$$

$$\Delta G_{(19)}^{\circ} = 2 \ 427 \ 004 - 414, 41T, \ Дж/моль [5];$$
(19)

$$3\text{Ti}(\text{TB}) = 3[\text{Ti}]_{1\%(\text{Fe}-\text{Co})},$$

$$\Delta G_{(20)}^{\circ} = 3RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{Ti}(\text{Fe}-\text{Co})}^{\circ} M_{\text{Fe}-\text{Co}}}{M_{\text{Ti}} \cdot 100} \right);$$

$$\frac{5}{2} O_{2}(\Gamma) = 5[\text{O}]_{1\%(\text{Fe}-\text{Co})},$$

$$\Delta G_{(21)}^{\circ} = 5RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{O}(\text{Fe}-\text{Co})}^{\circ} M_{\text{Fe}-\text{Co}}}{M_{\text{O}} \cdot 100} \right).$$
(20)
(21)

Для реакции (18) энергия Гиббса рассчитана по уравнению

$$\Delta G_{(18)}^{\circ} = \Delta G_{(19)}^{\circ} + \Delta G_{(20)}^{\circ} + \Delta G_{(21)}^{\circ}.$$

Полученные значения константы равновесия реакции (18) при 1873 К приведены в табл. 1.

Концентрация кислорода в расплаве, равновесная с заданным содержанием титана, может быть рассчитана по уравнению

$$lg[\% O]_{Fe-Co} = \frac{1}{5} \left\{ lg K_{(18)} + lg a_{Ti_3O_5} - 3lg[\% Ti] - \left(3e_{Ti(Fe-Co)}^{Ti} + 5e_{O(Fe-Co)}^{Ti} \right) [\% Ti] - \left(5e_{O(Fe-Co)}^{O} + 3e_{Ti(Fe-Co)}^{O} \right) [\% O] \right\}.$$
(22)

Оксид $Ti_{3}O_{5}$ при 1873 К твердый ($T_{nn} = 2050$ К [14]), поэтому $a_{Ti_{3}O_{5}} = 1$. Величину [% O] в правой части уравнения (22) можно выразить через отношение $\left(\frac{K_{(18)}}{[\% \text{ Ti}]^{3}}\right)^{1/5}$, если принять в уравнении (18*a*), что $f_{Ti} \approx 1$ и $f_{O} \approx 1$. Тогда

$$lg[\% O]_{Fe-Co} = \frac{1}{5} \left\{ lg K_{(18)} - 3 lg[\% Ti] - \left(3e_{Ti(Fe-Co)}^{Ti} + 5e_{O(Fe-Co)}^{Ti} \right) [\% Ti] - \left(5e_{O(Fe-Co)}^{O} + 3e_{Ti(Fe-Co)}^{O} \right) \left(\frac{K_{(18)}}{[\% Ti]^3} \right)^{1/5} \right\}.$$
 (23)

С учетом полученных значений параметров взаимодействия при 1873 К уравнение (23) примет вид: для Fe

$$lg[\% O]_{Fe} = -3,359 - \frac{3}{5} lg[\% Ti] + + 0,311[\% Ti] + \frac{3,441 \cdot 10^{-4}}{[\% Ti]^{3/5}};$$
(23*a*)

для Fe-20%Co

$$lg[\% O]_{Fe-20\%Co} = -3,338 - \frac{3}{5}lg[\% Ti] + + 0,339[\% Ti] + \frac{3,718 \cdot 10^{-4}}{[\% Ti]^{3/5}};$$
(236)

для Fe $-40\,\%\,Co$

$$lg[\% O]_{Fe-40\%Co} = -3,376 - \frac{3}{5} lg[\% Ti] + + 0,369[\% Ti] + \frac{3,510 \cdot 10^{-4}}{[\% Ti]^{3/5}};$$
(23*e*)

для Fe-60 % Co

$$lg[\% O]_{Fe-60\%Co} = -3,489 - \frac{3}{5} lg[\% Ti] + + 0,400[\% Ti] + \frac{2,788 \cdot 10^{-4}}{[\% Ti]^{3/5}};$$
(232)

для Fe-80 % Co

$$lg[\% O]_{Fe-80\%Co} = -3,695 - \frac{3}{5}lg[\% Ti] + + 0,433[\% Ti] + \frac{1,787 \cdot 10^{-4}}{[\% Ti]^{3/5}};$$
(23*d*)

для Со

$$lg[\% O]_{Co} = -4,015 - \frac{3}{5} lg[\% Ti] + + 0,467[\% Ti] + \frac{0,882 \cdot 10^{-4}}{[\% Ti]^{3/5}}.$$
 (23e)

Совместное решение уравнений (16) и (23) позволяет определить точку равновесия $\text{TiO}_2 \leftrightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5$. Пренебрегая членами с параметрами взаимодействия по причине их малых значений, получаем

$$\frac{1}{2} \lg K_{(13)} - \frac{1}{2} \lg [\text{Ti}] = \frac{1}{5} \lg K_{(18)} - \frac{3}{5} \lg [\text{Ti}]$$
(24)

ИЛИ

$$\lg[\text{Ti}]^{*2} = 2\lg K_{(18)} - 5\lg K_{(13)}.$$
 (24*a*)

Содержание титана в этой точке ([Ti]^{*2}) для сплавов различных составов при 1873 К приведено ниже:

При более высоких содержаниях титана продуктом реакции раскисления расплавов системы Fe–Co будет оксид Ti₂O₃. В этом случае реакция раскисления

$$Ti_2O_3(TB) = 2[Ti] + 3[O],$$
 (25)

$$K_{(25)} = \frac{([\mathrm{Ti}]f_{\mathrm{Ti}})^2 ([\mathrm{O}]f_{\mathrm{O}})^3}{a_{\mathrm{Ti}_2\mathrm{O}_3}}$$
(25*a*)

может быть представлена как сумма реакций

$$Ti_2O_3(TB) = 2Ti(TB) + \frac{3}{2}O_2(\Gamma),$$
 (26)

$$\Delta G^{\circ}_{(26)} = 1 495 105 - 251, 21T, Дж/моль [5];$$

$$2\text{Ti}(\text{TB}) = 2[\text{Ti}]_{1\%(\text{Fe}-\text{Co})},$$
$$\Delta G_{(27)}^{\circ} = 2RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{Ti}(\text{Fe}-\text{Co})}^{\circ} M_{\text{Fe}-\text{Co}}}{M_{\text{Ti}} \cdot 100}\right);$$
(27)

$$\frac{3}{2}O_{2}(\Gamma) = 3[O]_{1\%(Fe-Co)},$$

$$\Delta G_{(28)}^{\circ} = 3RT \ln\left(\frac{\gamma_{O(Fe-Co)}^{\circ}M_{Fe-Co}}{M_{O} \cdot 100}\right).$$
(28)

Для реакции (25) энергия Гиббса рассчитана по _дуравнению

$$\Delta G_{(25)}^{\circ} = \Delta G_{(26)}^{\circ} + \Delta G_{(27)}^{\circ} + \Delta G_{(28)}^{\circ}.$$

Полученные значения константы равновесия реакции (25) при 1873 К приведены в табл. 1. Концентрация кислорода в расплаве, равновесная с заданным содержанием титана, может быть рассчитана по уравнению

$$lg[\% O]_{Fe-Co} = \frac{1}{3} \{ lg K_{(25)} + lg a_{Ti_2O_3} - 2 lg[\% Ti] - (2e_{Ti(Fe-Co)}^{Ti} + 3e_{O(Fe-Co)}^{Ti})[\% Ti] - (3e_{O(Fe-Co)}^{O} + 2e_{Ti(Fe-Co)}^{O})[\% O] \}.$$
(29)

Оксид Ti₂O₃ при 1873 К твердый ($T_{_{\rm III}} = 2110$ К [14]), поэтому $a_{_{\rm Ti_2O_3}} = 1$. Величину [% O] в правой части уравнения (29) можно выразить через отношение $\left(\frac{K_{(25)}}{[\% \text{ Ti}]^2}\right)^{1/3}$, если принять в уравнении (25*a*), что $f_{_{\rm Ti}} \approx 1$ и $f_{_{\rm O}} \approx 1$. Тогда

$$lg[\%O]_{Fe-Co} = \frac{1}{3} \left\{ lg K_{(25)} - 2 lg[\%Ti] - \left(2e_{Ti(Fe-Co)}^{Ti} + 3e_{O(Fe-Co)}^{Ti} \right) [\%Ti] - \left(3e_{O(Fe-Co)}^{O} + 2e_{Ti(Fe-Co)}^{O} \right) \left(\frac{K_{(25)}}{[\%Ti]^2} \right)^{1/3} \right\}.$$
 (30)

С учетом полученных значений параметров взаимодействия при 1873 К уравнение (30) примет вид: для Fe

$$lg[\% O]_{Fe} = -3,408 - \frac{2}{3} lg[\% Ti] + + 0,307[\% Ti] + \frac{3,338 \cdot 10^{-4}}{[\% Ti]^{2/3}};$$
(30*a*)

для Fe-20%Co

$$lg[\% O]_{Fe-20\%Co} = -3,366 - \frac{2}{3} lg[\% Ti] + + 0,336[\% Ti] + \frac{3,805 \cdot 10^{-4}}{[\% Ti]^{2/3}};$$
(306)

для Fe-40%Co

$$lg[\% O]_{Fe-40\%Co} = -3,387 - \frac{2}{3} lg[\% Ti] + + 0,366[\% Ti] + \frac{3,755 \cdot 10^{-4}}{[\% Ti]^{2/3}};$$
(30*a*)

для Fe-60%Co

$$lg[\% O]_{Fe-60\%Co} = -3,486 - \frac{2}{3} lg[\% Ti] + + 0,397[\% Ti] + \frac{3,087 \cdot 10^{-4}}{[\% Ti]^{2/3}};$$
(30*z*)

для Fe-80%Co

$$lg[\% O]_{Fe-80\%Co} = -3,684 - \frac{2}{3} lg[\% Ti] + + 0,429[\% Ti] + \frac{2,025 \cdot 10^{-4}}{[\% Ti]^{2/3}};$$
(30*d*)

для Со

$$\lg[\% O]_{Co} = -4,002 - \frac{2}{3} \lg[\% Ti] + 0,462[\% Ti] + \frac{1,010 \cdot 10^{-4}}{[\% Ti]^{2/3}}.$$
 (30e)

Совместное решение уравнений (23) и (30) позволяет определить точку равновесия $Ti_3O_5 \leftrightarrow Ti_2O_3$. Пренебрегая членами с параметрами взаимодействия по причине их малых значений, получаем

$$\frac{1}{5} \lg K_{(23)} - \frac{3}{5} \lg [\text{Ti}] = \frac{1}{3} \lg K_{(30)} - \frac{2}{3} \lg [\text{Ti}]$$
(31)

или

$$\lg[\mathrm{Ti}]^{*3} = 5\lg K_{(30)} - 3\lg K_{(23)}.$$
 (31*a*)

Содержание титана в этой точке ([Ti]^{*3}) для сплавов различных составов при 1873 К приведено ниже:

Со, %	0	20	40	60	80	100
[Ti]* ³ , %	0,181	0,377	0,687	1,079	1,432	1,570

Образование монооксида титана ТіО при взаимодействии титана и кислорода в расплавах Fe-Co происходит при содержаниях титана существенно выше тех, какие используют для легирования данных расплавов, поэтому в настоящей работе эта область содержаний титана не рассматривается.

Зависимость констант равновесия реакций (1), (13), (18) и (25) от состава основы сплава при 1873 К показана на рис. 1. Значения констант равновесия приведены для реакции взаимодействия титана с одним атомом кислорода, растворенного в расплаве, что позволяет сделать сравнение приведенных зависимостей более наглядным. Как видно из представленных данных, по мере роста содержания кобальта в расплаве константы равновесия реакций (1) и (13) постоянно уменьшаются, а константы равновесия реакций (18) и (25) незначительно увеличиваются (при 20 % Со), а далее также постоянно уменьшаются, что говорит о повышении раскислительной способности титана. Это объясняется тем, что силы связи кислорода в жидком кобальте значительно слабее, чем в жидком железе $(\dot{\gamma}_{O(Fe)} = 0.0103 [3]; \dot{\gamma}_{O(Co)} = 0.161 [4])$, хотя и увеличиваются силы связей титана в расплаве ($\gamma_{Ti(Fe)} = 0,0083$ [7]; $\gamma_{Ti(Co)} = 0,00091$ [4]).



Рис. 1. Зависимость констант равновесия реакций (1), (13), (18) и (25) от состава основы сплава при 1873 К

Fig. 1. Dependence of the equilibrium constants for reactions (1), (13), (18) and (25) on the alloy base at 1873 K

Растворы кислорода в жидких железе и кобальте в присутствии титана изучены в целом ряде работ [5, 15 – 19]. Обобщенные результаты предыдущих исследований, в которых определены области существования оксидных фаз в железе и кобальте, раскисленных титаном, приведены на рис. 2. Результаты настоящей работы хорошо согласуются с литературными данными.

Рассчитанные равновесные концентрации титана и кислорода в расплавах системы Fe-Co различного состава при 1873 К приведены в табл. 2. Зависимости равновесной концентрации кислорода от содержания в расплаве титана и кобальта при 1873 К показаны на рис. 3. Как видно из представленных данных, раскислительная способность титана при увеличении содержания кобальта до 20 % снижается, а затем возрастает по мере увеличения содержания кобальта в расплаве. В железе, сплавах Fe-20% Co и Fe-40% Co раскислительная способность титана практически одинаковая.

Кривые растворимости кислорода в железокобальтовых расплавах проходят через минимум. Содержания титана, которым соответствуют минимальные концентрации кислорода, могут быть определены по уравнению [20]

$$[\% R]' = -\frac{m}{2,3(me_R^R + ne_O^R)},$$
(32)

где *т* и n – коэффициенты в формуле оксида $R_m O_n$.

Для чистого железа, сплавов Fe-20%Со и Fe-40%Со минимум приходится на область существования оксида Ti_2O_3 , а для остальных сплавов – на об-



Рис. 2. Зависимость области существования оксидных фаз от содержания титана в железе (*a*) и кобальте (б) при 1873 К по данным различных исследований. Метод определения состава оксидной фазы:

А – расчет; Б – метод исследования равновесия; В – анализ границы раздела металл-тигель методом дифракции обратно отраженных электронов; Г – рентгеноструктурный анализ продуктов раскисления

Fig. 2. Range of existence of oxide phases depending on the titanium content in (a) iron and (b) cobalt at 1873 K according to various studies. Determination method of the oxide phase composition:
 A – calculation; *B* – measurement of equilibrium; *B* – electron backscatter diffraction analysis of metal-crucible interface for equilibrium oxides;
 C – XRD analysis of deoxidation products

ласть существования оксида Ti_3O_5 . В этом случае уравнение (32) примет вид: для Ti_2O_3

$$[\% \text{ Ti}]' = -\frac{2}{2,3(2e_{\text{Ti}}^{\text{Ti}} + 3e_{\text{O}}^{\text{Ti}})};$$
 (32*a*)

для Ті₃О₅

$$[\% \text{ Ti}]' = -\frac{3}{2,3(3e_{\text{Ti}}^{\text{Ti}} + 5e_{\text{O}}^{\text{Ti}})}.$$
 (326)

Ниже приведены рассчитанные по уравнениям (32*a*) и (32*б*) значения содержаний титана в точках минимума и соответствующие им концентрации кислорода:

 Co, %
 0
 20
 40
 60
 80
 100

 [% Ti]'
 0,943
 0,863
 0,793
 0,651
 0,603
 0,559

 [% O]_WHT
 7,9 \cdot 10^{-4}
 9,3 \cdot 10^{-4}
 9,4 \cdot 10^{-4}
 7,7 \cdot 10^{-4}
 5,0 \cdot 10^{-4}
 2,5 \cdot 10^{-4}

Выводы. Для расплавов системы Fe-Co различного состава, содержащих титан, при 1873 К определены константы равновесия реакций взаимодействия титана и кислорода, коэффициенты активности при бесконечном разбавлении и параметры взаимодействия. Определены значения содержаний титана в точках равновесия между оксидными фазами (Fe, Co)O·TiO₂, TiO₂, Ti₃O₅ и Ti₂O₃. Рассчитаны зависимости растворимости кислорода в изученных расплавах от содержания кобальта и титана. Показано, что раскислительная способность титана при увеличении содер-



Рис. 3. Зависимость концентрации кислорода в расплавах систем Fe-Co от содержания титана при 1873 К и Co, %: 1-0; 2-20; 3-40; 4-60; 5-80; 6-100

Fig. 3. Dependence of the oxygen concentration in Fe–Co melts on the titanium content at 1873 K Co, %: 1-0; 2-20; 3-40; 4-60; 5-80; 6-100

Таблица 2

Равновесные концентрации титана и кислорода в расплавах системы Fe-Co при 1873 К

[T] 0/	[O], %							
[11], %	Fe	Fe – 20 % Co	Fe - 40 % Co	Fe - 60 % Co	Fe - 80 % Co	Со		
0,0005	0,0412	0,0401	0,0344	0,0250	0,0149	0,00698		
0,0010	0,0286	0,0279	0,0239	0,0175	0,0105	0,00492		
0,0011	0,0273	_	_	_	_	_		
0,0020	0,0189	0,0195	0,0168	0,0123	0,00736	0,00347		
0,0023	-	0,0182	_	_	_	_		
0,0042	_	_	0,0115	_	_	_		
0,0050	0,0108	0,0113	0,0104	0,00773	0,00465	0,00220		
0,0065	_	_	_	0,00678	—	_		
0,0087	_	_	—	_	0,00353	_		
0,0095	_	_	—	_	_	0,00160		
0,0100	0,00708	0,00744	0,00682	0,00525	0,00325	0,00155		
0,0200	0,00468	0,00493	0,00452	0,00348	0,00216	0,00104		
0,0500	0,00275	0,00290	0,00266	0,00206	0,00128	6,16.10-4		
0,1000	0,00188	0,00199	0,00183	0,00142	8,90.10-4	4,29.10-4		
0,1810	0,00140	_	_	_	_	_		
0,2000	0,00132	0,00141	0,00131	0,00103	6,48.10-4	3,15.10-4		
0,3770	_	0,00111	—	_	_	_		
0,5000	8,85.10-4	0,00101	9,78.10-4	7,81.10-4	5,04.10-4	2,51.10-4		
0,6870	_	-	9,44.10-4	—	_	_		
1,0000	7,94.10-4	9,34.10-4	9,54.10-4	8,17.10-4	5,47.10-4	2,83.10-4		
1,0790	_	-	_	8,35.10-4	_	_		
1,4320	-	-	—	-	6,74.10-4	_		
1,5700	-	-	_		_	3,95.10-4		
2,0000	0,00101	0,00128	0,00139	0,00128	9,39.10-4	5,28.10-4		

Table 2. Equilibrium concentrations of titanium and oxygen in the Fe-Co melts at 1873 K

жания кобальта до 20 % снижается, а затем возрастает по мере увеличения содержания кобальта в расплаве. Кривые растворимости кислорода в железокобальтовых расплавах, содержащих титан, проходят через минимум, положение которого смещается в сторону более низких содержаний титана по мере увеличения количества кобальта в расплаве. Дальнейшие присадки титана приводят к возрастанию концентрации кислорода в расплаве. При этом, чем выше содержание кобальта в расплаве, плаве, тем резче возрастает концентрация кислорода после минимума по мере добавления титана в расплав.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Сергеев В.В., Булыгина Т.И. Магнитотвердые материалы. М.: Энергия, 1980. – 224 с.
- Беляев И.В., Баженов В.Е., Моисеев А.В., Киреев А.В. Новый сплав для монокристаллических постоянных магнитов на базе системы Fe-Co-Ni-Cu-Al-Ti // Физика металлов и металловедение. 2016. Т. 117. № 3. С. 224 – 232.

 Steelmaking Data Sourcebook. – N.Y.-Tokyo: Gordon & Breach Science Publ., 1988. – 325 p.

- Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of dilute liquid cobalt alloys // Canadian Metallurgical quarterly. 1976. Vol. 15. No. 2. P. 123 – 127.
- Куликов И.С. Раскисление металлов. М.: Металлургия. 1975. – 504 с.
- Дашевский В.Я., Александров А.А., Леонтьев Л.И. Термодинамика растворов кислорода в расплавах систем Fe-Ni, Fe-Co и Co-Ni // Изв. вуз. Черная металлургия. 2015. Т. 58. № 1. С. 54-60.
- Александров А.А., Дашевский В.Я. Растворимость кислорода в железоникелевых расплавах, содержащих титан // Изв. вуз. Черная металлургия. 2014. Т. 57. № 11. С. 54 – 59.
- Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys / R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins etc. – Ohio: Metals Park, Amer. Soc. Metals. 1973. – 1435 p.
- Cha W.Y., Miki T., Sasaki Y., Hino M. Temperature dependence of Ti deoxidation equilibria of liquid iron in coexistence with Ti₃O₅ and Ti₂O₃ // ISIJ International. 2008. Vol. 48. No. 6. P. 729 – 738.
- Frohberg M.G., Wang M. Thermodynamic properties of sulphur in liquid copper-antimony alloys at 1473 K // Z. Metallkd. 1990. Vol. 81. No. 7. P. 513 – 518.

- Снитко Ю.П., Суровой Ю.Н., Лякишев Н.П. О связи параметров взаимодействия с атомными характеристиками компонентов // Доклады Академии наук. 1983. Т. 286. № 5. С. 1154 1156.
- Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Kanevskii A.G., Makarov M.A. Deoxidation equilibrium of titanium in the iron-nickel melts // ISIJ International. 2010. Vol. 50. No. 1. P. 44 52.
- Вагнер К. Термодинамика сплавов. М.: Металлургиздат, 1957. – 179 с.
- Куликов И.С. Термодинамика оксидов. М.: Металлургия, 1986. – 344 с.
- **15.** Suzuki K., Sanbongi K. Equilibrium study on deoxidation of steel with titanium // Trans. ISIJ. 1975. Vol. 15. P. 618 627.
- Janke D., Fischer W.A. Desoxidationsgleichgewichte von Titan, Aluminium und Zirconium in Eisenschmelzenbei 1600 °C // Arch. Eisenhüttenwes. 1976. B. 47. No. 4. P. 195 – 198.

- Jung I.H., Decterov S.A., Pelton A.D. A Thermodynamic model for deoxidation equilibria in steel // Metall. Mater. Trans. B. 2004. Vol. 35B. P. 493 – 507.
- Cha W.Y., Miki T., Sasaki Y., Hino M. Identification of titanium oxide phases equilibrated with liquid Fe-Ti alloy based on EBSD analysis // ISIJ International. 2006. Vol. 46. No. 7. P. 987 – 995.
- Pak J.J., Jo J.O., Kim S.I. etc. Thermodynamics of titanium and oxygen dissolved in liquid iron equilibrated with titanium oxides // ISIJ International. 2007. Vol. 47. No. 1. P. 16 – 24.
- 20. Дашевский В.Я., Александров А.А., Леонтьев Л.И. Термодинамика растворов кислорода при комплексном раскислении расплавов системы Fe−Co // Изв. вуз. Черная металлургия. 2014. Т. 57. № 5. С. 33 – 41.

Поступила 20 июня 2016 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2017. VOL. 60. No. 3, pp. 230–240.

OXYGEN SOLUBILITY IN TITANIUM-CONTAINING Fe-Co MELTS

A.A. Alexandrov¹, V.Ya. Dashevskii^{1, 2}, L.I. Leont'ev^{1, 2, 3}

¹ Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Moscow, Russia

² National University of Science and Technology "MISIS" (MISIS), Moscow, Russia

³ Scientific Council on Metallurgy and Metal Science of Russian Academy of Sciences (Department of Chemistry and Material Sciences), Moscow, Russia

- Abstract. Thermodynamic analysis of oxygen solutions in titaniumcontaining Fe-Co melts was carried out. The equilibrium constants of interaction of titanium and oxygen dissolved in the Fe-Co melts, the activity coefficients of titanium and oxygen at infinite dilution, and the interaction parameters characterizing these solutions for melts of different composition at 1873 K were determined for the first time. As the cobalt content in the melt grows the equilibrium constants of interaction of titanium and oxygen are decreased from iron $(\lg K(\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2) = -7,194;$ $\lg K(\text{TiO}_2) = -6,125; \lg K(\text{Ti}_2\text{O}_5) = -16,793; \lg K(\text{Ti}_2\text{O}_2) = -10,224)$ to cobalt $(\lg K(\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2) = -8,580; \lg K(\text{TiO}_2) = -7,625; \lg K(\text{Ti}_2\text{O}_5) =$ = -20,073; $\lg K(Ti_2O_3) = -12,005$). Titanium contents in equilibrium points of oxide phases (Fe,Co)O TiO2, TiO2, TiO2, and Ti₂O₂ were determined. The titanium content in equilibrium point $(Fe, Co)O \cdot TiO_2 \leftrightarrow TiO_2$ decreases from $1.0 \cdot 10^{-4}$ % Ti in the iron to 1,9.10⁻⁶ % Ti in cobalt. The titanium content in equilibrium point $TiO_2 \leftrightarrow Ti_2O_5$ increases from 0,0011 % Ti in the iron to 0,0095 % Ti in cobalt. The titanium content in equilibrium point $Ti_2O_2 \leftrightarrow Ti_2O_2$ increases from 0,181 % Ti in the iron to 1,570 % Ti in cobalt. The dependences of the oxygen solubility on the contents of cobalt and titanium in the studied melts were calculated. With increasing cobalt content in melt to 20 %, the deoxidation ability of titanium decreases and then rises with the further addition of cobalt. In iron, Fe-20 % Co and Fe-40 % Co alloys deoxidation ability of titanium is practically the same. The curves of the oxygen solubility in titanium-containing iron-cobalt melts pass through a minimum, which shifts toward lower titanium contents with increasing cobalt content of the melt. Further titanium additions leads to an increase in the oxygen concentration in the melt so that with the higher cobalt content in the melt, the increase in the oxygen content after the minimum is steeper as titanium is added to the melt.
- *Keywords*: Fe-Co melts, titanium, oxygen, oxides phases, thermodynamic analysis, interaction parameters, oxygen solubility.

REFERENCES

- 1. Sergeev V.V., Bulygina T.I. *Magnitotverdye materialy* [Hard magnetic materials]. Moscow: Energiya. 1980, 224 p. (In Russ.).
- Belyaev I.V., Bazhenov V.E., Moiseev A.V., Kireev A.V. New Fe-Co-Ni-Cu-Al-Ti alloy for single-crystal permanent magnets. *Physics of Metals and Metallography*. 2016, vol. 117, no. 3, pp. 214–221.
- Steelmaking data sourcebook. N.Y.-Tokyo: Gordon & Breach Science Publ., 1988, 325 p.
- Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of dilute liquid cobalt alloys. *Canadian Metallurgical quarterly*. 1976, vol. 15, no. 2, pp. 123–127.
- Kulikov I.S. *Raskislenie metallov* [Deoxidation of Metals]. Moscow: Metallurgiya, 1975, 504 p. (In Russ.).
- Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Leont'ev L.I. Thermodynamics of oxygen solutions in the Fe Ni, Fe Co and Ni Co melts. Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2015, vol. 58, no. 1, pp. 54–60. (In Russ.).
- Aleksandrov A.A., Dashevskii V.Ya. Oxygen solubility in titaniumcontaining Fe – Ni melts. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya* = *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2014, vol. 57, no. 11, pp. 54–59. (In Russ.).
- Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T., Gleiser M., Kelley K.K. Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys. Ohio: Metals Park, Amer. Soc. Metals., 1973, 1435 p.
- Cha W.Y., Miki T., Sasaki Y., Hino M. Temperature dependence of Ti deoxidation equilibria of liquid iron in coexistence with 'Ti₃O₅' and Ti₂O₃. *ISIJ International*. 2008, vol. 48, no. 6, pp. 729–738.
- Frohberg M.G., Wang M. Thermodynamic properties of sulphur in liquid copper-antimony alloys at 1473 K. Z. Metallkd. 1990, vol. 81, no. 7, pp. 513–518.
- Snitko Yu.P., Surovoi Yu.N., Lyakishev N.P. Connection of interaction parameters with the atomic characteristics of components. *DAN*. 1983, vol. 286, no. 5, pp. 1154–1156. (In Russ.).
- Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Kanevskii A.G., Makarov M.A. Deoxidation equilibrium of titanium in the iron-nickel melts. *ISIJ International*. 2010, vol. 50, no. 1, pp. 44–52.
- Wagner Carl. Thermodynamics of alloys. Cambridge: Addison-Wesley press, 1952, 161 p. (Russ.ed.: Wagner C. Termodinamika splavov. Moscow: Metallurgizdat, 1957, 179 p.).
- Kulikov I.S. *Termodinamika oksidov* [Thermodynamics of oxides]. Moscow: Metallurgiya, 1986, 344 p.
- 15. Suzuki K., Sanbongi K. Equilibrium study on deoxidation of steel with titanium. *Trans. ISIJ.* 1975, vol. 15, pp. 618–627.

- Janke D., Fischer W.A. Desoxidationsgleichgewichte von Titan, Aluminium und Zirconium in Eisenschmelzen bei 1600 °C. Arch. Eisenhüttenwes. 1976, B. 47, no. 4, S. 195–198. (In Germ.).
- Jung I.H., Decterov S.A., Pelton A.D. A Thermodynamic model for deoxidation equilibria in steel. *Metall. Mater. Trans. B.* 2004, vol. 35B, pp. 493–507.
- Cha W.Y., Miki T., Sasaki Y., Hino M. Identification of titanium oxide phases equilibrated with liquid Fe-Ti alloy based on EBSD analysis. *ISIJ International*. 2006, vol. 46, no. 7, pp. 987–995.
- Pak J.J., Jo J.O., Kim S.I., Kim W.Y., Chung T.I., Seo S.M., Park J.H., Kim D.S. Thermodynamics of titanium and oxygen dissolved in liquid iron equilibrated with titanium oxides. *ISIJ International*. 2007, vol. 47, no. 1, pp. 16–24.
- 20. Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Leont'ev L.I. Thermodynamics of oxygen solutions at complex deoxidation of the Fe-Co

melts. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy.* 2014, vol. 57, no. 5, pp. 33–41. (In Russ.).

Information about the authors:

A.A. Alexandrov, Cand. Sci.(Eng.), Senior Researcher

(a.a.aleksandrov@gmail.com)

V.Ya. Dashevskii, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair "Energyefficient and Resource-saving Industrial Technologies", Head of the Laboratory (vdashev@imet.ac.ru)

L.I. Leont'ev, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Academician, Adviser of the Russian Academy of Sciences, Chief Researcher

(lleontev@imet.ac.ru; leo@presidium.ras.ru)

Received June 20,2016

ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2017. Том 60. № 3. С. 241 – 246. © 2017. Бердников В.И., Гудим Ю.А.

УДК 541.11

ИДЕНТИФИКАЦИЯ АССОЦИАТОВ В РАСТВОРАХ С ПОЛОЖИТЕЛЬНЫМИ ОТКЛОНЕНИЯМИ ОТ ЗАКОНА РАУЛЯ

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

¹ООО Промышленная компания «Технология металлов»

(454018, Россия, Челябинск, ул. Косарева 63, офис 486) ² Южно-Уральский государственный университет

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

Аннотация. Для идентификации ассоциатов в бинарном металлическом растворе с положительными отклонениями от закона Рауля использовался вариант модели идеальных ассоциированных растворов, учитывающий самоассоциацию только одного компонента раствора. Кроме того, при определении химического равновесия компонентов по закону действующих масс использовались не относительные, а абсолютные характеристики масс. Это позволило в конечном итоге определять не эмпирические константы комплексообразования ассоциатов, а имеющие ясный физический смысл константы химического равновесия между ассоциатами и мономерами раствора. Однако такой прием потребовал введения в расчет дополнительной расчетной характеристики – суммы молей всех химических соединений в растворе. Было установлено, что эта величина численно равна обратной величине коэффициента активности неассоциированного компонента раствора. Возможность независимого определения подобной характеристики позволила заметно упростить исходную систему расчетных уравнений, т. е. исключить уравнение нормировки мольного состава раствора, сохранив лишь два уравнения материального баланса компонентов раствора. Полученный расчетный алгоритм позволил решать численным методом как «обратную» задачу (определение порядка и термодинамических свойств самоассоциата по опытным данным), так и «прямую» задачу (определение активностей компонентов раствора в соответствие с их термодинамическими свойствами). Справочная информация о термодинамических свойствах самоассоциатов в настоящее время практически отсутствует, поэтому решение прямой задачи пока будет полезным лишь для проверки результатов решения обратной задачи. Выполнена идентификация ассоциатов для одиннадцати бинарных сплавов, содержащих хром или медь, т. е. химических элементов, наиболее склонных к самоассоциации. Установлено, что каждый из упомянутых элементов может образовывать ассоциаты различных порядков величиной от трех до шестнадцати. Для сплавов, образующих ассоциаты с невысоким порядком (менее десяти), расчетная энергия образования ассоциата, приходящаяся на одну химическую связь, составила около 15 кДж/моль. Полная расчетная энергия образования ассоциатов для сплавов с высоким порядком ассоциатов (более десяти) составила около 360 кДж/моль. Отмечается, что концентрационная зависимость порядка ассоциации была не совсем стабильной и имела тенденцию к возрастанию при малых концентрациях ассоциируемого компонента. Тем не менее, абсолютная погрешность аппроксимации изотерм активностей анализируемых сплавов по принятой расчетной модели оставалась малой и находилась в пределах 0,004 – 0,025.

Ключевые слова: бинарный металлический раствор, модель идеальных ассоциированных растворов, положительные отклонения от закона Рауля, самоассоциация, порядок ассоциатов, сплавы с хромом и медью, энергия образования ассоциатов.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-3-241-246

В многочисленных исследованиях, например в работах [1-6], было показано, что термодинамическая модель идеальных ассоциированных растворов (ИАР) [1] может использоваться для моделирования жидких бинарных систем с положительными отклонениями от закона Рауля при условии наличия в растворе A-B самоассоциатов (кластеров) типа A_{a} или B_{a} , где q – число атомов в ассоциате (порядок ассоциата). Однако применение этой модели на практике осложнялось тем, что в существующих базах данных, таких как [7-9], полностью отсутствовала информация о термодинамических свойствах подобных химических соединений. Предпринималась попытка рассчитать термодинамические характеристики самоассоциатов нескольких щелочных металлов [10, 11], однако их использование в последующем компьютерном моделировании [12] не позволило сделать определенные выводы. Поэтому представляется более перспективным другой подход к решению возникшей проблемы – определять числа и типы самоассоциатов, а также их термодинамические свойства, исходя непосредственно из результатов экспериментальных определений активностей компонентов в бинарных металлургических сплавах.

Ранее в работах [13, 14] традиционно считалось, что химическое равновесие между ассоциатами и мономерами в растворе осуществляется в соответствии с формулами

$$k_{A} = \frac{x_{A_{p}}}{x_{A}^{p}}; \ k_{B} = \frac{x_{B_{q}}}{x_{B}^{q}}, \tag{1}$$

где k_i – эмпирические коэффициенты комплексообразования ассоциатов; x_i – мольные доли ассоциатов и мономеров в растворе.

Однако в правых частях уравнений закона действующих масс (1) должны указываться не относительные, а абсолютные величины масс:

$$K_A = \frac{\mathbf{v}_{A_p}}{\mathbf{v}_A^p}; \quad K_B = \frac{\mathbf{v}_{B_q}}{\mathbf{v}_B^q}, \tag{2}$$

где K_i – коэффициенты химического равновесия при образовании ассоциатов из мономеров по реакциям $pA = A_p$, $qB = B_q$; v_i – количество молей соответствующих компонентов. Коэффициенты K_i , в отличие от коэффициентов k_i , имеют более ясный физический смысл, что позволяет более обоснованно применять нижеприведенное уравнение (12).

Работоспособный алгоритм, полностью учитывающий условия (2), получить не удалось. Но вполне удовлетворительные решения были получены при условии, что в исследуемых системах образуется только один тип ассоциатов – B_a. Достоверных критериев для определения того, какой из двух компонентов раствора образует самоассоциаты, нет. Поэтому для первичного анализа использовали системы, содержащие хром и медь, т. е. компоненты, наиболее склонные к самоассоциации. В связи с этим возник вопрос – как поступать с системами Fe-Cr и Cu-Cr, являющимися по данным работы [15] абсолютно «симметричными» относительно компонентов А и В. Дополнительная проверка этих данных по соотношению Гиббса-Дюгема выявила слабую асимметрию систем, что позволило корректно обработать справочную информацию.

Таким образом, по аналогии с методикой [14] можно сформулировать три расчетных уравнения – уравнение нормировки состава системы и два уравнения баланса масс компонентов:

$$v_A + v_B + v_{B_a} = v; \qquad (3.1)$$

$$\mathbf{v}_A = X_A; \tag{3.2}$$

$$\mathbf{v}_B + q \mathbf{v}_{B_q} = X_B, \tag{3.3}$$

где v – общее число молей в системе; X_i – балансовые содержания компонентов в системе (в молях).

Система уравнений (3) с учетом определения константы равновесия K_B по соответствующему уравнению (2), а также с учетом определения относительных концентраций $x_A = v_A/v$, $x_B = v_B/v$ и дополнительного нормировочного условия $X_A + X_B = 1$ получит вид:

$$x_A \mathbf{v} + x_B \mathbf{v} + K_B x_B^q \mathbf{v}^q = \mathbf{v}; \tag{4.1}$$

$$x_A v = 1 - X_B; \tag{4.2}$$

$$x_B \mathbf{v} + q K_B x_B^q \mathbf{v}^q = X_B. \tag{4.3}$$

Образующийся ассоциат B_q имеет максимальную концентрацию m при максимальной концентрации ком-

понента *B* в точке $X_B = 1$. Следовательно концентрация мономера *B* при $X_B = 1$ будет равна $x_B = 1 - m$. Но термодинамическая активность мономера a_B в этой точке все равно принимается равной единице (стандартное состояние). Поэтому переход от относительных концентраций мономеров к их активностям будет осуществляться по формулам

$$x_A = a_A; \ x_B = a_B(1-m),$$
 (5)

т. е. не так, как в системах с отрицательными отклонениями от закона Рауля.

Выражение величины константы химического равновесия в точке $X_B = 1$ будет следующее:

$$K_B = \frac{v_{B_q}}{v_B^q} = \frac{x_{B_q}v}{x_B^q v^q} = \frac{m}{(1-m)^q v^{q-1}}.$$
 (6)

Константа равновесия K_B должна сохранять свою величину в каждой точке концентрационного интервала $X_B = 0...1$. Поэтому число молей ассоциатов при любых концентрациях X_B определится выражением

$$v_{B_q} = \frac{m}{(1-m)^q \, v^{q-1}} \, a_B^q (1-m)^q \, v^q = m a_B^q v. \tag{7}$$

Исходя из этого, расчетная система уравнений преобразуется к виду

$$a_A + a_B(1-m) + ma_B^q = 1;$$
 (8.1)

$$a_A = (1 - X_B) v^{-1};$$
 (8.2)

$$a_B(1-m) + qma_B^q = X_B v^{-1}.$$
 (8.3)

Уравнение (8.2) демонстрирует следующий факт:

$$v = \frac{1}{\gamma_A},\tag{9}$$

т. е. характеристика ассоциированного раствора v оказалась величиной, обратной коэффициенту активности неассоциированного компонента раствора, что может быть объяснено его неявной зависимостью по соотношению Гиббса-Дюгема с ассоциированным компонентом раствора.

Поскольку параметр v может быть определен независимым методом, то его можно исключить из системы уравнений (8), сократив порядок системы до двух:

$$a_A + a_B(1-m) + ma_B^q = 1;$$
 (10.1)

$$a_B(1-m) + qma_B^q = \frac{a_A X_B}{1-X_B}.$$
 (10.2)

Система уравнений (10) позволяет численным методом решать два типа задач:
– «прямая» задача, определение величин a_A и a_B по заданным значениям X_B и усредненным значениям параметров \overline{q} и \overline{m} ;

– «обратная» задача, определение величины параметров \overline{m} , \overline{q} по опытным данным $(a_A, a_B) = f(X_B)$.

Справочная информация, необходимая для прогнозирования термодинамических свойств систем с положительными отклонениями от закона Рауля, в настоящее время отсутствует. Поэтому прямая задача реализуется лишь для проверки результатов вычислений, выполненных при выполнении обратной задачи. Оценку погрешности аппроксимации опытных данных по этой модели удобно оценивать величиной средней абсолютной погрешности

$$\delta = \frac{\sum_{l=1}^{n} \left| a_{e, \text{ pacyer}} - a_{e, \text{ опыт}} \right|}{n}, \qquad (11)$$

где $a_e = 1 - a_A - a_B$ – избыточная активность раствора; *n* – число измерений.

При удовлетворительных результатах аппроксимации определяется константа равновесия по формуле (6) и соответствующая величина энергии Гиббса

$$\Delta G_R = -2,306 RT \lg K_R, \tag{12}$$

где *R* – универсальная газовая постоянная; *T* – температура.

В табл. 1 приводятся результаты подобных расчетов по одиннадцати системам, содержащим хром или медь. Вариация средних величин порядка ассоциатов \bar{q} была большой (от 3 до 17), вариация параметра \bar{m} – значительно меньше (от 0,53 до 0,85). Для сплавов с невысокой величиной \overline{q} вычисленные значения энергии Гиббса определенно коррелируют со значениями порядка ассоциатов (рис. 1). Можно считать, что энергия Гиббса, приходящаяся на одну химическую связь $\frac{-\Delta G_B}{\overline{q}-1}$,

имеет величину порядка –15 кДж/моль. Эта величина совпадает со значением энергии образования самооассоцитов из атомов меди $E_{\rm acc} = 15,1$ кДж/моль, указанном в работе [19]. Для сплавов с высокой величиной \bar{q} полная энергия Гиббса получила постоянное значение порядка – 360 кДж/моль.

Представляет интерес рассмотреть также характер концентрационных зависимостей $(q, m) = f(X_B)$ в сплавах. В табл. 2 и на рис. 2 отображены результаты расчета термодинамических свойств системы Ni-Cu при 1873 К по данным работы [16]. Значение параметра v при концентрации $X_{Cu} = 1$ определялось, как это следует из уравнений (8.3) и (9), по формуле

$$\nu(1) = \frac{1}{\gamma_{\rm Ni}(1)} = \frac{1}{1 - m + qm}.$$
 (12)

Очевидно, что при возрастании концентрации меди в растворе параметр *m* изменяется мало, а параметр *q* имеет тенденцию к возрастанию своей величины. Тем не менее, расчет активностей компонентов по усредненным значениям параметров \bar{q} и \bar{m} осуществляется с приемлемой точностью ($\delta = 0,006$). Такой же характер носят указанные зависимости и для других сплавов.

С целью уточнения характера концентрационных зависимостей параметров *q* и *m* выполнили усреднение результатов вычислений по всем одиннадцати ис-

Таблица 1

Расчетные характеристики ассоциатов в хром- и медьсодержащих системах

		• • • •	1	
lable I l'olon otod a	howootowiction of	accomptor in oh	HOMO AND AONNON	acatoma a cristoma
	THAT ACTED STOCK OF	accountaies on com	Fome sho comper-	CONTRACTOR SVSTPLINS
Indic I. Cuiculated		associates in ch		

					Характеристики ассоциатов					
Номер С	Система	<i>Т</i> , К	Источник	Ассоциат	\overline{m}	ν	δ	lg <i>K</i>	$-\Delta G,$ кДж/моль	
1	Fe-Cr	2273	[15]	Cr ₃	0,536	0,798	0,004	0,965	42,0	
2	La-Cr	2273	[15]	Cr ₁₂	0,688	0,674	0,016	7,984	347,4	
3	Ce-Cr	2073	[15]	Cr ₁₄	0,711	0,664	0,020	9,704	385,1	
4	Y-Cr	2273	[15]	Cr ₁₇	0,607	0,704	0,017	9,007	391,9	
5	Bi-Cu	1373	[16]	Cu ₃	0,645	0,774	0,013	1,383	36,3	
6	Ag-Cu	1400	[16]	Cu ₅	0,585	0,743	0,011	2,096	56,2	
7	Ni-Cu	1873	[16]	Cu ₈	0,606	0,709	0,006	3,942	141,4	
8	Fe-Cu	1873	[17]	Cu ₁₀	0,853	0,607	0,025	10,52	377,0	
9	Cr-Cu	2273	[15]	Cu ₁₁	0,727	0,649	0,010	8,260	359,5	
10	Co-Cu	1873	[18]	Cu ₁₂	0,780	0,633	0,018	10,31	369,8	
11	Pb-Cu	1473	[16]	Cu ₁₆	0,733	0,642	0,018	12,03	339,4	



Рис. 1. Зависимости энергии образования ассоциатов от порядка ассоциатов: $l - \Delta G = -15(q - 1)$ кДж/моль; $2 - \Delta G = -360$ кДж/моль

Fig. 1. Dependences of the formation energy of associates from their order: $l - \Delta G = -15 (q - 1) \text{ kJ/mol}; 2 - \Delta G = -360 \text{ kJ/mol}$

следуемым системам (табл. 3, рис. 3). Выяснилось, что порядок ассоциатов действительно возрастает по мере увеличения концентрации ассоциируемого компонента, но после достижения середины концентрационного интервала его величина стабилизируется. Нестабильность идентификации порядка ассоциата, оцениваемая величиной статистического стандартного отклонения о, проявляется аналогично. На конечном участке концентрационного интервала она почти в 7 раз больше, чем на начальном участке. Поэтому даже малые изменения активностей компонентов на конечном участке могут при-



Рис. 2. Термодинамические свойства сплава Ni–Cu при 1873 К: --- опытные данные [16]; ---- расчет по уравнениям (10) при $\overline{q} = 8, \overline{m} = 0,606;$ ---- расчет по уравнению (8.2)

Fig. 2. Thermodynamic properties of the alloy Ni–Cu at 1873 K: - - - experienced data [16]; - - calculation on the equations (10) at $\overline{q} = 8$, $\overline{m} = 0.606$; ---- - calculation on the equation (8.2)

водить к значительным изменениям расчетных значений порядка ассоциатов. И наоборот, идентификация параметра m, и, следовательно, определение энергетических характеристик модели K и ΔG осуществляется во всем диапазоне концентраций относительно стабильно.

В системах с сильными отрицательными отклонениями от закона Рауля наблюдалась иная картина – наибольшие погрешности экспериментальных определений активностей компонентов имели место при $X_B = 0.5$ [20], т. е. в точках с максимальными концентрациями гетероассоциатов. Отсюда можно сделать вывод,

Таблица 2

Данны	е работы	[16]	Расчет							
X _{Cu}	a _{Ni}	a _{Cu}	q	т	ν	x _{Cu}	x _{Cu₈}	a _{Ni}	a _{Cu}	δ
0	1,000	0	_	_	1,000	0	0	1,000	0	_
0,1	0,904	0,253	4,5	0,626	0,996	0,100	0	0,900	0,254	0,003
0,2	0,826	0,455	5,7	0,633	0,969	0,189	0,002	0,809	0,479	0,008
0,3	0,758	0,593	7,4	0,614	0,923	0,238	0,010	0,752	0,603	0,004
0,4	0,705	0,682	8,5	0,602	0,851	0,266	0,025	0,709	0,674	0,004
0,5	0,669	0,729	8,1	0,612	0,747	0,287	0,047	0,666	0,727	0,005
0,6	0,626	0,772	7,8	0,624	0,639	0,305	0,077	0,618	0,774	0,006
0,7	0,579	0,806	6,5	0,687	0,518	0,322	0,122	0,556	0,818	0,011
0,8	0,462	0,871	9,1	0,568	0,433	0,341	0,191	0,468	0,866	0,001
0,9	0,326	0,930	12,5	0,487	0,307	0,363	0,316	0,321	0,921	0,014
1,0	0	1,000	_	_	0,196	0,394	0,606	0	1,000	_
Среднее			8,0	0,606						0,006

Термодинамические свойства сплава Ni–Cu при 1873 К *Table 2.* Thermodynamic properties of the alloy Ni–Cu at 1873 К

Таблица З

Концентрационные зависимости параметров q и m

Параметр Показатели	Ποτιοροποτι	Концентрация компонента В, мольные доли								
	Показатель	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
q	Среднее	4	7	9	10	11	12	12	12	12
	σ_{q}	1,2	2,6	3,7	4,6	6,2	7,7	7,8	7,3	7,8
т	Среднее	0,725	0,695	0,665	0,653	0,654	0,659	0,680	0,688	0,692
	σ_m	0,11	0,09	0,10	0,11	0,12	0,11	0,08	0,10	0,12





Рис. 3. Зависимость порядка ассоциатов от концентрации сплава: $l-q;\,2-\sigma_a$

Fig. 3. Dependence of the order of associates from alloy concentration: $l-q; 2-\sigma_a$

что значительные колебания результатов определений активностей компонентов в растворе любого типа обусловлены повышенной ассоциированностью раствора в исследуемом концентрационном интервале. Таким образом, при исследовании раствора с положительными отклонениями от закона Рауля можно будет уже на стадии эксперимента оценивать уровень воспроизводимости определений активности компонентов на краях концентрационного интервала и на основании этого устанавливать, какой из компонентов раствора в большей степени подвержен самоассоциации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика: Пер. с англ. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1966. – 512 с.
- **2.** Морачевский А.Г. Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем. – М.: Металлургия, 1987. – 240 с.
- Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. – М.: Металлургия, 1993. – 304 с.
- Морачевский А.Г., Мокриевич А.Г., Майорова Е.А. Применение модели идеального ассоциированного раствора к жидким металлическим системам с положительными и знакопеременными отклонениями от закона Рауля // Журнал прикладной химии. 1993. Т. 66. Вып. 9. С. 2006 –2011.

- Шуняев К.Ю., Ватолин Н.А. Термодинамические характеристики смешения и плавления в модели ассоциированных растворов // Физическая химия и технология в металлургии: Сб. науч. тр. – Екатеринбург: Уро РАН, 1996. С. 91 – 99.
- Гультяй И.И., Леменев М.М. Описание положительных отклонений от идеальности в двойных металлических расплавах моделью «идеальной химической теории» // Металлы. 2005. № 6. С. 45 – 51.
- Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА.OWN). – Екатеринбург: УрО РАН, 1997. – 231 с.
- Electronic resource: Database HSC Chemistry 6 AnttiRoine Pori (Finland): Research Oy Information Service, 2006.
- Трусов Б.Г. База данных и программный комплекс Тегга 2.1. – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2013. Электронный ресурс.
- Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Ильиных Н.И. Термодинамические исследования в системе жидкий Li–Ar с учетом возможности существования кластеров Li₂-Li₅ // Расплавы. 2002. № 3. С. 3 – 13.
- Моисеев Г.К. Оценка термохимических свойств и термодинамических функций некоторых летучих и конденсированных кластеров щелочных металлов // Расплавы. 2003. № 4. С. 68 84.
- Моисеев Г.К. Активности компонентов и характеристики смешения в расплавах бинарных систем щелочных металлов с учетом малых кластеров и ассоциатов // Расплавы. 2004. № 5. С. 62 – 77.
- Бердников В.И., Гудим Ю.А., Картелева М.И. Применение модели идеальных ассоциированных растворов к системам с положительными отклонениями от закона Рауля // Изв. вуз. Черная металлургия. 2003. № 5. С. 11 – 17.
- Бердников В.И., Гудим Ю.А. Термодинамическая модель идеальных ассоциированных растворов с положительными отклонениями от закона Рауля // Изв. вуз. Черная металлургия. 2014. Т. 57. № 9. С. 29 – 32.
- Терехов С.В. Моделирование тепловых и кинетических свойств реальных систем. – Донецк: Вебер, Донецкое отделение, 2007. – 306 с.
- 16. Физико-химические свойства жидкой меди и ее сплавов: Справочник / А.А. Белоусов, С.Г. Бахвалов, С.Н. Алешина и др. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 124 с.
- Баталин Г.И.Термодинамика жидких сплавов на основе железа. – Киев.: Вища школа, 1980. – 132 с.
- 18. Морачевский А.Г., Колосова Е.Ю., Цымбулов Л.Б., Цемехман Л.Ш. Термодинамические свойства расплавов системы Cu-Ni-Co-Fe // Журнал физической химии. 2006. Т. 80. № 11. C. 2006 – 2010.
- **19.** Свидунович Н.А., Глыбин В.П., Свирко Л.К. Взаимодействие компонентов в сплавах. М.: Металлургия. 1989. 158 с.
- Desai P.D. Thermodynamic properties of binary aluminum alloys // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1987. Vol. 16. No. 1. P. 110 – 124.

Поступила 26 марта 2015 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2017. VOL. 60. No. 3, pp. 241-246.

IDENTIFICATION OF ASSOCIATES IN SOLUTIONS WITH POSITIVE DEVIATIONS FROM RAOULT'S LAW

V.I. Berdnikov¹, Yu.A. Gudim^{1,2}

¹ LLC Industrial Company "Technology of Metals", Chelyabinsk, Russia ² South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

- Abstract. To identify associates in a binary metal solution with positive deviations from Raoult's law, a version of ideal associated solution model was used that only took into account self-association of one solution component. Besides, absolute (rather than relative) characteristics of mass were used to identify chemical equilibrium of components according to the law of mass action. As a result, this allowed finding the chemical equilibrium constants between solution associates and monomers, which have a clear physical meaning, rather than empirical constants of associates' complex formation. This technique, however, required introduction of an additional calculated characteristic - the sum of all chemical compounds in the solution. It was found that this value was numerically equal to the reverse activity coefficient of the solution's non-associated component. The possibility of independent determination of such characteristic allowed notable simplifying the initial system of computational equations, i.e. excluding the equation of solution's molar composition normalization, only keeping two equations of material balance of solution components. The resulting algorithm allowed using the numerical method to solve both the 'inverse' problem (finding the degree and thermodynamic properties of the self-associate based on testing data) and the 'direct' problem (finding solution component activities according to their thermodynamic properties). At the present time, there is almost no reference information about thermodynamic properties of self-associates; therefore, the solution of the direct problem currently will only be useful for the verification of the inverse problem solution results. Associates were identified for 11 binary alloys containing chromium or copper, i.e. chemical elements mostly amenable to self-association. It was found that each of the mentioned elements could form associates of different degrees, from 3 to 16. For alloys that form associates with low degrees (less than 10), the calculated energy of associate formation necessary for one chemical bond was found to be about 15 kJ/mole. The full calculated energy of associate formation for alloys with high degree of associates (more than 10) was found to be about 360 kJ/mole. It was noted that concentration dependence of the association degree was not quite stable and tended to increase at low concentrations of the associated component. Under the employed calculating model, however, the absolute error of activity isotherm approximation of the analyzed alloys remained low and ranged 0.004 - 0.025.
- *Keywords*: binary metal solution, ideal associated solution model, positive deviations from Raoult's law, self-association, degree of associates, chromium and copper alloys, associate formation energy.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-3-241-246

REFERENCES

- 1. Prigogine I., Defay R. *Chemical thermodynamics*. London: Prentice Hall Press, 1954. (Russ.ed.: Prigogine I., Defay R. *Khimicheskaya termodinamika*. Novosibirsk: SO Nauka, 1966, 512 p.).
- 2. Morachevskii A.G. *Termodinamika rasplavlennykh metallicheskikh i solevykh system* [Thermodynamics of melted metallic and salt systems]. Moscow: Metallurgiya, 1987, 240 p. (In Russ.).
- **3.** Morachevskii A.G., Sladkov I.B. *Termodinamicheskie raschety v metallurgii* [Thermodynamic calculations in metallurgy]. Moscow: Metallurgiya, 1993, 304 p. (In Russ.).
- 4. Morachevskii A.G., Mokrievich A.G., Maiorova E.A. Applying the model of ideal associated solution to liquid metal systems with positive and sign-variable deviations from Raul's law. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1993, vol. 66, Issue 9, pp. 2006–2011. (In Russ.).

- Shunyaev K.Yu., Vatolin N.A. Thermodynamic characteristics of mixture and fusion in the associated solutions model. In: *Fizicheskaya khimiya i tekhnologiya v metallurgii. Sb. nauch. trudov* [Physical chemistry and technology in metallurgy. Coll. of sci. works]. Ekaterinburg: Uro RAN, 1996, pp. 91–99. (In Russ.).
- Gul'tyai I.I., Lemenev M.M. Types of deviations from ideality in binary metallic melts and their description using ideal chemical theory. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2005, vol. 2005, no. 1, pp. 12–19.
- Moiseev G.K., Vatolin N.A., Marshuk L.A., Il'inykh N.I. Temperaturnye zavisimosti privedennoi energii Gibbsa nekotorykh neorganicheskikh veshchestv (al'ternativnyi bank dannykh ASTRA. OWN)[The temperature dependence of the reduced Gibbs energy of some inorganic substances (alternative database ASTRA OWN)]. Ekaterinburg: UrO RAN, 1997, 231 p. (In Russ.).
- Electronic resource: Database HSC Chemistry 6 Antti Roine Pori (Finland): Research Oy Information Service, 2006.
- 9. Trusov B.G. *Baza dannykh "Terra 2.1"* [Data base "Terra 2.1"]. Moscow: MGTU im. N.Ye. Baumana, 2007. (In Russ.).
- Moiseev G.K., Vatolin N.A., Il'inykh N.I. Thermodynamical investigations of the system of 'liquid lithium-Ar' with regard to the existence of Li₂-Li₅ clusters. *Rasplavy*. 2002, no. 3, pp. 3–13. (In Russ.).
- 11. Moiseev G.K. Estimation of the thermochemical properties and thermodynamic functions for some volatile and condensed clusters of the alkaline metals. *Rasplavy*. 2003, no. 4, pp. 68–84. (In Russ.).
- **12.** Moiseev G.K. Activities of components and mixing characteristics in the melts of binary systems of alkali metals with consideration of the 'small' clusters and associates. Review of results of the computer experiments. *Rasplavy*. 2004, no. 5, pp. 62–77. (In Russ.).
- Berdnikov V.I., Gudim Yu.A., Karteleva M.I. Appling the model of ideal associated solutions to the systems with positive deviations from Raul's law. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2003, no. 5, pp. 11–17. (In Russ.).
- Berdnikov V.I., Gudim Yu.A. Thermodynamic model of associated solutions with positive deviations from the Raoult law. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy.* 2014, vol. 57, no. 9, pp. 29–32. (In Russ.).
- Terekhov S.V. Modelirovanie teplovykh i kineticheskikh svoistv real'nykh system [Simulation of the thermal and kinetic properties of real systems]. Donetsk: Izd-vo Veber, Donetskoe otdelenie, 2007, 306 p. (In Russ.).
- Belousov A.A., Bakhvalov S.G., Aleshina S.N. etc. *Fiziko-khimicheskie svoistva zhidkoi medi i ee splavov. Spravochnik* [Physicochemical properties of liquid copper and its alloys. Reference book]. Ekaterinburg: UrO RAN, 1997, 124 p. (In Russ.).
- Batalin G.I. *Termodinamika zhidkikh splavov na osnove zheleza* [Thermodynamics of iron-based liquid alloys]. Kiev: Vishcha shkola, 1980, 132 p. (In Russ.).
- Morachevskii A.G., Kolosova E.Yu., Tsymbulov L.B., Tsemekhman L.Sh. Thermodynamic properties of liquid Cu-Ni-Co-Fe alloys. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2006, vol. 80, no. 11, pp. 1786–1789.
- **19.** Svidunovich N.A., Glybin V.P., Svirko L.K. *Vzaimodeistvie komponentov v splavakh* [Interaction of components in alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1989, 158 p. (In Russ.).
- **20.** Desai P.D. Thermodynamic properties of binary aluminum alloys. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1987, vol. 16, no. 1, pp. 110–124.

Information about the authors:

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

Yu.A. Gudim, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Deputy Director (kontakt-ru@technologiya-metallov.com) ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2017. Том 60. № 3. С. 247 – 249. © 2017. Данилов С.В., Струина Е.Р., Бородина М.Д.

УДК 621.64

ПРИЧИНА ФОРМИРОВАНИЯ РАСЩЕПЛЕНИЙ ПРИ РАЗРУШЕНИИ ТРУБНЫХ СТАЛЕЙ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ ТМСР*

Данилов С.В.¹, аспирант кафедры «Термообработка

и физика металлов» (s.v.danilov@bk.ru)

Струина Е.Р.², младший научный сотрудник

Бородина М.Д.¹, магистрант кафедры «Термообработка и физика металлов»

¹ Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19)

² ОАО «Российский научно-исследовательский институт трубной промышленности» (РосНИТИ)

(454139, Россия, Челябинск, ул. Новороссийская, 30)

Аннотация. Методом ориентационной микроскопии исследована текстура листов малоуглеродистой низколегированной трубной стали с бейнитной структурой, полученных контролируемой термомеханической обработкой. Проанализированы образцы, склонные и не склонные к образованию расщеплений (вторичных трещин) в изломе при проведении механических испытаний. Показано, что образование расщеплений связано с наличием в материале вытянутых в направлении контролируемой горячей прокатки областей, состоящих из мелких кристаллитов с однородной ориентировкой (001)[110]. Предположительно формирование областей является следствием особенностей γ → α сдвигового превращения при различных параметрах обработки.

Ключевые слова: трубные стали, текстура, контролируемая термомеханическая обработка, расщепления, ориентационная микроскопия.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-3-247-249

Развитие нефтегазового комплекса влечет за собой необходимость реконструкции и прокладки новых трубопроводов, способных работать в сложных климатических условиях. Внедрение контролируемой термомеханической обработки (TMCP – Thermo-Mechanical Controlled Processing) в производство проката малоуглеродистых низколегированных трубных сталей повышенной прочности (класса К60 и выше) позволяет снизить металлоемкость и обеспечить надежность строящихся магистральных трубопроводов. Важным требованием к структуре подобных сталей является обеспечение крайне высокого уровня трещиностойкости [1].

Определенной проблемой как в трубопроводах, так и в изломах механически испытанных образцов трубных сталей является появление вторичных трещин – расщеплений (separations или splitting), распространяющихся перпендикулярно плоскости магистральной трещины [2]. Возникновение расщеплений обусловлено особенностями формирования микроструктуры при обработке листа, что подтверждается их строгой ориентацией вдоль направления прокатки (НП) и позволяет связать их образование с наличием кристаллографической текстуры [3]. Для исследования использовались две серии образцов, отобранных от листов малоуглеродистой низколегированной трубной стали типа 06Г2МБ после ТМСР с бейнитной структурой. Образцы представляли собой полную толщину листов, имели близкие уровни механических свойств ($\sigma_{0,2} = 565 - 575$ МПа, $\sigma_{\rm B} = 640 - 650$ МПа) и при этом демонстрировали различную склонность к формированию в изломах расщеплений: С – склонная, Н – не склонная.

Металлографическое исследование показало схожесть структуры всех образцов как в поверхностных, так и в центральных слоях проката. Структура состояла из сильно фрагментированных кристаллитов (0,5 – 5,0 мкм), несколько вытянутых (от 1:1 до 5:1) под углами ~ 0,30 и 90° к НП, имеющих форму мелких пластин. Методом ориентационной микроскопии (EBSD) с помощью ориентационных карт (см. рисунок, a, δ) и функции распределения ориентировок (см. рисунок, $e - \partial$) была исследована текстура образцов. Как в поверхностных, так и в центральных слоях текстура всех образцов содержит одни и те же рассеянные компоненты: сильно выраженную {112}<110> и нескольких слабо выраженных, включая ориентировку (001)[110]. Заметное отличие образцов серий С от Н – более сильно выраженная ориентировка (001)[110] в первых (см. рисунок, $e - \partial$). Причем кристаллиты с ориентировкой, близкой к (001)[110], в образцах серии С образуют протяженные однородные

^{*} Работа выполнена при финансовой поддержке: постановление № 211 Правительства РФ, контракт № 02.А03.21.0006 и в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ, проект № 11.1465.2014/К.



Текстура листов трубной стали типа 06Г2МБ после ТМСР не склонных (*a*, *s*) и склонных (*б*, *d*) к образованию расщеплений: *a*, *б* – ориентационные карты с поперечного направления с выделением (черным цветом) ориентировки ~ (001)[110]; *s*, *d* – сечение пространства углов Эйлера ($\varphi_2 = 45^\circ$) областей, приведенных на *a* и *б* соответственно; *c* – сетка (по Бунге), соответствующая *s* и *d* с нанесением основных идеальных ориентировок в виде элементарных кристаллографических ячеек (вид с поперечного направления)

Texture of pipe steel after TMCP with low (a, e) and high (δ, ∂) fission formation:

 a, δ – EBSD maps with (001)[110] orientation shown in black; e, ∂ – orientation distribution function (ODF) section at $\varphi_2 = 45^\circ$ for the areas shown in a and δ , respectively. e – the same section of Euler angles space showing the position of main ideal orientations

по микротекстуре вытянутые в НП области (см. рисунок, δ). Наличие этих областей является основной причиной склонности материала к образованию расщеплений. Объемные области с большим количеством плоскостей {001}, по которым происходит скол в ОЦК-Fe, позволяют с минимальным сопротивлением развиваться микротрещинам параллельно плоскости прокатки до размеров, превышающих критический, с последующим разрушением материала. По-видимому, формирование данных областей может быть объяснено особенностями $\gamma \rightarrow \alpha$ сдвигового превращения, реализующегося на специальных межзеренных границах [4], наличие и состояние которых в аустените определяется параметрами ТМСР.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1. Смирнов М.А., Пышминцев И.Ю., Борякова А.Н. К вопросу о классификации микроструктур низкоуглеродистых трубных сталей // Металлург. 2010. № 7. С. 45 51.
- Арабей А.Б., Пышминцев И.Ю., Фарбер В.М. и др. Особенности разрушения трубных сталей класса прочности X80 (К65) // Изв. вуз. Черная металлургия. 2012. № 3. С. 12 – 19.
- Pyshmintsev I., Gervasyev A., Petrov R.H. etc. Crystallographic texture as a factor enabling ductile fracture arrest in high strength pipeline steel // Materials Science Forum. 2012. Vol. 702 – 703. P. 770 – 773.
- Русаков Г.М., Лобанов М.Л., Редикульцев А.А., Беляевских А.С. Специальные разориентации и текстурная наследственность в техническом сплаве Fe-3%Si // Физика металлов и металловедение. 2014. Т. 115. № 8. С. 827 838.

Поступила 22 декабря 2015 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2017. VOL. 60. No. 3, pp. 247-249.

CAUSE OF FISSION FORMATION AT DESTRUCTION OF PIPE STEELS PRODUCED BY TMCP

S.V Danilov¹, E.R. Struina², M.D. Borodina¹

 ¹ Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia.
² Russian Scientific Research Institute of the Pipe Industry, Chelya-

binsk, Russia

Abstract. Texture of low carbon microalloyed steel sheets with bainitic microstructure produced by TMCP (thermo-mechanical controlled processing) was investigated using EBSD (electron backscatter diffraction) technique. Samples with high and low penchant for fission formation (secondary cracks at the fracture surface) were investigated. Formation of fission relates with the elongated areas of grades which have uniform orientation (001)[110]. Probably the formation at different parameters of TMCP.

Keywords: pipe steel, texture, thermo-mechanical controlled processing, separation, EBSD.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-3-247-249

REFERENCES

1. Smirnov M.A., Pyshmintsev I.Yu., Boryakova A.N. Classification of low-carbon pipe steel microstructures. *Metallurgist*. 2010, vol. 54, no. 7, pp. 444–454.

- Arabei A.B., Pyshmintsev I.Yu., Farber V.M., Khotinov V.A., Struin A.O. Failure of pipe steel of X80 (K65) strength class. *Steel in Translation*. 2012, vol. 42, no. 3, pp. 212–218.
- **3.** Pyshmintsev I., Gervasyev A., Petrov R.H., Olalla V.C., Kestens L. Crystallographic Texture as a Factor Enabling Ductile Fracture Arrest in High Strength Pipeline Steel. *Materials Science Forum*. 2012, vol. 702–703, pp. 770–773.
- Rusakov G.M., Lobanov M.L., Redikul'tsev A.A., Belyaevskikh A.S. Special Misorientations and Textural Heredity in the Commercial Alloy Fe–3% Si. *The Physics of Metals and Metallography*. 2014, vol. 115, Issue 8, pp. 775–785.
- *Acknowledgements*. The work was supported by the Resolution no. 211 of the Russian Government, the contract no. 02.A03.21.0006 and within the public tasks of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, the project no. 11.1465.2014/K.

Information about the authors:

S.V. Danilov, *Postgraduate of the Chair "Heat Treatment and Physics of Metals"* (s.v.danilov@bk.ru)

E.R. Struina, Junior Researcher

M.D. Borodina, MA student of the Chair "Heat Treatment and Physics of Metals"

Received December 22, 2015

ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2017. Том 60. № 3. С. 250 – 251. © 2017. Орлов Г.А., Ашканов С.Е., Орлов А.Г.

УДК 621.774.35

АНАЛИЗ КОНЦЕВОЙ РАЗНОСТЕННОСТИ ТРУБ ПОСЛЕ РЕДУКЦИОННОГО СТАНА

Орлов Г.А., д.т.н., профессор кафедры «Обработка металлов давлением» (grorl@mail.ru) Ашканов С.Е., ведущий инженер, соискатель степени к.т.н. **Орлов А.Г.**, магистрант кафедры «Обработка металлов давлением»

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

Аннотация. Проведен анализ экспериментальных данных о концевой разностенности труб, полученных на ТПА-80 Синарского трубного завода. Приведены данные о длине утолщенных концов черновых и готовых труб. Конфигурация утолщенных концов представлена конической формой с прямолинейными образующими, получены уравнения линейной регрессии. Предложены формулы для расчета длины передних и задних утолщенных концов. Приведены данные о поперечной разностенности черновых и готовых труб.

Ключевые слова: трубопрокатный агрегат, непрерывный стан, редукционный стан, концевая разностенность, утолщенные концы.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-3-250-251

Известно [1], что при прокатке в многоклетевом редукционном стане образуются утолщенные концы труб вследствие снижения натяжения в первых и последних клетях стана. Концевые участки подлежат обрезке, так как их толщина стенки превышает нормативные предельные отклонения. Это приводит к повышенному расходу металла, поэтому актуальна задача совершенствования технологии прокатки с целью уменьшения концевой обрези. Необходимые для этого экспериментальные данные геометрии и разностенности концевых участков труб в условиях некоторых заводов опубликованы ранее [1, 2]. В настоящей работе приведен анализ экспериментальных данных о концевой разностенности труб, полученных на ТПА-80 Синарского трубного завода, имеющем в своем составе прошивной, раскатной, 8-клетевой непрерывный и 24-клетевой редукционный станы.

Для определения формы утолщенных концов на первом этапе определили максимальное утолщение стенки на торцах трубы, которое происходит в условиях, близких к свободному редуцированию без натяжения. Формула для расчета толщины стенки при редуцировании без натяжения была предложена В.Л. Колмогоровым [1]. Однако анализ экспериментальных данных показал, что эта формула дает заниженные значения утолщения в связи с тем, что она получена для редуцирования в одной клети и не учитывает особенности многоклетевого редукционного стана ТПА-80. В результате обработки экспериментальных данных получили уточненную формулу для расчета утолщенной стенки на торцах передних концов труб:

$$S_{\text{nep}}^{+} = 1,084 S_{\text{H}} \left(\frac{D_{\text{H}}}{D}\right)^{0,4125},$$
 (1)

где $D_{\rm H} \times S_{\rm H}$ – размеры черновых труб (после непрерывного стана); D — диаметр готовой трубы.

Обработка данных о передних и задних концах труб показала, что утолщение стенки на заднем конце в большинстве случаев в 1,05 – 1,06 раза больше, чем на переднем, поэтому приняли, что

$$S_{3a\pi}^{+} = 1.14 S_{\rm H} \left(\frac{D_{\rm H}}{D}\right)^{0.4125}$$
 (2)

Исследования показали, что конфигурация утолщенных концов может быть представлена конической формой с прямолинейными образующими. Такая форма утолщенных концов подтверждена в работах [1, 2]. Статистическая обработка данных показала, что с коэффициентом корреляции не ниже 0,81 изменение толщины стенки по длине конца трубы может быть выражено линейной зависимостью вида $S = S_{max} - kx$, где S_{max} – максимальная толщина стенки на торце трубы; x – расстояние от торца трубы; k – эмпирический коэффициент, определяющий наклон прямой.

Полученные уравнения линейной регрессии использовались для расчета длины утолщенных передних и задних концов труб в зависимости от допускаемых отклонений на толщину стенки $S_{\max \text{ доп}}$: $L_{\text{пер(зад)}} = \frac{S_{\max} - S_{\max \text{ доп}}}{k}$. Формулы для расчета длин утолщенных концов исследованных типоразмеров труб приведены в таблице.

Определено, что длина передних (по ходу прокатки) утолщенных концов больше, чем задних, иногда в несколько раз. Длина утолщенных концов готовых труб увеличивалась с уменьшением их размеров. Анализ результатов расчета относительной разностенности го-

Размер чистовых труб, мм	Передний конец	Задний конец
60,3×5,0	$L = \frac{6,615 - S_{\max \text{ dom}}}{0,0009}$	$L = \frac{7,019 - S_{\max \text{ don}}}{0,0013}$
60,3×7,0	$L = \frac{9,160 - S_{\max \text{ доп}}}{0,0009}$	$L = \frac{8,770 - S_{\max \text{ доп}}}{0,0012}$
48,3×4,0	$L = \frac{5,670 - S_{\max \text{ dom}}}{0,001}$	$L = \frac{6,321 - S_{\max \text{ don}}}{0,0015}$
76×5,0	$L = \frac{5,770 - S_{\max \text{ don}}}{0,0004}$	$L = \frac{6,067 - S_{\max \text{ доп}}}{0,0009}$
73×5,5	$L = \frac{6,570 - S_{\max \text{ don}}}{0,0005}$	$L = \frac{6,880 - S_{\max \text{ don}}}{0,0012}$
73×9,19	$L = \frac{11,850 - S_{\max \text{ доп}}}{0,0015}$	$L = \frac{11,090 - S_{\max \text{ don}}}{0,0006}$

Итоговые формулы для расчета длины утолщенных концов

Размер чистовых труб, мм	Передний конец	Задний конец		
60,3×5,0	$L = \frac{6,615 - S_{\max \text{ don}}}{0,0009}$	$L = \frac{7,019 - S_{\max \text{ доп}}}{0,0013}$		
60,3×7,0	$L = \frac{9,160 - S_{\max \text{ dom}}}{0,0009}$	$L = \frac{8,770 - S_{\max \text{ доп}}}{0,0012}$		
48,3×4,0	$L = \frac{5,670 - S_{\max \text{ доп}}}{0,001}$	$L = \frac{6,321 - S_{\max \text{ доп}}}{0,0015}$		
76×5,0	$L = \frac{5,770 - S_{\max \text{ don}}}{0,0004}$	$L = \frac{6,067 - S_{\text{max доп}}}{0,0009}$		
73×5,5	$L = \frac{6,570 - S_{\max \text{ don}}}{0,0005}$	$L = \frac{6,880 - S_{\max \text{ доп}}}{0,0012}$		
73×9,19	$L = \frac{11,850 - S_{\max \text{ доп}}}{0,0015}$	$L = \frac{11,090 - S_{\max \text{ доп}}}{0,0006}$		

The final formulas for calculation of thickened ends length

товых труб показал, что она существенно ниже, чем на черновых трубах: в средней части трубы 5 – 18 %, на концах – не более 22 %.

Таким образом, проведен анализ экспериментальных данных о концевой разностенности труб, полученных на ТПА-80 Синарского трубного завода. Конфигурация утолщенных концов может быть представлена конической формой с прямолинейными образующими. Приведены регрессионные зависимости для расчета длин утолщенных концов для исследованных типоразмеров труб. Полученные данные планируется использовать для расчета утонения концевых участков черновых труб с целью компенсации их утолщения при последующем редуцировании.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Технология непрерывной безоправочной прокатки труб / Под ред. Г. И. Гуляева. – М.: Металлургия, 1975. – 264 с.
- Зельдович Л. С., Ивоботенко В. А., Клестов В. Ф. и др. Уто-2. нение концов труб на непрерывном стане // Сталь. 1979. № 6. C. 437 – 441.

Поступила 7 октября 2016 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2017. VOL. 60. No. 3, pp. 250-251.

ANALYSIS OF THE END WALL THICKNESS VARIATION OF TUBES AFTER REDUCING MILL

G.A. Orlov, S.E. Ashkanov, A.G. Orlov

Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia

- Abstract. The experimental data on the end thickness variation of tubes produced by PRP-80 of "Sinarsky Pipe Plant" was analyzed. The data of length of thickened ends of rough and finished tubes are shown. The configuration of thickened ends was displayed as conical shape with rectilinear generators, and the linear regression equations were obtained. The formula for calculating of the length of front and back thickened ends was also determined. The data of thickness variation of rough and finished tubes are shown.
- Keywords: pipe-rolling mill, continuous rolling mill, reducing mill, end thickness variation, thickened ends.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-3-250-251

REFERENCES

- 1. Tekhnologiya nepreryvnoi bezopravochnoi prokatki trub [Technology of continuous plugless rolling of tubes]. Gulyaev G. I. ed. Moscow: Metallurgiya, 1975, 264 p. (In Russ.).
- Zel'dovich L. S., Ivobotenko V. A., Klestov V. F., Nodev E.O., Be-2. lov E.A. Thinning tube ends in continuous mill. Steel in the USSR. 1979, vol. 9, no. 6, pp. 296-299.

Information about the authors:

G.A. Orlov, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair "Metal Forming" (grorl@mail.ru) S.E. Ashkanov, Senior Engineer, Candidates for a degree of Cand. Sci. (Eng.)

A.G. Orlov, MA Student of the Chair "Metal Forming"

Received October 7, 2016

Над номером работали:

Леонтьев Л.И., главный редактор

Полулях Л.А., ответственный секретарь

Ивани Е.А., заместитель главного редактора

Потапова Е.Ю., заместитель главного редактора по развитию

Долицкая О.А., научный редактор

Расенець В.В., верстка, иллюстрации

Кузнецов А.А., системный администратор

Острогорская Г.Ю., менеджер по работе с клиентами

Подписано в печать 22.03.2017. Формат 60×90 ¹/₈. Бум. офсетная № 1. Печать цифровая. Усл. печ. л. 10,25. Заказ 5386. Цена свободная.

Отпечатано в типографии Издательского Дома МИСиС. 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4. Тел./факс: (499) 236-76-17, 236-76-35

IZVESTIVA FERROUS METALLURGY

IMPROVEMENT OF DEEP PROCESSING TECHNIQUES FOR WASTE IN STEEL-MELTING PRODUCTION. PART 2. DEVELOPMENT OF PROCESS FLOW DIAGRAM

MECHANISM OF METAL DECARBURIZATION AND FORMATION OF CARBON OXIDE IN AN ARC FURNACE

Development of determining methods for the parameters of billets at edge bending on the TESA 1420 Line

REGULARITIES OF HYDROGEN REMOVAL ON THE LADLE DEGASSING PLANT

APPLICATION OF X-RAY METHOD TO DETERMINE THE STRESS STATE OF RAILWAY PARTS

FORMATION OF INTERNAL STRUCTURE IN THE DEFORMATION ZONE DURING ROLLING OF THE BCC SINGLE CRYSTAL (110)[001]

STRUCTURE FORMATION OF HIGH STRENGTH NITROGEN-BEARING STEEL UNDER HOT DEFORMATION

COMPARATIVE ANALYSIS AND EFFICIENCY ASSESSMENT OF COMPLEX IMPACT ON QUALITY OF HEAVY CASE CASTINGS OF MEDIUM-ALLOYED HIGH-STRENGTH STEEL

OXYGEN SOLUBILITY IN TITANIUM-CONTAINING FE-CO MELTS

IDENTIFICATION OF ASSOCIATES IN SOLUTIONS WITH POSITIVE DEVIATIONS FROM RAOULT'S LAW

CAUSE OF FISSION FORMATION AT DESTRUCTION OF PIPE STEELS PRODUCED BY TMCP

ANALYSIS OF THE END WALL THICKNESS VARIATION OF TUBES AFTER REDUCING MILL