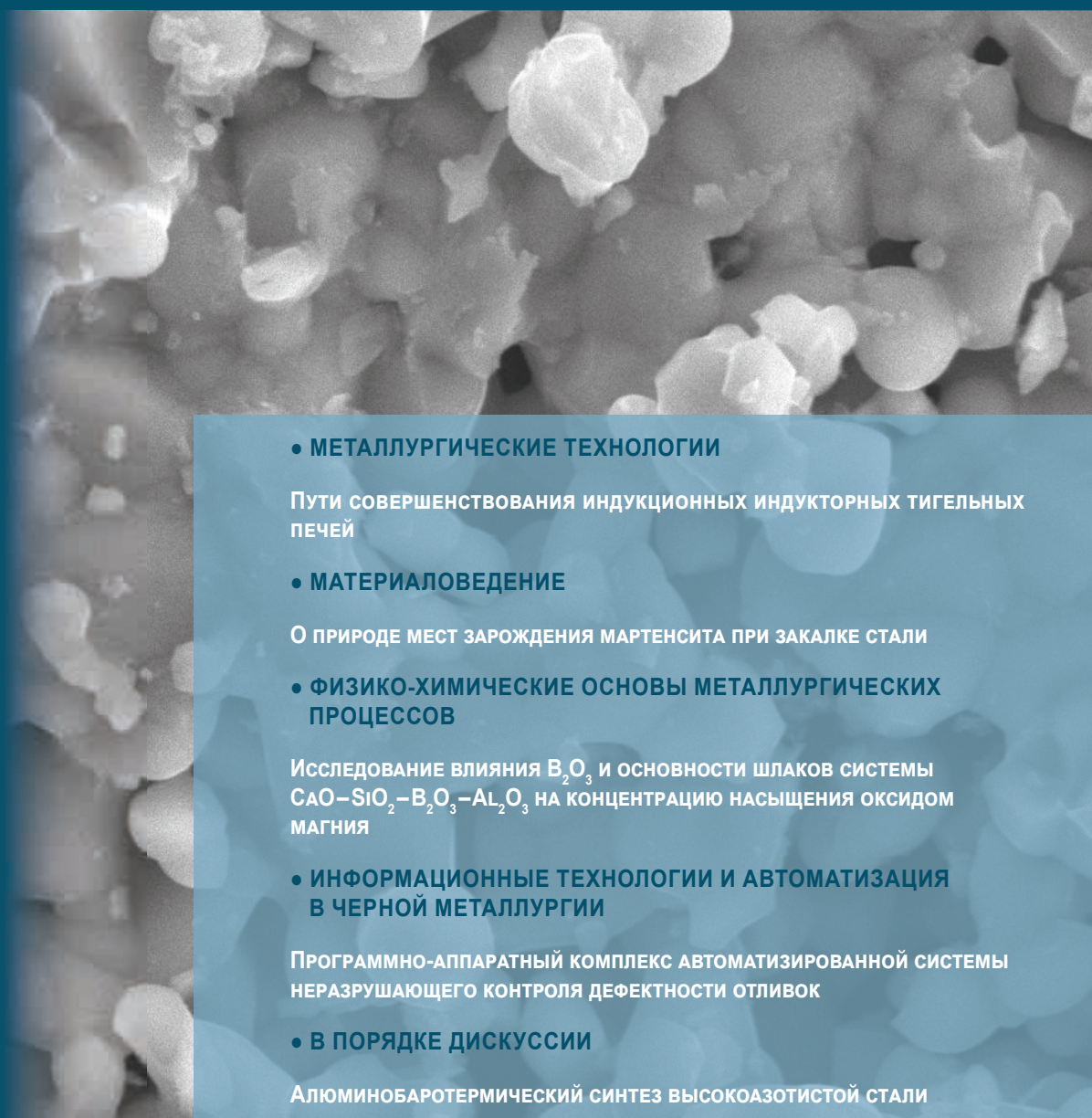


ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 62 Номер 2 2019



- МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Пути совершенствования индукционных индукторных тигельных печей

- МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

О природе мест зарождения мартенсита при закалке стали

- ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Исследование влияния B_2O_3 и основности шлаков системы $CaO-SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3$ на концентрацию насыщения оксидом магния

- ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И АВТОМАТИЗАЦИЯ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Программно-аппаратный комплекс автоматизированной системы неразрушающего контроля дефектности отливок

- В ПОРЯДКЕ ДИСКУССИИ

Алюминобаротермический синтез высокоазотистой стали

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

№ 2, 2019

Издается с января 1958 г. ежемесячно

Том 62

ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

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

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

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 Цветмет-обработка», г. Москва)

БАЙСАНОВ С.О. (Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева, г. Караганда, Республика Казахстан)

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 университет, г. Новокузнецк)

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

ГОРБАТКО 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)

ДМИТРИЕВ А.Н. (Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург)

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

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

ЗИНИГРАД М. (Институт Ариэля, Израиль)

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

КОЛМАКОВ А.Г. (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва)

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)

КУРГАНОВА Ю.А. (МГУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва)

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

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

ЛИНН Х. (ООО «Линн Хаи 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)

ОСТРОВСКИЙ О.И. (Университет Нового Южного Уэльса, Сидней, Австралия)

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

ПЫШМИНЦЕВ И.Ю., редактор раздела «**Инновации в металлургическом промышленном 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)

СМИРНОВ Л.А. (ОАО «Уральский институт металлов», г. Екатеринбург)

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)

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

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

ШЕШУКОВ О.Ю. (Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург)

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

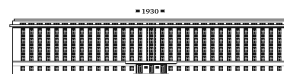
ЮРЬЕВ А.Б. (АО «ЕВРАЗ ЗСМК», г. Новокузнецк)

ЮСУПОВ В.С. (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва)

Учредители:



Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»



Сибирский государственный индустриальный университет

Настоящий номер журнала подготовлен к печати
Сибирским государственным индустриальным университетом

Адреса редакции:

119991, Москва, Ленинский пр-т, д. 4
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Тел.: (495) 638-44-11, (499) 236-14-27
E-mail: fermet.misis@mail.ru, ferrous@sisis.ru
www.fermet.misis.ru

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

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

Журнал «Известия ВУЗов. Черная металлургия» индексируется в международной базе данных Scopus.

Журнал «Известия ВУЗов. Черная металлургия» зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи и массовых коммуникаций ПИ № ФС77-35456

IZVESTIYA

VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA

IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY

Editor-in-Chief: LEONT'EV L.I.
(Russian Academy of Sciences, Moscow)

Deputy Editor-in-Chief: PROTOPOPOV E.V.
(Siberian State Industrial University, Novokuznetsk)

Deputy Coordinating Editor: BASHCHENKO L.P.
(Siberian State Industrial University, Novokuznetsk)

Editorial Board:

N.P. ALESHIN (Russian Academy of Sciences, Moscow)
G.V. ASHIKHMIN (JSC "Institute
Tsvetmetobrabotka", Moscow)

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

S.O. BAISANOV (Abishev Chemical-Metallurgical
Institute, Karaganda, Republic of Kazakhstan)

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

A.A. BRODOV, Editor of the section "**Economic
efficiency of metallurgical production**" (IP Bardin
Central Research Institute for Ferrous Metallurgy,
Moscow)

A.N. DMITRIEV (Institute of Metallurgy, Ural
Branch of the Russian Academy of Sciences, Ural Federal
University, Ekaterinburg)

A.V. DUB (JSC "Science and Innovations", Moscow)

M.R. FILONOV, Editor of the section "**Material
science**" (National Research Technological University
"MISIS", Moscow)

A.M. GLEZER (National Research Technological
University "MISIS", Moscow)

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

K.V. GRIGOROVICH, Editor of the section "**Metallur-
gical Technologies**" (Baikov Institute of Metallurgy and
Materials Science of RAS, Moscow)

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

A.G. KOLMAKOV (Baikov Institute of Metallurgy and
Materials Science of RAS, Moscow)

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

M.V. KOSTINA (Baikov Institute of Metallurgy and
Materials Science of RAS, Moscow)

K.L. KOSYREV (JSC "NPO "TSNIITMash", Moscow)

YU.A. KURGANOVA (Bauman Moscow State
Technical University, Moscow)

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

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

H. LINN (Linn High Therm GmbH, Hirschbach,
Germany)

V.I. LYSAK (Volgograd State Technical University,
Volgograd)

L.P. MYSHLYAEV (Siberian State Industrial
University, Novokuznetsk)

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

O.I. OSTROVSKI (University of New South Wales,
Sydney, Australia)

G.S. PODGORODETSKII, Editor of the section
"**Resources Saving in Ferrous Metallurgy**" (National
Research Technological University "MISIS", Moscow)

I.YU. PYSHMINTSEV, Editor of the section
"**Innovations in metallurgical industrial and
laboratory equipment, technologies and materials**"
(Russian Research Institute of the Pipe Industry,
Chelyabinsk)

TS.V. RASHEV, Editor of the section "**Superduty steel**"
(Bulgarian Academy of Sciences, Bulgaria)

A.I. RUDSKOI (Peter the Great Saint-Petersburg
Polytechnic University, Saint-Petersburg)

O.YU. SHESHUKOV (Ural Federal University,
Ekaterinburg)

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

R.F. SINGER (Friedrich-Alexander University,
Germany)

B.A. SIVAK (VNIIMETMASH Holding Company,
Moscow)

L.A. SMIRNOV (OJSC "Ural Institute of Metals",
Ekaterinburg)

S.V. SOLODOV, Editor of the section "**Information
Technologies and Automatic Control in Ferrous
Metallurgy**" (National Research Technological University
"MISIS", Moscow)

M. SPEIDEL (Swiss Academy of Materials, Switzerland)

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

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

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

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

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

V.S. YUSUPOV (Baikov Institute of Metallurgy and
Materials Science of RAS, Moscow)

M. ZINIGRAD (Ariel University, Israel)

V.I. ZOLOTUKHIN (Tula State University, Tula)

Founders:



National Research Technological University "MISIS"



Siberian State Industrial University

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

Editorial Addresses:

119991, Moscow, Leninskii prosp., 4
National Research Technological University "MISIS",
Tel.: +7 (495) 638-44-11, +7 (499) 236-14-27
E-mail: fermet.misis@mail.ru, ferrous@sisu.ru
www.fermet.misis.ru

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

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

The journal "Izvestiya VUZov. Chernaya Metallurgiya = Izvestiya. Ferrous metallurgy" is indexed in Scopus.

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

СОДЕРЖАНИЕ

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

- Чуманов И.В., Матвеева М.А., Сергеев Д.В. Влияние вращения расходуемого электрода при электрошлаковом переплаве на анизотропию свойств получаемого слитка 91
- Левшин Г.Е. Пути совершенствования индукционных индукторных тигельных печей 97

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

- Алеутдинова М.И., Фадин В.В. Характеристики сухого скользящего электроконтакта металлов в условиях катастрофического изнашивания 103
- Пустовойт В.Н., Долгачев Ю.В. О природе мест зарождения мартенсита при закалке стали 109

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

- Крутский Ю.Л., Дюкова К.Д., Кузьмин Р.И., Максимовский Е.А., Веселов С.В. Использование углеродного материала с развитой поверхностью для синтеза высшего карбида хрома 115
- Бабенко А.А., Сметанников А.Н., Жучков В.И., Уполовникова А.Г. Исследование влияния B_2O_3 и основности шлаков системы $CaO-SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3$ на концентрацию насыщения оксидом магния 123
- Крюков Р.Е., Бендре Ю.В., Горюшкин В.Ф., Козырев Н.А., Шурупов В.М. Некоторые термодинамические аспекты восстановления WO_3 алюминием 128

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И АВТОМАТИЗАЦИЯ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

- Князев С.В., Скопич Д.В., Фатьянова Е.А., Усольцев А.А., Кутценко А.И. Программно-аппаратный комплекс автоматизированной системы неразрушающего контроля дефектности отливок 134

НАУКА ПРОИЗВОДСТВУ

- Савельев А.Н., Савельева Е.А., Анисимов Д.О., Прохоренко О.Д. Экспериментальная оценка использования эмиссии волн напряжений для определения усталостных характеристик материала 141

В ПОРЯДКЕ ДИСКУССИИ

- Гагарин А.Ю., Сарычев В.Д., Невский С.А., Потекаев А.И. Влияние импульсного электрического тока на характер движения автоволн пластической деформации при растяжении стальной пластины 148
- Ладьянов В.И., Дорофеев Г.А., Кузьминых Е.В., Карев В.А., Лубнин А.Н. Алуминобаротермический синтез высокоазотистой стали 154

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Александров А.А., Дашевский В.Я. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Ni-Co, содержащих кремний 163
- К 75-летию Старостенкова Михаила Дмитриевича 167

CONTENTS

METALLURGICAL TECHNOLOGIES

- I.V. Chumanov, M.A. Matveeva, D.V. Sergeev Influence of consumable electrode rotation on anisotropy of properties of the billet obtained by electroslag remelting 91
- G.E. Levshin Ways to improve induction crucible furnaces 97

MATERIAL SCIENCE

- M.I. Aleutdinova, V.V. Fadin. Characteristics of dry sliding electric contact of metals in conditions of catastrophic wearing 103
- V.N. Pustovoyt, Yu.V. Dolgachev Revisiting the nature of sites of martensite nucleation during steel hardening 109

PHYSICO-CHEMICAL BASICS OF METALLURGICAL PROCESSES

- Yu.L. Krutskii, K.D. Dyukova, R.I. Kuz'min, E.A. Maksimovskii, S.V. Veselov Use of carbon material with developed surface for synthesis of higher chromium carbide 115
- A.A. Babenko, A.N. Smetannikov, V.I. Zhuchkov, A.G. Upolovnikova Influence of B_2O_3 and $CaO-SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3$ slag system basicity on concentration of magnesium oxide saturation 123
- R.E. Kryukov, Yu.V. Bendre, V.F. Goryushkin, N.A. Kozyrev, V.M. Shurupov Some thermodynamic aspects of WO_3 reduction by aluminum 128

INFORMATION TECHNOLOGIES AND AUTOMATIC CONTROL IN FERROUS METALLURGY

- S.V. Knyazev, D.V. Skopich, E.A. Fat'yanova, A.A. Usol'tsev, A.I. Kutsenko Software and hardware automated system of casts defects non-destructive monitoring 134

SCIENCE APPLICATIONS

- A.N. Savel'ev, E.A. Savel'eva, D.O. Anisimov, O.D. Prokhorenko Application of stress waves emission for determination of fatigue characteristics of material 141

IN THE ORDER OF DISCUSSION

- A.Yu. Gagarin, V.D. Sarychev, S.A. Nevskii, A.I. Potekaev Influence of pulsed electric current on the waves motion character of plastic deformation at tension of a steel plate 148
- V.I. Lad'yanov, G.A. Dorofeev, E.V. Kuz'minykh, V.A. Karev, A.N. Lubnin Aluminobarothermic synthesis of high-nitrogen steel 154

SHORT REPORTS

- A.A. Aleksandrov, V.Ya. Dashevskii Thermodynamics of the oxygen solutions in silicon-containing Ni-Co melts 163
- To the 75th Anniversary of Mikhail Dmitrievich Starostenkov 167

УДК 669.187

ВЛИЯНИЕ ВРАЩЕНИЯ РАСХОДУЕМОГО ЭЛЕКТРОДА ПРИ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОМ ПЕРЕПЛАВЕ НА АНИЗОТРОПИЮ СВОЙСТВ ПОЛУЧАЕМОГО СЛИТКА*

Чуманов И.В., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Техника и технологии
производства материалов» (chumanoviv@susu.ru)

Матвеева М.А., инженер кафедры «Техника и технологии производства
материалов» (matveevama@susu.ru)

Сергеев Д.В., заведующий лабораториями кафедры «Техника и технологии
производства материалов» (sergeevdv@susu.ru)

Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоуст
(456200, Россия, Челябинская обл., Златоуст, ул. Тургенева, 16)

Аннотация. Представлено теоретическое обоснование влияния технологии электрошлакового переплава с вращением расходуемого электрода на физико-механические свойства формируемой отливки (заготовки). Технология электрошлакового переплава с вращением расходуемого электрода вокруг собственной оси ведет к образованию восходящего потока тепла в шлаковой ванне, делая гидродинамическую обстановку в кристаллизаторе более рациональной с точки зрения использования образующегося тепла. При вращении расходуемого электрода на пленку жидкого металла, образующуюся на торце электрода, действуют центробежные силы, которые обеспечивают радиальное течение капель расплавленного металла. Последующий отрыв происходит с внешнего периметра электрода. Таким образом, капли электродного металла попадают в металлическую ванну ближе к стенке кристаллизатора, выравнивая температурный фронт ванны. Уменьшение температурного градиента ванны по сечению приводит к более плоскому фронту кристаллизации. Исследуемая технология электрошлакового переплава с вращением расходуемого электрода должна оказывать влияние на физико-механические свойства получаемого слитка (заготовки). С целью установления влияния вращения расходуемого электрода при электрошлаковом переплаве на свойства получаемого металла были проведены экспериментальные переплавы. Представлены данные об экспериментальных электрошлаковых переплавах электродов марки стали 20Х13 по различным технологиям на установке А-550. В ходе эксперимента устанавливалось влияние технологии вращения расходуемого электрода на условия процесса переплава, кристаллизации слитка, изменение механических и физических свойств. Проанализировано влияние способа переплава на свойства получаемого слитка. В качестве основного инструмента исследования использована обработка полученных данных о микротвердости, плотности, размере дендритной ячейки экспериментальных образцов. Анализ результатов исследований слитков в поперечном направлении показал повышение равномерности микротвердости при реализации технологии электрошлакового переплава с вращением расходуемого электрода по ходу плавки. Также показано, что применение технологии вращения уменьшает размер дендритной ячейки отливки и повышает плотность формируемой заготовки в сравнении с классической технологией без вращения электрода.

Ключевые слова: электрошлаковый переплав, вращение электрода, микротвердость, дендритная ячейка, анизотропия свойств.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-2-91-96

ВВЕДЕНИЕ

Электрошлаковый переплав (ЭШП) – один из наиболее простых и эффективных способов вторичного переплава, позволяющий получать слитки и заготовки с весьма плотной структурой, низкой концентрацией неметаллических включений и вредных примесей [1]. Несмотря на высокую энергоемкость и малую производительность процесса, несомненным достоинством ЭШП является возможность получения крупногабаритных слитков и заготовок высокого качества из высоколегированных сталей и сплавов для нужд современного машиностроения [2].

Высокая плотность и кристаллическая однородность получаемого металла обусловлены, прежде всего,

соблюдением баланса скорости поступления металла с оплаваемого торца электрода и скоростью его кристаллизации в жидкой металлической ванне, а также геометрией фронта кристаллизации самой ванны.

Увеличение подводимой мощности на шлаковую ванну с целью повышения скорости плавления расходуемого электрода ведет к увеличению объема жидкого металла в ванне и изменению ее геометрии, а именно увеличению ее глубины по оси формируемого слитка или заготовки. Последнее обусловлено тем, что место максимального прогрева шлаковой ванны находится в подэлектродной зоне. В то же время известно, что температура жидкой металлической ванны определяется теплом поставляемого в нее электродного металла. Эти два фактора и приводят к существенному заглублению ванны жидкого металла по оси формируемого слитка или заготовки [3, 4]. Кристаллизация в этом

* Работа проведена в рамках выполнения гранта Президента РФ по договору № 14.У30.18.2874-МК.

случае становится в большей степени спонтанной, утрачивая преимущества электрошлаковой технологии. При таких условиях протекания электрошлакового процесса снижается и его рафинирующая способность. При ЭШП удаление неметаллических включений происходит преимущественно в пленке жидкого металла на оплавляемом торце электрода, и чем тоньше пленка – тем полнее удаляются включения. Увеличение подводимой мощности приводит к образованию большого объема металла на оплавляемом торце электрода и, следовательно, к ухудшению условий рафинирования от неметаллических включений. Избежать отмеченных недостатков можно, реализовав технологию переплава с вращением расходоуемого электрода вокруг собственной оси [5]. Данная отечественная разработка вызывает активный интерес и у зарубежных ученых [6 – 14].

Реализация вращения расходоуемого электрода вокруг собственной оси ведет к образованию восходящего потока в шлаковой ванне [15 – 17], делая гидродинамическую обстановку в ней более рациональной с точки зрения использования образующегося тепла (рис. 1). При вращении расходоуемого электрода на пленку жидкого металла, образующуюся на торце электрода, действуют центробежные силы, обеспечивая радиальное течение металла с образованием капель и последующего их отрыва с внешнего периметра электрода. В этом случае капли электродного металла попадают в металлическую ванну ближе к стенке кристаллизатора, выравнивая температуру ванны. Снижается температурный градиент ванны по сечению, что приводит к более плоскому фронту кристаллизации [15, 18]. Тех-

нология электрошлакового переплава с вращением расходоуемого электрода, таким образом, должна оказывать влияние на физико-механические свойства получаемого слитка (заготовки). С целью установления влияния вращения расходоуемого электрода при ЭШП на свойства получаемого металла была проведена серия опытных плавов.

ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования осуществляли на полупромышленной электрошлаковой установке А-550. Для проведения переплава по различным схемам в качестве расходоуемых электродов использовали прокат стали 20Х13 длиной 1500 мм и диам. 40 мм. Переплав во всех случаях проводился в кристаллизаторе диам. 90 мм. Электроды закрепляли в подвижной каретке установки электрошлакового переплава с использованием цангового зажима. После фиксации электрода токоведущие щетки прижимались к нему с использованием пружин для обеспечения большей поверхности контакта. Перед началом переплава рабочее пространство водоохлаждаемого кристаллизатора заполняли флюсом АНФ-6, химический состав которого соответствовал ГОСТ 30756.

Флюс предварительно просеивали до фракции не более 3 мм и прокаливали в течение двух часов при температуре 400 °С для удаления остаточной влаги. Время переплава по традиционной (классической) технологии (без вращения расходоуемого электрода) составляло 30 мин. Расплавленный торец переплавленного электрода имел коническую форму, характерную

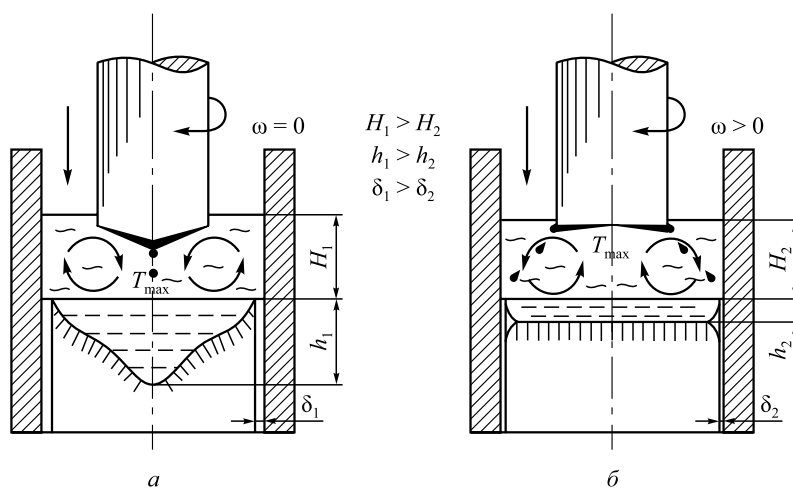


Рис. 1. Особенности процесса ЭШП при классической технологии (а) и с вращением расходоуемого электрода (б):

ω – скорость вращения расходоуемого электрода, об/мин; $T_{\max}$ – эпицентр зоны с максимальной температурой в шлаковой ванне, °С; H_1 и h_1 – высота шлаковой и металлической ванны при принятом процессе, мм; H_2 и h_2 – высота шлаковой и металлической ванны при реализации технологии с вращением расходоуемого электрода вокруг собственной оси, мм; δ_1 и δ_2 – толщина шлакового гарнисажа при реализации технологии без вращения и с вращением расходоуемого электрода, соответственно, мм

Fig. 1. Features of the ESR process with traditional technology (a) and with rotation of consumable electrode (b):

ω – rotational speed of consumable electrode, rpm; $T_{\max}$ is epicenter of zone with the maximum temperature in slag bath, °С; H_1 , h_1 – respectively, height of slag and metal baths with the accepted process, mm; H_2 , h_2 – respectively, height of slag and metal baths using technology with rotation of consumable electrode around its own axis, mm; δ_1 , δ_2 is thickness of slag skull using technology without rotation and with rotation of consumable electrode, respectively, mm

для процесса ЭШП [19]. При использовании технологии с вращением расходного электрода начало плавления осуществлялось аналогичным образом, вращение начиналось с момента полного расплавления рабочего флюса. Об этом свидетельствовало отсутствие токовых бросков. Скорость вращения электрода выбиралась с учетом рекомендаций работы [16] и составляла во время эксперимента 100 об/мин. Время переплава по экспериментальной технологии составило 26 мин. Внешний вид полученных слитков представлен на рис. 2. Вырезка образцов для исследования приведена на рис. 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование химического состава проводилось в двух зонах слитков: в центральной их части и на периферии, результаты представлены в табл. 1.

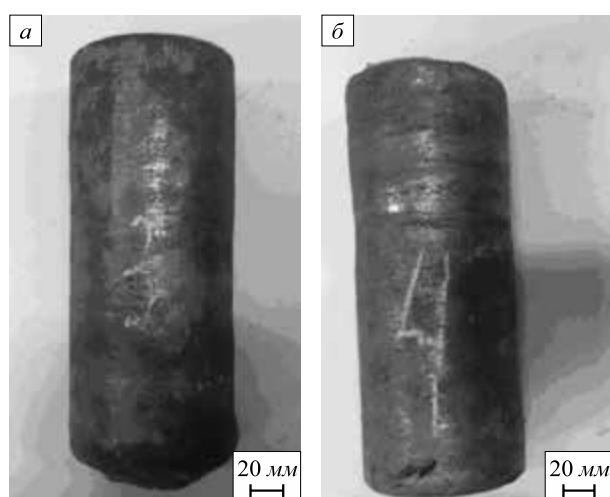


Рис. 2. Внешний вид полученных слитков:
а – с использованием традиционной технологии без вращения расходного электрода; б – с использованием технологии с вращением расходного электрода

Fig. 2. Appearance of the obtained billets:
а – using traditional technology, without rotation of consumable electrode; б – using technology with rotation of consumable electrode

Отбор проб для определения химического состава осуществляли по ГОСТ 7565 – 81, химический анализ – по ГОСТ 5632 – 2014. Для анализа применялся оптико-эмиссионный анализатор «Foundry Master».

Плотность определяли в соответствии с ГОСТ 15139 – 69 при температуре 20 °С на весах ВЛР-200. Значения плотности образцов приведены в табл. 2.

Микротвердость полученных образцов исследовали на микротвердомере ИТВ-1. Для этого использовали продольные темплеты, на которых определяли изменение микротвердости от оси отливки до края в радиальном направлении путем 65 измерений на каждый образец с шагом 70 мкм. Измерения показали, что твердость HV образца, полученного по классической технологии без вращения, ниже твердости образца, полученного при использовании механизма вращения электрода (в среднем 486,5 и 519,6 HV соответственно).

Для наглядности на рис. 4 значения HV представлены в виде точек (65 измерений) и среднеквадратической линии. Видно, что слиток, полученный по технологии с вращением расходного электрода, однороднее по исследуемому параметру.

Размер дендритной ячейки определяли на микроскопе C. Zeiss ObserverD1M, объединенном с программным комплексом Thixomet. Расчет размера ячейки дендрита проводился путем подсчета пересечений со свободными секущими, в частности методом концентрических окружностей. Для выявления микроструктуры исполь-

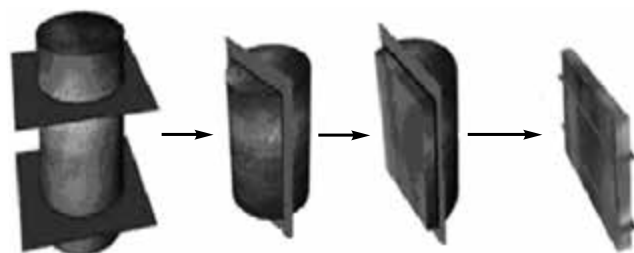


Рис. 3. Схема порезки слитков для исследования

Fig. 3. Diagram of billets cutting for research

Т а б л и ц а 1

Химический состав отливок

Table 1. Chemical composition of the castings

Зона слитка	Содержание, %									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Cu
Слиток, полученный по классической технологии, без вращения										
Центр	0,23	0,76	0,41	0,036	0,002	12,7	0,011	0,26	0,16	0,07
Край	0,22	0,77	0,42	0,034	0,002	12,5	0,010	0,24	0,18	0,08
Слиток, полученный по технологии с вращением расходного электрода										
Центр	0,21	0,66	0,47	0,034	0,001	13,4	0,006	0,23	0,04	0,08
Край	0,21	0,65	0,47	0,030	0,002	12,9	0,006	0,26	0,04	0,08

Т а б л и ц а 2

Результаты измерения плотностей

Table 2. Density measurement results

Образец	Масса на воздухе, г	Масса в воде, г	Плотность металла, г/см ³
Отливка, полученная по классической технологии, без вращения			
2 – центр	29,03400	25,28960	7,728
2 – край	28,89310	24,94220	7,291
Отливка, полученная по технологии с вращением расходуемого электрода			
1 – центр	35,55675	30,96350	7,715
1 – край	27,38560	23,84400	7,707

зовали 5 %-ный раствор серной кислоты в спирте. Результаты представлены в табл. 3.

Повышение значений физико-механических свойств и их равномерности объясняется тем, что изменяется место доставки электродного металла – ближе к стенке кристаллизатора. При этом капли электродного металла равномерно распределяются по всему периметру кристаллизатора. При правильно подобранных центробежных силах обеспечивается полное радиальное течение металла с оплаиваемого торца электрода. Увеличение плотности металла после ЭШП с использованием вращения расходуемого электрода при условии сохранения одинакового химического состава можно объяснить ростом скорости кристаллизации. Рост происходит в результате размывания теплового центра из-за периферийной доставки электродного металла в зону максимального охлаждения (ближе к стенке кристаллизатора). Это косвенно подтверждают ранее проведенные

Т а б л и ц а 3

Размер дендритных ячеек

Table 3. The size of dendritic cells

Зона образца	Размер ячеек, мкм, для			Среднее, мкм
	1	2	3	
Отливка, полученная по классической технологии, без вращения				
Центр	45,1	57,3	63,4	56,4
<i>r/2</i>	47,6	38,1	32,5	39,4
Край	31,0	38,6	29,9	33,2
Отливка, полученная по технологии с вращением расходуемого электрода				
Центр	32,9	29,6	32,5	31,6
<i>r/2</i>	35,5	32,5	32,1	33,4
Край	31,3	28,6	27,7	29,2

исследования по изучению кристаллической структуры путем периодической фиксации ванны жидкого металла на протяжении всего процесса [15]. Также можно предположить, что увеличение скорости кристаллизации в результате изменения гидродинамической обстановки в шлаковой ванне привело к меньшему тепловому воздействию на металлическую ванну.

Выводы

Анализируя полученные данные, можно сделать ряд заключений:

– отклонения значений HV от среднего для слитка, выплавленного с применением технологии вращения, составляет 6,73 %, для выплавленного по классической технологии без вращения – 9,85 %;

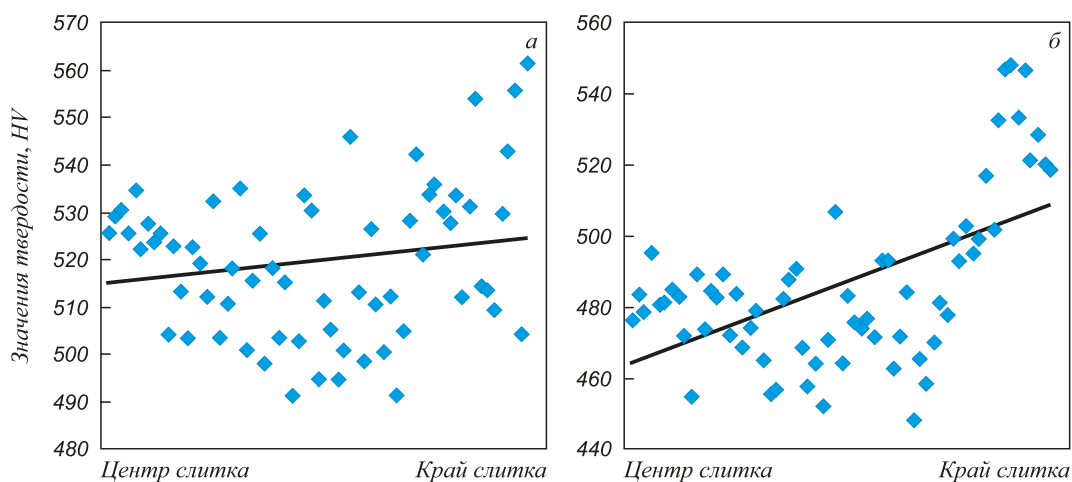


Рис. 4. Значения микротвердости слитков, полученных по классической технологии (а) и с применением вращения переплавляемого электрода (б)

Fig. 4. Microhardness values of billets obtained by technology: а – traditional remelting technology; б – using rotation of remelted electrode

– размер дендритной ячейки на опытных образцах, полученных по технологии с вращением расходоуемого электрода, по сравнению с классической технологией меньше (34 и 40 мкм соответственно), его распределение более однородно по сечению;

– значение плотности для заготовки, полученной по технологии с вращением электрода, также выше, чем по классической: 7,711 и 7,509 г/см³ соответственно, то есть больше на 2,3 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Медовар Б.И., Цыкуленко А.К., Богаченко А.Г. и др. Электрошлаковая технология за рубежом. – Киев: Наукова думка, 1982. – 320 с.
2. Клюев М.М., Волков С.Е. Электрошлаковый переплав. – М.: Металлургия, 1984. – 208 с.
3. Jardy J., Ablitzer D. and Wadier J.F. Magnetohydrodynamic and Thermal Behavior of Electroslag Remelting Slags // Metall. Trans. 1991. B, 22B. P. 111 – 120.
4. Paton B.E., Medovar L.B. Improving the electroslag remelting of steel and alloys // Steel in Translation. 2008. Vol. 38. P. 1028 – 1032.
5. Chumanov V.I., Chumanov I.V. Technology for electroslag remelting with rotation of the consumable electrode // Metallurgist. 2001. Vol. 45. No. 3-4. P. 125 – 128.
6. Paar A., Schneider R., Zeller P., Reiter G., Paul S., Siller I., Würzinger P. Influence of the polarity on the cleanliness level and the inclusion types in the ESR process // Proc. Int. Symp. Liquid Metal Processing & Casting, 22–25.09.2013, Austin, USA. – Hoboken: Wiley, 2013. P. 29 – 36.
7. Wang Q., Li G., He Z., Li B. A three-phase comprehensive mathematical model of desulfurization in electroslag remelting process // Appl. Therm. Eng. 2017. Vol. 114. P. 874 – 886.
8. Wang Q., Liu Y., Li G., Gao Y., He Z., Li B. Predicting transfer behavior of oxygen and sulfur in electroslag remelting process // Appl. Therm. Eng. 2018. Vol. 129. P. 378 – 388.
9. Kawakami M., Takenaka T., Ishikawa M. Electrode reactions in DC electroslag remelting of steel rod // Ironmak. Steelmak. 2002. Vol. 29. No. 4. P. 287 – 292.
10. Paar A., Schneider R., Zeller P., Reiter G., Paul S., Würzinger P. Effect of electrical parameters on type and content of non-metallic inclusions after electro-slag-remelting // Steel Research Int. 2014. Vol. 85. No. 4. P. 570 – 578.
11. Chang L.Z., Shi X.F., Yang H.S., Li Z.B. Effect of low-frequency AC power supply during electroslag remelting on qualities of alloy steel // J. Iron Steel Res. Int. 2009. Vol. 16. No. 4. P. 7 – 11.
12. Ayman F., Azza A., Hoda E.F., Mamdouh E. Behaviour of precipitates and inclusions during ESR of nitrogen alloyed and conventional AISI M41 high speed steels // Steel Grips. 2006. Vol. 4. No. 4. P. 298 – 304.
13. Дакуорт У.Э., Хойл Дж. Электрошлаковый переплав: научное издание / Пер. с англ. А.Б. Парцевского. – М.: Металлургия, 1973. – 192 с.
14. Karimi-Sibaki E., Kharicha A., Wu M., Ludwig A., Holzgruber H., Ofner B., Ramprecht M. A numerical study on the influence of the frequency of the applied AC current on the electroslag remelting process // Proc. Int. Symp. Liquid Metal Processing & Casting, 22–25.9.2013, Austin, USA. – Hoboken: Wiley, 2013. P. 13 – 19.
15. Chumanov I.V., Chumanov V.I. Control of the carbide structure of tool steel during electroslag remelting: Part I // Russian metallurgy (Metally). 2011. No. 6. P. 515 – 521.
16. Чуманов В.И., Белозёров Б.П., Чуманов И.В. Математическая модель переплава вращающегося электрода // Изв. вуз. Черная металлургия. 1991. № 12. С. 74, 75.
17. Chumanov I.V., Chumanov V.I. Increasing the efficiency of the electroslag process and improving the metal quality by rotating consumable electrode: Part I // Russian metallurgy (Metally). 2010. No.6. P. 499 – 504.
18. Чуманов И.В., Пятыхин Д.А. Особенности электрошлакового переплава на постоянном токе с вращением расходоуемого электрода // Изв. вуз. Черная металлургия. 2006. № 3. С. 22 – 25.
19. Лейбензон С.А. Электрошлаковый переплав и качество металла. – М.: Металлургия, 1965. – 64 с.

Поступила в редакцию 3 декабря 2018 г.

После доработки 25 января 2019 г.

Принята к публикации 28 января 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. VOL. 62. NO. 2, pp. 91–96.

INFLUENCE OF CONSUMABLE ELECTRODE ROTATION ON ANISOTROPY OF PROPERTIES OF THE BILLET OBTAINED BY ELECTROSLAG REMELTING

I.V. Chumanov, M.A. Matveeva, D.V. Sergeev

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

Abstract. The article presents theoretical substantiation of the influence of electroslag remelting technology with rotation of consumable electrode on physicomechanical properties of the formed casting (billet). The technology of electroslag remelting with rotation of consumable electrode around its own axis leads to formation of upward flow of heat in the slag bath, making hydrodynamic environment in mold more rational from the point of using generated heat. During rotation of consumable electrode, centrifugal forces act on liquid metal film formed at the end of the electrode, providing radial flow of molten metal droplets. Subsequent separation occurs from the outer perimeter of electrode. Thus, drops of electrode metal fall into the metal bath closer to the wall of the mold, aligning temperature front of the bath. Decrease in temperature gradient of bath over the cross section leads to a flatter crystallization front. Studied technology of electroslag remelting with rotation of consumable electrode should have an impact on physical and mechanical properties of resulting casting (billet). In order to es-

tablish effect of rotation of consumable electrode during electroslag remelting on properties of metal obtained, experimental remelting was carried out. The article presents data on experimental electroslag remelting of electrodes of 20Kh13 grade steel using various technologies at A-550 unit. In course of experiment, influence of rotation technology of consumable electrode on conditions of remelting process, billet crystallization, changes in mechanical and physical properties was established. The influence of remelting method on complex properties of resulting billet was analyzed. As the main research tool, processing of the obtained data on microhardness, density, dendritic cell size of experimental samples was used. Analysis of the research results of billets in transverse direction showed an increase in microhardness uniformity in implementation of electroslag remelting technology with rotation of consumable electrode along the course of smelting. It is also shown that use of the rotation technology reduces size of dendritic cell of billet and increases density of the ingot formed in comparison with traditional technology without rotating electrode.

Keywords: electroslag remelting, electrode rotation, microhardness, dendrite cell, anisotropy of properties.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-2-91-96

REFERENCES

1. Medovar B.I., Tsykulyenko K.A., Bogachenko A.G., Litvinchuk V.M. *Elektroshlakovaya tekhnologiya za rubezhom* [Electroslag technology abroad]. Kiev: Naukova Dumka, 1982, 320 p. (In Russ.).
2. Klyuev M.M., Volkov S.E. *Elektroshlakovyi pereplav* [Electroslag remelting]. Moscow: Metallurgiya, 1984, 208 p. (In Russ.).
3. Jardy J., Ablitzer D., Wadier J.F. Magnetohydrodynamic and thermal behavior of electroslag remelting slags. *Metall. Trans. B.* 1991, vol. 22B, pp. 111–120.
4. Paton B.E., Medovar L.B. Improving the electroslag remelting of steel and alloys. *Steel in Translation*. 2008, vol. 38, pp. 1028–1032.
5. Chumanov V.I., Chumanov I.V. Technology for electroslag remelting with rotation of the consumable electrode. *Metallurgist*. 2001, vol. 45, no. 3–4, pp. 125–128.
6. Paar A., Schneider R., Zeller P., Reiter G., Paul S., Siller I., Würzinger P. Influence of the polarity on the cleanliness level and the inclusion types in the ESR process. In: *Proc. Int. Symp. Liquid Metal Processing & Casting, 22–25.09.2013, Austin, USA*. Hoboken: Wiley, 2013, pp. 29–36.
7. Wang Q., Li G., He Z., Li B. A three-phase comprehensive mathematical model of desulfurization in electroslag remelting process. *Appl. Therm. Eng.* 2017, vol. 114, pp. 874–886.
8. Wang Q., Liu Y., Li G., Gao Y., He Z., Li B. Predicting transfer behavior of oxygen and sulfur in electroslag remelting process. *Appl. Therm. Eng.* 2018, vol. 129, pp. 378–388.
9. Kawakami M., Takenaka T., Ishikawa M. Electrode reactions in DC electroslag remelting of steel rod. *Ironmak. Steelmak.* 2002, vol. 29, no. 4, pp. 287–292.
10. Paar A., Schneider R., Zeller P., Reiter G., Paul S., Würzinger P. Effect of electrical parameters on type and content of non-metallic inclusions after electro-slag-remelting. *Steel Research Int.* 2014, vol. 85, no. 4, pp. 570–578.
11. Chang L.Z., Shi X.F., Yang H.S., Li Z.B. Effect of low-frequency AC power supply during electroslag remelting on qualities of alloy steel. *J. Iron Steel Res. Int.* 2009, vol. 16, no. 4, pp. 7–11.
12. Ayman F., Azza A., Hoda E.F., Mamdouh E. Behaviour of precipitates and inclusions during ESR of nitrogen alloyed and conventional AISI M41 high speed steels. *Steel Grips*. 2006, vol. 4, no. 4, pp. 298–304.
13. Duckworth W.E., Hoyle G. *Electro-slag refining*. London: Chapman & Hall, 1969, 178 p. (Russ.ed.: Duckworth W.E., Hoyle G. *Elektroshlakovyi pereplav*. Moscow: Metallurgiya, 1973. 192 p.).
14. Karimi-Sibaki E., Kharicha A., Wu M., Ludwig A., Holzgruber H., Ofner B., Ramprecht M. A numerical study on the influence of the frequency of the applied AC current on the electroslag remelting process. In: *Proc. Int. Symp. Liquid Metal Processing & Casting, 22–25.9.2013, Austin, USA*. Hoboken: Wiley, 2013, pp. 13–19.
15. Chumanov I.V., Chumanov V.I. Control of the carbide structure of tool steel during electroslag remelting: Part I. *Russian metallurgy (Metally)*. 2011, no. 6, pp. 515–521.
16. Chumanov V.I., Belozarov B.P., Chumanov I.V. Mathematic model of rotating electrode remelting. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1991, no. 12, pp. 74, 75. (In Russ.).
17. Chumanov I.V., Chumanov V.I. Increasing the efficiency of the electroslag process and improving the metal quality by rotating consumable electrode: Part I. *Russian metallurgy (Metally)*. 2010, no. 6, pp. 499–504.
18. Chumanov I.V., Pyatygin D.A. Features of electroslag remelting with direct current and rotation of consumable electrode. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2006, no. 3, pp. 22–25. (In Russ.).
19. Leibenzon S.A. *Elektroshlakovyi pereplav i kachestvo metalla* [Electroslag remelting and metal quality]. Moscow: Metallurgiya, 1965. 64 p. (In Russ.).

Funding. The work was performed within the framework of the grant of the President of the Russian Federation under the contract No. 14.Y30.18.2874-MK.

Information about the authors:

I.V. Chumanov, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Chair "Technics and Technologies of Materials Production" (chumanoviv@susu.ru)

M.A. Matveeva, Engineer of the Chair "Technics and Technologies of Materials Production" (matveevama@susu.ru)

D.V. Sergeev, Head of the Laboratory of the Chair "Technics and Technologies of Materials Production" (sergeevdv@susu.ru)

Received December 3, 2018

Revised January 25, 2019

Accepted January 28, 2019

УДК 621.365.5:669.187.2

ПУТИ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ИНДУКЦИОННЫХ ИНДУКТОРНЫХ ТИГЕЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ

*Левшин Г.Е., д.т.н., профессор кафедры машиностроительных технологий
и оборудования (levshing@mail.ru)*

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова
(656038, Россия, Алтайский край, Барнаул, пр. Ленина, 46)

Аннотация. Приведен анализ основных недостатков современных индукционных индукторных тигельных печей, обусловленных повышенной толщиной стенок футерованного тигля, наличием охлаждаемого изнутри кондиционной водой трубчатого медного однослойного индуктора и отсутствием или присутствием размещенных вокруг него стержневых вертикальных I-образных наборных магнитопроводов, образующих дискретный ферромагнитный экран. Первый недостаток заключается в том, что значительная часть рабочего электромагнитного потока $\Phi_{\text{раб}}$ не используется для полезного нагрева, так как проходит вдоль неэлектропроводной футеровки тигля, а не по садке. Эффективно используется только 38,5 – 57,0 % потока $\Phi_{\text{раб}}$. Второй недостаток обуславливает повышенную стоимость и трудоемкость изготовления витков индуктора из специальной медной трубки, которые вибрируют с удвоенной частотой. При этом создается шум и ослабляется конструкция печи. Такие индукторы характеризуются пониженным электрическим КПД и повышенной стоимостью подготовки и охлаждения кондиционной воды в системах, занимающих площадь, в несколько раз превышающую площадь собственно печи. Третий недостаток приводит к тому, что значительная часть электромагнитного потока $\Phi_{\text{рас}}$ рассеяния не участвует в нагреве шихты и расплава, но нагревает электропроводные элементы печи, в том числе окружающие индуктор магнитопроводы. Нерациональное использование общего потока Φ , создаваемого индуктором, снижает его эффективность почти до 19 – 30 %, а коэффициент мощности $\cos \varphi$ до 0,03 – 0,10 и повышает расход энергии. Для уменьшения или устранения недостатков предложены и обоснованы три пути совершенствования этих печей: уменьшение толщины стенки тигля с одновременным его упрочнением путем установки цилиндрической обечайки между тиглем и индуктором, окружение индуктора кольцевым магнитопроводом и применение одно- или многопроволочного индуктора вместо трубчатого. Сочетанием цилиндрической обечайки, кольцевого магнитопровода, а также верхней и нижней плит каркаса печи может быть образована кольцевая замкнутая полость для размещения проволочного индуктора и циркулирующего хладагента, охлаждающего индуктор и магнитопровод. В результате исследования предложена, обоснована и запатентована разработанная в АлтГТУ новая конструкция индукционной индукторной тигельной печи с проволочным индуктором и кольцевым наборным магнитопроводом. На основе экспериментального определения эффективности предложенных конструктивных элементов сделан вывод о перспективности дальнейших исследований.

Ключевые слова: индукционные индукторные тигельные печи, цилиндрическая обечайка, проволочный индуктор, кольцевой наборный магнитопровод, охлаждение индуктора и магнитопровода.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-2-97-102

ВВЕДЕНИЕ

Со времени своего появления индукционные тигельные печи (ИТП) постоянно совершенствовались для удовлетворения все возрастающих требований [1 – 15]. В 2013 г. предложены электромагнитные ИТП с изогнутым магнитопроводом, создающие горизонтальный электромагнитный поток (ЭМП), электрическая катушка которых охлаждается снаружи проточной водой [16]. Однако еще не использованы все возможности улучшения характеристик традиционных индукторных ИТП, создающих вертикальный ЭМП. Поэтому в настоящей работе обсуждаются возможные пути дальнейшего совершенствования этих печей.

Все современные индукторные ИТП имеют охлаждаемый изнутри водой однослойный трубчатый медный вертикальный индуктор высотой h и диаметром $D_{\text{инд}}$ с числом витков w . Он создает вертикальный электромагнитный поток Φ при появлении в его витках переменного электрического тока $I_{\text{и}}$, возбужденного

ЭДС $U_{\text{и}}$ источника электроэнергии частотой f . Поток Φ разделяется на две (практически равные) части: рабочий $\Phi_{\text{раб}}$, действующий в рабочей полости индуктора, и рассеяния $\Phi_{\text{рас}}$, находящийся вне этой полости и распространяющийся на расстояния более двух – трех его диаметров (рис. 1) [1 – 16]. Второй поток не участвует в нагреве шихты и расплава, но нагревает окружающие индуктор вертикальные магнитопроводы и другие электропроводные элементы печи. Величина его индукции распределена неравномерно у наружной поверхности индуктора, а по мере удаления от последнего индукция постепенно снижается (рис. 1). При удалении от индуктора печи ИЧТ-31/7,1 ($f = 50$ Гц) по радиусу примерно на 4,5 м и вверх на 2 м индукция составляет около 0,0039 Тл. Это значение превышает предельно допустимый уровень (ПДУ), составляющий 0,0001 и 0,0005 Тл при воздействии в течение 8 и 4 ч соответственно [16, 17]. С увеличением частоты поля вредное воздействие увеличивается, а ПДУ уменьшается [17].

АНАЛИЗ ОСНОВНЫХ НЕДОСТАТКОВ

Рассмотрим основные недостатки современных индукционных индукторных тигельных печей, обусловленные повышенной толщиной стенок футерованного тигля, наличием охлаждаемого изнутри кондиционной водой трубчатого медного однослойного индуктора и отсутствием или присутствием размещенных вокруг него стержневых вертикальных I -образных наборных магнитопроводов, образующих дискретный ферромагнитный экран.

Путь 1. Очень важно, что значительная часть потока $\Phi_{\text{раб}}$ с наибольшим значением индукции не используется для полезного нагрева, так как проходит вдоль неэлектропроводных стенок футерованного тигля и изоляционного слоя между тиглем и индуктором, а не по садке. Все это уменьшает полезное использование общего потока, создаваемого индуктором, почти до 19 – 30 %, а коэффициент мощности $\cos\varphi$ до 0,03 – 0,10 и повышает расход энергии. Покажем это, используя только известные соотношения между внутренними диаметрами индуктора $D_{\text{инд}}$ и тигля $D_{\text{т}}$, для печей типа ИСТ [3, 16].

Для печи с $D_{\text{инд}} = 0,50$ и $D_{\text{т}} = 0,31$ м круговая площадь индуктора $S_{\text{инд}} \approx 0,19625$ м², а кольцевая площадь, занятая стенками тигля и теплоизоляцией, $S_{\text{ти}} \approx 0,1208$ м², полезная площадь $S_{\text{п}} \approx 0,076$ м². Отношение $S_{\text{ти}}/S_{\text{инд}} \approx 0,615$ означает, что величина $S_{\text{ти}}$ составляет 61,5 % от площади индуктора $S_{\text{инд}}$, оставляя для полезной площади $S_{\text{п}}$ шихты только 38,5 %.

Для печи с параметром $D_{\text{инд}} = 1$ м диаметр $D_{\text{т}} = 0,653$ м; $S_{\text{инд}} \approx 0,785$ м²; $S_{\text{ти}} \approx 0,45$ м²; $S_{\text{п}} \approx 0,333$ м², имеем отношения $S_{\text{ти}}/S_{\text{инд}} \approx 0,57$ и $S_{\text{п}}/S_{\text{инд}} \approx 0,43$.

Для печи с параметром $D_{\text{инд}} = 1,5$ м диаметр $D_{\text{т}} = 1,0$ м; $S_{\text{инд}} \approx 1,766$ м²; $S_{\text{ти}} \approx 0,766$ м²; $S_{\text{п}} \approx 1,0$ м², имеем $S_{\text{ти}}/S_{\text{инд}} \approx 0,43$ и $S_{\text{п}}/S_{\text{инд}} \approx 0,57$.

Отметим, что при практически одинаковых температуре расплава и теплопроводности футеровки ее тол-

щина составляет соответственно 0,095, 0,170 и 0,185 м и увеличивается почти вдвое, в том числе для повышения прочности и надежности тигля.

Полезное использование потока $\Phi_{\text{раб}}$ находится в пределах 38,5 – 57,0 % и повышается с увеличением отношения $S_{\text{п}}/S_{\text{инд}}$, диаметра $D_{\text{инд}}$ и емкости $M_{\text{т}}$ тигля. Однако при этом значительно (практически прямо пропорционально величине $M_{\text{т}}$) возрастают мощность печи и расход электроэнергии [1 – 16], но уменьшается необходимость в использовании частоты более 50 Гц, которую уже обеспечивает энергосистема страны. Для дальнейшего повышения частоты необходимы дорогостоящие, шумные и водоохлаждаемые преобразователи. Самую высокую частоту используют при выплавке стали, имеющую наибольшую температуру плавления и перегрева. При этом частота уменьшается с увеличением параметра $M_{\text{т}}$. Так, в малых печах с емкостью тигля до 1,5 т применяют частоту 2400 – 1000 Гц, а при величине емкости тигля 2 – 3 т частота снижается до 500 Гц и т.д. [3].

Весьма важно, что от толщины стенок тигля зависит реактивная мощность $P_{\text{р.з}}$ в зазоре между садкой и индуктором. Полная расчетная мощность P печи ИСТ-31/7,1 при частоте 50 Гц, $D_{\text{инд}} = 1,97$ и $D_{\text{т}} = 1,61$ м, толщине футеровки 0,18 м при наличии садки составляет 45 267 кВА, активная мощность $P_{\text{а}} \approx 7020$ кВт, а реактивная мощность $P_{\text{р.з}} \approx 37\,703$ кВАр. Это означает, что $\frac{P_{\text{р.з}}}{P} = \left(\frac{37\,703}{45\,267} \right) 100 \approx 83,3$ % электроэнергии может расходоваться впустую [3]. Для предупреждения этого устанавливают дорогостоящую батарею конденсаторов [1 – 16].

На основании изложенного можно сделать вывод о целесообразности максимально возможного уменьшения толщины футеровки тигля с одновременным увеличением его прочности и уменьшением тепло-

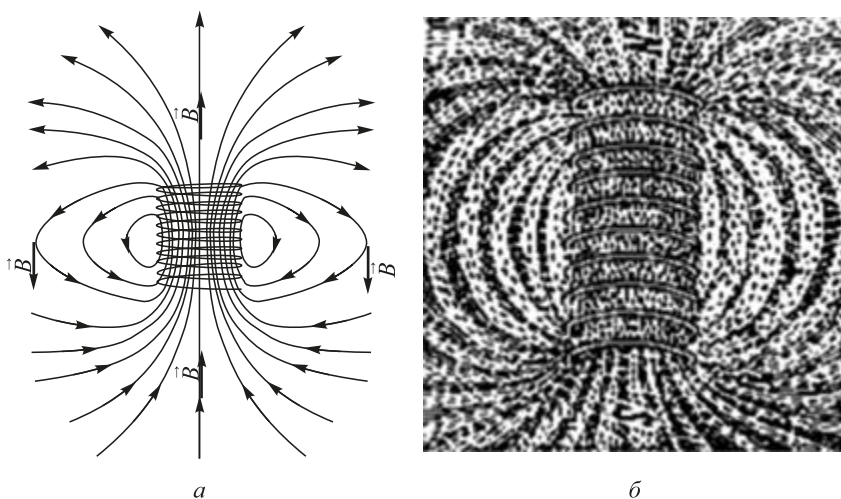


Рис. 1. Схема магнитного потока индукционной индукторной печи (а) и его «опилочная» модель (б) [16]

Fig. 1. Scheme of magnetic flow of induction furnace (a) and its “filed” model (b) [16]

проводности. Предлагается путь совершенствования печей, а именно: установка между индуктором и футеровкой цилиндрической прочной обечайки, снабженной углублениями для размещения материала, с теплопроводностью $0,06 - 0,08 \text{ Вт/(м·К)}$, меньшей, чем у основной футеровки [18]. При этом индуктор освобождается от нагружения тиглем и расплавом и более надежно защищается от доступа расплава при прогорании тигля.

Путь 2. Путь 2 заключается в полезном использовании потока рассеяния $\Phi_{\text{рас}}$ для увеличения рабочего потока $\Phi_{\text{раб}}$. До настоящего времени в печах с малой (до $0,5 - 1,0 \text{ т}$ чугуна и стали) и средней ($0,5 - 3,0 \text{ т}$ чугуна и стали) емкостью этот поток совершенно не используется. В малых печах он практически даже не экранируется. В средних печах улавливается в существенной мере разрезными (составными) электропроводными неферромагнитными экранами (преимущественно из алюминиевых сплавов).

В печах емкостью более $2 - 3 \text{ т}$ индуктор окружают дискретным ферромагнитным экраном из $6 - 24$ стержневых вертикальных I -образных наборных магнитопроводов (рис. 2) [1 - 16], между которыми имеются воздушные зазоры. Именно поэтому такие экраны улавливают поток рассеяния только частично. Эти магнитопроводы укрепляют индуктор (особенно при наклоне печи для слива расплава), намагничиваются и могут усиливать поток $\Phi_{\text{раб}}$. Однако убедительных и достоверных сведений о степени увеличения индукции B_e в полости индуктора ИТП не обнаружено. Вместе с этим известно об увеличении индукции в $1,5 - 3,0$ раза в полости электрических катушек с одновременным уменьшением неоднородности ее распределения при окружении их снаружи сплошным магнитопроводом [19].

Поэтому целесообразно снабдить индукторы известных ИТП кольцевым магнитопроводом [18].

Следует отметить, что садка и магнитопроводы нагреваются Джоулевым теплом вихревых токов, появляющихся под действием индуктированной ЭДС E , величину которой можно определить по формуле [3]

$$E = 4,44\Phi f = 4,44B_e S_{\text{инд}} f.$$

Можно видеть, что увеличение индукции B_e и (или) площади $S_{\text{инд}}$ позволит повысить скорость нагрева садки и расширить область применения ИТП промышленной частоты. Индукцию в центре полости индуктора можно оценить по формуле [13]

$$B_e \approx \frac{\mu_0 I_n w}{h},$$

где μ_0 – магнитная постоянная.

Индукция в центре полости индуктора определяется конструкцией индуктора и величиной тока в его витках, который в крупных печах создается трансформатором. Так, при увеличении в печи ИЧТ-31 мощности трансформатора с 7100 до $12\,500 \text{ кВт}$ удельная мощность возрастает с 229 до 403 кВт/т , а производительность с $10,0$ до $13,9 \text{ т/ч}$ [3].

При повышении частоты следует учитывать значительное уменьшение глубины проникновения поля (тока) в садку. Так, при $f = 50 \text{ Гц}$ она составляет 80 мм для расплава стали и чугуна, а при 500 Гц – только $25,1 \text{ мм}$ [1, 3]. Это уменьшает интенсивность циркуляции расплава и позволяет увеличить удельную мощность до 1000 кВт/т с соответствующим повышением индукции и производительности без опасений газо-

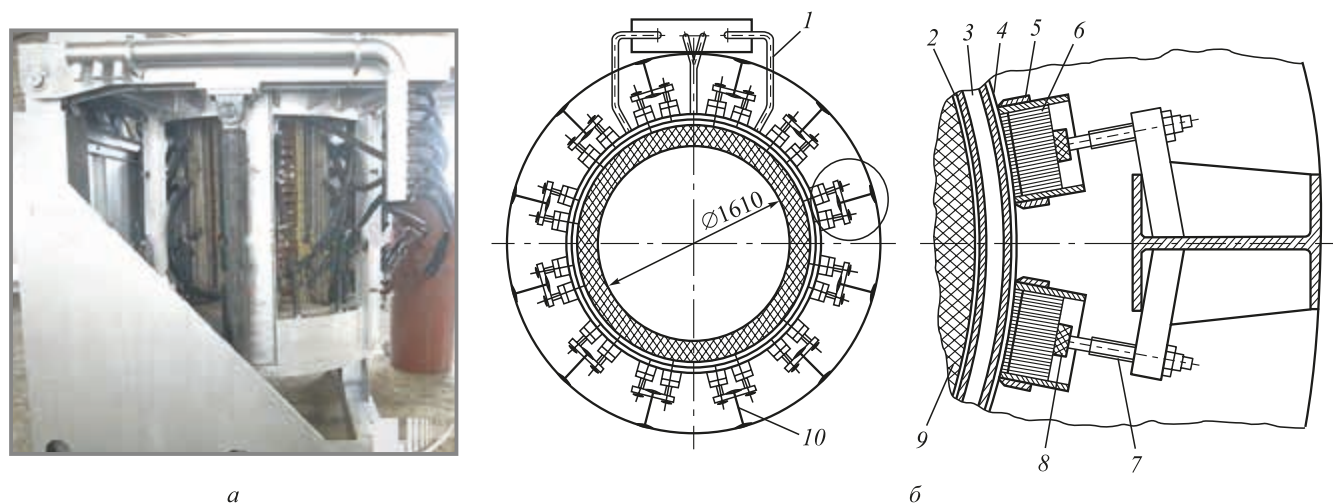


Рис. 2. Печь (а) и схема размещения магнитопроводов (б):
1 – электровыводы; 2, 4 – асбест; 3 – трубка индуктора; 5, 8 – изоляторы; 6 – магнитопровод; 7 – прижимной винт; 9 – футеровка; 10 – опора [14]

Fig. 2. Furnace (a) and magnetic cores layout (b):
1 – electric leads; 2, 4 – asbestos; 3 – inductor tube; 5, 8 – insulators; 6 – magnetic core; 7 – clamping screw; 9 – lining; 10 – support [14]

металлических выбросов из тигля [5, 15]. Однако при такой удельной мощности в печах при частоте 50 Гц можно уменьшить эту интенсивность, например, снижением уровня индуктора относительно расплава, отключением верхней секции индуктора, применением кольцевого магнитопровода [1, 5, 6, 8, 15, 18]. При частоте более 50 Гц стали применять принудительное охлаждение магнитопроводов [5, 15].

Путь 3. Путь 3 связан с уменьшением недостатков, обусловленных конструкцией индуктора и охлаждением его витков.

Однослойный индуктор изготовлен из специальной медной трубки, на которую обычно вручную наносится электроизоляция, что увеличивает стоимость индуктора. Жесткие трубчатые витки индуктора вибрируют с удвоенной частотой и создают шум, что вредно влияет на всю конструкцию печи [1 – 16]. Кроме того, печи характеризуются пониженным электрическим КПД [1].

Для охлаждения полых трубчатых витков индуктора и катушек пользуются кондиционной водой: дистиллированной или с содержанием механических примесей до 80 г/м^3 , жесткостью до 7 г-экв/м^3 , температурой $35 - 40^\circ \text{C}$, водородным показателем $\text{pH} = 7$. Вода подается в трубку с повышенной скоростью $1,0 - 1,5 \text{ м/с}$ и давлением до $0,2 - 0,7 \text{ МПа}$, чтобы обеспечить температуру не выше $35 - 40^\circ \text{C}$ во избежание «отпотевания» наружной поверхности индуктора и электрического пробоя его изоляции. Для уменьшения давления индуктор нередко разделяют на секции, к каждой из которых подают и отводят воду по двум гибким шлангам или рукавам (рис. 2, а). Системы подготовки и охлаждения кондиционной воды занимают площадь, в несколько раз превышающую площадь собственно печи [1 – 16].

Электрический КПД $\eta_{эл}$ печи можно заметно повысить [1], если n параллельных изолированных проводников выполнить в витках индуктора транспонированными. Это позволяет получить для них одинаковую самоиндукцию, сопротивление, а также расположение их по отношению к садке. В этом случае сопротивление, а следовательно, и потери мощности в индукторе уменьшатся в $1/n^{0,5}$ раз. Это приводит к увеличению электрического КПД печи.

Так, при выполнении витков индуктора из n параллельных транспонированных проводников повышенное значение электрического КПД печи можно определить по следующей формуле:

$$\eta_{\text{эп}} = \frac{n^{0,5} \eta_3}{1 + \eta_3 (n^{0,5} - 1)}, \quad (1)$$

где η_p – реальный КПД печи.

Как следует из формулы (1), при реальном КПД печи η_3 , равном 0,5, увеличение числа n проводников с 1 до 4 повышает величину $\eta_{эл}$ в 1,3 раза, а до 9 – в 1,5 раза и так далее.

Однако это не осуществлено из-за практической невозможности расположения транспонированных трубчатых проводников в витке более чем в один слой и подачи в них охлаждающей воды [1, 5].

ПРЕДЛОЖЕНИЕ

В 2016 г. предложено [20] создать кольцевую замкнутую полость для размещения проволочного индуктора и циркулирующего хладагента, охлаждающего индуктор и магнитопровод, сочетанием цилиндрической обечайки, кольцевого магнитопровода, верхней и нижней плит каркаса печи.

Для подтверждения намеченных путей совершенствования ИТП в АлтГТУ проведено экспериментальное исследование эффективности предложенных конструктивных элементов (проволочного индуктора и кольцевого магнитопровода) и на их основе разработана новая конструкция индукционной индукторной тигельной печи [20]. Так, внешнее охлаждение одно- и многопроволочного индуктора (с числом слоев до восьми) проверено опытами с положительным результатом при электрическом напряжении до 400 В и токе до 1000 А обдувом сжатым воздухом при плотности тока 3 – 5 А/мм² и холодной проточной водопроводной водой при плотности тока до 20 А/мм².

В наиболее полном исполнении печь содержит (рис. 3) соединенные вместе футерованный тигель 1, опирающийся на подину 2; цилиндрическую обечайку 3, охватывающую тигель 1; охлаждаемый индуктор 4 с токоподводами (не показаны), электроизолированные витки которого охватывают обечайку 3; наруж-

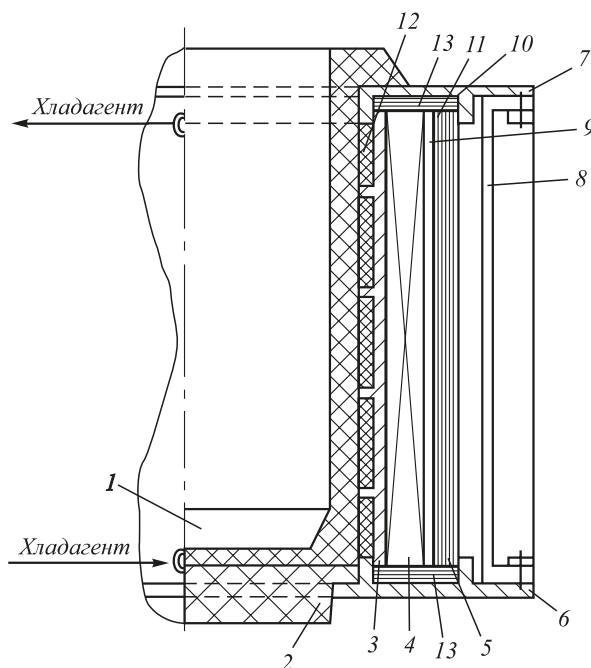


Рис. 3. Схема печи [20]

Fig. 3. Furnace scheme [20]

ный вертикальный цилиндрический наборный магнитопровод 5, охватывающий индуктор 4; нижнюю 6 и верхнюю 7 плиты с центральным отверстием для размещения подины 2 и «воротника» тигля, скрепленные стяжками 8 [20]. Магнитопроводом 5, плитами 6 и 7, обечайкой 3 образована замкнутая кольцевая полость 9 для размещения индуктора 4 и хладагента с возможностью его подвода и отвода. Для герметизации полости 9 предусмотрены эластичные уплотнения 10 по стыкам и слой 11 электроизоляционного материала на ее внутренней поверхности. Магнитопровод 5 может быть дополнен одним или двумя плоскими кольцевыми магнитопроводами 13, размещенными в кольцевой полости у его верхнего и (или) нижнего торцов.

Обечайкой 3 и кольцевым магнитопроводом 5, зажатые с помощью стяжек 8 между нижней 6 и верхней 7 плитами, образован каркас печи.

Материал обечайки 3 должен быть неферромагнитным и неэлектропроводным или иметь высокое электрическое сопротивление, чтобы не шунтировать магнитный поток и не сильно нагреваться вихревыми индукционными токами.

Витки индуктора 4 выполнены из медного одно- или многопроволочного гибкого изолированного (транспонированного) проводника и практически бесшумны, что предполагает их охлаждение жидким или газообразным хладагентом с внешней поверхности. Для исключения электрического пробоя изоляции при охлаждении дешевой технической (водопроводной) водой и повышения надежности электроснабжения используются проводники с двойной изоляцией, в том числе выпускаемые промышленностью. При этом первый слой выполнен из поливинилформалевого, эпоксидного или кремнийорганического лака (клея), а второй – из теплоустойчивых и гибких резины или пластмасс.

Толщина стенки кольцевого наборного магнитопровода 5 становится меньше, чем толщина I-образных магнитопроводов (при прочих равных условиях). Магнитопровод 5 располагается по возможности ближе к индуктору 4 в зоне действия поля рассеяния с наибольшей индукцией.

Более подробно конструкция и работа печи рассмотрены в работе [20].

Выводы

Анализ выявленных недостатков известных индукторных ИТП и экспериментально подтвержденных преимуществ предложенной печи позволяет сделать вывод о перспективности ее применения и необходимости дальнейших исследований. Возможна модернизация существующих печей путем установки цилиндрической обечайки в совокупности с малотеплопроводным

материалом; кольцевых магнитопроводов в печах, не имеющих экранов или снабженных неферромагнитными алюминиевыми или дискретными ферромагнитными экранами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фарбман С.А., Колобнев И.Ф. Индукционные печи для плавки металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1968. – 496 с.
2. Исследование и разработка индукционных плавильных печей. Сб. трудов / Под ред. А.А. Простякова. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 105 с.
3. Электрические печи для выплавки черных и цветных сплавов / Л.М. Романов, А.Н. Болдин, А.Н. Граблев, Д.П. Михайлов. – М.: МГИУ, 2007. – 104 с.
4. Piterek Robert. A career in the service of inductive melting // Casting Plant and Technology International. 2013. No. 3. P. 18 – 21.
5. Современные плавильные агрегаты. Сб. ИТЦМ "Металлург". – М.: Металлург-консалтинг, 2014. – 370 с.
6. Vellen Tanja. The bright word of metals shines brighter than ever // Casting Plant and Technology International. 2015. No. 3. P. 46, 47.
7. Piterek Robert. Production flexibility combats declining batch sizes // Casting Plant and Technology International. 2015. No. 3. P. 40 – 44.
8. Site Inductotherm Europe Ltd [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.inductotherm.co.uk>. (Дата обращения: 2.02.18 г.).
9. Site Ajax Tocco Magnethermic Corporation [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ajaxtocco.com>. (Дата обращения: 12.03.18 г.).
10. Site Otto Junker GmbH [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.otto-junker.com>. (Дата обращения: 12.03.18 г.).
11. Site Induction Technology Corporation [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.inductiontech.com/Index.html#top_of_page (Дата обращения: 12.05.18 г.).
12. Site ABP Induction Systems GmbH [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.abpinduction.com>. (Дата обращения: 12.05.18 г.).
13. Mehr Energieeffizienz für Aluminiumschmelzoffen // Werkstoff Fertig. 2011. No. 3. P. 39, 40.
14. Mohamed Chaabet, Erwin Dötsch. Steelmaking based on inductive melting // Induction Technology. 2012. No. 1. P. 49 – 58.
15. Лузгин В.И., Петров А.Ю. Эффективные системы и методы индукционной плавки металлов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://reltec.biz> (Дата обращения: 20.01.18 г.).
16. Левшин Г.Е. Научные технологии индукционной плавки в индукторных и электромагнитных тигельных печах // Научные технологии в машиностроении. 2016. № 3. С. 12 – 21.
17. СанПиН 2.2.4.3359-16 «Санитарно-эпидемиологические требования к физическим факторам на рабочих местах». – М.: Норматика, 2018. – 68 с.
18. Пат. 177465 РФ. Индукционная индукторная тигельная печь с кольцевым наборным магнитопроводом / Левшин Г.Е., Левшин А.Г. 2018. Бюл. № 6.
19. Левшин Г.Е., Матюшков И.Л. Литье в магнитные формы. – Барнаул: изд. АлтГТУ, 2006. – 688 с.
20. Пат. 177475 РФ. Индукционная индукторная тигельная печь с проволочным индуктором / Левшин Г.Е., Левшин А.Г. 2018. Бюл. № 6.

Поступила в редакцию 23 мая 2018 г.

После доработки 10 ноября 2018 г.

Принята к публикации 20 ноября 2018 г.

WAYS TO IMPROVE INDUCTION CRUCIBLE FURNACES

G.E. Levshin

Altai State Technical University named after I.I. Polzunova, Barnaul, Altai Territory, Russia

Abstract. Analysis of the main drawbacks caused by increased walls thickness of a lined crucible, presence of tubular copper single-layer inductor cooled from inside with standard water and absence or presence of core I-shaped magnetic circuits arranged around it forming a discrete ferromagnetic screen, was made for modern induction crucible furnaces. The first drawback is that a significant part of working electromagnetic flow F_{work} is not used for effective heating, since it passes along the non-conductive lining of crucible, and not along the cage. Therefore, only 38.5 – 57.0 % of the flow F_{work} is effectively used. The second drawback is increased cost and complexity of manufacturing of inductor coils from a special copper tube, which vibrate at twice the frequency, creating noise and weakening design of the furnace. Such inductors are characterized by reduced electrical efficiency and increased cost of preparation and cooling of conditioned water in systems that occupy an area several times greater than the area of furnace itself. The third drawback leads to the fact that a significant part of electromagnetic scattering flow of the F_{consp} does not participate in heating of charge and melt, but heats conductive elements of furnace, including surrounding magnetic inductor. Irrational use of total flow F , created by inductor, reduces its efficiency to almost 19 – 30 %, and the power factor $\cos\phi$ to 0.03 – 0.10 and increases energy consumption. To reduce or eliminate disadvantages, three ways of improving these furnaces are proposed and justified: reducing thickness of crucible wall with its simultaneous hardening by installing a cylindrical shell between the crucible and the inductor, surrounding the inductor with an annular magnetic circuit and using a single or multiwire inductor instead of a tubular one. Combination of cylindrical shell, annular magnetic circuit, as well as the upper and lower plates of the furnace frame can form an annular closed cavity to accommodate wire inductor and circulating refrigerant, cooling the inductor and the magnetic circuit. As a result of the study, new design of induction crucible furnace with wire inductor and ring-type magnetic circuit developed at AltSTU is proposed, substantiated and patented. Based on experimental determination of effectiveness of the proposed structural elements, conclusion is made about the prospects for further research.

Keywords: inductor crucible furnaces, cylindrical shell, wire inductor, ring type magnetic core, cooling of the inductor and magnetic core.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-2-97-102

REFERENCES

1. Farbman S.A., Kolobnev I.F. *Induktsionnye pechi dlya plavki metallov i splavov* [Induction furnaces for metals and alloys melting]. Moscow: Metallurgiya, 1968, 496 p. (In Russ.).
2. *Issledovanie i razrabotka induktsionnykh plavil'nykh pechei* [Research and development of induction melting furnaces]. Prostya-kov A.A. ed. Moscow: Energoatomizdat, 1986, 105 p. (In Russ.).
3. Romanov L.M., Boldin A.N., Grablev A.N., Mikhailov D.P. *Elektricheskie pechi dlya vyplavki chernykh i tsvetnykh splavov* [Electric furnaces for melting ferrous and non-ferrous metals]. Moscow: izd. MGIU, 2007, 104 p. (In Russ.).
4. Piterek Robert. A career in the service of inductive melting. *Casting Plant and Technology International*. 2013, no. 3, pp. 18–21.
5. *Sovremennye plavil'nye agregaty. Sb. ITTsM "Metallurg"* [Modern melting units. ITTsM "Metallurg" Digest]. Moscow: Metallurg-konsalting, 2014, 370 p. (In Russ.).
6. Vellen Tanja. The bright word of metals shines brighter than ever. *Casting Plant and Technology International*. 2015, no. 3, pp. 46, 47.
7. Piterek Robert. Production flexibility combats declining batch sizes. *Casting Plant and Technology International*. 2015, no. 3, pp. 40–44.
8. *Site Inductotherm Europe Ltd*. Electronic resource. Available at URL: <http://www.inductotherm.co.uk>. (Accessed: 2.02.18).
9. *Site Ajax Tocco Magnethermic Corporation*. Electronic resource. Available at URL: <http://www.ajaxtocco.com>. (Accessed: 12.03.18).
10. *Site Otto Junker GmbH*. Electronic resource. Available at URL: <http://www.otto-junker.com>. (Accessed: 12.03.18).
11. *Site Induction Technology Corporation*. Electronic resource. Available at URL: http://www.inductiontech.com/Index.html#top_of_page (Accessed: 12.05.18).
12. *Site ABP Induction Systems GmbH*. Electronic resource. Available at URL: <http://www.abpinduction.com>. (Accessed: 12.05.18).
13. Mehr Energieeffizienz für Aluminiumschmelzöfen. *Werkstoff Fertigung*. 2011, no. 3, pp. 39, 40.
14. Mohamed Chaabet, Erwin Dötsch. Steelmaking based on inductive melting. *Induction Technology*. 2012, no. 1, pp. 49–58.
15. Luzgin V.I., Petrov A.Yu. *Effektivnye sistemy i metody induktsionnoi plavki metallov* [Effective systems and methods of induction melting of metals]. Electronic resource. Available at URL: <http://reltec.biz>. (Accessed 20.01.18). (In Russ.).
16. Levshin G.E. High technology induction melting in induction and electromagnet crucible furnaces. *Naukoemkie tekhnologii v mashinostroenii*. 2016, no. 3, pp. 12–21. (In Russ.).
17. SanPiN 2.2.4.3359-16 "Sanitarno-epidemiologicheskie trebovaniya k fizicheskim faktoram na rabochikh mestakh" [Health and hygiene rules and standards SanPiN 2.2.4.3359-16 "Sanitary and epidemiological requirements for physical factors at the workplace"]. Moscow: Normatika, 2018, 68 p. (In Russ.).
18. Levshin G.E., Levshin A.G. *Induktsionnaya induktornaya tigel'naya pech's kol'tsevykh nabornym magnitoprovodom* [Induction crucible furnace with ring type magnetic conductor]. Patent RF no. 177465. *Byulleten' izobretenii*. 2018, no. 6. (In Russ.).
19. Levshin G.E., Matyushkov I.L. *Lit'e v magnitnye formy* [Magnetic casting forms]. Barnaul: izd. AltGTU, 2006, 688 p. (In Russ.).
20. Levshin G.E., Levshin A.G. *Induktsionnaya induktornaya tigel'naya pech's provolochnym induktorom* [Induction crucible furnace with wire inductor]. Patent RF no. 177475. *Byulleten' izobretenii*. 2018, no. 6. (In Russ.).

Information about the author:

G.E. Levshin, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair "Engineering Technology and Equipment" (levshing@mail.ru)

Received May 23, 2018

Revised November 11, 2018

Accepted November 20, 2018

УДК 621.891

ХАРАКТЕРИСТИКИ СУХОГО СКОЛЬЗЯЩЕГО ЭЛЕКТРОКОНТАКТА МЕТАЛЛОВ В УСЛОВИЯХ КАТАСТРОФИЧЕСКОГО ИЗНАШИВАНИЯ*

Алеутдинова М.И.^{1,2}, к.т.н., научный сотрудник (aleut@ispms.tsc.ru)
Фадин В.В.¹, к.т.н., доцент, старший научный сотрудник (fvv@ispms.tsc.ru)

¹ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
(634055, Россия, Томск, пр. Академический, 2/4)

² Северский технологический институт НИЯУ МИФИ
(636036, Россия, Томская обл., Северск, пр. Коммунистический, 65)

Аннотация. Изучена взаимосвязь интенсивности изнашивания, средней температуры контакта и фазового состава поверхностных слоев стали Ст3, меди и сплава NiTi при сухом скольжении по стальному контртелу под воздействием электрического тока плотностью более 100 А/см². Эти характеристики контакта рассмотрены особенно внимательно в начале катастрофического изнашивания, когда поверхностные слои переходят в предельное состояние. Отмечено, что релаксация напряжений в поверхностных слоях происходит благодаря структурному превращению в режиме нормального изнашивания. Это приводит к образованию трибослоев. Высокая прочность трибослоя меди обусловлена, в первую очередь, образованием оксида FeO на поверхности скольжения, который препятствует адгезии в контакте. Кроме того, признаки жидкой фазы наблюдали на поверхности контакта меди. Это способствует низкой скорости образования и накопления структурных дефектов. Появление областей расплава и оксида FeO на поверхности скольжения обеспечивает высокую износостойкость контакта. Эти факторы в сочетании с высокой теплопроводностью меди обусловили переход трибослоя в предельное состояние при высокой плотности тока и низкой температуре контакта. Отсутствие оксидов на поверхности скольжения сплава NiTi вызывает сильную адгезию в контакте, высокую скорость образования и накопления структурных дефектов. Поэтому трибослой быстро разрушается, наблюдаются высокая интенсивность изнашивания и быстрый рост температуры контакта при увеличении плотности тока. Катастрофическое изнашивание сплава NiTi начинается при температуре около 350 °С и низкой плотности тока. Поверхность скольжения стали Ст3 содержала оксид FeO, поэтому сильная адгезия не проявлялась. Обнаружено образование ГЦК-железа в трибослое стали Ст3, что способствует его ускоренному разрушению. Поэтому трибослой стали Ст3 переходит в предельное состояние при относительно низкой плотности тока и при более высокой температуре. Представленные температуры контакта, соответствующие начальным стадиям предельного состояния трибослоя, не превышают 350 °С. Сопоставление этих температур с известными температурами контактов других металлов позволяет утверждать, что подъем температуры контакта любого металла выше 400 °С приведет к его предельному состоянию. Это значит, что характеристики контакта металлов при температурах скользкого контакта более 500 °С не должны представлять практического интереса.

Ключевые слова: скользкий электрический контакт, контактная плотность тока, структурное превращение, разрушение трибослоя, предельное состояние трибослоя, катастрофическое изнашивание, средняя температура контакта.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-2-103-108

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что высокая износостойкость материала в скользком контакте обеспечивается за счет высокой сдвиговой прочности поверхностных слоев контактирующих тел [1, 2] или, в общем случае, за счет удовлетворительной релаксации напряжений в зоне контакта. Усиление внешнего воздействия на поверхностный слой (ПС) неизбежно вызывает его пластическую деформацию и релаксация напряжений будет происходить за счет появления и накопления дефектов его структуры. Это приводит к разрушению поверхностного слоя в режиме малоциклового усталости, что проявляется как износ. Как правило, изнашивание материалов сопровождается повышением средней температуры контакта, что ведет к снижению предела текучести и является фактором, который совместно с усталостью способст-

вует уменьшению сдвиговой прочности поверхностного слоя. Температура контакта при скольжении должна увеличиваться с уменьшением теплопроводности материала [3] и при усилении внешнего воздействия на поверхностный слой. Возможно, что для металлических материалов эта температура имеет предельное значение, которое достигается в режиме катастрофического изнашивания. Можно предположить, что знание предельных значений температуры контакта позволит вполне уверенно отличать осуществление нормального изнашивания от катастрофического без сведений об износе [4 – 8].

Определение средней температуры контакта можно проводить разными методами, которые, однако, не обеспечивают удовлетворительной точности [7 – 9]. Очень часто применяются аналитические методы. Определение безразмерных температур характерно для случаев, далеких от реальности. Такие данные не имеют большой ценности для начальной оценки состояния

* Работа выполнена в рамках ПФНИ ГАН на 2013 – 2020 гг., направление III.23.

материалов в зоне контакта [4 – 6]. Измеренные тепловизорами температуры контакта составляют более 500 °С [7, 10]. Не исключено, что эти значения выше, чем реальные температуры. Это связано с неконтролируемым появлением оксидов на участках образца в зоне контакта и невозможностью одновременно корректировать коэффициент излучения, установленный в тепловизоре. Особое внимание вызывают температуры контакта выше 600 °С, определенные по данным спекл-интерферометрии при сухом трении стали 1020 (сталь Ст3) по стали 1020 со скоростью скольжения 0,5 м/с [8]. Распределение температур вдоль оси образца позволяло видеть, что температура в контактом слое около 50 мкм при приближении к поверхности скольжения увеличивается от 310 до 740 °С. Это вызывает необходимость заметить, что соответствующая плотность теплового потока $q_2 = \lambda_2 \text{grad} T_2$ (где λ_2 – теплопроводность образца; $\text{grad} T_2$ – градиент температуры в зоне контакта образца) заметно превышает удельную мощность $q = f p v$ (где f – коэффициент трения; p – давление в контакте; v – скорость скольжения) в зоне трения, что невозможно. Распределения температур в глубине образца также характеризуются недопустимо высоким градиентом температуры. Это означает, что следует критически воспринимать значения температуры, определенные непрямыми методами измерения [7, 10] или рассчитанные по каким-либо моделям [11 – 13]. В этих случаях не приводятся сведения об износе или о структурном состоянии поверхностных слоев контактирующих металлов, соответственно, невозможно установить предельные температуры, допустимые для удовлетворительной работы узла трения.

Отсюда следует, что непосредственное измерение температуры контакта должно давать более надежные сведения по сравнению с расчетами или непрямыми измерениями. Поэтому представляет научный интерес определение температуры контакта, достижимой при скольжении металла по металлу в начале катастрофического изнашивания. Эти значения могут служить ориентирами для качественной оценки работоспособности поверхностного слоя. Представляется целесообразным провести исследование в этом направлении на материалах разных классов с резко различными свойствами, например, применяя сталь и цветные металлы.

Внешнее воздействие на поверхностный слой может быть задано в виде электрического тока высокой плотности.

Целью настоящей работы является экспериментальная оценка температур, возникающих в интерфейсе сухого скользящего контакта металл–сталь под воздействием электрического тока высокой плотности при переходе поверхностного слоя к предельному состоянию.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Материалы, применявшиеся при скольжении с током, указаны в таблице. Фазовый состав поверхности скольжения был получен на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3. Скольжение было осуществлено под воздействием переменного тока при давлении $p = 0,13$ МПа, скорости скольжения $v = 5$ м/с на машине трения СМТ-1 по схеме «pin-on-ring» (рис. 1, а). Контроль выполнено из стали 45 (50 HRC). Линейную интенсивность изнашивания определяли как $I_h = h/L$ (где h – изменение высоты образца на пути трения; L – путь трения). Контактная плотность тока была записана как $j = i/A_a$ (где i – ток, протекающий через номинальную площадь контакта A_a).

Распределение температуры $T(y)$ вдоль оси y образцов определяли по значениям пяти термопар, расположенных вдоль оси образца на разных расстояниях y от поверхности контакта. Термопары были прикреплены к образцам точечной сваркой.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [15], что поверхностные слои под воздействием электрического тока повышенной плотности и трения претерпевают структурные превращения, что приводит к образованию трибослоев. Низкая интенсивность изнашивания I_h меди (рис. 1, б) обусловлена высокой прочностью трибослоя. Это связано, отчасти, с высокой теплопроводностью λ меди (см. таблицу), способствующей хорошему теплоотводу из зоны трения и снижению температуры контакта. Низкое удельное электросопротивление ρ меди (см. таблицу) способствует малому выделению джоулевой теплоты на

Основные параметры зоны скользящего электроконтакта металлов в начальной стадии катастрофического изнашивания

Main parameters of sliding electric contact zone of metals at initial stage of catastrophic wear

Материал	λ , Вт/м·К	ρ , мкОм·м	$a_{\text{основы}}$, нм	a_{FeO} , нм	a_{Fe} , нм	j_c , А/см ²	I_{hc} , мкм/км
Cu	400	0,018	0,3616	0,4306	0,2876	330	12
Сталь Ст3	0,2	55	0,2867	0,4307	–	280	26
Сплав Ni _{50,5} Ti	1 [14]	1 [14]	–	–	–	190	33

Примечание: индекс «с» указывает на начало катастрофического изнашивания.

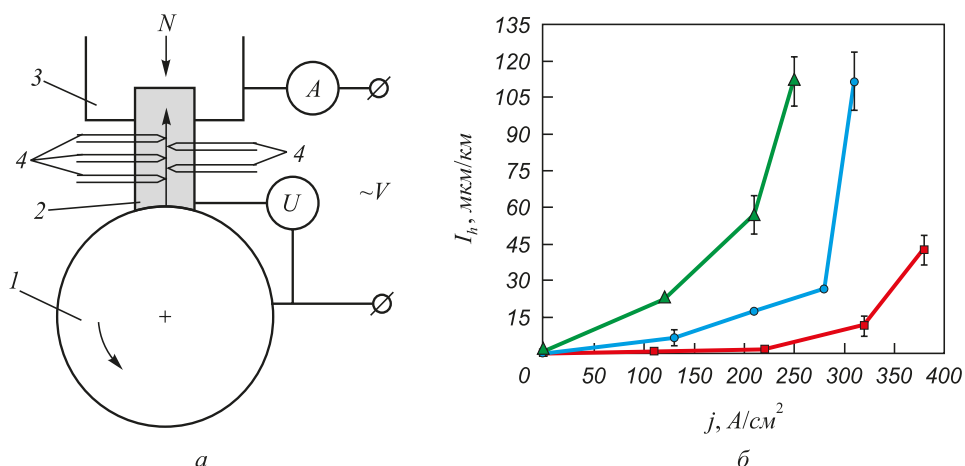


Рис. 1. Схема триботехнического контакта (а) и токовые зависимости интенсивности изнашивания металлов (б): 1 – контртело (ст. 45, 50 HRC); 2 – образец; 3 – держатель образца; 4 – термопары; ● – сталь Ст3; ■ – Cu; ▲ – сплав NiTi

Fig. 1. Schematic representation of the tribocontact (a) and current dependences of wear intensity of metals (б): 1 – counterbody (AISI 1045 steel, 50 HRC); 2 – sample; 3 – sample holder, 4 – thermocouples; ● – AISI 1020 steel; ■ – Cu; ▲ – NiTi alloy

пятнах контакта и сохранению прочности трибослоя. Структурное состояние трибослоя меди характеризуется также присутствием оксида FeO на поверхности скольжения и ее частичным плавлением [15]. Эти факторы очень важны для проявления низкой линейной интенсивности изнашивания. Трибослой меди достигает предельного состояния при низком значении линейной интенсивности изнашивания $I_h = I_{hc}$ и при высокой плотности тока $j = j_c$, соответствующих началу катастрофического изнашивания, которое проявляется обычно как резкое увеличение значений I_h (индекс «с» указывает на катастрофическое изнашивание). Железо на поверхности скольжения меди (см. таблицу) перенесено с контртела.

Аналогичные особенности структурного состояния присущи трибослою стали Ст3 (AISI steel 1020), но в меньшей степени по сравнению с трибослоем меди. Кроме того, ГЦК-железо с параметром решетки

$a_{\text{ГЦК-Fe}} = 0,3595$ нм образуется в трибослойе стали Ст3 и вызывает ускорение его разрушения. Поэтому катастрофическое разрушение трибослоя стали Ст3 начинается при более низкой плотности тока j_c (см. таблицу).

Все факторы, способствующие проявлению высокой прочности трибослоя, не характерны для контакта сплава NiTi. Трибослой сплава NiTi достигает предельного состояния при низкой плотности тока j_c и при высокой интенсивности изнашивания I_{hc} (см. таблицу) вследствие отсутствия окислов на поверхности скольжения и сильной адгезии к контртелу из стали.

Разность между отводом теплоты в зоне контакта и ее выделением в процессе трения задает температуру T_s в зоне контакта и влияет на характер распределения температуры $T_2(y)$ образца при удалении от поверхности скольжения. На рис. 2, а показано распределение температуры вдоль оси образца сплава NiTi. Темпера-

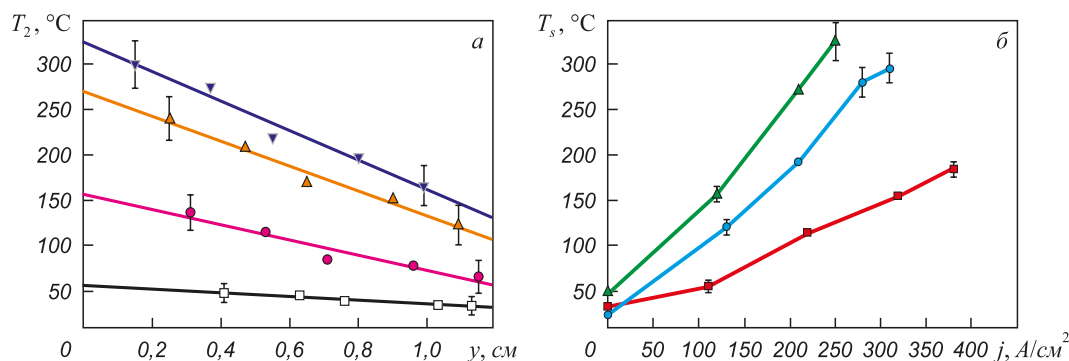


Рис. 2. Распределение температур вдоль оси образца сплава $\text{Ni}_{50.5}\text{Ti}$ при разных плотностях тока (а) и зависимости температур в контакте металл – сталь (б):

□ – 0 A/cm²; ● – 120 A/cm²; ▲ – 210 A/cm²; ▼ – 250 A/cm²; ● – сталь Ст3; ■ – Cu; ▲ – сплав NiTi

Fig. 2. Distribution of temperatures along the axis y of $\text{Ni}_{50.5}\text{Ti}$ alloy sample at different current densities (a) and current dependences of temperatures in metal/steel contact (б):

□ – 0 A/cm²; ● – 120 A/cm²; ▲ – 210 A/cm²; ▼ – 250 A/cm²; ● – AISI 1020 steel; ■ – Cu; ▲ – NiTi alloy

тура распределена квазилинейно вдоль оси y образца при любой плотности тока при используемой схеме контакта (рис. 2, *а*). Линейная экстраполяция такого распределения температуры на ось ординат ($y = 0$, то есть поверхность скольжения) показывает температуру контакта при заданной плотности тока.

Соответствующие температуры контакта разных металлов (рис. 2, *б*) не превышают 350 °С при плотности тока j_c , соответствующей катастрофическому изнашиванию. Видно также, что характер изменения температуры контакта явно изменяется только в контакте стали Ст3 при достижении плотности тока j_c . Это значит, что тепловые условия в пятнах контакта представленных металлов существенно не изменяются при переходе трибослоя в предельное состояние.

Трибослой в предельном состоянии должен иметь высокую концентрацию структурных дефектов, в первую очередь, различных несплошностей. Это сопровождается высокой скоростью образования частиц износа. Поток частиц износа из зоны трения следует считать одним из видов теплоотвода, вызывающим уменьшение температуры контакта T_s . Это особенно хорошо видно при скольжении стали Гадфильда, когда ее высокая интенсивность изнашивания I_h вызывала снижение температуры контакта T_s [16]. Однако этот эффект проявляется не всегда: так, высокая интенсивность изнашивания I_h сплава NiTi (рис. 1, *б*) не обеспечивает относительно низкие температуры контакта (рис. 2, *б*). Следует ожидать, что скорость разрушения трибослоя может достигнуть некоторого предела, когда увеличение температуры контакта станет невозможным. Можно предположить, что эта предельная температура контакта ($T_{\max}$) не превышает значительно температуру контакта, соответствующую началу катастрофического изнашивания какого-либо конкретного материала. Это предположение в более обобщенном виде приводит к необходимости признать, что поверхностный слой любого металла под воздействием тока высокой плотности и сухого трения находится в предельном состоянии при условии $T_s > 350$ °С.

Предельное состояние поверхностного слоя возникает в условиях его сильной пластической деформации, то есть в условиях адгезии и отсутствия смазки или окислов на поверхности скольжения. Показано, что износ резко возрастает вследствие отсутствия окислов на поверхности контакта в условиях циклического скольжения по нержавеющей стали спеченного композита Cu–Fe при повышении температуры окружающей среды до 400 °С [17]. Представляется целесообразным учесть также, что предел текучести сплава $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{25}$ резко снижался при температуре более 400 °С [18]. Здесь же утверждалось, что температура контакта влияет на износ сильнее, чем скорость скольжения. Можно ожидать, что предел текучести поверхностного слоя других металлических материалов также резко снизится при увеличении температуры контакта

или температуры окружающей среды более 400 °С. Такое разупрочнение поверхностного слоя вследствие нагревания при трении должно вызвать его переход в предельное состояние, когда его сдвиговая устойчивость на макромасштабном уровне стремится к нулю. Тогда должен наблюдаться высокий износ.

Удельная поверхностная мощность в зоне трения в общем случае может быть записана как $q = q_1 + q_2 + q_3$ (где $q_1 = \lambda_1 \text{grad} T_1$ и $q_2 = \lambda_2 \text{grad} T_2$ – плотность теплового потока на поверхности трения контртела и образца; q_3 – удельная мощность, направленная на разрушение поверхностного слоя образца). Увеличение износа (то есть увеличение мощности q_3) может вполне эффективно вызывать уменьшение температуры контакта (учитывается $\text{grad} T_1$ и $\text{grad} T_2$). Однако температуры контакта рассчитаны, как правило, в приближении $q_3 = 0$. Это приводит к тому, что температуры контактов металлов достигают значений более 600 °С [18] или более 1000 °С [19], несмотря на высокую скорость изнашивания и очевидное предельное состояние материала зоны трения вследствие сильной адгезии. Заметная адгезия может не проявляться в контакте некоторых композитов и износ не является высоким. В этом случае $T_s \approx 500$ °С при $q_3 = 0$ [19]. Следует ожидать, что при такой температуре контакта консистентные смазки не будут эффективно разделять контактирующие металлы и поверхностный слой разрушится за счет образования трещин. Но если принять $q_3 > 0$, то $T_s < 500$ °С. Приведенные выше данные также указывают на существование предельного состояния материала зоны трения, если его температура достигла значений 350 – 500 °С. Очевидно, что поверхностные слои многих металлов могут достигнуть предельного состояния при более низких температурах. Но сообщения о температурах контакта выше 350 – 500 °С должны указывать на катастрофическое изнашивание металла. Это значит, что при таких температурах поверхностного слоя отсутствуют удовлетворительные механизмы релаксации напряжений. К этому следует добавить, что металл при температуре более 650 °С излучает свет. Однако сведения о свечении поверхностного слоя металлов отсутствуют. Это может быть связано с катастрофическим изнашиванием и характеристики такого контакта не могут вызвать научный интерес. Нагревание поверхностного слоя до появления свечения наблюдали в паре трения керамика–сталь при скольжении со скоростью более 30 м/с [20]. Такой режим трения сопровождался сильным износом стального контртела. Известно также, что скольжение керамики по никелю [21] или скольжение керамики по стали [22] сопровождается адгезией и заметным увеличением износа при температуре больше 300 °С. Эти данные также косвенно указывают на невозможность обеспечения режима нормального изнашивания металла при $T > 500$ °С в зоне трения. Сопоставление данных, представленных на рис. 1 и 2, с рассмотренными известными сведениями позволяет

утверждать, что нагревание поверхностного слоя любого металла до температур в интервале 400 – 500 °С вызовет его катастрофическое разрушение при использовании любой схемы триботехнического нагружения.

Выводы

Сухое скольжение металлов под воздействием электрического тока плотностью более 100 А/см² сопровождается пластической деформацией поверхностного слоя, изменениями его структуры и образованием трибослоя. Высокая прочность трибослоев (например, стали Ст3 и меди) проявляется при образовании окислов и жидкой фазы на поверхности скольжения. Это наблюдается как высокая износостойкость и высокая электропроводность контакта. Поверхностный слой переходил в предельное состояние при невысокой (менее 300 °С) температуре контакта. Образование ГЦК-железа в трибослойе стали Ст3 ускоряет износ. Отсутствие окислов на поверхности скольжения сплава NiTi вызывает сильную адгезию в контакте, что приводит к быстрому разрушению поверхностного слоя при температуре контакта не более 350 °С. Сопоставление этих результатов с литературными данными позволяет предположить, что предельное состояние поверхностного слоя любого металла должно возникнуть при температуре контакта ниже 500 °С.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Kragelsky I.V., Dobychin M.N., Kombalov V.S. Friction and Wear Calculation Methods. – New York: Pergamon Press, 1982. – 450 p.
2. Костецкий Б.И., Носовский Н.Г., Караулов А.К. Поверхностная прочность металлов при трении. – Киев: Техника, 1976. – 292 с.
3. Амосов А.П. Теплофизические модели трения инертных и взрывчатых материалов. – М.: Машиностроение, 2011. – 362 с.
4. Vick B., Furey M.J. A basic theoretical study of the temperature rise in sliding contact with multiple contacts // Tribology International. 2001. Vol. 34. P. 823 – 829.
5. Ma W., Lubrecht A.A. Temperature of a sliding contact between wire rope and friction lining // Tribology International. 2018. Vol. 120. No. 4. P. 140 – 148.
6. Bansal D.G., Streater J.L. On estimations of maximum and average interfacial temperature rise in sliding elliptical contacts // Wear. 2012. Vol. 278-279. P. 18 – 27.
7. Ray S., Chowdhury S.K. Prediction of contact temperature rise between rough sliding bodies: An artificial neural network approach // Wear. 2009. Vol. 266. No. 9-10. P. 1029 – 1038.
8. Seif M.A., Abdel-Aal H.A. Temperature fields in sliding contact by a hybrid laser speckle-strain analysis technique // Wear. 1995. Vol. 181-183. P. 723 – 729.
9. Богданович П.Н., Прушак В.Я. Трение и износ в машинах. Учеб. для вузов. – Минск: Высшая школа, 1999. – 374 с.
10. Алеутдинова М.И., Фадин В.В., Рубцов В.Е. О некоторых параметрах сухого скользящего контакта сталь/сталь при высокой плотности тока // Изв. вуз. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 1. С. 43 – 47.
11. Kennedy F.E., Lu Yu., Baker I. Contact temperatures and their influence on wear during pin-on-disk tribotesting // Tribology International. 2015. Vol. 82. Part B. P. 534 – 542.
12. Kravchenko Yu.G., Peleshenko B.I., Burya, A.I. and Kuznetsova O.Yu. Analytical Calculation of Temperature in Contact Zone of Friction Pair at High Velocities // Journal of Friction and Wear. 2013. Vol. 34. No. 4. P. 302 – 307.
13. Трение, износ и смазка (трибология и триботехника) / А.В. Чичинадзе, Э.М. Берлинер, Э.Д. Браун и др.; под общ. ред. А.В. Чичинадзе. – М.: Машиностроение, 2003. – 576 с.
14. Журавлев В.Н., Пушин В.Г. Сплавы с термомеханической памятью и их применение в медицине. – Екатеринбург: УрО РАН, 2000. – 150 с.
15. Fadin V.V., Aleutdinova M.I., Potekaev A.I., Kulikova O.A. The surface layer states in metallic materials subjected to dry sliding and electric current // Russian Physics Journal. 2017. Vol. 60. No. 5. P. 908 – 914.
16. Fadin V.V., Aleutdinova M.I., Kolubaev A.V. Effect of High-Density Electric Current on Wear and Average Temperature of Steel / Steel Triboelectric Contact // Journal of Friction and Wear. 2018. Vol. 39(4). P. 24 – 28.
17. Ramalho A., Kapsa Ph., Bouvard G., Abry J.-C., Yoshida T., Charpentier M., Bourgeois M. Effect of temperatures up to 400 °C on the impact-sliding of valve-seat contacts // Wear. 2009. Vol. 267. P. 777 – 780.
18. Kennedy F.E., Lu Y., Baker I., Munroe P.R. The influence of sliding velocity and third bodies on the dry sliding wear of Fe₃₀Ni₂₀Mn₂₅Al₂₅ against AISI 347 stainless steel // Wear. 2017. Vol. 374-375. P. 63 – 76.
19. Фадин В.В., Колубаев А.В., Алеутдинова М.И. Характер разрушения поверхности трения СВС композитов на основе TiC // Деформация и разрушение материалов. 2011. № 4. С. 26 – 30.
20. Савченко Н.И. Трансформационно-упрочненные керамические и металлокерамические композиты для эксплуатации в условиях высокоскоростного трения: Автореф. дис. ... д-ра тех. наук: 05.16.09 – Томск, 2015. – 34 с.
21. Fournier P., Platon F. Wear of refractory ceramics against nickel // Wear. 2000. Vol. 244. P. 118 – 125.
22. Kameo K., Friedrich K., Bartolome J.F., Diaz M., López-Esteban S., Moya J.S. Sliding wear of ceramics and cermets against steel // Journal of the European Ceramic Society. 2003. Vol. 23. P. 2867 – 2877.

Поступила в редакцию 13 декабря 2018 г.

После доработки 24 декабря 2018 г.

Принята к публикации 26 декабря 2018 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. Vol. 62. No. 2, pp. 103–108.

CHARACTERISTICS OF DRY SLIDING ELECTRIC CONTACT OF METALS IN CONDITIONS OF CATASTROPHIC WEARING

M.I. Aleutdinova^{1,2}, V.V. Fadin¹

¹ Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Tomsk, Russia

² Seversk Technological Institute, National Research Nuclear University, Seversk, Tomsk Region, Russia

Abstract. The authors have studied the relation between wear intensity, average contact temperature and phase composition of the surface layers of AISI 1020 steel, copper and NiTi alloy in dry sliding against the steel counterbody under electric current of density higher than 100 A/cm². These contact characteristics are considered carefully at the beginning of catastrophic wear, when the surface layers transit to the utmost state.

It was noted that relaxation of stresses in the surface layers was due to the structural transformation in normal wear regime. It leads to tribolayers formation. The high strength of the copper tribolayer is first of all due to the formation of FeO oxide on the sliding surface, which prevents adhesion in contact. In addition, signs of a liquid phase were observed on the copper contact surface. It promoted the low rate of formation and accumulation of structural defects. Emergence of areas of melt and FeO oxide on the sliding surface provides high contact wear resistance. These factors, combined with the high thermal copper conductivity, have caused the tribolayer transition to the limit state at high current density and low contact temperature. The absence of oxides on the sliding surface of the NiTi alloy has caused strong adhesion in the contact, high rate of formation and accumulation of structural defects. Therefore, the tribolayer quickly deteriorates and high wear intensity and rapid increase in the contact temperature are observed with current density increase. Therefore, the catastrophic wear of the NiTi alloy begins at a temperature about 350 °C and at low current density. The sliding surface of AISI 1020 steel contained FeO oxide, therefore strong adhesion is not manifested. Formation of FCC-Fe in tribolayer of AISI steel 1020 is detected, that promotes its accelerated deterioration. Therefore, the tribolayer of AISI steel 1020 transits to the utmost state at a relatively low current density and at a higher temperature. The presented contact temperatures corresponding to the beginning stages of the utmost state of the tribolayer do not exceed 350 °C. Comparison of these temperatures with the known contact temperatures of other metals made it possible to assert that raising of the contact temperature of any metal higher than 400 °C leads to its utmost state. Therefore the characteristics of metals contact at temperatures of sliding contact higher than 500 °C is not of practical interest.

Keywords: sliding electrical contact, contact current density, structural transformation, tribolayer deterioration, utmost state of tribolayer, catastrophic wear, average contact temperature.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-2-103-108

REFERENCES

- Kragelsky I.V., Dobychin M.N., Kombatov V.S. *Friction and wear calculation methods*. New York: Pergamon Press, 1982, 450 p.
- Kostetskii B.I., Nosovskii N.G., Karaulov A.K. *Poverkhnostnaya prochnost' metallov pri trenii* [Surface strength of metals under friction]. Kiev: Tekhnika, 1976, 292 p. (In Russ.).
- Amosov A.P. *Teplofizicheskie modeli treniya inertnykh i vzryvchatykh materialov* [Thermophysical models of friction of inert and explosive materials]. Moscow: Mashinostroyeniye, 2011, 362 p. (In Russ.).
- Vick B., Furey M.J. A basic theoretical study of the temperature rise in sliding contact with multiple contacts. *Tribology International*. 2001, vol. 34, pp. 823–829.
- Ma W., Lubrecht A.A. Temperature of a sliding contact between wire rope and friction lining. *Tribology International*. 2018, vol. 120, no. 4, pp. 140–148.
- Bansal D.G., Streater J.L. On estimations of maximum and average interfacial temperature rise in sliding elliptical contacts. *Wear*. 2012, vol. 278–279, pp. 18–27.
- Ray S., Chowdhury S.K. Prediction of contact temperature rise between rough sliding bodies: An artificial neural network approach. *Wear*. 2009, vol. 266, no. 9–10, pp. 1029–1038.
- Seif M.A., Abdel-Aal H.A. Temperature fields in sliding contact by a hybrid laser speckle-strain analysis technique. *Wear*. 1995, vol. 181–183, pp. 723–729.
- Bogdanovich P.N., Prushak V.Ya. *Trenie i iznos v mashinakh. Ucheb. dlya vuzov* [Friction and wear in machines. Textbook for universities]. Minsk: Vysshaya shkola, 1999, 374 p. (In Russ.).
- Aleutdinova M.I., Fadin V.V., Rubtsov V.E. On some parameters of dry sliding contact steel/steel at high current density. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017, vol. 60, no. 1, pp. 43–47.
- Kennedy F.E., Lu Yu., Baker I. Contact temperatures and their influence on wear during pin-on-disk tribotesting. *Tribology International*. 2015, vol. 82, part B, pp. 534–542.
- Kravchenko Yu.G., Peleshchenko B.I., Burya A.I., Kuznetsova O.Yu. Analytical Calculation of Temperature in Contact Zone of Friction Pair at High Velocities. *Journal of Friction and Wear*. 2013, vol. 34, no. 4, pp. 302–307.
- Chichinadze A.V., Berliner E.M., Braun E.D. etc. *Trenie, iznos i smazka (tribologiya i tribotekhnika)* [Friction, wear and lubrication (tribology and tribotechnology)]. Chichinadze A.V. ed. Moscow: Mashinostroyeniye, 2003, 576 p. (In Russ.).
- Zhuravlev V.N., Pushin V.G. *Splavy s termomekhanicheskoi pamyat'yu i ikh primeneniye v meditsine* [Alloys with thermomechanical memory and their use in medicine]. Ekaterinburg: UrO RAN, 2000, 150 p. (In Russ.).
- Fadin V.V., Aleutdinova M.I., Potekaev A.I., Kulikova O.A. The surface layer states in metallic materials subjected to dry sliding and electric current. *Russian Physics Journal*. 2017, vol. 60, no. 5, pp. 908–914.
- Fadin V.V., Aleutdinova M.I., Kolubaev A.V. Effect of high-density electric current on wear and average temperature of steel/steel tribo-electric contact. *Journal of Friction and Wear*. 2018, vol. 39, no. 4, pp. 24–28.
- Ramvalho A., Kapsa Ph., Bouvard G., Abry J.-C., Yoshida T., Charpentier M., Bourgeois M. Effect of temperatures up to 400 °C on the impact-sliding of valve-seat contacts. *Wear*. 2009, vol. 267, pp. 777–780.
- Kennedy F.E., Lu Y., Baker I., Munroe P.R. The influence of sliding velocity and third bodies on the dry sliding wear of Fe₃₀Ni₂₀Mn₂₅Al₂₅ against AISI 347 stainless steel. *Wear*. 2017, vol. 374–375, pp. 63–76.
- Fadin V.V., Kolubaev A.V., Aleutdinova M.I. Nature of destruction of friction surface of SHS composites based on TiC. *Deformatsiya i razrusheniye materialov*. 2011, vol. 4, pp. 26–30. (In Russ.).
- Savchenko N.L. *Transformatsionno-uprochnennyye keramicheskie i metallokeramicheskie kompozity dlya ekspluatatsii v usloviyakh vysokoskorostnogo treniya: Avtoref. diss.... d-ra tekhn. nauk* [Transformation-hardened ceramic and cermet composites for use in high-speed friction: Extended Abstract of Dr. Sci. Diss.]. Tomsk, 2015, 34 p. (In Russ.).
- Fournier P., Platon F. Wear of refractory ceramics against nickel. *Wear*. 2000, vol. 244, pp. 118–125.
- Kameo K., Friedrich K., Bartolome J.F., Diaz M., Lopez-Esteban S., Moya J.S. Sliding wear of ceramics and cermets against steel. *Journal of the European Ceramic Society*. 2003, vol. 23, pp. 2867–2877.

Funding. The work was performed within the Program of fundamental scientific researches of the State Academies of Science for 2013–2020, direction III.23.

Information about the authors:

M.I. Aleutdinova, Cand. Sci. Eng., Research Associate
(aleut@ispms.ru)

V.V. Fadin, Cand. Sci. Eng., Assist. Professor, Senior Researcher
(fvv@ispms.ru)

Received December 13, 2018

Revised December 24, 2018

Accepted December 26, 2018

УДК 621.78.004.7

О ПРИРОДЕ МЕСТ ЗАРОЖДЕНИЯ МАРТЕНСИТА ПРИ ЗАКАЛКЕ СТАЛИ

*Пустовойт В.Н., д.т.н., профессор кафедры «Физическое и прикладное
материаловедение» (fpm-dstu@mail.ru)*

*Долгачев Ю.В., к.т.н., доцент кафедры «Физическое и прикладное
материаловедение» (yuridol@mail.ru)*

Донской государственный технический университет (ДГТУ)
(344000, Ростовская область, Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1)

Аннотация. Обсуждаются вопросы о наличии в аустените микрообъемов, наиболее подготовленных для зарождения мартенситной фазы. Из большого числа работ, касающихся мартенситных превращений, очень малое количество посвящено вопросу о местах зарождения мартенсита. Этот аспект превращения немаловажен, так как позволяет получить новые знания о сценариях развития $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения при закалке стали. Зародыши мартенсита представляют собой субмикрообъемы аустенита, наиболее подготовленные к фазовому переходу и характеризующиеся повышенной энергией. Экспериментальные результаты в работе получены методами высокотемпературной металлографии. Изучали структуру образцов стали 30ХГСА, наблюдаемую в результате вакуумного травления, а также поверхностный рельеф, вызванный сдвигом при мартенситном превращении. Полученные структурные картины позволили наблюдать большинство из возможных мест зарождения мартенсита, а именно, неметаллические включения, внутризеренные двойники, высокоугловые и малоугловые границы зерен, ранее образовавшиеся кристаллы мартенсита, дислокации и элементы дисклинационной структуры. Показано, что в области двойников наблюдается высокая плотность дислокаций, что облегчает зарождение мартенсита в результате исчезновения части упругой энергии дислокаций при перестройке атомов внутри зародыша. При зарождении на границах зерен высвобождается энергия, которая идет на построение новой межфазной границы и компенсацию возникающей упругой энергии. Для оценки относительной энергии границ разного типа методом многолучевой интерферометрии измерена глубина канавок, которые образуются при термическом травлении на поверхности в месте выхода границ. Наблюдали элементы дисклинационной структуры, возникающие в результате неоднородной деформации. Эти элементы также являются местами формирования зародышевых центров. Отмечается, что присутствующие в парамагнитном аустените нанобласти с ферромагнитным порядком невозможно наблюдать с помощью методов, использованных в настоящей работе. Однако магнетизм играет определяющую роль в реализации того или иного сценария развития фазового превращения в сталях. Получение данных о взаимодействии в аустените ферромагнитных областей между собой, с дефектами кристаллической решетки, магнитным полем, а также о времени их жизни, количестве и размерах является важной задачей для будущих исследований.

Ключевые слова: места зарождения; закалка, мартенсит, сталь, высокотемпературная металлография, границы зерен, двойники, дислокации, дисклинации.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-2-109-114

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени среди огромного количества исследований, касающихся мартенситного превращения, очень мало работ, в которых можно получить обстоятельный ответ на вопрос: «Где, в каких микрообъемах аустенита образуются зародыши мартенситной фазы?» Следует полагать, что вопрос этот далеко немаловажный, так как его решение может дать новые знания о сценариях развития $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения при закалке стали, что обуславливает актуальность работы в этом направлении.

По поводу кристаллогеометрии $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения (то есть ответа на вопрос: «Как осуществляется трансформация решетки аустенита в решетку мартенсита?») наиболее известны работы Э. Бейна [1], Г.В. Курдюмова и Г. Закса [2], А.П. Гуляева [3], а также исследования последних лет, проведенные В.С. Крапошиным и сотру-

предполагает гетерогенное зарождение мартенсита, привязывая центры превращения к особым субмикрообъемам в исходной фазе. Иными словами, зародыш мартенсита – это область в структуре аустенита, которая наиболее готова к $\gamma \rightarrow \alpha$ -перестройке. Степень «готовности» определяется наличием внутренних напряжений, то есть повышенной энергией аустенита в этой области. Местами подобных «энергетических флуктуаций» (выражение А.П. Гуляева) могут быть дислокации и дисклинации (или их определенные конфигурации), границы зерен и субзерен (хотя авторы работы [7] не считают их местами предпочтительного зарождения), границы двойников и области с двойниковой ориентацией, дефекты упаковки, неметаллические включения, неоднородности химического состава, области с максимальной анизотропией коэффициента термического расширения, а также области концентрации напряжений, обусловленных внешними нагрузками, которые повышают температуру M_n до M_d . Эти напряжения мо-

гут быть достаточно небольшими, если принимать во внимание, что при температуре, близкой к M_n , решетка аустенита становится неустойчивой, что приводит к появлению эффекта сверхпластичности превращения [8, 9].

Кроме того, выделим особо возможность зарождения ферромагнитной α -фазы в микрообъемах аустенита с ближним магнитным порядком, в которых возникают напряжения от магнитострикции. Обоснование такой возможности сделано в работах [10, 11], а в фундаментальном исследовании [12] прямо показано, что возрастание ближнего магнитного порядка в γ -фазе играет ключевую роль в смене сценариев $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения.

Цель настоящей работы – изучение природы мест зарождения мартенсита в стали 30ХГСА методами высокотемпературной металлографии.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Наблюдение мест зарождения мартенситных кристаллов проведено на установке для высокотемпературной металлографии ИМАШ 20-75 («АЛА ТОО»). Образцы из стали 30ХГСА (средний химический состав по данным спектрального анализа: 0,31 % С; 1,06 % Si; 0,98 % Mn; 0,95 % Cr; 0,23 % Ni; 0,10 % Cu; 0,005 % S; 0,017 % P) были отполированы и помещены в вакуумную камеру установки. В процессе скоростного электронагрева до температуры 900 °С и выдержки в течение 1 ч происходило вакуумное травление срединной части шлифов, что можно было наблюдать с помощью металлографического микроскопа типа МВТ. После отключения нагрева образцы охлаждали со скоростью примерно 60 °С/с в интервале температур 650 – 550 °С и примерно 30 °С/с в интервале 300 – 100 °С за счет интенсивного отвода тепла в холодную часть образца и медные захваты. Микроструктуру наблюдали в светлом и темном поле на микроскопе ЕС МЕТАМ РВ-22, а с помощью микроинтерферометра МИИ-4 исследовали микрогеометрию поверхности шлифа.

Вакуумное травление выявляет границы зерен и субзерен, границы областей с двойниковой ориентацией, малоугловые границы, образованные при участии дисклинаций в результате ротационной деформации, а также точки выхода дислокаций на поверхность шлифа. После охлаждения образцов наблюдается характерный поверхностный рельеф, вызванный образованием кристаллов мартенсита. Такая методика не позволяет идентифицировать все указанные выше места зарождения мартенсита, однако дает возможность получить информацию по большинству из них.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе выдержки при высокой температуре происходит рост аустенитных зерен путем миграции их границ. При этом в структуре наблюдается большое ко-

личество двойников (рис. 1), которые часто не пересекают все зерно, а обрываются внутри него (так называемые внутризеренные двойники). Различные механизмы образования таких двойников обсуждаются в известной монографии С.С. Горелика [13]. В частности, внутризеренные двойники могут возникать преобразованием отдельных вогнутых участков высокоугловых границ при их спрямлении в двойниковую ступеньку, состоящую из когерентного и некогерентного участков, и миграцией последнего при росте двойниковой области.

Характерно, что внутри двойниковой области наблюдается высокая плотность дислокаций (рис. 2), что является следствием работы механизма двойникового с участием линейных дефектов [14]. При охлаждении

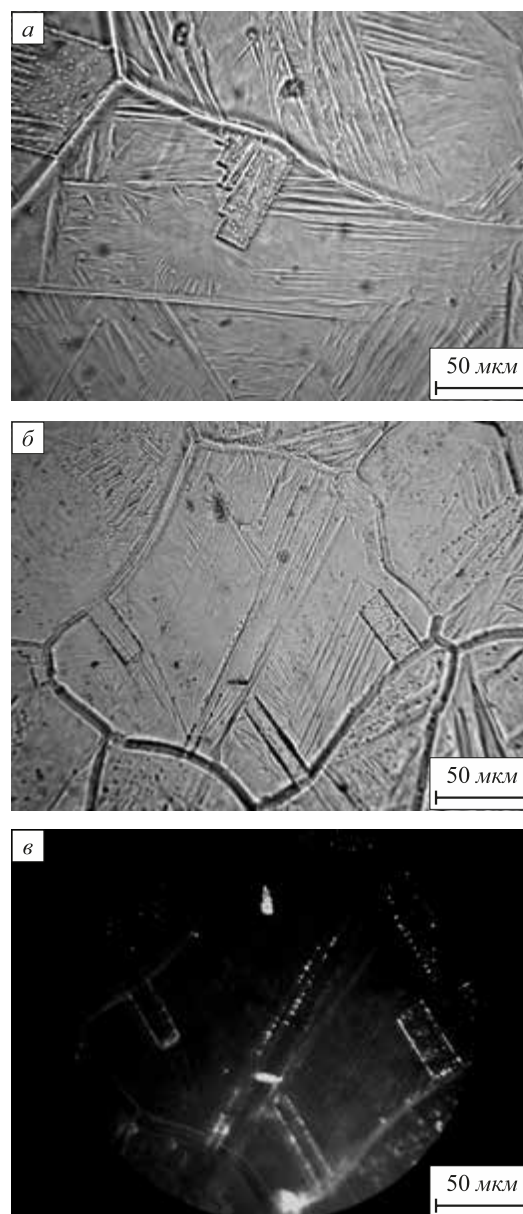


Рис. 1. Внутризеренные двойники в стали 30ХГСА (а) (один и тот же участок в светлом (б) и темном (в) поле)

Fig. 1. Intra-grain twins in 30KhGSA steel (a), the same site in light (b) and dark (c) fields

стали внутри двойниковой области (зона *B*) образуется рельеф, обусловленный образованием мартенситных кристаллов. В этих местах зародыши мартенсита образуются на дислокациях по механизму, описанному в работе Дж. Кана [15], в которой доказывается, что перестройка атомов внутри зародыша предполагает исчезновение той части упругой энергии дислокации, которая сосредоточена в объеме зародыша и, следовательно, помогает процессу зарождения.

На рис. 2 показаны места образования мартенсита на неметаллических включениях (зона *A*) и высокоугловых границах (зона *C*). Образование зародышей на границах зерен обусловлено тем, что при этом исчезает часть межзеренной границы и высвобождающаяся избыточная энергия идет на построение межфазной γ – α -границы и компенсацию возникающей упругой энергии. Зарождение новой фазы на высокоугловой границе при любых фазовых переходах является предпочтительным: принимается во внимание тот факт, что зарождение всегда имеет характер кооперативного смещения атомов в решетке материнской фазы и зарождение на границе всегда обеспечивает выигрыш в зернограничной энергии в общем энергетическом балансе (включающем объемную, поверхностную, упругую и зернограничную части). Этими же причинами объясняется и зарождение на малоугловых границах и когерентных границах двойников (зона *D*).

В рассматриваемом эксперименте при термическом травлении на поверхности шлифа в месте выхода границ образуются канавки. Образование таких канавок объясняется установлением равновесия свободных энергий границы зерна и свободной поверхности [16]. Методом многолучевой интерферометрии [17] можно измерить глубину канавки и оценить относитель-

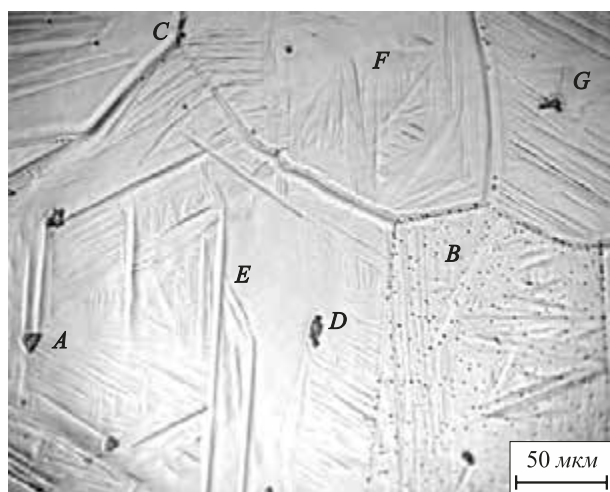


Рис. 2. Места зарождения мартенсита на неметаллических включениях (*A*), на дислокациях в двойнике (*B*), на границе зерна (*C*), на когерентной границе двойника (*D*), внутри зерна (*E*, *F*, *G*)

Fig. 2. Places of martensite nucleation on nonmetallic inclusions (*A*), on dislocations in the twin (*B*), on the grain boundary (*C*), on the coherent twin boundary (*D*), inside the grain (*E*, *F*, *G*)

ную энергию границы. Измерение изломов интерференционных линий при пересечении ими границ (рис. 3, *a*) позволило определить величину изменения высоты поверхности. Среднее значение перепада высот для границ зерен составило 0,3 мкм с дисперсией 0,01 мкм², а для границ субзерен 0,14 мкм с дисперсией 0,002 мкм². Результаты измерений приведены на рис. 3, *б*. Чем выше энергия границы, тем более она благоприятствует зарождению новой фазы, а значит, зарождение мартенсита на границах зерен наиболее вероятно.

В зонах *E*, *F* (рис. 2) наблюдается зарождение кристаллов мартенсита внутри зерна аустенита. «Привязать» эти кристаллы к каким-то определенным местам, перечисленным выше, затруднительно. Вместе с тем видно, что местами зарождения кристаллов пластинчатого мартенсита могут быть ранее образованные кристаллы, при росте которых в аустенитной матрице возникают упругие напряжения (рис. 2, зона *E* и рис. 4). В стали 30ХГСА кроме пластинчатого (двойникованного) мартенсита могут образовываться и пакеты реечного мартенсита с характерным параллельным расположением реек (рис. 2, зоны *C*, *D*, *G* и рис. 5).

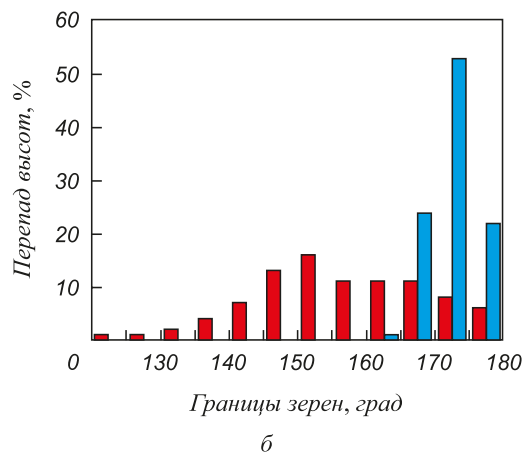
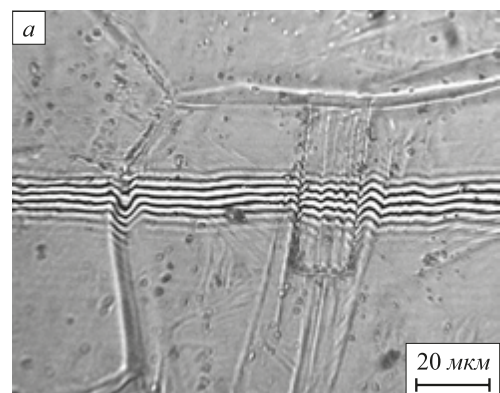


Рис. 3. Интерференционная картина (*a*) и гистограмма распределения (*б*) перепада высот (*h*) на границах зерен (светлые столбцы) и субзерен (темные столбцы)

Fig. 3. Interference pattern (*a*) and histogram of the distribution (*б*) of height difference at grain boundaries (light columns) and subgrains (dark columns)

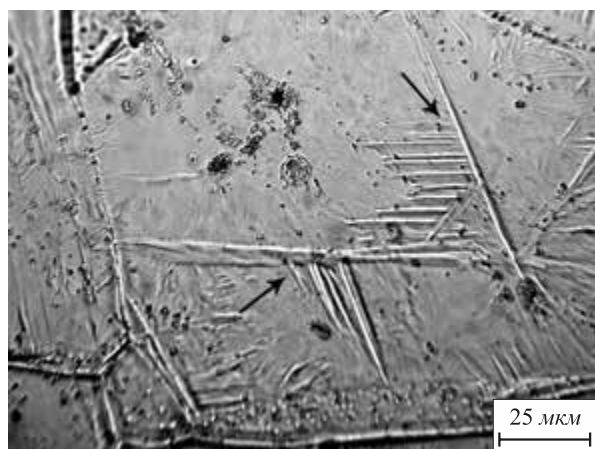


Рис. 4. Зарождение мартенсита у поверхности ранее образовавшихся кристаллов

Fig. 4. Emergence of martensite at the surface of previously formed crystals

Определенную роль как места зарождения мартенсита могут играть элементы дисклинационной структуры, которая в поликристаллических агрегатах является результатом неоднородного характера деформации, вызванного изгибом и локальными поворотами решетки, имеющими следствием двойникование и образование полос переориентации. На рис. 6 видно, как внутри аустенитного зерна с хорошо протравленными границами наблюдаются границы, образованные при участии дисклинаций. Наблюдается клиновидная полоса переориентации с углом примерно $7^{\circ}20'$ (центр рис. 6). Эта полоса возникает при смещении малоугловой границы в результате взаимодействия с частичной клиновой дисклинацией (стрелкой показана область, на которой видно, как малоугловая граница огибает точки выхода дислокаций при движении границы в результате ротационной деформации). Наличие разориентировок

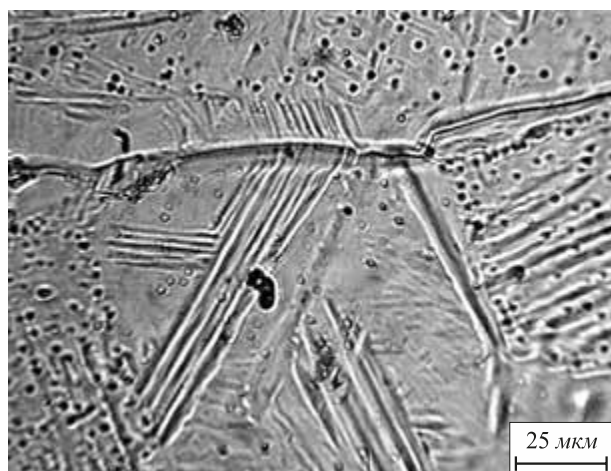


Рис. 5. Образование мартенсита пакетной морфологии

Fig. 5. Generation of batch martensite

кристаллической решетки в областях переориентации делает их (как и границы зерен) предпочтительными местами формирования зародышевых центров [18]. При этом (рис. 6) видно, что кристаллы мартенсита могут зарождаться непосредственно на неподвижной границе полосы переориентации и расти, замещая часть этой границы по упоминавшемуся ранее механизму Дж. Кана [15].

Примененная в настоящей работе методика исследования не дает возможности наблюдать места зарождения мартенсита в микрообъемах аустенита с ближним магнитным порядком, так называемых ферромагнитноупорядоченных кластерах. Однако, начиная с классической работы К. Зинера [19], считается, что магнетизм играет определяющую роль в фазовых равновесиях в железе и его сплавах, включая тот основной факт, что температура $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения в чистом железе близка к температуре Кюри α -железа. Более того, первопринципные расчеты [20, 21] показали, что в γ -железе магнитные и решеточные степени свободы сильно связаны. Поэтому можно ожидать, что классический мартенситный сценарий (через развитие решеточной неустойчивости по всему объему) $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения реализуется при охлаждении ниже некоторой критической температуры, при которой α -железо ферромагнитно, в γ -железе существует достаточно сильный ферромагнитный ближний порядок. В работе Б. Авербаха [22] с помощью явления магнитной дифракции нейтронов доказано существование ближнего порядка спинов выше температуры Кюри, что доказывает наличие областей («роев») с упорядоченным распределением спинов, имеющих радиальные размеры порядка 20 Å. Роль этих областей как мест зарождения мартенсита обсуждалась в работах [9, 10, 23, 12].

Вместе с тем для развития теории мест зарождения мартенсита в микрообластях аустенита с ближним маг-

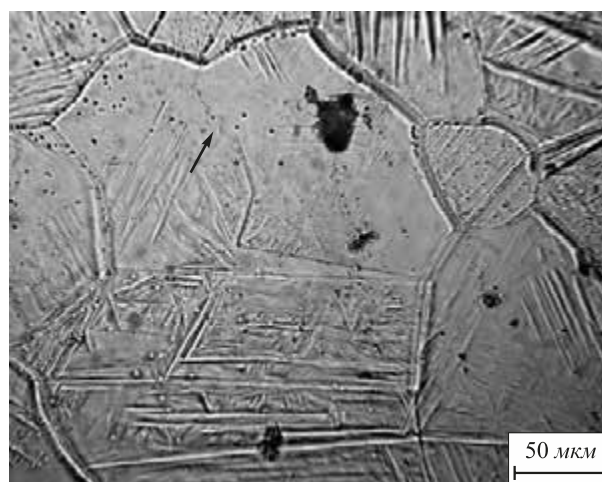


Рис. 6. Клиновидная полоса переориентации с углом примерно $7^{\circ}20'$ внутри аустенитного зерна

Fig. 6. Wedge-shaped reorientation band with an angle of $\sim 7^{\circ}20'$ inside the austenite grain

нитным порядком необходимо проведение дальнейших исследований для получения данных о взаимодействии роев спинов между собой, с дефектами кристаллической структуры, внешним магнитным полем, а также влияния температуры на изменения их размеров, количества и времени жизни. Эти данные могут быть получены методами компьютерного моделирования, что является задачей дальнейшей работы в направлении изучения природы мест зарождения мартенсита при закалке стали.

Выводы

Получены экспериментальные данные о местах зарождения мартенсита на неметаллических включениях, внутризеренных двойниках, высокоугловых и малоугловых границах зерен, ранее образовавшихся кристаллах мартенсита, дислокациях и элементах дисклинационной структуры. Внутри двойников наблюдали высокую плотность дислокаций, на которых при охлаждении стали образовывались зародыши мартенсита по механизму Дж. Кана. Методом многолучевой интерферометрии измерены перепады высот поверхности на границах, что позволило оценить относительную энергию границ разного типа. Наблюдаемое образование мартенсита на границах зерен (как высокоугловых, так и малоугловых) обусловлено исчезновением части межзеренной границы, высвобождением избыточной энергии на построение межфазной границы и компенсацией возникающей упругой энергии. Показано наличие в структуре элементов дисклинационного строения, которые наравне с границами зерен являются предпочтительными местами зарождения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Bain E.C., Dunkirk N.Y. The nature of martensite // *Trans. AIME*. 1924. Vol. 70. No. 1. P. 25 – 46.
2. Kurdjumov G.V., Sachs G. Over the mechanisms of steel hardening // *Z. Phys.* 1930. Vol. 64. P. 325 – 343.
3. Гуляев А.П. Термическая обработка стали. – М.: Машгиз, 1960. – 496 с.
4. Kraposhin V.S., Talis A.L., Pankova M.N. Polytope topological approach to describing martensite transformation // *Metal Science and Heat Treatment*. 1999. Vol. 41. No. 7-8. P. 340 – 345.
5. Kraposhin V.S. Golden section in the structure of metals // *Metal Science and Heat Treatment*. 2005. Vol. 47. No. 7-8. P. 351 – 358.
6. Крапошин В.С., Сильченков А.Д. Чем отличается мартенситное превращение от нормального? // *МиТОМ*. 2008. № 11 (641). С. 28 – 36.
7. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. – М.: Металлургия, 1986. – 480 с.
8. Pustovoi V.N., Dolgachev Yu., Dombrovskii Yu.M. Use of the superplasticity phenomenon of steel for "internal" magnetic correcting a product // *Solid State Phenomena*. 2017. Vol. 265. P. 745 – 749.
9. Pustovoi V.N., Dolgachev Y.V. Special features of the structure of martensite formed by hardening of steel in magnetic field in the temperature range of superplasticity of austenite // *Metal Science and Heat Treatment*. 2012. Vol. 53. No. 11-12. P. 515 – 519.
10. Бернштейн М.Л., Пустовойт В.Н. Термическая обработка стальных изделий в магнитном поле. – М.: Машиностроение, 1987. – 256 с.
11. Voronchikhin L.D., Romashev L.N., Fakidov I.G. Anomalous superparamagnetism of the gamma phase of Fe-Cr-Ni alloy // *Soviet Physics-Solid State*. 1975. Vol. 16 (9). P. 1708 – 1711.
12. Razumov I.K., Gornostyrev Yu.N., Katsnelson M.I. Towards the ab initio based theory of phase transformations in iron and steel // *Phys. Metals Metallogr.* 2017. Vol. 118 (4). P. 362 – 388.
13. Горелик С.С., Добаткин С.В., Капусткина Л.М. Рекристаллизация металлов и сплавов. – М.: МИСИС, 2005. – 432 с.
14. Kosevich A.M. Crystal dislocations and the theory of elasticity // *Dislocations in Solids*. 1979. Vol. 1. P. 33 – 141.
15. Cahn J.W. Nucleation on dislocations // *Acta Metallurgica*. 1957. Vol. 5. No. 3. P. 169 – 172.
16. Chalmers B., King R., Shuttleworth R., De Adriade A.F. The thermal etching of silver // *Proc. R. Soc. Lond. A*. 1948. Vol. 193. No. 1035. P. 465 – 483.
17. Kühnhold P., Xie W., Lehmann P. Comparison of Michelson and Linnik interference microscopes with respect to measurement capabilities and adjustment efforts // *Optical Measurement Systems for Industrial Inspection VIII. International Society for Optics and Photonics*. 2013. Vol. 8788. P. 87882G.
18. Gleiter H., Chalmers B. High-angle grain boundaries. – Oxford, New York: Pergamon Press, 1972. – 274 p.
19. Zener C. Elasticity and Anelasticity of Metals. – Chicago: University of Chicago Press, 1948. – 170 p.
20. Okatov S.V., Kuznetsov A.R., Gornostyrev Yu.N. and etc. Effect of magnetic state on the γ - α transition in iron: First-principles calculations of the Bain transformation path // *Phys. Rev. B*. 2009. Vol. 79 (9). P. 094111 – 094115.
21. Okatov S.V., Gornostyrev Yu.N., Lichtenstein A.I. and etc. Magneto-elastic coupling in γ -iron investigated within an ab initio spin spiral approach // *Phys. Rev. B*. 2011. Vol. 84 (21). P. 214422 – 214428.
22. Spooner S., Averbach B.L. Spin correlations in iron // *Physical Review*. 1966. Vol. 142 (2). P. 291 – 298.
23. Pustovoi V.N., Dolgachev Yu.V. Ferromagnetically ordered clusters in austenite as the areas of martensite formation // *Emerging Materials Research*. 2017. Vol. 6 (2). P. 249 – 253.

Поступила в редакцию 27 июля 2018 г.

После доработки 16 октября 2018 г.

Принята к публикации 2 ноября 2018 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. Vol. 62. No. 2, pp. 109–114.

REVISITING THE NATURE OF SITES OF MARTENSITE NUCLEATION DURING STEEL HARDENING

V.N. Pustovoi, Yu.V. Dolgachev

Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russia

Abstract. Presence of microvolumes most prepared for the martensite emergence in austenite is discussed. Among many works dealing

with martensitic transformations, rare works are devoted to the location of martensite origin. This aspect of transformation is important, since it allows us to obtain new knowledge about scenarios for $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation development during quenching of steel. The martensite embryos are submicron austenite volumes that are most prepared for phase transition and are characterized by increased energy. Ex-

perimental results were obtained by the methods of high-temperature metallography. Steel structure observed as a result of vacuum etching was studied, as well as the surface relief caused by shear during the martensitic transformation. The resulting structural patterns made it possible to observe most of the possible places for martensite emergence: nonmetallic inclusions, twins, high-angle and small-angle grain boundaries, previously formed martensite crystals, dislocations and elements of the disclination structure. It is shown that a high dislocation density is observed in the twin area, which facilitates nucleation of martensite as a result of disappearance of part of elastic energy of the dislocation when atoms inside the embryo are rearranged. When nucleation occurs on the grain boundaries, energy is released, which is used to construct a new interphase boundary and to compensate emerging elastic energy. The relative energy of the boundaries of different types was estimated by the method of multi-beam interferometry. The depth of the grooves that were formed on the surface by thermal etching was measured. Elements of disclination structure resulting from inhomogeneous deformation were observed, which are also sites of germinal centers formation. It is noted that nano-areas with ferromagnetic order, which are present in paramagnetic austenite, may not be observed with the help of the technique used in this work. However, magnetism plays a decisive role in realization of one or another scenario of the development of phase transformation in steels. Obtaining data on the interaction of ferromagnetic areas in austenite with each other, with crystal lattice defects, the magnetic field, and data on their lifetime, number and size is an important task for future research.

Keywords: sites of nucleation, hardening, martensite, steel, high-temperature metallography, grain boundaries, twins, dislocations, disclinations.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-2-109-114

REFERENCES

1. Bain E.C., Dunkirk N.Y. The nature of martensite. *Trans. AIME*. 1924, vol. 70, no. 1, pp. 25–46.
2. Kurdjumov G.V., Sachs G. Over the mechanisms of steel hardening. *Z. Phys.* 1930, vol. 64, pp. 325–343.
3. Gulyaev A.P. *Termicheskaya obrabotka stali* [Heat treatment of steel]. Moscow: Mashgiz, 1960, 496 p. (In Russ.).
4. Kraposhin V.S., Talis A.L., Pankova M.N. Polytope topological approach to describing martensite transformation. *Metal Science and Heat Treatment*. 1999, vol. 41, no. 7–8, pp. 340–345.
5. Kraposhin V.S. Golden section in the structure of metals. *Metal Science and Heat Treatment*. 2005, vol. 47, no. 7–8, pp. 351–358.
6. Kraposhin V.S., Sil'chenkov A.D. What is the difference between martensitic transformation and a normal one? *MiTOM*. 2008, no. 11 (641), pp. 28–36. (In Russ.).
7. Novikov I.I. *Teoriya termicheskoi obrabotki metallov* [Theory of heat treatment of metals]. Moscow: Metallurgiya, 1986, 480 p. (In Russ.).
8. Pustovoi V.N., Dolgachev Yu., Dombrovskii Yu.M. Use of the superplasticity phenomenon of steel for “internal” magnetic correcting a product. *Solid State Phenomena*. 2017, vol. 265, pp. 745–749.
9. Pustovoi V.N., Dolgachev Y.V. Special features of the structure of martensite formed by hardening of steel in magnetic field in the temperature range of superplasticity of austenite. *Metal Science and Heat Treatment*. 2012, vol. 53, no. 11–12, pp. 515–519.
10. Bernshtein M.L., Pustovoi V.N. *Termicheskaya obrabotka stal'nykh izdelii v magnitnom pole* [Heat treatment of steel products in a magnetic field]. Moscow: Mashinostroenie, 1987, 256 p. (In Russ.).
11. Voronchikhin L.D., Romashev L.N., Fakidov I.G. Anomalous superparamagnetism of the gamma phase of Fe-Cr-Ni alloy. *Soviet Physics-Solid State*. 1975, vol. 16, no. 9, pp. 1708–1711.
12. Razumov I.K., Gornostyrev Yu.N., Katsnelson M.I. Towards the ab initio based theory of phase transformations in iron and steel. *Phys. Metals Metallogr.* 2017, vol. 118, no. 4, pp. 362–388.
13. Gorelik S.S., Dobatkin S.V., Kaputkina L.M. *Rekristallizatsiya metallov i spлавov* [Recrystallization of metals and alloys]. Moscow: MISIS, 2005, 432 p. (In Russ.).
14. Kosevich A.M. Crystal dislocations and the theory of elasticity. *Dislocations in Solids*. 1979, vol. 1, pp. 33–141.
15. Cahn J.W. Nucleation on dislocations. *Acta Metallurgica*. 1957, vol. 5, no. 3, pp. 169–172.
16. Chalmers B., King R., Shuttleworth R., De Adriade A.F. The thermal etching of silver. *Proc. R. Soc. Lond. A*. 1948, vol. 193, no. 1035, pp. 465–483.
17. Kühnhold P., Xie W., Lehmann P. Comparison of Michelson and Linnik interference microscopes with respect to measurement capabilities and adjustment efforts. *Optical Measurement Systems for Industrial Inspection VIII. International Society for Optics and Photonics*. 2013, vol. 8788, pp. 87882G.
18. Gleiter H., Chalmers B. *High-angle grain boundaries*. Oxford, New York: Pergamon Press, 1972, 274 p.
19. Zener C. *Elasticity and Anelasticity of Metals*. Chicago: University of Chicago Press, 1948, 170 p.
20. Okatov S.V., Kuznetsov A.R., Gornostyrev Yu.N. and etc. Effect of magnetic state on the γ - α transition in iron: First-principles calculations of the Bain transformation path. *Phys. Rev. B*. 2009, vol. 79(9), pp. 094111–094115.
21. Okatov S.V., Gornostyrev Yu.N., Lichtenstein A.I. and etc. Magnetoelastic coupling in γ -iron investigated within an ab initio spin spiral approach. *Phys. Rev. B*. 2011, vol. 84(21), pp. 214422–214428.
22. Spooner S., Averbach B.L. Spin correlations in iron. *Physical Review*. 1966, vol. 142(2), pp. 291–298.
23. Pustovoi V.N., Dolgachev Yu.V. Ferromagnetically ordered clusters in austenite as the areas of martensite formation. *Emerging Materials Research*. 2017, vol. 6(2), pp. 249–253.

Information about the authors:

V.N. Pustovoi, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair “Physical and Applied Material Science” (fpm-dstu@mail.ru)

Yu.V. Dolgachev, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair “Physical and Applied Material Science” (yuridol@mail.ru)

Received July 27, 2018

Revised October 16, 2018

Accepted November 2, 2018

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА С РАЗВИТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ ДЛЯ СИНТЕЗА ВЫСШЕГО КАРБИДА ХРОМА*

Крутский Ю.Л.¹, к.т.н., доцент кафедры химии и химической технологии (j_krutskii@rambler.ru)

Дюкова К.Д.², инженер аналитической лаборатории (dyukova_kx701@mail.ru)

Кузьмин Р.И.¹, аспирант кафедры материаловедения в машиностроении (kuzmin.2010@corp.nstu.ru)

Максимовский Е.А.^{3,4}, к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории эпитаксиальных слоев (eugene@niic.nsc.ru)

Веселов С.В.¹, к.т.н., доцент кафедры материаловедения в машиностроении (veselov@corp.nstu.ru)

¹ Новосибирский государственный технический университет (630073, Россия, Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20)

² ООО «Международный научный центр по теплофизике и энергетике» (630090, Россия, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 7/11)

³ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (630090, Россия, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3)

⁴ Новосибирский государственный университет (630090, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова, 2)

Аннотация. Представлены результаты исследования процесса синтеза высокодисперсного порошка карбида хрома состава Cr_3C_2 . Карбид хрома был получен восстановлением оксида хрома Cr_2O_3 нановолокнистым углеродом (НВУ) в индукционной печи в среде аргона. НВУ – продукт каталитического разложения легких углеводородов. Основной характеристикой НВУ является высокое значение удельной поверхности (~150 000 м²/кг), что существенно выше, чем у сажи (~50 000 м²/кг). Содержание примесей в НВУ находится на уровне 1 % (по массе). На основе анализа диаграммы состояния системы Cr–C определены состав шихты и верхний температурный предел реакции карбидообразования для получения карбида хрома Cr_3C_2 в порошкообразном состоянии. На основе термодинамического анализа определена температура начала реакции карботермического восстановления оксида хрома Cr_2O_3 при различных давлениях СО. Изучены характеристики карбида хрома с использованием рентгенофазового анализа, пикнометрического анализа, сканирующей электронной микроскопии с применением локального энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX), низкотемпературной адсорбции азота с последующим определением удельной поверхности по методу БЭТ, седиментационного анализа, синхронной термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ТГ/ДСК). Полученный при оптимальных параметрах материал представлен одной фазой – карбидом хрома Cr_3C_2 . Частицы порошка преимущественно агрегированы. Средний размер частиц и агрегатов составляет 6,5 мкм с широким диапазоном распределения по размерам. Удельная поверхность однофазного образца составляет 2400 м²/кг. Окисление карбида хрома начинается при температуре примерно 640 °С и практически заканчивается при 1000 °С. Оптимальными параметрами синтеза являются соотношение реагентов по стехиометрии на получение карбида состава Cr_3C_2 при температуре 1300 °С и времени выдержки 20 мин. Показано, что для такого процесса нановолокнистый углерод является эффективным восстановителем и карбидизатором и что оксид хрома Cr_2O_3 практически полностью восстанавливается до карбида Cr_3C_2 .

Ключевые слова: высокодисперсный порошок, синтез, карбид хрома, нановолокнистый углерод, карботермическое восстановление, индукционный нагрев, распределение размеров частиц.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-2-115-122

ВВЕДЕНИЕ

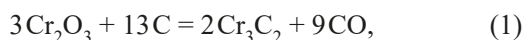
В системе хром – углерод существуют три карбида: Cr_3C_2 , Cr_7C_3 и Cr_{23}C_6 [1]. Высший карбид хрома Cr_3C_2 благодаря высокой твердости и жаростойкости используется в основном в износостойких покрытиях, противостоящих преимущественно абразивному изно-

су, в том числе высокотемпературному (до 800 °С) [2]. Карбид хрома также применяется в качестве добавки к карбиду вольфрама при изготовлении твердых сплавов WC–Co, так как он предотвращает рост зерен этого карбида при спекании. Это в свою очередь приводит к улучшению эксплуатационных свойств инструмента [3].

Получение карбида хрома возможно синтезом из элементов при механохимической обработке шихты с последующим нагревом [4 – 6], однако широкое при-

* Исследование выполнено при поддержке проекта в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 10.1151.2014 / К.

менение такой метод не получил из-за высокой стоимости порошкообразного хрома и существенных энергозатрат. Известен процесс получения литого карбида хрома СВС-процессом [7]. Одним из реагентов служил токсичный оксид CrO_3 [8]. Синтез карбида хрома магнитермическим способом описан в работах [9, 10]. Для удаления соединений магния из продуктов реакции они подвергались длительной кислотной обработке. Синтез карбонитрида хрома $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})$ с содержанием основного вещества не более 94,6 % (по массе) был осуществлен в потоке азотной плазмы [11]. Получение карбида хрома в виде нанопорошка возможно также способом золь-гель [12 – 14]. Однако такой процесс сложен и многостадийен. По этим причинам получение высшего карбида хрома обычно осуществляют сравнительно несложным печным синтезом при карботермическом восстановлении оксида хрома [1]:



причем в качестве восстановителя и карбидообразующего элемента обычно используется ламповая сажа. Возможно использование для этой цели и другого углеродного материала – синтетического пека [15]. По сравнению с сажей он обладает большей реакционной способностью, однако изготовление его длительно и трудоемко.

Учитывая вышесказанное, следует отметить, что сведения о влиянии вида углеродного материала на параметры синтеза карботермическим методом высшего карбида хрома и, в особенности, на его характеристики в литературе ограничены. В частности, практически полностью отсутствует информация об использовании в качестве реагента нановолокнистого углерода (НВУ), полученного при каталитическом пиролизе легких углеводородов [16]. В то же время установлено, что НВУ является эффективным реагентом для синтеза, например высокодисперсного порошка карбида бора [17].

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Целью настоящей работы являлось исследование влияния температуры на процесс синтеза высшего карбида хрома карботермическим методом с использованием в качестве углеродного материала НВУ и изучение характеристик и свойств продуктов реакции.

Нановолокнистый углерод состоит из гранул размером 4 – 8 мм, образованных плотно переплетенными нанонитями диам. 30 – 100 нм. НВУ достаточно чист: находящиеся в нем примеси представляют собой остатки исходного катализатора (90 % Ni и 10 % Al_2O_3); их содержание не превышает 1 % (по массе) [16]. Для проведения синтеза гранулы НВУ растирались в агатовой ступке и просеивались через сито 100 мкм. Удельная поверхность измельченного НВУ находится на уровне 150 000 м²/кг, т.е. существенно выше, чем у ламповой сажи (примерно 50 000 м²/кг) [16, 18]. На снимках просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР), полученных на микроскопе JEM-2010 (JEOL), отчетливо видно, что при сопоставимых размерах поверхность частиц НВУ по сравнению с поверхностью сажи развита более сильно (рис. 1). Другим реагентом был оксид хрома (ГОСТ 2912 – 79, сорт ОХП-1, примерно 99 % чистоты (по массе), средний размер 50 % (по массе) частиц $D_{50} = 1,59$ мкм). Оба реагента перед использованием выдерживались в печи при 100 °С для удаления влаги.

Известно, что карбид хрома Cr_3C_2 имеет строго стехиометрический состав [1]. Поэтому для получения этого карбида хрома без примесей исходных реагентов шихта готовилась строго по стехиометрии для реакции (1). Смешивание компонентов осуществлялось в шаровой планетарной мельнице АГО-2С при ускорении 20g, времени смешения 5 мин и отношении массы загрузки к массе шаров 8:150. Такой способ подготовки

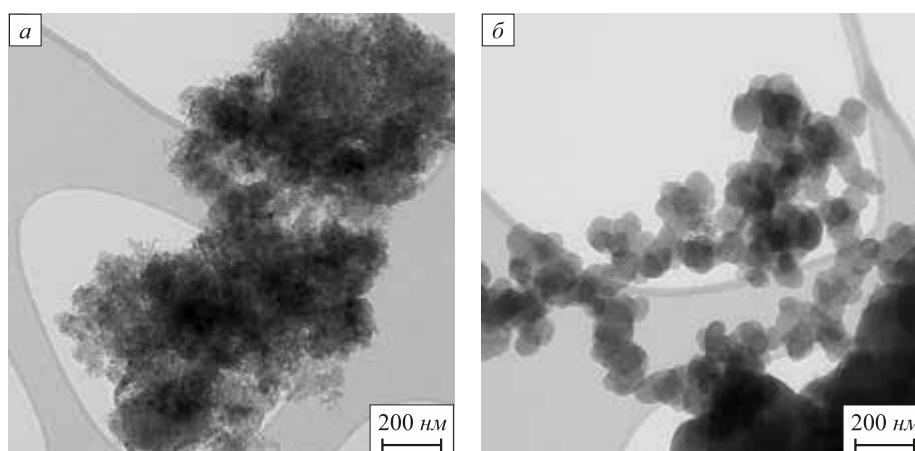


Рис. 1. Снимки ПЭМ образцов измельченных НВУ (а) и сажи (б)

Fig. 1. TEM images of the samples of grinded NFC (a) and carbon black (b)

шихт из разнородных материалов часто применяется в исследовательских целях [19].

Изменение свободной энергии для реакции (1) при давлении монооксида углерода 0,1 МПа, вычисленное по термодинамическим данным [1, 20], становится отрицательным при температурах выше примерно 1390 К, или около 1120 °С. При уменьшении давления СО эта температура существенно снижается. Например, при давлении СО, равном 0,0001 МПа, она составляет примерно 1040 К, или около 770 °С. Для обеспечения полноты протекания реакции (1) могут потребоваться более высокие температуры.

ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты были проведены при температурах: 900, 1100, 1300 и 1500 °С (образцы 1 – 4 соответственно). Время выдержки шихты при этих температурах во всех случаях составляло 20 мин. Температуры плавления всех реагентов выше [20, 21], поэтому при термической обработке шихты жидкая фаза должна отсутствовать. Карбид хрома Cr_3C_2 плавится примерно при 1900 °С [1], в связи с чем при температурах процесса он должен образовываться в порошкообразном состоянии. Эксперименты выполнялись в индукционной печи тигельного типа модели ВЧ-25АВ (ООО ТД «Мосиндуктор») в среде аргона, что уменьшало парциальное давление СО и позволяло снижать температуру синтеза.

Шихту массой примерно 20 г засыпали в тигли из углерода, помещаемые в кварцевый реактор. Через реактор, вставляемый в многovitковый индуктор печи, продувался аргон. Температуру в реакторе измеряли пирометром. После завершения реакции реактор охлаждали до комнатной температуры в потоке аргона, и после этого продукты реакции извлекали из тигля. Полноту прохождения реакции определяли путем взвешивания шихты и продуктов реакции и сопоставляли экспериментальные данные с теоретическими (теоретическая потеря массы составляет 41,18 % (по массе), а с учетом незначительного содержания примесей немного ниже).

Продукты реакций исследовались рентгенофазовым анализом на дифрактометре ДРОН-3 с использованием $\text{Cu K}\alpha$ -излучения ($\lambda = 0,15406$ нм). Размер кристаллитов L , нм, в фазе карбида хрома определяли по формуле Шеррера с учетом инструментального уширения [22]. Определение содержания хрома и элементов с большой атомной массой в полученных образцах выполняли рентгеноспектральным флуоресцентным методом на анализаторе ARL-Advant'x с Rh-анодом рентгеновской трубки. Содержание общего углерода определяли по CO_2 путем сжигания навески в токе кислорода на анализаторе CS-444 (LECO). Действительную плотность образцов измеряли на автоматическом газовом пикнометре Ultrapycnometer 1200 e. Морфологию поверхности и элементный состав образцов изучали на растровом электронном микроскопе (РЭМ)

S-3400N производства фирмы «Hitachi», оборудованном приставкой для энергодисперсионного анализа производства фирмы «Oxford Instruments». Текстульные характеристики образцов определяли по изотермам низкотемпературной адсорбции и десорбции азота при 77 К, полученным на приборе Quantachrom NOVA 2200 e в диапазоне относительных давлений от 0,005 до 0,995. Удельную поверхность рассчитывали по многоточечному методу БЭТ. Седиментационный анализ выполняли на лазерном анализаторе частиц MicroSizer 201 ВА Инструментс.

Тугоплавкие соединения и изделия из них обычно эксплуатируются в экстремальных условиях, в том числе в окислительных средах. Поэтому стойкость их к действию кислорода при повышенных температурах является важным свойством. Термоокислительную стабильность полученных образцов определяли с использованием прибора синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 C Jupiter. В ходе анализа проводили окисление карбида в атмосфере кислорода при нагревании до температуры 1000 °С со скоростью 15 °С /мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

По результатам экспериментов для образцов 1 – 4 убыль массы составляет: 12,3; 35,9; 40,2 и 40,4 % (по массе) соответственно. Полученные результаты свидетельствуют, что при температурах термической обработки шихты ниже 1300 °С реакция проходит не полностью. Значение убыли массы, близкое к теоретическому, относится к образцам, синтезированным при температурах 1300 и 1500 °С. Дифрактограммы образцов приведены на рис. 2.

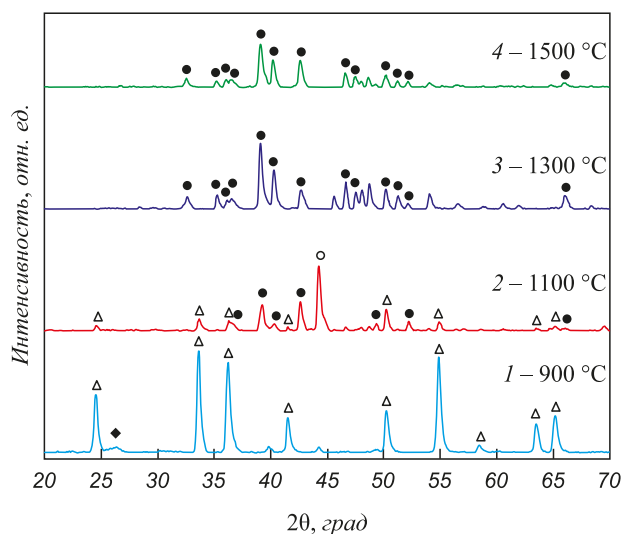


Рис. 2. Дифрактограммы образцов 1 – 4:
● – Cr_3C_2 ; ○ – Cr_7C_3 ; △ – Cr_2O_3 ; ◆ – C

Fig. 2. XRD patterns of the samples 1 – 4:
● – Cr_3C_2 ; ○ – Cr_7C_3 ; △ – Cr_2O_3 ; ◆ – C

При температуре 900 °С рефлексы на дифрактограмме указывают на наличие в полученном образце только оксида хрома, хотя по незначительной убыли массы во время термообработки можно констатировать, что карботермическое восстановление уже началось. При повышении температуры (1100 °С) образец представляет собой смесь оксидной (Cr_2O_3) и карбидных (Cr_3C_2 , Cr_7C_3) фаз. Реакция карботермического восстановления карбида Cr_3C_2 из оксида термодинамически более предпочтительна по сравнению с реакциями образования карбидов Cr_7C_3 и Cr_{23}C_6 [1]. По этой причине наиболее вероятно первоначальное образование карбида Cr_3C_2 . Наличие карбида Cr_7C_3 в образце можно объяснить взаимодействием карбида Cr_3C_2 с оксидом хрома [23]. При более высоких температурах (1300 и 1500 °С) рефлексы Cr_2O_3 и Cr_7C_3 на дифрактограммах отсутствуют. В сочетании с данными по экспериментальной убыли массы можно утверждать, что уже при 1300 °С реакция карбидообразования фактически завершается. Применение более высокой температуры нецелесообразно, поскольку это явно приведет к нежелательному увеличению размеров частиц. Для расчета среднего размера кристаллитов карбида Cr_3C_2 значения их по отдельным рефлексам суммировались, а затем делились на количество пиков, по которым производился расчет. Расчетные размеры кристаллитов в образцах 2, 3 и 4, вычисленные по рефлексам {121}, {230} и {240} с использованием уравнения Шеррера, составили 18, 27 и 33 нм соответственно.

Результаты элементного анализа однофазных образцов приведены ниже:

Образец	Содержание, % (по массе)		
	Cr	Примеси	$\text{C}_{\text{общ}}$
3	85,82	1,58	13,6
4	85,79	1,60	13,6

Расчетное содержание хрома в карбиде Cr_3C_2 составляет 86,67 %, а углерода 13,33 % (по массе). Результаты элементного анализа близки к расчетным данным. Содержание примесей с учетом вероятного содержания незначительных количеств кислорода и свободного углерода можно оценить на уровне не более 2,0 % (по массе). Таким образом, полное превращение реагентов в целевой продукт в данном случае достигается при температуре 1300 °С. Это подтверждается совокупностью результатов по убыли массы загрузки, рентгенофазового и элементного анализов. Оптимальные условия синтеза высшего карбида хрома в данном случае следующие: массовое соотношение оксид хрома/углерод по стехиометрии на карбид Cr_3C_2 , температура 1300 °С. Укрупненные испытания процесса получения карбида хрома по аналогичной технологии в печи Таммана подтвердили основные результаты проведенных исследований.

Значение (6550 кг/м^3) пикнометрической плотности синтезированного при температуре 1300 °С карбида практически соответствует приведенному (6680 кг/м^3) в справочной литературе [24].

Электронные микрофотографии образцов, полученных при разных температурах, представлены на рис. 3. При температуре термической обработки

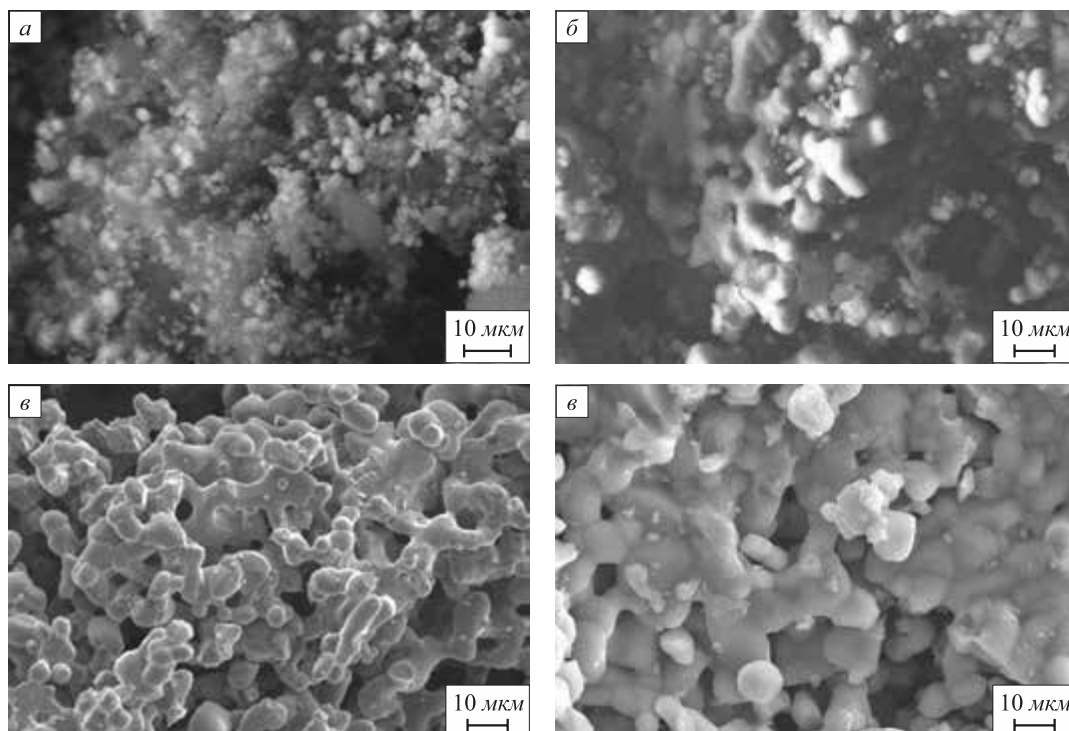


Рис. 3. Снимки СЭМ образцов 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г)

Fig. 3. SEM images of the samples 1 (a), 2 (б), 3 (в), 4 (г)

900 °С образец не претерпевает никаких изменений и на снимке видны исходные реагенты – предположительно мелкие частицы оксида хрома на поверхности агрегатов углеродного материала. На снимке образца 2 (реакция по результатам экспериментальной убыли массы и рентгенофазового анализа прошла не полностью) заметно, что он представлен частицами разной морфологии (они явно представляют смесь исходных реагентов и продукта реакции). Дальнейшее увеличение температуры до 1300 °С приводит к формированию частиц карбида хрома, которые образуют агрегаты; исходные компоненты не обнаружены. При температуре термической обработки 1500 °С агрегированные частицы карбида укрупняются. Образцы 3 и 4 представлены частицами с ровными краями. Форма частиц (не осколочная) характерна для материалов, полученных по химическим реакциям. По результатам энергодисперсионного анализа эти образцы содержат хром, углерод и незначительные количества кислорода; наличие азота не обнаружено, поскольку синтез проводился в среде аргона.

Значения удельной поверхности образцов с увеличением температуры синтеза закономерно уменьшаются и составляют: 23 600 (образец 1); 11 800 (образец 2); 2400 (образец 3) и 2200 м²/кг (образец 4). Значения удельной поверхности образцов, полученных при температурах 900 °С (образец 1) и 1100 °С (образец 2), довольно велики. С увеличением температуры они резко снижаются. Это является следствием полного расходования имеющего развитую удельную поверхность НВУ на реакцию карбидообразования. Размеры частиц образцов 3 и 4, оцененные по значениям удельной поверхности, составили 376 и 408 нм соответственно.

По методике, приведенной в работе [25], «геометрическим методом» определены средние размеры частиц/агрегатов, величины стандартных отклонений, диапазонов дисперсности и показателей асимметричности для однофазных образцов (3 и 4):

Образец	3	4
Средний размер 50 % частиц и агрегатов, мкм	6,77	8,33
Средний размер частиц и агрегатов, мкм	6,50	7,81
Стандартное отклонение, мкм	2,18	2,34
Показатель асимметричности	-0,19	-0,14

Эти данные показывают, что повышение температуры приводит к незначительному росту размеров частиц/агрегатов. Величины стандартных отклонений свидетельствуют о широком диапазоне распределения частиц/агрегатов по размерам. Сравнительно невысокие значения показателей асимметричности – доказательство симметричности гистограмм.

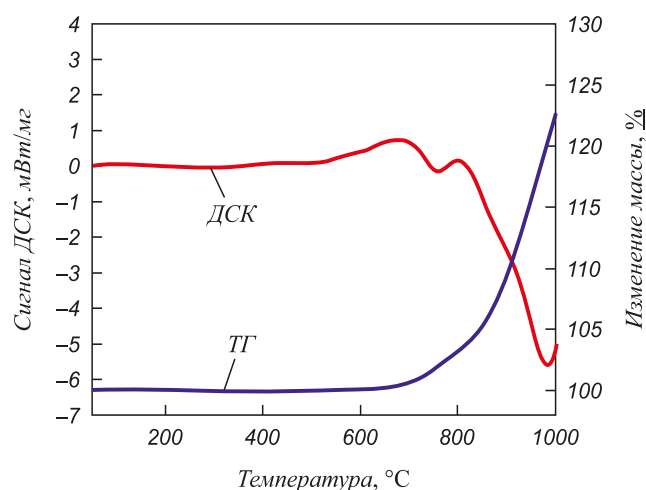
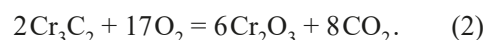


Рис. 4. Кривые ТГ и ДСК образца 3

Fig. 4. TG and DSC curves for sample 3

При нагреве карбида хрома в кислороде термодинамически наиболее вероятно [26] протекание реакции



Расчетная прибыль массы при этом составляет 26,67 % (по массе).

Дериватограммы образцов 3 и 4 практически идентичны. На рис. 4 представлена дериватограмма образца 3.

Окисление карбида хрома (рис. 4) начинается примерно при 640 °С и практически полностью завершается при 1000 °С, о чем свидетельствует сопоставление экспериментальных данных по изменению массы (+23 %) с расчетными. Максимальное тепловыделение при окислении карбида хрома происходит примерно при 1000 °С. Для образца карбида хрома при температуре около 500 °С на линии ТГ не наблюдается убыли массы, сопровождаемой экзотермическим эффектом, что служит свидетельством практически полного отсутствия примеси свободного углерода. Термоокислительная стабильность нанопорошка карбида хрома со средним размером частиц 35 нм, синтезированного осаждением из паро-газовой фазы, изучена в работе [27]. Температура начала окисления составляет 280 ± 8 °С, окисление полностью заканчивается примерно при 580 °С. Таким образом, стойкость при нагреве в окислительной среде полученного высокодисперсного карбида хрома значительно выше, чем у нанопорошка аналогичного соединения.

Выводы

Проведено исследование процесса синтеза высокодисперсного порошка карбида хрома Cr_3C_2 карбо-термическим восстановлением оксида хрома Cr_2O_3 с использованием нановолокнистого углерода. Про-

цесс проведен в индукционной печи тигельного типа в среде аргона. Оптимальные параметры процесса: массовое соотношение оксид хрома/углерод – по стехиометрии на карбид Cr_3C_2 ; время выдержки при температуре 1300 °С составляет 20 мин. Полученный продукт однофазный и содержит только карбид Cr_3C_2 с незначительным содержанием примесей (примерно 2 %). Значение пикнометрической плотности синтезированного при температуре 1300 °С карбида (6550 кг/м³) практически соответствует приведенному в справочной литературе (6680 кг/м³). По результатам растровой электронной микроскопии установлено, что частицы карбида хрома имеют округлую форму размером до 7 мкм. Частицы агрегированы. Величина удельной поверхности образца карбида составляет 2400 м²/кг, средний размер частиц /агрегатов 6,5 мкм. Окисление карбида хрома происходит в температурном диапазоне 640 – 1000 °С. Показано, что нановолокнистый углерод может быть эффективно использован для синтеза карбида хрома.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: Справочник / Под ред. Т.Я. Косолаповой. – М.: Металлургия, 1986. – 928 с.
2. Ellis J., Haw M. A hard act to follow // *Materials World*. 1997. Vol. 5. P. 136, 137.
3. Курлов А.С., Гусев А.И. Физика и химия карбидов вольфрама. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013. – 272 с.
4. Huang H., McCormic P.G. Effect of milling conditions on the synthesis of chromium carbides by mechanical alloying // *Journal of Alloys and Compounds*. 1997. Vol. 256. P. 258–262.
5. Gomari S., Shafari S. Microstructural characterization of nanocrystalline chromium carbides synthesized by high energy ball milling // *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. Vol. 490. P. 26–30.
6. Sharafi S., Gomari S. Effects of milling and subsequent consolidation treatment on the microstructural properties and hardness of the nanocrystalline chromium carbide powders // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2012. Vol. 30. P. 57–63.
7. Горшков В.А., Комратов Г.Н., Юхвид В.И. Получение литого высшего карбида хрома методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Порошковая металлургия*. 1992. № 11. С. 57–60.
8. Росин И.В., Томина Л.Д. Общая и неорганическая химия. Современный курс. – М.: Юрайт, 2012. – 1338 с.
9. Ko S.-K., Won C.-W., Shon I.-J. Synthesis of Cr_3C_2 by SHS process // *Scripta Materialia*. 1997. Vol. 31. No. 6. P. 889–895.
10. Mahajan M., Rajpoot S., Randey O.P. In-situ synthesis of chromium carbide (Cr_3C_2) nanopowders by chemical-reduction route // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015. Vol. 50. P. 113–119.
11. Новые материалы и технологии. Экстремальные технологические процессы / Под ред. М.Ф. Жукова. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1992. – 183 с.
12. Preiss H., Schultze D., Szulzewsky K. Carbothermal synthesis of vanadium and chromium carbides from solution-derived precursors // *Journal of the European Ceramic Society*. 1999. Vol. 19. P. 187–194.
13. Zhao Z., Zheng H., Wang Y., Mao S., Niu J., Chen Y., Shang M. Synthesis of chromium carbide (Cr_3C_2) nanopowders by the carbonization of the precursors // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2011. Vol. 29. P. 614–617.
14. Zhao Z., Zheng H., Liu S., Chen J., Song W., Chen J. Low temperature synthesis of chromium carbide (Cr_3C_2) nanopowders by a novel precursor method // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015. Vol. 48. P. 46–50.
15. Eick B.M., Youngblood J.P. Carbothermal reduction of metal-oxide powders by synthetic pitch to carbide and nitride ceramics // *Journal of Materials Science*. 2009. Vol. 44. P. 1159–1171.
16. Kuvshinov G.G., Mogilnykh Yu.L., Kuvshinov D.G., Yermakov D.Yu., Yermakova M.A., Salanov A.N., Rudina N.A. Mechanism of porous filamentous carbon granule formation on catalytic hydrocarbon decomposition // *Carbon*. 1999. Vol. 37. P. 1239–1246.
17. Krutskii Yu.L., Bannov A.G., Sokolov V.V., Dyukova K.D., Shinkarev V.V., Ukhina A.V., Maksimovskii E.A., Pichugin A.Yu., Solovyev E.A., Krutskaya T.M., Kuvshinov G.G. Synthesis of highly dispersed boron carbide from nanofibrous carbon // *Nanotechnologies in Russia*. 2013. Vol. 8. No. 3/4. P. 191–198.
18. Qiu H.-Y., Guo W.-M., Zou J., Zhang G.-J. ZrB_2 powders prepared by boro/carbothermal reduction of ZrO_2 : The effect of carbon source and reaction atmosphere // *Powder Technology*. 2012. Vol. 217. P. 462–466.
19. Корниенко Е.Е., Никулина А.А., Баннов А.Г., Кузьмин В.И., Мильдербрах М., Безрукова В.А., Жойдик А.А. Влияние температуры оплавления на структуру и свойства самофлюсующихся покрытий на основе никеля // *Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты*. 2016. № 4. С. 52–62.
20. Физико-химические свойства окислов: Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
21. Свойства элементов: Справочник / Под ред. М.Е. Дрица. – М.: Металлургия, 1985. – 672 с.
22. West A.R. Solid State Chemistry and Its Applications. Part I. Chichester, John Wiley, 1984. – 734 p.
23. Gruner W., Stolle S., Wetzig S.K. Formation of CO_x species during the carbothermal reduction of oxides of Zr, Si, Ti, Cr, W, and Mo // *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 2000. Vol. 18. P. 137–145.
24. Самсонов Г.В., Виноцкий И.М. Тугоплавкие соединения: Справочник. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
25. Blott S.J., Pye K. A grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments // *Earth Surface Processes and Landforms*. 2001. Vol. 26. P. 1237–1248.
26. Войтович Р.Ф. Окисление карбидов и нитридов. – Киев: Наукова Думка, 1981. – 192 с.
27. Крутский Ю.Л., Галевский Г.В., Корнилов А.А. Окисление ультрадисперсных порошков карбидов бора, ванадия и хрома // *Порошковая металлургия*. 1983. № 2. С. 47–50.

Поступила в редакцию 28 мая 2018 г.
После доработки 11 сентября 2018 г.
Принята к публикации 6 октября 2018 г.

USE OF CARBON MATERIAL WITH DEVELOPED SURFACE FOR SYNTHESIS OF HIGHER CHROMIUM CARBIDE

Yu.L. Krutskii¹, K.D. Dyukova², R.I. Kuz'min¹, E.A. Maksimovskii^{3,4}, S.V. Veselov¹

¹ Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia

² LLC "International Research Center for Thermal Physics and Energy", Novosibirsk, Russia

³ Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

⁴ Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

Abstract. The paper presents experimental data on synthesis of finely dispersed powder of chromium carbide Cr_3C_2 . Chromium carbide was prepared by reduction of chromium oxide Cr_2O_3 with nanofibrous carbon (NFC) in induction furnace in argon atmosphere. NFC is a product of catalytic decomposition of light hydrocarbons. The main characteristic of NFC is high specific surface area ($\sim 150,000 \text{ m}^2/\text{kg}$), which is significantly higher than that of carbon black ($\sim 50,000 \text{ m}^2/\text{kg}$). Content of impurities in NFC is at the level of 1 wt %. Based on analysis of state diagram of Cr–C system, composition of charge and the upper temperature limit of carbide formation reaction for obtaining chromium carbide in powder state are determined. Based on thermodynamic analysis, temperature of the onset of carbothermic reduction reaction of chromium oxide Cr_2O_3 was determined at various CO pressures. Characteristics of chromium carbide were studied using X-ray diffraction analysis, pycnometric analysis, scanning electron microscopy using local energy dispersive X-ray microanalysis (EDX), low-temperature nitrogen adsorption followed by determination of specific surface area by means of BET method, sedimentation analysis, synchronous thermogravimetry and differential scanning calorimetry (TG/DSC). The material obtained at optimal parameters is represented by a single phase – chromium carbide Cr_3C_2 . Powder particles were predominantly aggregated. Average size of particles and aggregates equaled $6.5 \mu\text{m}$ within a wide range of size distribution. Specific surface value of the obtained samples was $2200 \text{ m}^2/\text{kg}$. Oxidation of chromium carbide began at temperature of $\sim 640^\circ\text{C}$ and practically ends at $\sim 1000^\circ\text{C}$. Optimum parameters of synthesis are provided by ratio of reagents according to carbide of Cr_3C_2 composition stoichiometry at temperature of 1300°C and holding time of 20 minutes. It is shown that for this process nanofibrous carbon is an effective reducing agent and that chromium oxide Cr_2O_3 is almost completely reduced to carbide Cr_3C_2 .

Keywords: finely dispersed powder, synthesis, chromium carbide, nanofibrous carbon, carbothermic reduction, induction heating, particle size distribution.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-2-115-122

REFERENCES

1. *Svoistva, poluchenie i primeneniye tugoplavkikh soedineniy: Spravochnik* [Properties, production and application of refractory compounds: reference book]. Kosolapova T.Ya. ed. Moscow: Metallurgiya, 1986, 928 p. (In Russ.).
2. Ellis J., Haw M. A hard act to follow. *Materials World*. 1997, vol. 5, pp. 136–137.
3. Kurlov A.S., Gusev A.I. *Fizika i khimiya karbidov vol'frama* [Physics and chemistry of tungsten carbides]. Moscow: FIZMATLIT, 2013, 272 p. (In Russ.).
4. Huang H., McCormick P.G. Effect of milling conditions on the synthesis of chromium carbides by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*. 1997, vol. 256, pp. 258–262.
5. Gomari S., Shafari S. Microstructural characterization of nanocrystalline chromium carbides synthesized by high energy ball milling. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010, vol. 490, pp. 26–30.
6. Sharafi S., Gomari S. Effects of milling and subsequent consolidation treatment on the microstructural properties and hardness of the nanocrystalline chromium carbide powders. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2012, vol. 30, pp. 57–63.
7. Gorshkov V.A., Komratov G.N., Yukhvid V.I. Production of cast higher chromium carbide by self-propagating high-temperature synthesis. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1992, no. 11, pp. 57–60. (In Russ.).
8. Rosin I.V., Tomina L.D. *Obshchaya i neorganicheskaya khimiya. Sovremenniy kurs* [General and inorganic chemistry. Modern course]. Moscow: Yurait, 2012, 1338 p.
9. Ko S.-K., Won C.-W., Shon I.-J. Synthesis of Cr_3C_2 by SHS process. *Scripta Materialia*. 1997, vol. 31, no. 6, pp. 889–895.
10. Mahajan M., Rajpoot S., Randey O.P. In-situ synthesis of chromium carbide (Cr_3C_2) nanopowders by chemical-reduction route. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015, vol. 50, pp. 113–119.
11. *Novyye materialy i tekhnologii. Ekstremal'nye tekhnologicheskije protsessy* [New materials and technologies. Extreme technological processes]. Zhukov M.F. ed. Novosibirsk: Nauka, Sibirskoe otdelenie, 1992, 183 p. (In Russ.).
12. Preiss H., Schultze D., Szulzewsky K. Carbothermal synthesis of vanadium and chromium carbides from solution-derived precursors. *Journal of the European Ceramic Society*. 1999, vol. 19, pp. 187–194.
13. Zhao Z., Zheng H., Wang Y., Mao S., Niu J., Chen Y., Shang M. Synthesis of chromium carbide (Cr_3C_2) nanopowders by the carbonization of the precursors. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2011, vol. 29, pp. 614–617.
14. Zhao Z., Zheng H., Liu S., Chen J., Song W., Chen J. Low temperature synthesis of chromium carbide (Cr_3C_2) nanopowders by a novel precursor method. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015, vol. 48, pp. 46–50.
15. Eick B.M., Youngblood J.P. Carbothermal reduction of metal-oxide powders by synthetic pitch to carbide and nitride ceramics. *Journal of Materials Science*. 2009, vol. 44, pp. 1159–1171.
16. Kuvshinov G.G., Mogilnykh Yu.L., Kuvshinov D.G., Yermakov D.Yu., Yermakova M.A., Salanov A.N., Rudina N.A. Mechanism of porous filamentous carbon granule formation on catalytic hydrocarbon decomposition. *Carbon*. 1999, vol. 37, pp. 1239–1246.
17. Krutskii Yu.L., Bannov A.G., Sokolov V.V., Dyukova K.D., Shinkarev V.V., Ukhina A.V., Maksimovskii E.A., Pichugin A.Yu., Solov'yev E.A., Krutskaya T.M., Kuvshinov G.G. Synthesis of highly dispersed boron carbide from nanofibrous carbon. *Nanotechnologies in Russia*. 2013, vol. 8, no. 3/4, pp. 191–198.
18. Qiu H.-Y., Guo W.-M., Zou J., Zhang G.-J. ZrB_2 powders prepared by boro/carbothermal reduction of ZrO_2 : The effect of carbon source and reaction atmosphere. *Powder Technology*. 2012, vol. 217, pp. 462–466.
19. Kornienko E.E., Nikulina A.A., Bannov A.G., Kuz'min V.I., Mil'derbrakh M., Bezrukova V.A., Zhoidik A.A. Influence of flowing temperature on structure and properties of the self-fluxing coatings. *Obrabotka metallov: tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty*. 2016, no. 4 (73), pp. 52–62. (In Russ.).
20. *Fiziko-khimicheskie svoistva oksidov: Spravochnik* [Physics and chemical properties of oxides: reference book]. Samsonov G.V. ed. Moscow: Metallurgiya, 1978, 472 p. (In Russ.).

21. *Svoistva elementov: Spravochnik* [Elements properties: reference book]. Drits M.E. ed. Moscow: Metallurgiya, 1985, 672 p. (In Russ.).
22. West A.R. *Solid State Chemistry and Its Applications*. Part I. Chichester, John Wiley, 1984, 734 p.
23. Gruner W., Stolle S., Wetzig S.K. Formation of CO_x species during the carbothermal reduction of oxides of Zr, Si, Ti, Cr, W, and Mo. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 2000, vol. 18, pp.137–145.
24. Samsonov G.V., Vinitskii I.M. *Tugoplavkiye soedineniya: Spravochnik* [Refractory compounds: reference book]. Moscow: Metallurgiya, 1976, 560 p. (In Russ.).
25. Blott S.J., Pye K. Gradistat: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms*. 2001, vol. 26, pp. 1237–1248.
26. Voitovich R.F. *Okislenie karbidov i nitridov* [Oxidation of carbides and nitrides]. Kiev: Naukova Dumka, 1981, 192 p. (In Russ.).
27. Krutskii Yu.L., Galevskii G.V., Kornilov A.A. Oxidation of ultra-dispersed powders of boron, vanadium and chromium carbides. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1983, no. 2, pp. 47–50. (In Russ.).

Funding. The research was financially supported by the project as a part of the state assignment of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, the project No 10.1151.2014/K.

Information about the authors:

Yu.L. Krutskii, *Cand. Sci. (Eng.)*, Assist. Professor of the Chair “Chemistry and Chemical Technology” (j_krutskii@rambler.ru)

K.D. Dyukova, *Engineer of analytical Laboratory* (dyukova_kx701@mail.ru)

R.I. Kuz'min, *Postgraduate of the Chair “Materials Science in Mechanical Engineering”* (kuzmin.2010@corp.nstu.ru)

E.A. Maksimovskii, *Cand. Sci (Eng.)*, Senior Researcher of the Laboratory of Epitaxial Layers (eugene@niic.nsc.ru)

S.V. Veselov, *Cand. Sci (Eng.)*, Assist. Professor of the Chair “Materials Science in Mechanical Engineerig” (veselov@corp.nstu.ru)

Received May 28, 2018
Revised September 11, 2018
Accepted October 6, 2018

УДК 669.187. 539.4.66.043.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ B_2O_3 И ОСНОВНОСТИ ШЛАКОВ СИСТЕМЫ $CaO-SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3$ НА КОНЦЕНТРАЦИЮ НАСЫЩЕНИЯ ОКСИДОМ МАГНИЯ*

Бабенко А.А., д.т.н., ведущий научный сотрудник (babenko@gmail.com)

Сметанников А.Н., инженер-исследователь (artem.smetannikov.89@mail.ru)

Жучков В.И., д.т.н., профессор, главный научный сотрудник (ntm2000@mail.ru)

Уполовникова А.Г., к.т.н., научный сотрудник (upol.ru@mail.ru)

Институт металлургии УрО РАН
(620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101)

Аннотация. Исследование влияния оксида бора B_2O_3 и основности шлаков системы $CaO-SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3$ на концентрацию насыщения оксидом магния MgO выполнены методом симплексных решеток планирования эксперимента. Этот метод позволяет построить математические модели, описывающие зависимость изучаемого свойства от состава в виде непрерывной функции. Синтетические шлаки, соответствующие по составу вершинам изучаемого симплекса, выплавляли в графитовых тиглях из предварительно прокаленных оксидов марки Ч.Д.А. Составы шлаков, соответствующих остальным точкам плана локального симплекса, получали встречной шихтовкой шлаков вершин симплекса. По экспериментальным данным были построены математические модели, адекватно описывающие влияние состава шлака на концентрацию насыщения оксидом магния MgO . Графическое изображение результатов математического моделирования представлено диаграммой состав – концентрация насыщения шлака оксидом магния MgO . Анализ приведенных на диаграмме экспериментальных данных позволил получить новые сведения о влиянии оксида бора и основности шлаков системы $CaO-SiO_2-B_2O_3$, содержащих Al_2O_3 , на концентрацию насыщения оксидом магния MgO . Установлено, что в шлаках, формируемых в области основности 2 – 3 и содержания оксида бора B_2O_3 1 – 3 %, концентрация насыщения оксидом магния MgO изменяется в пределах от 3 до 9 %. Повышение содержания оксида бора B_2O_3 в шлаке до 4 % приводит к росту концентрации насыщения шлака оксидом магния MgO до 11 – 13 %. Смещение шлаков в область повышенной до 3 – 4 основности характеризуется снижением концентрации насыщения оксидом магния MgO до 2 – 5 % при содержании оксида бора B_2O_3 1 – 3 % и увеличением до 7 – 9 % при содержании оксида бора B_2O_3 в шлаке 3 – 4 %. Формирование шлаков в области основности 4 – 5 и содержания оксида бора B_2O_3 1 – 3 % не приводит к существенному снижению концентрации насыщения шлака оксидом магния. Концентрация насыщения шлака оксидом магния MgO в данной области основности изменяется в пределах от 2 до 4 % и практически не достигает 7 % при увеличении содержания B_2O_3 до 4 %. При этом наблюдается рост себестоимости стали за счет увеличения расхода известки и материала, содержащего оксид бора.

Ключевые слова: планирование эксперимента, периклазовый огнеупор, синтетический шлак, основность, оксид бора, концентрация насыщения, диаграмма состав – свойство.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-2-123-127

ВВЕДЕНИЕ

В современной технологической схеме производства стали с высокими механическими, технологическими, эксплуатационными свойствами и низкими энергетическими и материальными затратами особое место занимает ковшевая металлургия [1 – 11]. Технологические приемы ковшевой металлургии направлены на решение постоянно растущих требований к качеству и себестоимости металлопродукции. Одним из них является глубокая десульфурация металла, которую осуществляют в сталеразливочных ковшах под высокоосновными шлаками системы $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ с добавлением плавикового шпата [5 – 11]. Такие добавки агрессивно воздействуют на футеровку сталеразливочных ковшей, особенно шлакового пояса, снижают ее стойкость. При этом качество и себестоимость

стали во многом определяются стойкостью огнеупорной футеровки сталеразливочных ковшей (особенно стойкостью шлакового пояса), рабочий слой которой выполняют с использованием магнезиальных огнеупоров [12 – 14]. Для сохранения и поддержания высокой стойкости огнеупорной футеровки необходимо формировать в сталеразливочных ковшах шлаки с низким агрессивным воздействием на огнеупорную футеровку. В случае магнезиальной футеровки для уменьшения агрессивного воздействия на нее шлака он должен находиться в области насыщения оксидом магния MgO [15]. Теоретической предпосылкой этого служит известное положение химической термодинамики об отсутствии взаимодействия на поверхности раздела двух фаз в случае равенства концентрации диффундирующего компонента и концентрации насыщения [16]. Экологическая вредность летучих фторидов [1, 8] и их агрессивность по отношению к огнеупорной футеровке сталеразливочных ковшей вызывают необходимость

* Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (проект № 16-19-10435).

разработки основных бесфтористых шлаков с низкой вязкостью и высокими рафинирующими свойствами. Одним из направлений решения этой проблемы является использование оксида бора вместо плавикового шпата [8, 17, 18]. Однако информация о влиянии оксида бора на концентрацию насыщения основных шлаков оксидом магния MgO в отечественной и зарубежной литературе практически отсутствует, требуются детальные теоретические и экспериментальные исследования. В настоящей работе приведены результаты экспериментальных исследований влияния оксида бора и основности шлаков системы $CaO-SiO_2-B_2O_3$, содержащих 15 % Al_2O_3 , на концентрацию насыщения оксидом магния MgO .

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследование влияния оксида бора и основности шлаков системы $CaO-SiO_2-B_2O_3$, содержащих 15 % Al_2O_3 , на концентрацию насыщения оксидом магния MgO выполнены методом симплексных решеток планирования эксперимента, который позволяет построить математические модели, описывающие зависимость изучаемого свойства от состава в виде непрерывной функции [19, 20]. Математическая модель, описывающая связь изучаемого свойства с составом оксидной системы, была выбрана в виде полинома третьей степени. Исследованная область шлаков изучаемой оксидной системы представлена в виде симплекса двумя концентрационными треугольниками $CaO-SiO_2-B_2O_3$, вершинами которых являются псевдокомпоненты Y_1, Y_2, Y_3 и Y_1, Y_3, Y_4 (рис. 1).

Синтетические шлаки, соответствующие по составу вершинам изучаемого симплекса, выплавляли в графитовых тиглях из предварительно прокаленных оксидов марки Ч.Д.А. Экспериментальные составы шлаков, соответствующих остальным точкам плана локального симплекса, получали встречной шихтовкой шлаков вер-

шин симплекса. Эксперименты для определения концентрации насыщения шлаков оксидом магния MgO изучаемой оксидной системы проводили в графитовых тиглях. Опытные образцы, вырезанные из периклазового огнеупора в форме куба, массой 14,3 г, выдерживали при температуре 1620 °С в шлаках изучаемой оксидной системы в течение 60 мин. Составы исследуемых шлаков в координатах псевдокомпонентов (в дол. ед.), исходных компонентов (% (по массе)) и экспериментальные значения концентрации насыщения шлака оксидом магния MgO приведены в таблице.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для построения математических моделей, описывающих зависимости концентрации насыщения шлаков оксидом магния от состава шлаков, в качестве аппроксимирующей модели был выбран полином третьей степени, коэффициенты которого рассчитаны с использованием уравнений [19] и экспериментальных данных, приведенных в таблице.

Математическая модель имеет вид:

для треугольника Y_1, Y_2, Y_3

$$(MgO)'_n = 3,9X_1 + 0,98X_2 + 6,14X_3 + 0,14X_1X_2(X_1 - X_2) - 0,09X_1X_3(X_1 - X_3) - 0,225X_2X_3(X_2 - X_3) - 0,99X_2X_3; \quad (1)$$

для треугольника Y_1, Y_3, Y_4

$$(MgO)''_n = 3,9X_1 + 6,14X_3 + 14,05X_4 - 0,495X_1X_4(X_1 - X_4) - 0,09X_1X_3(X_1 - X_3) + 0,405X_4X_3(X_4 - X_3) - 2,25X_1X_4X_3. \quad (2)$$

Уравнения (1) и (2) оказались адекватными при уровне значимости 0,05. С их помощью рассчитаны концентрации насыщения шлаков оксидом магния, необходимые для построения диаграмм состав – свойство.

На рис. 2 приведена диаграмма состав – концентрация насыщения шлака оксидом магния, характеризующая влияние химического состава шлака изучаемой оксидной системы на концентрацию насыщения оксидом магния.

Установлено, что в шлаках, формируемых в области основности 2 – 3 и содержания оксида бора B_2O_3 1 – 3 %, концентрация насыщения оксидом магния MgO изменяется от 3 до 9 %. Повышение содержания B_2O_3 в шлаке до 4 % приводит к росту концентрации насыщения шлака оксидом магния MgO до 11 – 13 %. Смещение шлаков в область повышенной до 3 – 4 основности характеризуется снижением концентрации насыщения оксидом магния MgO до 2 – 5 % при содержании B_2O_3 1 – 3 % и увеличением до 7 – 9 % при содержании B_2O_3 в шлаке 3 – 4 %. Формирование шлаков

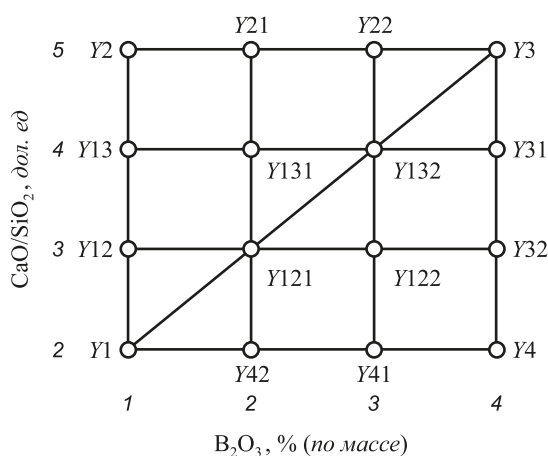


Рис. 1. Область варьирования состава шлака

Fig. 1. Field of slag composition variation

Матрица планирования эксперимента

Experiment planning matrix

№	Индекс шлака	Состав шлака								$\left(\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}\right)^*$	$(\text{MgO})_{\text{H}}^{**}$
		В координатах псевдокомпонентов, дол. ед.				В координатах исходных компонентов, % (по массе)					
		X1	X2	X3	X4	CaO	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃		
1	Y1	1,00	0	0	0	56,00	28,00	1,00	15,00	2	3,90
2	Y2	0	1,00	0	0	70,00	13,90	1,10	15,00	5	0,98
3	Y3	0	0	1,00	0	67,50	13,50	4,00	15,00	5	6,14
4	Y4	0	0	0	1,00	54,00	27,00	4,00	15,00	2	14,05
5	Y12	0,67	0,33	0	0	63,00	21,00	1,00	15,00	3	2,88
6	Y13	0,33	0,67	0	0	67,20	16,80	1,00	15,00	4	1,90
7	Y21	0	0,67	0,33	0	69,18	13,76	2,06	15,00	5	2,84
8	Y22	0	0,33	0,67	0	68,40	13,56	3,04	15,00	5	4,60
9	Y31	0	0	0,67	0,33	64,80	16,20	4,00	15,00	4	8,90
10	Y32	0	0	0,33	0,67	60,80	20,20	4,00	15,00	3	11,70
11	Y41	0,33	0	0	0,67	54,65	27,34	3,01	15,00	2	10,80
12	Y42	0,67	0	0	0,33	55,34	27,67	2,00	15,00	2	7,30
13	Y121	0,67	0	0,33	0	62,26	20,75	2,00	15,00	3	4,60
14	Y122	0,33	0	0,33	0,33	61,53	20,50	2,97	15,00	3	7,89
15	Y131	0,33	0,33	0,33	0	66,40	16,61	2,01	15,00	4	3,58
16	Y132	0,33	0	0,67	0	65,60	16,39	3,01	15,00	4	5,34

Примечание. * и ** – основность шлака и экспериментальные значения концентрации насыщения шлака оксидом магния MgO.

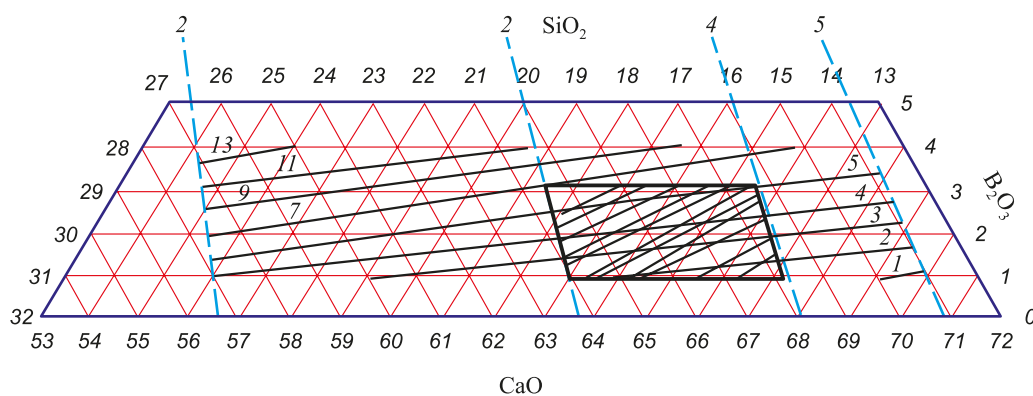


Рис. 2. Диаграмма состав – концентрация насыщения шлака оксидом магния MgO при температуре 1620 °C:
 — — — — концентрация насыщения шлаков оксидом магния MgO; — — — — основность шлаков

Fig. 2. Diagram of composition – concentration of slag saturation with MgO at 1620 °C:
 — — — — concentration of slag saturation with MgO; — — — — basicity of slags

в области основности 4 – 5 и содержании B₂O₃ 1 – 3 % не приводит к существенному снижению концентрации насыщения шлака оксидом магния. Концентрация насыщения шлака MgO в данной области основности изменяется в пределах от 2 до 4 % и практически не достигает 7 % при увеличении содержания B₂O₃ до 4 %. При этом наблюдается рост себестоимости стали за счет увеличения расхода извести и материала, содержащего оксид бора.

Выводы

Анализ результатов экспериментальных исследований по определению концентрации насыщения шлаков оксидом магния, полученных методом симплексных решеток планирования, позволил с минимальными временными и материальными затратами получить новые данные о концентрации насыщения шлаков системы CaO–SiO₂–B₂O₃, содержащих 15 % Al₂O₃. Обобщение

ние результатов выполненных исследований, представленных в виде диаграммы состав – концентрация насыщения шлака оксидом магния MgO , позволило количественно оценить влияние основности шлака и содержания оксида бора B_2O_3 на концентрацию насыщения шлаков оксидом магния MgO . Шлаки основностью 3 – 4, содержащие 1 – 3 % B_2O_3 , характеризуются достаточно низкой концентрацией насыщения оксидом магния MgO , достигающей 2 – 5 % и, как следствие, низким агрессивным воздействием на огнеупор.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Дюдкин Д.А., Кисиленко В.В. Производство стали. Т. 1. Процессы выплавки, внепечной обработки и непрерывной разливки. – М.: Теплотехник, 2008. – 528 с.
2. Jonsson Par G., Jonsson Lage T.I. The use of fundamental process models in studying ladle refining operations // ISIJ International. 2001. Vol. 4. No. 11. P. 1289 – 1302.
3. Yan P., Guo X., Huang S., Dyck J.V., Guo M., Blanpain B. Desulphurisation of Stainless Steel by Using $CaO-Al_2O_3$ Based Slags during Secondary Metallurgy // ISIJ International. 2013. Vol. 53. No. 3. P. 459 – 467.
4. Nurhudin, Maulud Hidayat, Windu Basuki. Deep desulfurization process for producing ultra low sulfur steel at PT Krakatau Steel // SEAIISI Quarterly. 2004. Vol. 33. No. 2. P. 29 – 34.
5. Takahashi D., Kamo M., Kurose Y., Nomura H. Deep steel desulfurisation technology in ladle furnace at KSC // Ironmaking and Steelmaking. 2003. Vol. 30. No. 2. P. 116 – 119.
6. Hideaki Suito, Ryo Inoue. Dissolution Behavior and Stabilization of Fluorine in Secondary Refining Slags // ISIJ International. 2002. Vol. 42. No. 8. P. 921 – 929.
7. Iwamasa P.K., Fruehan R.J. Formation and behaviour of Mn containing oxysulphide inclusions during desulphurisation, deoxidation and alloying // Metall. Mater. Trans. B. 1997. No. 28. P. 47.
8. Hongming W., Tingwang, Hua Z. Effect of B_2O_3 on Melting Temperature, Viscosity and Desulfurization Capacity of CaO -based Refining Flux // ISIJ International. 2011. Vol. 51. No. 5. pp. 702 – 708.
9. Gaye H., Lehmann J. Modeling and prediction of reactions involving metals, slags and fluxes. – In: VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy. 2004. P. 619 – 624.
10. Ko K.Y., Park J.H. Effect of CaF_2 Addition on the Viscosity and Structure of $CaO-SiO_2-MnO$ Slags // ISIJ International. 2013. Vol. 53. No. 6. P. 958 – 965.
11. Соколов Г.А. Внепечное рафинирование стали. – М.: Металлургия, 1977. – 208 с.
12. Стариков В.С., Темлянец М.В., Стариков В.В. Огнеупоры и футеровки в ковшевой металлургии. – М.: МИСИС. 2003. – 328 с.
13. Кашеев И.Д. Свойства и применение огнеупоров. Справочное издание. – М.: Теплотехник, 2004. – 352 с.
14. Хорошавин Л.Б., Перепелин В.А., Коконов В.А. Магнезиальные огнеупоры. – М.: Интернет Инжиниринг, 2001. – 576 с.
15. Шюрман Э., Манн Г., Ноле Д. и др. Влияние растворенной MgO на стойкость доломитовой футеровки кислородных конвертеров // Черные металлы. 1985. № 3. С. 33 – 41.
16. Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н. Теория металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1986. – 463 с.
17. Wang H., Li G., Dai R. CAS-OB refining slag modification with B_2O_3-CaO and CaF_2-CaO // Ironmaking and Steelmaking. 2007. Vol. 34. No. 4. P. 350 – 353.
18. Бабенко А.А., Истомин С.А., Протопопов Е.В., Сычев А.В., Рябов В.В. Вязкость шлаков системы $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO-B_2O_3$ // Изв. вуз. Черная металлургия. 2014. Т. 57. № 2. С. 41 – 43.
19. Ким В.А., Николай Э.И., Акбердин А.А., Куликов И.С. Планирование эксперимента при исследовании физико-химических свойств металлургических шлаков. Методическое пособие. – Алма-Ата: Наука, 1989. – 116 с.
20. Бабенко А.А., Жучков В.И., Смирнов Л.А. и др. Использование метода симплексных решеток для построения диаграмм состав – вязкость шлаков системы $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO-B_2O_3$ // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 48. № 11. С. 40 – 44.

Поступила в редакцию 23 ноября 2018 г.

После доработки 10 декабря 2018 г.

Принята к публикации 10 декабря 2018 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. VOL. 62. NO. 2, pp. 123–127.

INFLUENCE OF B_2O_3 AND $CaO-SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3$ SLAG SYSTEM BASICITY ON CONCENTRATION OF MAGNESIUM OXIDE SATURATION

A.A. Babenko, A.N. Smetannikov, V.I. Zhuchkov, A.G. Upolovnikova

Institute of Metallurgy, UB RAS, Ekaterinburg, Russia

Abstract. Study of the effect of boron oxide and basicity of $CaO-SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3$ slag system on MgO saturation concentration was carried out using the simplex lattice method of experimental design, which allows one to construct mathematical models describing dependence of studied property on composition as a continuous function. Synthetic slags, corresponding in composition to vertices of studied simplex, were smelted in graphite crucibles from previously calcined oxides of analytical grade. Slag compositions corresponding to the remaining points of local simplex plan were obtained by counterblending slags of simplex tops. Using experimental data, mathematical models adequately describing effect of slag composition on saturation concentration of MgO were constructed. Graphic image of mathematical modeling results is represented by the composition diagram – saturation concentration of MgO . Analysis of experimental data presented in diagram made it possible to obtain new information on the effect of

boron oxide and basicity of $CaO-SiO_2-B_2O_3$ slags system containing Al_2O_3 on MgO saturation concentration. It was established that in slags formed in basicity range of 2 – 3 and B_2O_3 content of 1 – 3 %, saturation concentration of MgO varies from 3 to 9 %. Increase in B_2O_3 content in slag to 4 % leads to an increase in MgO saturation concentration in slag of 11 – 13 %. Displacement of slags to area of increased basicity up to 3 – 4 is characterized by a decrease in MgO saturation concentration to 2 – 5 %, with 1 – 3 % of B_2O_3 content and an increase to 7 – 9 % at 3 – 4 % B_2O_3 in slag. Formation of slags in basicity range of 4 – 5 and B_2O_3 content of 1 – 3 % does not lead to a significant decrease in concentration of slag saturation with magnesium oxide. Saturation concentration of MgO in slag in this area of basicity varies from 2 to 4 % and practically does not reach 7 % with an increase in B_2O_3 content to 4 %. At the same time, there is an increase in cost of steel due to an increase in consumption of lime and material containing boron oxide.

Keywords: experiment planning, periclase refractory, synthetic slag, basicity, boron oxide, MgO saturation concentration, composition-property diagram.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-2-123-127

REFERENCES

1. Dyudkin D.A., Kisilenko V.V. *Proizvodstvo stali. T. 1. Protessy vyplavki, vnepechnoi obrabotki i nepreryvnoi razlivki* [Steel production. Vol. 1. The processes of smelting, secondary processing and continuous casting]. Moscow: Teplotekhnika, 2008, 528 p. (In Russ.).
2. Jonsson Par G., Jonsson Lage T. I. The use of fundamental process models in studying ladle refining operations. *ISIJ International*. 2001, vol. 41, no. 11, pp. 1289–1302.
3. Yan P., Guo X., Huang S., Dyck J., Guo M., Blanpain B. Desulphurisation of stainless steel by using CaO–Al₂O₃ based slags during secondary metallurgy. *ISIJ International*. 2013, vol. 53, no. 3, pp. 459–467.
4. Nurhudin, Maulud Hidayat, Windu Basuki. Deep desulfurization process for producing ultralow sulfur steel at PT Krakatau Steel. *SEAIISI Quarterly*. 2004, vol. 33, no. 2, pp. 29–34.
5. Takahashi D., Kamo M., Kurose Y., Nomura H. Deep steel desulfurization technology in ladle furnace. *Ironmaking and Steelmaking*. 2003, vol. 30, no. 2, pp. 116–119.
6. Hideaki Suito, Ryo Inoue. Dissolution behavior and stabilization of fluorine in secondary refining slags. *ISIJ International*. 2002, vol. 42, no. 8, pp. 921–929.
7. Iwamasa P.K., Fruehan R.J. Formation and behavior of Mn containing oxysulphide inclusions during desulphurisation, deoxidation and alloying. *Metall. Mater. Trans. B*. 1997, no. 28, pp. 47.
8. Hongming W., Tingwang, Hua Z. Effect of B₂O₃ on melting temperature, viscosity and desulfurization capacity of CaO-based refining flux. *ISIJ International*. 2011, vol. 51, no. 5, pp. 702–708.
9. Gaye H., Lehmann J. Modeling and prediction of reactions involving metals, slags and fluxes. In: *VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy*. 2004. pp. 619–624.
10. Ko K.Y., Park J.H. Effect of CaF₂ addition on the viscosity and structure of CaO–SiO₂–MnO slags. *ISIJ International*. 2013, vol. 53, no. 6, pp. 958–965.
11. Sokolov G.A. *Vnepechnoe rafinirovanie stali* [Out-of-furnace steel refining]. Moscow: Metallurgiya, 1977, 208 p. (In Russ.).
12. Starikov V.S., Temlyantsev M.V., Starikov V.V. *Ogneupory i futerovki v kovshevoi metallurgii* [Refractories and linings in ladle metallurgy]. Moscow: MISIS, 2003, 328 p. (In Russ.).
13. Kashcheev I.D. *Svoystva i primeneniye ogneuporov. Spravochnoe izdanie* [Properties and application of refractories. Reference book]. Moscow: Teplotekhnika, 2004, 352 p. (In Russ.).
14. Khoroshavin L.B., Perepelitsin V.A., Kokonov V.A. *Magnezial'nye ogneupory* [Magnesia refractories]. Moscow: Internet Inzhiniring, 2001, 576 p. (In Russ.).
15. Shyurman E., Mann G., Nole D., etc. Effect of dissolved MgO on stability of dolomite lining of oxygen converters. *Chernye metally*. 1985, no. 3, pp. 33–41. (In Russ.).
16. Popel' S.I., Sotnikov A.I., Boronenkov V.N. *Teoriya metallurgicheskikh protsessov* [Theory of metallurgical processes]. Moscow: Metallurgiya, 1986, 463 p. (In Russ.).
17. Wang H., Li G., Dai R. CAS-OB refining slag modification with B₂O₃ – CaO and CaF₂ – CaO. *Ironmaking and Steelmaking*. 2007, vol. 34, no. 4, pp. 350–353.
18. Babenko A.A., Istomin S.A., Protopopov E.V., Sychev A.V., Ryabov V.V. Viscosity of CaO – SiO₂ – Al₂O₃ – MgO – B₂O₃ slag system. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2014, vol. 57, no. 2, pp. 41–43. (In Russ.).
19. Kim V.A., Nikolai E.I., Akberdin A.A., Kulikov I.S. *Planirovanie eksperimenta pri issledovanii fiziko-khimicheskikh svoystv metallurgicheskikh shlakov. Metodicheskoe posobie* [Planning an experiment in study of physicochemical properties of metallurgical slags. Manual]. Alma-Ata: Nauka, 1989, 116 p. (In Russ.).
20. Babenko A.A., Zhuchkov V.I., Smirnov L.A., etc. Application of the method of simplex lattices to construct composition-viscosity diagrams of slags of CaO – SiO₂ – Al₂O₃ – MgO – B₂O₃ system. *Butlerovskie soobshcheniya*. 2016, vol. 48, no. 11, pp. 40–44. (In Russ.).

Funding. The work was financially supported by the grant of the Russian Science Foundation (project No. 16-19-10435).

Information about the authors:

A.A. Babenko, Dr. Sci. (Eng.), Leading Researcher
(babenko251@gmail.com)

A.N. Smetannikov, Research Engineer
(artem.smetannikov.89@mail.ru)

V.I. Zhuchkov, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Chief Researcher
(ntm2000@mail.ru)

A.G. Upolovnikova, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher
(upol.ru@mail.ru)

Received November 23, 2018

Revised December 10, 2018

Accepted December 10, 2018

УДК 621.791:624

НЕКОТОРЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ WO_3 АЛЮМИНИЕМ

Крюков Р.Е., к.т.н., доцент кафедры материаловедения, литейного
и сварочного производства (rek_nzrmk@mail.ru)

Бендре Ю.В., к.х.н., доцент кафедры естественнонаучных дисциплин
им. проф. В.М. Финкеля (bendre@list.ru)

Горюшкин В.Ф., д.х.н., профессор кафедры естественнонаучных дисциплин
им. проф. В.М. Финкеля (koax@sibsiu.ru)

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

Шурупов В.М., аспирант кафедры материаловедения, литейного
и сварочного производства (grand1966@yandex.ru)

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

Аннотация. Для практического применения с целью ресурсосбережения вольфрама большой интерес представляет технология дуговой наплавки порошковой проволокой, в которой в качестве наполнителей используются оксид вольфрама WO_3 и восстановитель – алюминий. В работе по табличным термодинамическим данным реагентов проведена термодинамическая оценка вероятности протекания 14 реакций между ними в стандартных условиях в интервале температур 1500 – 3500 К. Этот интервал включает в себя температуру на поверхности капли на электроде в момент ее отрыва, а также температуры на периферии дуги и в верхних слоях наплавочной ванны. В качестве стандартных состояний для реагентов рассматривали $WO_3(тв)$, $WO_3(ж)$, $WO_3(г)$, $Al(ref)$, $Al(ж)$, $Al(г)$, $Al_2(г)$, а в качестве возможных продуктов реакции и стандартных состояний для них $W(ref)$, $W(ж)$, $W(г)$, $Al_2O_3(тв, ж)$, $Al_2O_3(ж)$, $AlO(г)$, $AlO_2(г)$, $Al_2O(г)$, $Al_2O_2(г)$. Реакции восстановления оксида записывали на 1 моль O_2 . Вероятность протекания реакций оценивали по стандартной энергии Гиббса реакций. Расчеты проводили в четыре этапа. На первом и втором этапах расчета установили агрегатные состояния оксида и металла и структуру паров алюминия, в которых оксид и металл имеют наибольшее химическое средство друг к другу. На третьем и четвертом этапах расчета определили наиболее вероятное состояние для металлического вольфрама и наиболее вероятный состав и агрегатное состояние образующегося в результате алюминотермии оксида алюминия из $Al_2O_3(тв, ж)$, $Al_2O_3(ж)$, $AlO(г)$, $AlO_2(г)$, $Al_2O(г)$, $Al_2O_2(г)$. Согласно диаграмме состояния системы алюминий – вольфрам имеется целый ряд промежуточных соединений между вольфрамом и алюминием: W_2Al , WAl_3 , WAl_4 , WAl_5 , WAl_7 , WAl_{12} . Однако из термодинамических свойств имеются данные только по характеру плавления (конгруэнтное или инконгруэнтное) и температуре превращения. Других термодинамических данных нет. Вместе с тем, основываясь на результатах работ по восстановлению оксида вольфрама углеродом и кремнием, можно прогнозировать, что алюминиды вольфрама будут обязательно образовываться. Проведенный термодинамический анализ показывает, что присутствие в наплавке порошковой проволоке наряду с оксидом вольфрама WO_3 в качестве восстановителя алюминия обязательно приведет к протеканию восстановительных реакций с образованием алюминидов вольфрама, а возможно, и самого вольфрама. Оксид вольфрама в состоянии $WO_3(г)$ имеет наивысшую реакционную способность. Алюминий в виде $Al_2(г)$ и $Al(г)$ обладает наивысшим химическим средством к оксиду вольфрама $WO_3(г)$. В качестве продукта окисления алюминия наиболее вероятно образование оксида $Al_2O(г)$.

Ключевые слова: термодинамический анализ, энергия Гиббса реакции, порошковая проволока, оксид вольфрама, алюминий, дуговая наплавка, восстановление, вольфрам, оксиды алюминия.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-2-128-133

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время разработке и исследованию новых материалов для восстановления деталей машин горно-металлургического комплекса методом наплавки порошковой проволокой уделяется большое внимание как в Российской Федерации, так и за рубежом [1 – 13]. Широкое распространение для наплавки сталей, обладающих наивысшей износостойкостью, получили порошковые проволоки с вольфрамом, в которых в качестве наполнителей служат восстановленный

вольфрам в виде ферросплавов, лигатур и металлического порошка различной степени чистоты [14 – 16]. Однако в связи с высокой стоимостью и дефицитностью вольфрама одной из актуальных задач является рациональное его использование.

Для практического применения представляет интерес технология наплавки порошковой проволокой, в которой в качестве наполнителя используются, с одной стороны – оксид вольфрама, а с другой – восстановители. Можно ожидать, что при дуговом разряде в процессе наплавки могут образовываться вольфрам

или химические соединения вольфрама с восстановителями.

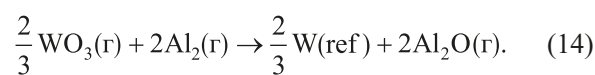
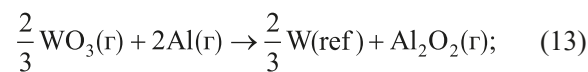
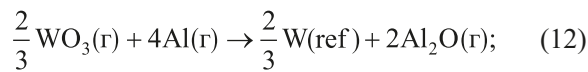
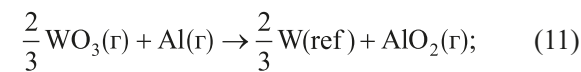
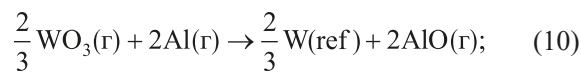
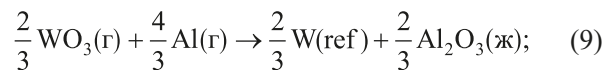
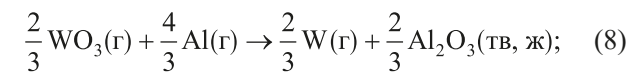
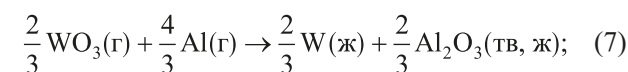
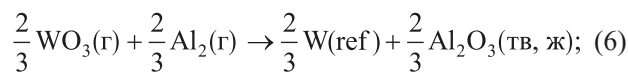
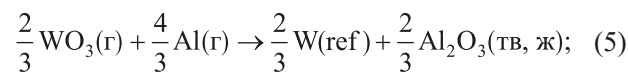
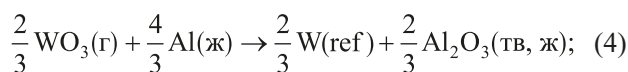
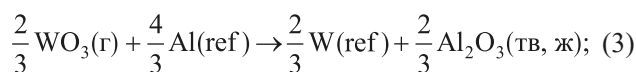
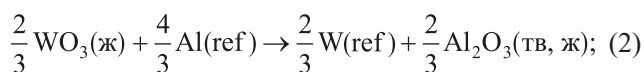
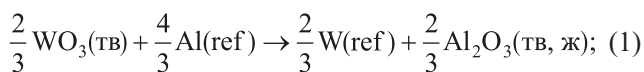
Центральной проблемой применения наплавки является перенос материала электрода на рабочую поверхность изделия, в частности процессы образования и отрыва капли. Гидродинамическое поведение металла при наплавке является предметом как математического моделирования [17, 18], так и экспериментальных измерений [19]. Из имеющихся данных следует, что капля формируется до отрыва от электрода за время примерно 120 мс и температура на ее поверхности может достигать 2950 – 3000 К. Эта температура значительно выше, чем температура сварочной ванны (~2000 К), которая остается жидкой (в течение времени до 10 с) до затвердевания металла.

Вместе с тем не менее важным и интересным является вопрос о принципиальной возможности и направлении изменения химического состава металла жидкого и затвердевшего шва по сравнению с химическим составом материала электрода за столь малые промежутки времени за счет протекания химических реакций. При этом необходимо учесть, что температура в створе дуги может достигать 10 000 – 12 000 К и некоторые компоненты электрода при испарении находятся короткое время в приэлектродном пространстве и створе дуги при температурах выше 3000 К в атомарном, молекулярном и в ионизированном состоянии (дуга может гореть устойчиво даже в вакууме). Прежде всего необходимо учесть термодинамический фактор, позволяющий оценить величину химического сродства между веществами, входящими в состав электродной проволоки, и наиболее вероятные пути химических превращений. При этом в термодинамических расчетах необходимо учитывать все возможные состояния реагентов, для которых известны термодинамические свойства.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА

Ранее проведена термодинамическая оценка вероятности протекания реакций восстановления оксида вольфрама WO_3 углеродом (рассмотрено как прямое, так и косвенное восстановление) [20] и кремнием [21]. Настоящая работа посвящена процессам восстановления оксида вольфрама WO_3 алюминием при дуговом разряде при наплавке порошковой проволокой в аналогичных условиях. Алюминий можно вводить в шихту проволоки в виде порошка алюминия ПАП-1 (по ГОСТ 5494 – 95).

В настоящей работе проведена термодинамическая оценка вероятности протекания следующих реакций (все реакции записывали на 1 моль кислорода):



Термодинамические характеристики реакций (1) – (14) в стандартных условиях $[\Delta_f H^\circ(T), \Delta_f S^\circ(T), \Delta_f G^\circ(T)]$ рассчитывали известными методами [22] в интервале температур 1500 – 3500 К по термодинамическим свойствам $[[H^\circ(T) - H^\circ(298,15 \text{ К})], S^\circ(T), \Delta_f H^\circ(298,15 \text{ К})]$ реагентов $WO_3, W, Al, Al_2, Al_2O_3, AlO, AlO_2, Al_2O, Al_2O_2$ [23].

В качестве стандартных состояний для веществ-реагентов в интервале 1500 – 3500 К были использованы $W(ref), W(ж), W(г), WO_3(тв), WO_3(ж), WO_3(г), Al(ref), Al(ж), Al(г), Al_2(г), Al_2O_3(тв, ж), Al_2O_3(ж), AlO(г), AlO_2(г), Al_2O(г), Al_2O_2(г)$.

Стандартные энергии Гиббса для рассматриваемых реакций (1) – (14) приведены в таблице и на рисунке.

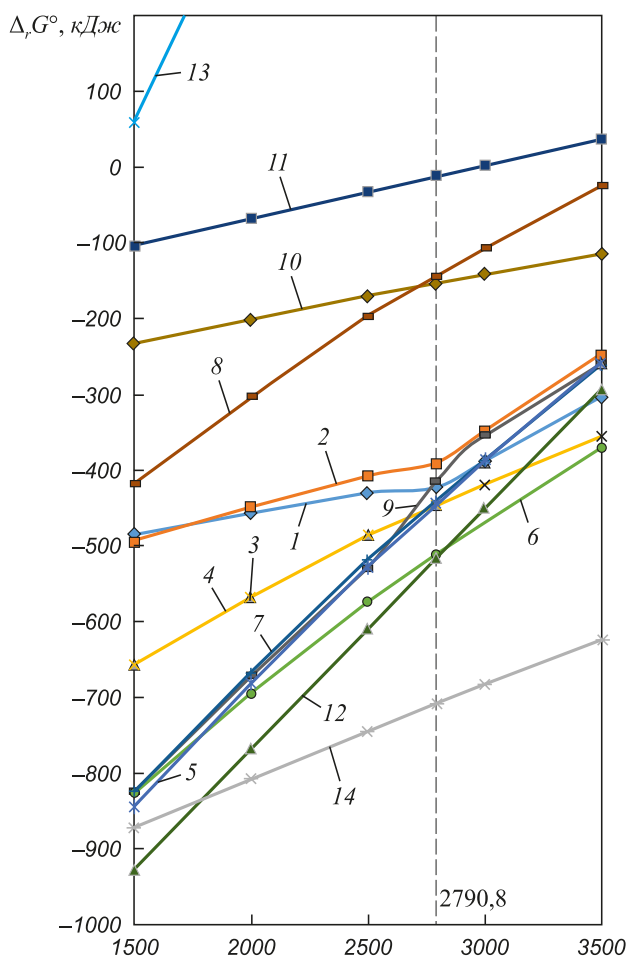
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Условно в соответствии с решаемыми задачами все 14 реакций можно разделить на четыре группы. При проведении расчетов по реакциям (1) – (3) решается задача определения наиболее термодинамически реакционноспособного состояния для оксида вольфрама WO_3 . При этом во всех этих реакциях в качестве стандартных для алюминия и вольфрама в расчетах одинаково используются значения характеристик веществ в опорном состоянии (reference state), а в качестве продукта окисления алюминия принимается оксид $Al_2O_3(тв, ж)$ с фазовым переходом при 2327 К. Стан-

Стандартные энергии Гиббса реакций (1) – (14) в зависимости от температуры

Standard Gibbs energy of reactions (1) – (14) depending on temperature

Реакция	$\Delta_r G^\circ(T)$, кДж, при T , К				
	1500	2000	2500	3000	3500
(1)	-487,078	-456,225	-430,309	-387,470	-302,464
(2)	-493,666	-448,824	-407,374	-348,336	-246,881
(3)	-657,755	-568,479	-486,779	-390,802	-259,869
(4)	-657,754	-568,477	-486,779	-420,075	-355,999
(5)	-844,312	-681,373	-527,856	-390,799	-259,865
(6)	-825,367	-694,553	-573,261	-468,485	-369,833
(7)	-826,070	-667,470	-518,283	-385,565	-258,635
(8)	-418,443	-303,115	-197,119	-107,412	-23,499
(9)	-824,325	-671,840	-527,856	-354,049	-259,865
(10)	-232,624	-200,326	-169,505	-140,931	-114,476
(11)	-103,201	-66,548	-30,876	3,831	37,348
(12)	-929,118	-768,835	-609,478	-451,036	-293,753
(13)	58,443	385,762	717,334	1052,167	1389,315
(14)	-872,281	-808,377	-745,693	-684,094	-623,657



Стандартные энергии Гиббса реакций (1) – (14) в зависимости от температуры

Dependence of standard Gibbs energy of reactions (1) – (14) on temperature

дартные состояния оксида вольфрама WO_3 выбираются разными: $WO_3(тв)$ [реакция (1)], $WO_3(ж)$ [реакция (2)], $WO_3(г)$ [реакция (3)]. Как следует из данных таблицы, наибольшей термодинамической вероятностью отличается реакция (3), в которой оксид WO_3 вступает в химическое взаимодействие в виде газа. Испарение оксида вольфрама увеличивает вероятность протекания реакции на 26,7 % по сравнению с жидким состоянием при температуре 2000 К. В дальнейшем, в реакциях (4) – (14) для оксида вольфрама использовали стандартное состояние $WO_3(г)$, а в реакциях (4) – (6) находили состояние для алюминия, в котором он отличается наиболее высоким химическим сродством к оксиду $WO_3(г)$. В опорном стандартном состоянии (reference state) алюминий плавится при температуре 933,45 К и кипит при 2790,812 К. Как следует из данных таблицы, из четырех стандартных состояний $Al(ref)$, $Al(ж)$, $Al(г)$, $Al_2(г)$ такими свойствами отличаются $Al(г)$ и $Al_2(г)$: до 1800 К сродство к оксиду $WO_3(г)$ больше у $Al(г)$, при увеличении температуры – у димера $Al_2(г)$.

В реакциях (7), (8) дополнительно к реакции (5) сосредоточили внимание на стандартном состоянии вольфрама. По данным таблицы наиболее термодинамически предпочтительным во всем интервале температуры оказывается опорное состояние (reference state). В таблице термодинамических свойств [23] в этом стандартном состоянии вольфрам до температуры 3680 К – твердый, а затем, после плавления, остается жидким вплоть до 6000 К. Следовательно, в интервале 1500 – 3500 К наиболее термодинамически вероятным является образование твердого вольфрама.

В реакциях (9) – (13) дополнительно к реакции (5) определяли наиболее вероятный состав и агрегатное

состояние образующегося в результате алюминотермии оксида алюминия из $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{тв, ж})$, $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{ж})$, $\text{AlO}(\text{г})$, $\text{AlO}_2(\text{г})$, $\text{Al}_2\text{O}(\text{г})$, $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{г})$. На первом месте по термодинамической вероятности протекания находится реакция (12) с образованием оксида $\text{Al}_2\text{O}(\text{г})$, а затем реакции (5) и (6) с образованием продукта $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{тв, ж})$; причем после 2800 К реакция (6) становится более вероятной, чем реакция (12).

Поскольку при 1800 К димер $\text{Al}_2(\text{г})$ становится более термодинамически активным, чем мономер $\text{Al}(\text{г})$, то рассчитали термодинамические свойства реакции (14), в которую ввели $\text{Al}_2(\text{г})$ как исходное вещество для образования оксида $\text{Al}_2\text{O}(\text{г})$. Как следует из данных таблицы, действительно, после 1800 К стандартная энергия Гиббса реакции (14) оказывается более отрицательной, чем реакции (12).

Таким образом, наиболее термодинамически вероятными в условиях дуговой наплавки проволокой, в состав которой наряду с оксидом вольфрама вводится алюминий, являются реакции (12) и (14). К ним примыкают как конкурирующие реакции (6), (5). Поскольку в результате реакций (12) и (14) в качестве продукта окисления алюминия образуется $\text{Al}_2\text{O}(\text{г})$, то можно рассчитывать на отсутствие неметаллических включений $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{тв})$ в наплавленном металле.

Как следует из данных работ [20, 21], при восстановлении оксида WO_3 углеродом и кремнием наиболее вероятны реакции с образованием промежуточных соединений между вольфрамом и восстановителем (карбидов, силицидов вольфрама), а не чистого вольфрама. Согласно диаграмме состояния системы $\text{Al}-\text{W}$ [24] имеется целый ряд промежуточных соединений между вольфрамом и алюминием W_2Al , WAl_3 , WAl_4 , WAl_5 , WAl_7 , WAl_{12} . Однако поиск термодинамических свойств для этих соединений показывает, что имеются данные только по характеру плавления (конгруэнтное или инконгруэнтное) и температуре превращения. Других термодинамических данных нет. Вместе с тем, основываясь на результатах расчетов [20, 21], можно прогнозировать, что по реакциям с такими же реагентами, как в реакциях (12) и (14), будут предпочтительнее образовываться алюминиды вольфрама с его наименьшим содержанием, а не сам вольфрам.

Выводы

Проведенный термодинамический анализ 14 реакций в стандартных состояниях показывает, что присутствие в порошковой проволоке, используемой для наплавки, наряду с оксидом вольфрама WO_3 в качестве восстановителя алюминия обязательно приведет к протеканию восстановительных реакций с образованием алюминидов вольфрама, а возможно, и самого вольфрама. Оксид вольфрама в состоянии $\text{WO}_3(\text{г})$ имеет наивысшую реакционную способность. Алюминий обладает наивысшим химическим средством к оксиду

$\text{WO}_3(\text{г})$ в виде $\text{Al}_2(\text{г})$ и $\text{Al}(\text{г})$. В качестве продукта окисления алюминия наиболее вероятно образование оксида $\text{Al}_2\text{O}(\text{г})$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Metlitskii V.A. Flux-cored wires for arc welding and surfacing of cast iron // *Welding International*. 2008. Vol. 22. P. 796 – 800.
2. Filippov M.A., Shumyakov V.I., Balin S.A., Zhilin A.S., Lechilov V.V., Rimer G.A. Structure and wear resistance of deposited alloys based on metastable chromium-carbon austenite // *Welding International*. 2015. Vol. 29. P. 819 – 822.
3. Liu D.S., Liu R.P., Wei Y.H. Influence of tungsten on microstructure and wear resistance of iron base hardfacing alloy // *Materials Science and Technology*. 2013. Vol. 30. P. 316 – 322.
4. Kejzar R., Grum J. Hardfacing of Wear-Resistant Deposits by MAG Welding with a Flux-Cored Wire Having Graphite in Its Filling // *Welding International*. 2005. Vol. 20. P. 961 – 976.
5. Li R., He D.Y., Zhou Z., Wang Z.J., Song X.Y. Wear and high temperature oxidation behavior of wire arc sprayed iron based coatings // *Surface Engineering*. 2014. Vol. 30. P. 784 – 790.
6. Ma H.R., Chen X.Y., Li J.W., Chang C.T., Wang G., Li H., Wang X.M., Li R.W. Fe-based amorphous coating with high corrosion and wear resistance // *Surface Engineering*. 2016. Vol. 46. P. 1 – 7.
7. Lim S.C., Gupta M., Goh Y.S., Seow K.C. Wear resistant WC-Co composite hard coatings // *Surface Engineering*. 1997. Vol. 13. P. 247 – 250.
8. Zhuk Yu. Super-Hard Wear-Resistant Coating Systems // *Materials Technology*. 1999. Vol. 14. P. 126 – 129.
9. Hardell J., Yousfi A., Lund M., Pelcastre L., Prakash B. Abrasive wear behaviour of hardened high strength boron steel // *Tribology-Materials, Surfaces & Interfaces*. 2014. Vol. 8. P. 90 – 97.
10. Deng X.T., Fu T.L., Wang Z.D., Misra R.D.K., Wang G.D. Epsilon carbide precipitation and wear behavior of low alloy wear resistant steels // *Materials Science and Technology*. 2016. Vol. 32. P. 320 – 327.
11. Osetkovskiy I.V., Kozyrev N.A., Kryukov R.E. Studying the Influence of Tungsten and Chromium Additives in Flux Cored Wire System Fe-C-Si-Mn-Mo-Ni-V-Co on Surfaced Metal Properties // *Materials Science Forum*. 2017. Vol. 906. P. 107 – 113.
12. Kozyrev N.A., Galevsky G.V., Kryukov R.E., Titov D.A., Shurupov V.M. New materials for welding and surfacing // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2016. Vol. 150. P. 1-8 (012031).
13. Gusev A.I., Kozyrev N.A., Usoltsev A.A., Kryukov R.E., Osetkovskiy I.V. Study of the properties of flux cored wire of Fe-C-Si-Mn-Cr-Mo-Ni-V-Co system for the strengthening of nodes and parts of equipment used in the mineral mining // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2017. Vol. 84. P. 1-8 (012018).
14. Самсонов Г.В., Винницкий И.М. Тугоплавкие соединения. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
15. Пацекин В.П., Рахимов К.З. Производство порошковой проволоки. – М.: Металлургия, 1979. – 80 с.
16. Технология электрической сварки металлов и сплавов плавлением / Под ред. Б.Е. Патона. – М.: Металлургия, 1974. – 768 с.
17. Choi J.H., Lee J., Yoo C.D. Dynamic force balance model for metal transfer analysis in arc welding // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2001. Vol. 34. P. 2658 – 2664.
18. Lu F., Wang H.P., Murphy A.B., Carlson B.E. Analysis of energy flow in gas metal arc welding processes through self-consistent three-dimensional process simulation // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2014. Vol. 68. P. 215 – 223.
19. Tashiro S., Zeniya T., Murphy A.B., Tanaka M. Visualization of fume formation process in arc welding with numerical simulation // *Surface & Coatings Technology*. 2013. Vol. 228. P. 301 – 305.

20. Козырев Н.А., Бендре Ю.В., Горюшкин В.Ф., Шурупов В.М., Козырева О.Е. Термодинамика реакций восстановления WO_3 углеродом // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2016. № 2. С. 15 – 17.
21. Бендре Ю.В., Горюшкин В.Ф., Крюков Р.Е., Козырев Н.А., Шурупов В.М. Некоторые термодинамические аспекты восстановления вольфрама из оксида WO_3 кремнием // Изв. вуз. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 6. С. 481 – 485.
22. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. Т. 1. Кн. 1 / Под ред. В.П. Глушко, Л.В. Гурвича и др. – М.: Наука, 1978. С. 22.

23. NIST-JANAF Thermochemical Tables 1985. Version 1.0 [Electronic resource]: data compiled and evaluated by M.W. Chase, Jr., C.A. Davies, J.R. Dawney, Jr., D.J. Frurip, R.A. Mc Donald, and A.N. Syvernd. – Режим доступа: <http://kinetics.nist.gov/janaf> (дата обращения 20.11.2018).
24. Hansen M., Anderko K. Constitution of binary alloys. 2nd ed. – McGraw Hill, New York, 1958. – 1287 p.

Поступила в редакцию 26 ноября 2018 г.

После доработки 20 декабря 2018 г.

Принята к публикации 28 декабря 2018 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. Vol. 62. No. 2, pp. 128–133.

SOME THERMODYNAMIC ASPECTS OF WO_3 REDUCTION BY ALUMINUM

R.E. Kryukov, Yu.V. Bendre, V.F. Goryushkin, N.A. Kozyrev, V.M. Shurupov

Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Kemerovo Region, Russia

Abstract. Technology of arc surfacing using flux cored wire, in which tungsten oxide (WO_3) and aluminum are used as fillers, is of interest for practical application in order to save tungsten. Thermodynamic estimation of probability of 14 reactions between them under standard conditions was carried out using tabular thermodynamic data of reagents in temperature range 1500 – 3500 K. This interval includes temperature at the drop surface on the electrode at time of separation, so are temperatures at the arc periphery and in the upper layers of surfacing bath. The following states were considered as standard states for reagents: WO_3 (solid), WO_3 (liquid), WO_3 (gas); Al(ref), Al(liquid), Al(gas), Al_2 (gas), and as possible reaction products and standard states for them: W(ref), W(liquid), W(gas), Al_2O_3 (solid), W; Al_2O_3 (liquid), AlO(gas), AlO_2 (gas), Al_2O (gas), Al_2O_2 (gas). Reduction reactions of the oxide were recorded at 1 mole O_2 . Probability of reactions was evaluated using standard Gibbs energy of reactions. Calculations were carried out in four stages. Aggregate states of oxide, metal and structure of aluminum vapor, in which oxide and metal have the greatest chemical affinity for each other were established on the first and second stages. At the third and fourth stages, the most probable state was determined for metallic tungsten and the most probable composition, and aggregate state of aluminum oxide formed as a result of aluminothermy of Al_2O_3 (solid, liquid); Al_2O_3 (liquid); AlO(gas); AlO_2 (gas); Al_2O (gas); Al_2O_2 (gas). According to Al–W system state diagram, there are a number of intermediates between tungsten and aluminum: W_2Al , WAl_3 , WAl_4 , WAl_5 , WAl_7 , WAl_{12} ; however, a search for thermodynamic properties for them shows that data are available only on melting pattern (congruent or in-congruent) and temperature of transformation. No other thermodynamic data. At the same time, based on results of our previous work on restoration of tungsten oxide by carbon and silicon, it can be predicted that aluminides of a free-frame will necessarily be formed. Performed thermodynamic analysis shows that presence in flux-cored wire used for surfacing, along with tungsten oxide WO_3 as an aluminum reducing agent, will necessarily lead to occurrence of reduction reactions with formation of tungsten aluminides, and possibly tungsten itself. Tungsten oxide has the highest reactivity, being in state of WO_3 (gas). Aluminum itself has the highest chemical affinity for WO_3 (gas) in form of Al_2 (gas) and Al(gas). Al_2O (gas) appears most likely as an oxidation product of aluminum.

Keywords: thermodynamic analysis, Gibbs energy of reaction, flux-cored wire, tungsten oxide, aluminum, arc surfacing, reduction, tungsten, aluminum oxides.

REFERENCES

1. Metlitskii V.A. Flux-cored wires for arc welding and surfacing of cast iron. *Welding International*. 2008, vol. 22, pp. 796–800.
2. Filippov M.A., Shumyakov V.I., Balin S.A., Zhilin A.S., Lechilo V.V., Rimer G.A. Structure and wear resistance of deposited alloys based on metastable chromium-carbon austenite. *Welding International*. 2015, vol. 29, pp. 819–822.
3. Liu D.S., Liu R.P., Wei Y.H. Influence of tungsten on microstructure and wear resistance of iron base hardfacing alloy. *Materials Science and Technology*. 2013, vol. 30, pp. 316–322.
4. Kejzar R., Grum J. Hardfacing of wear-resistant deposits by MAG welding with a flux-cored wire having graphite in its filling. *Welding International*. 2005, vol. 20, pp. 961–976.
5. Li R., He D.Y., Zhou Z., Wang Z.J., Song X.Y. Wear and high temperature oxidation behavior of wire arc sprayed iron based coatings. *Surface Engineering*. 2014, vol. 30, pp. 784–790.
6. Ma H.R., Chen X.Y., Li J.W., Chang C.T., Wang G., Li H., Wang X.M., Li R.W. Fe-based amorphous coating with high corrosion and wear resistance. *Surface Engineering*. 2016, vol. 46, pp. 1–7.
7. Lim S.C., Gupta M., Goh Y.S., Seow K.C. Wear resistant WC-Co composite hard coatings. *Surface Engineering*. 1997, vol. 13, pp. 247–250.
8. Zhuk Yu. Super-hard wear-resistant coating systems. *Materials Technology*. 1999, vol. 14, pp. 126–129.
9. Hardell J., Yousfi A., Lund M., Pelcastre L., Prakash B. Abrasive wear behaviour of hardened high strength boron steel. *Tribology-Materials, Surfaces & Interfaces*. 2014, vol. 8, pp. 90–97.
10. Deng X.T., Fu T.L., Wang Z.D., Misra R.D.K., Wang G.D. Epsilon carbide precipitation and wear behavior of low alloy wear resistant steels. *Materials Science and Technology*. 2016, vol. 32, pp. 320–327.
11. Osetkovskiy I.V., Kozыrev N.A., Kryukov R.E. Studying the influence of tungsten and chromium additives in flux cored wire system Fe-C-Si-Mn-Mo-Ni-V-Co on surfaced metal properties. *Materials Science Forum*. 2017, vol. 906, pp. 107–113.
12. Kozыrev N.A., Galevsky G.V., Kryukov R.E., Titov D.A., Shurupov V.M. New materials for welding and surfacing. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2016, vol. 150, pp. 1–8 (012031).
13. Gusev A.I., Kozыrev N.A., Usoltsev A.A., Kryukov R.E., Osetkovskiy I.V. Study of the properties of flux cored wire of Fe-C-Si-Mn-Cr-Mo-Ni-V-Co system for the strengthening of nodes and parts of equipment used in the mineral mining. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2017, vol. 84, pp. 1–8 (012018).
14. Samsonov G.V., Vinnitskii I.M. *Tugoplavkie soedineniya* [Refractory compounds]. Moscow: Metallurgiya, 1976, 560 p. (In Russ.).
15. Patsekin V.P., Rakhimov K.Z. *Proizvodstvo poroshkovoi provoloki* [Cored wire production]. Moscow: Metallurgiya, 1979, 80 p. (In Russ.).

16. *Tekhnologiya elektricheskoi svarki metallov i splavov plavleniem* [Technology of electric welding of metals and alloys by melting]. Paton B.E. ed. Moscow: Metallurgiya, 1974, 768 p. (In Russ.).
17. Choi J.H., Lee J., Yoo C.D. Dynamic force balance model for metal transfer analysis in arc welding. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2001, vol. 34, pp. 2658–2664.
18. Lu F., Wang H.P., Murphy A.B., Carlson B.E. Analysis of energy flow in gas metal arc welding processes through self-consistent three-dimensional process simulation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2014, vol. 68, pp. 215–223.
19. Tashiro S., Zeniya T., Murphy A.B., Tanaka M. Visualization of fume formation process in arc welding with numerical simulation. *Surface & Coatings Technology*. 2013, vol. 228, pp. 301–305.
20. Kozyrev N.A., Bendre Yu.V., Goryushkin V.F., Shurupov V.M., Kozyreva O.E. Thermodynamics of reactions of WO_3 reduction by carbon. *Vestnik Sibirskogo gosudarstvennogo industrial'nogo universiteta*. 2016, no. 2, pp. 15–17. (In Russ.).
21. Bendre Yu.V., Goryushkin V.F., Kryukov R.E., Kozyrev N.A., Shurupov V.M. Some thermodynamic aspects of WO_3 recovery by silicon. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017, vol. 60, no. 6, pp. 481–485. (In Russ.).
22. *Termodinamicheskie svoistva individual'nykh veshchestv. Spravochnik. T. 1. Kn. 1* [Thermodynamic properties of individual substances. Reference book. Vol. 1. Book 1]. Glushko V.P., Gurvich L.V. etc. eds. Moscow: Nauka, 1978, pp. 22. (In Russ.).
23. *NIST-JANAF Thermochemical Tables 1985. Version 1.0* [Electronic resource]: data compiled and evaluated by M.W. Chase, Jr., C.A. Davies, J.R. Dawney, Jr., D.J. Frurip, R.A. Mc Donald, and A.N. Syvernd. Available at URL: <http://kinetics.nist.gov/janaf>. (Accessed 20.11.2018).
24. Hansen M., Anderko K. *Constitution of binary alloys*. 2nd ed. New York: McGraw Hill, 1958, 1287 p.

Information about the authors:

R.E. Kryukov, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair “Materials, Foundry and Welding Production” (rek_nzrmk@mail.ru)
Yu.V. Bendre, Cand. Sci. (Chem.), Assist. Professor of the Chair of Science named after V.M. Finkel (bendre@list.ru)
V.F. Goryushkin, Dr. Sci. (Chem.), Professor the Chair of Science named after V.M. Finkel (koax@sibsiu.ru)
N.A. Kozyrev, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Chair “Materials, Foundry and Welding Production” (kozyrev_na@mtsp.sibsiu.ru)
V.M. Shurupov, Postgraduate of the Chair “Materials, Foundry and Welding Production” (grand1966@yandex.ru)

Received November 26, 2018
 Revised December 20, 2018
 Accepted December 28, 2018

УДК 621.74.002.6:681.3

ПРОГРАММНО-АППАРАТНЫЙ КОМПЛЕКС АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ ДЕФЕКТНОСТИ ОТЛИВОК

Князев С.В.¹, к.т.н., доцент кафедры материаловедения, литейного и сварочного
производства (krookia@mail.ru)

Скопич Д.В.², директор (skdv@mail.ru)

Фатьянова Е.А.², инженер

Усольцев А.А.¹, к.т.н., доцент кафедры материаловедения, литейного и сварочного
производства (usa_60@mail.ru)

Куценко А.И.¹, к.т.н., начальник управления научных исследований (aik_mail@mail.ru)

¹ Сибирский государственный индустриальный университет

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

² ООО «Индас Холдинг»

(654000, Россия, Кемеровская обл., Новокузнецк, ул. Суворова, 2)

Аннотация. Внедрение «Автоматизированной системы пооперационного контроля производства отливок (АС ПКПО)» является основой комплексной автоматизированной системы управления производством (АСУП). Она выполняет три основные задачи: контроля и учета (хода производства, изделий, материалов и пр.), повышения качества литья и оперативного управления технологическими процессами. Решение этих задач было выполнено за счет автоматизации сбора данных в реальном времени по всем производственным операциям, учета материальных потоков, создания оперативных каналов связи, а также централизованного сбора, обработки и представления данных сервером технологической информации. Следующим этапом в построении эффективной АСУП является стабилизация качества продукции при изменении внешних условий, например, качества материалов, и оптимизации производства (изменение технологии с целью снижения себестоимости при неизменном или более высоком качестве продукции). Второй этап основан на математической обработке и анализе данных, поступающих от АС ПКПО, позволяет определить оптимальные диапазоны параметров технологических процессов – «Автоматизированная система оптимизации и анализа хода производства (АС ОАХП)». АС ОАХП состоит из двух подсистем: анализа качества и управления технологией. Первая решает задачи анализа данных и моделирования, вторая – расчета в реальном времени оптимальных параметров процессов и прогнозирования. Задачи этапов конкурируют за доступ к разным аппаратным ресурсам. Наиболее критичным параметром для АС ПКПО является производительность дисковых массивов сервера, для АС ОАХП – производительность процессора. В том и другом случаях масштабирование системы эффективно решается за счет распараллеливания операций по разным серверам, образующим кластер, и по разным процессорам (ядрам) на одном сервере. Для обработки изображений дефектов и получения причинно-следственных характеристик можно воспользоваться программным пакетом OpenCV, который представляет собой библиотеку компьютерного зрения с открытым исходным кодом. В процессе обработки использовались оператор Собеля, фильтр Гаусса и бинаризация. В основе их лежит обработка пикселей с помощью матриц. Операции над пикселями независимы и могут выполняться параллельно. Задача кластеризации сводится к определению экспертным способом или с использованием различных математических алгоритмов принадлежности дефектов по совокупности значений зависимых факторов к определенному кластеру (блоку данных). Таким образом формируются блоки данных по критерию причины дефекта. Вычисление блока данных, к которому принадлежит дефект изделия, может оказаться весьма ресурсоемкой операцией. Для повышения эффективности систем распознавания образов и распараллеливания операций поиска имеет смысл размещение кластеров данных на разных серверах. В итоге возникает необходимость в распределенной базе данных. Это особый класс СУБД, для которого необходимо соответствующее программное обеспечение. Создание АС ОАХП на основе многоузлового кластера с установленной СУБД ApacheCassandra и использование на каждом узле видеокарт компании Nvidia, поддерживающих технологию CUDA, будет являться наиболее дешевым и эффективным решением. Видеокарты выбираются исходя из необходимого количества графических процессоров на узле.

Ключевые слова: отливка, процесс, дефекты, контроль, автоматизация, прогнозирование, моделирование, управление.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-2-134-140

Достоверный результат оценки состояния производственного процесса литья с точки зрения выявления причин литейно-технологических дефектов и выработки мероприятий, направленных на их устранение, может быть получен при системном анализе качества отливок [1 – 3].

Для сбора данных о поверхностных дефектах отливок разработана формализованная методика, которая существенно упрощает процесс технического контроля и позволяет организовывать ввод результатов в ЭВМ в режиме диалога. При этом решается задача, практически исключая влияние субъективного восприя-

тия оператора-контролера на оценку признаков литейно-технологических дефектов как на качественном, так и на количественном уровнях [1 – 3].

Характер и размеры поверхностных дефектов не позволяют адекватно судить о наличии и размерах внутренних дефектов отливок и тем самым об общем уровне дефектности отливок.

Для неразрушающего контроля внутренних литейно-технологических дефектов наиболее информативным, на наш взгляд, является радиационный сканирующий интроскоп-томограф [4 – 11].

Путем предварительных экспериментов были подобраны режим и геометрия просвечивания. Приведенные снимки (рис. 1) получены при скорости 1,1 см/с, усреднением 4 и с увеличением примерно в 4 раза. Это увеличение достигалось тем, что расстояние от фокуса до средней плоскости образца равно 780 мм, а от фокуса до линейки 3080 мм. Необходимость увеличения связана с тем, что из-за относительно больших размеров детектора линейка имеет плохое пространственное разрешение. Увеличение фокусного расстояния до линейки в 4 раза приводит к тому, что каждый сцинтиллятор «видит» элементарную площадку образца с его размерами, уменьшенными тоже в 4 раза, т.е. $1,0 \times 1,5$ мм. Максимальная толщина фрагмента стальной отливки – до 300 мм. На сканирование образца требовалось до 20 с, экспозиция боковой рамы полностью заняла бы 2,0 мин.

Сканирующий радиационный интроскоп-томограф позволяет решить проблему сплошного неразрушающего контроля ответственного пространственно-сложного литья с достижением следующих параметров (для толщин изделий по стали 300 мм): контрастная чувствительность 1 %; разрешающая способность 0,1 мм; скорость сканирования 25 мм/с при обработке изображения в реальном времени.

Контроль сложного литья с помощью радиационных интроскопов сканирующего типа легче других поддается автоматизации. В Томском политехническом университете есть опыт разработки подобного оборудования и программного обеспечения к нему [5 – 11].

Внедрение «Автоматизированной системы пооперационного контроля производства отливок (АС ПКПО)» в Рубцовском филиале АО «Алтайвагон» показало, что данная система позволила на порядок снизить брак отливок и себестоимость продукции производства крупного вагонного литья. В основном, это было обусловлено полным оперативным контролем хода производства и соблюдением персоналом технологических инструкций, а также снижением влияния человеческого фактора [1, 3].

АС ПКПО является первым этапом и основой комплексной автоматизированной системы управления производством (АСУП). Она выполняет три основные задачи: контроля и учета (хода производства, изделий, материалов и пр.), повышения качества литья и оперативного управления технологическими процессами. Решение этих задач было выполнено за счет автоматизации сбора данных в реальном времени по всем производственным операциям, учета материальных потоков, создания оперативных каналов связи, а также централизованного сбора, обработки и представления данных сервером технологической информации.

Вторым этапом в построении эффективной АСУП решаются задачи стабилизации качества продукции при изменении внешних условий, например, качества материалов, и оптимизации производства (изменение технологии с целью снижения себестоимости при неизменном или более высоком качестве продукции). Второй этап основан на математической обработке и анализе данных, поступающих от АС ПКПО, позволяет определить оптимальные диапазоны параметров технологических процессов – «Автоматизированная система оптимизации и анализа хода производства (АС ОАХП)».

Последняя включает в себя две подсистемы: анализа качества (ПАК) и управления технологией (ПУТ). Первая решает задачи анализа данных и моделирования, вторая – расчета в реальном времени оптимальных параметров процессов и прогнозирования.

Задачи первого и второго этапов конкурируют за доступ к разным аппаратным ресурсам. Наиболее

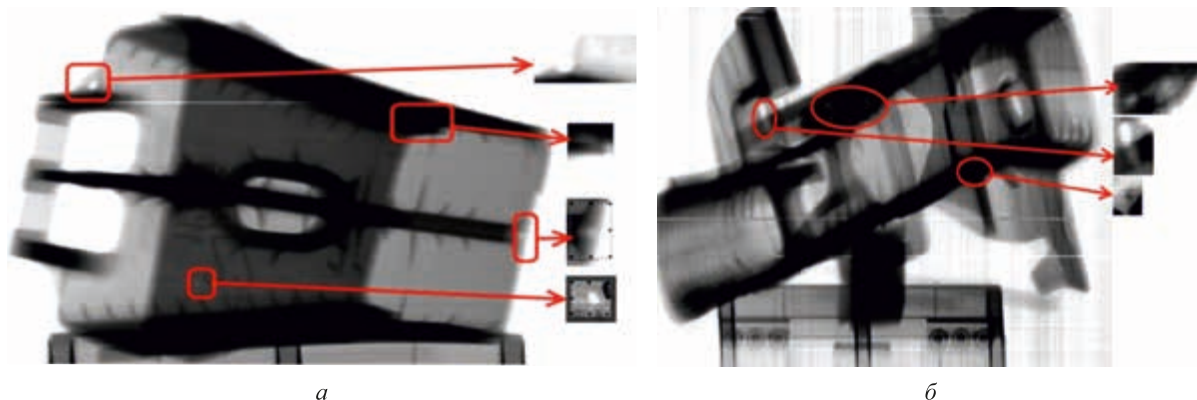


Рис. 1. Фрагменты надрессорной балки (а) и боковой рамы (б)

Fig. 1. Fragments of a bolster (a) and a solebar (b)

критичным параметром для АС ПКПО является производительность дисковых массивов сервера, для АС ОАХП – производительность процессора. В том и другом случаях масштабирование системы эффективно решается за счет распараллеливания операций по разным серверам, образующим кластер, и по разным процессорам (ядрам) на одном сервере.

Построение кластерных систем и выполнение параллельных вычислений требуют соответствующего программного и аппаратного обеспечения, а также особых подходов к обработке и хранению распределенных данных.

Рассмотрим практические расчетные задачи, востребованные в литейном производстве для управления качеством продукции, в частности, анализ дефектности отливок для снижения брака на примере газовой раковины. Анализ выполняется для выявления и устранения причин возникновения дефекта, или определения безопасных диапазонов параметров технологических процессов, влияющих на образование газовой раковины. Данная задача выполняется в модуле ПАК АС ОАХП.

Существует множество факторов дефектности. Например, поверхностное содержание влаги в форме или стержне, повышенное содержание в металле газов и другие факторы. В научной литературе подробно рассмотрены различные типы дефектов и причины их возникновения, представлено дерево анализа дефектов. Выявить причину дефекта можно на основе геометрических размеров газовой раковины и ее положения на изделии [12 – 14]. На практике приходится дополнительно анализировать всю историю изделий одной плавки и их химический состав.

При большом потоке изделий вводить в АС ОАХП данные по каждому дефекту вручную довольно сложно, это может снизить производительность. По возможности необходимо автоматизировать процессы. Для примера покажем, как автоматически по фотографии определить геометрические размеры газовой раковины.

Для обработки изображений дефектов и получения причинно-следственных характеристик можно воспользоваться программным пакетом OpenCV, который представляет собой библиотеку компьютерного зрения

с открытым исходным кодом. Ниже показан пример обработки такого изображения. На рис. 2, *а* представлена черно-белая фотография газовой раковины на поверхности металла.

Выделим границы объектов на изображении с помощью оператора Собеля. Оператор основан на вычислении градиента яркости по разным направлениям в каждой точке изображения и показывает, насколько резко или плавно меняется яркость, а значит вероятность нахождения точки на грани и ориентацию границ. С использованием разности градиентов можно получить изображение с высоким значением горизонтального градиента и низким значением вертикального (рис. 2, *б*), что дает более ровную структуру металла с сохранением границ дефекта.

Следующим шагом избавляемся от высокочастотного шума с помощью фильтра Гаусса (рис. 3, *а*), который дает определенную размытость изображению. Далее проводим бинаризацию пикселей с определенным пороговым значением и получаем образ дефекта на белом фоне (рис. 3, *б*). Далее запускаем процедуру поиска овальных или прямоугольных контуров на полученном изображении. На рис. 4 показан найденный контур, перенесенный на исходное изображение дефекта.

По найденному контуру можно произвести расчет необходимых параметров дефекта. Например, длину граней и диагонали прямоугольной области, по которым можно определить форму и размер газовой раковины. Далее, имея решающее дерево причинно-следственных связей, можно в первом приближении определить причину дефекта.

В процессе обработки использовались оператор Собеля, фильтр Гаусса и бинаризация. В основе их лежит обработка пикселей с помощью матриц. Операции над пикселями независимы и могут выполняться параллельно. Для этого необходимо представить изображение дефекта в виде массива градаций яркости серого цвета и разбить его на определенное количество блоков. Каждый блок обрабатывается одним потоком процессора.

С помощью распределенных вычислений на разных узлах кластера можно снизить нагрузку на сервере

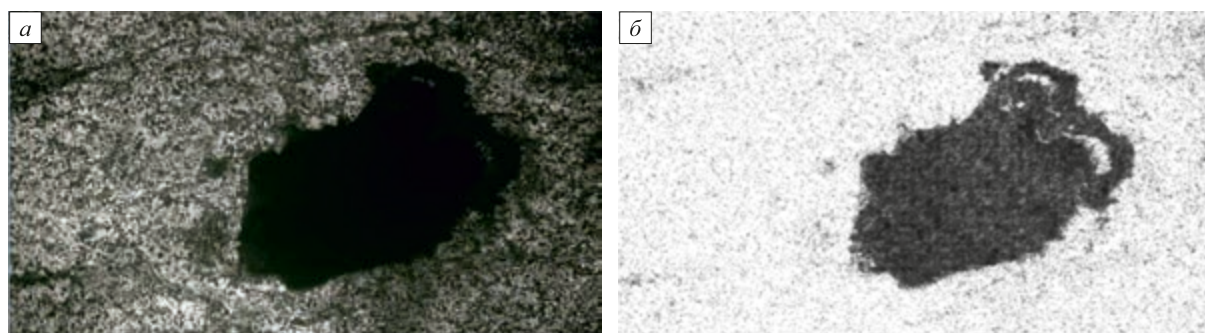


Рис. 2. Исходное изображение дефекта (*а*) и его обработка оператором Собеля (*б*)

Fig. 2. Original image of a defect (*a*) and its processing by Sobel operator (*b*)

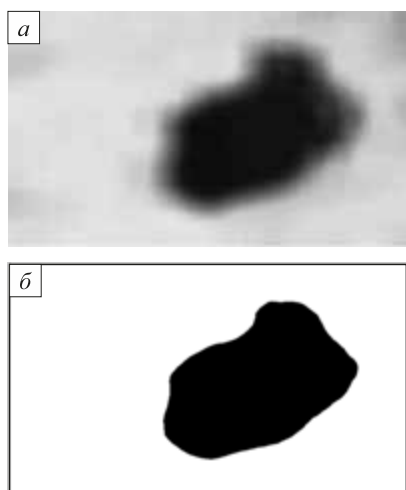


Рис. 3. Наложение фильтра Гаусса (а) и бинаризация изображения (б)

Fig. 3. Gaussian filter application (a) and image binarization (b)

ры, распределив ее по разным компьютерам. При этом эффект увеличения скорости обработки данных можно получить лишь на задачах, связанных с большими вычислениями, в которых время синхронизации данных между узлами кластера незначительно по сравнению с временем самих вычислений. Проблема заключается в пропускной способности каналов связи внутри кластера. Поэтому обработку изображений целесообразно выполнять локально на одном сервере, распределив нагрузку между процессорами и их ядрами. Существует относительно дешевый способ создания многопроцессорных систем – использование графических процессоров видеокарт [15 – 18].

В 2007 г. компания Nvidia представила технологию CUDA для своих видеокарт, позволяющую писать модули программ для выполнения вычислений на графических процессорах. Так, например, видеокарта GeForce GTX 1080 имеет в своем составе 2560 графических процессоров с частотой 1607 МГц и объем памяти 8 Гб. Если оснастить каждый сервер кластера системы такой видеокартой и обеспечить равномерную загрузку узлов кластера обрабатываемыми изображениями, можно получить большой выигрыш в скорости и оптимизировать загрузку центральных процессоров серверов кластера.

На наличие дефектов в структуре отливок может влиять множество различных факторов, которые выявляются на основе статистического анализа данных. АС ПКПО хранит историю, значение таких факторов и дефектность по каждому изделию и группе изделий одной плавки. Одним из способов определения причины дефекта является кластеризация данных АС ПКПО и определение принадлежности дефекта тому или иному кластеру на основе алгоритмов распознавания образов, используя, например, расстояния Евклида.

Задача кластеризации сводится к определению экспертным способом или с использованием различных

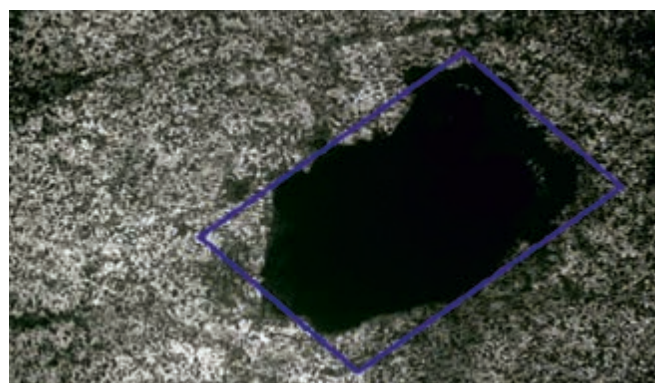


Рис. 4. Наложение контура на дефект

Fig. 4. Contour imposing on the defect

математических алгоритмов принадлежности дефектов по совокупности значений зависимых факторов к определенному кластеру (блоку данных). Таким образом формируются блоки данных по критерию причины дефекта.

Вычисление блока данных, к которому принадлежит дефект изделия, может оказаться весьма ресурсоемкой операцией. Для повышения эффективности систем распознавания образов и распараллеливания операций поиска имеет смысл размещение кластеров данных на разных серверах. В итоге возникает необходимость в распределенной базе данных. Это особый класс СУБД, для которого необходимо соответствующее программное обеспечение. Остановимся на выборе распределенной СУБД.

Для распределенных систем хранения в начале 2000 годов профессором Калифорнийского университета в Беркли Эриком Брюером была сформулирована теорема CAP, в которой утверждается, что для любой реализации распределенных вычислений возможно обеспечить не более двух из трех ее свойств:

- согласованность данных (consistency, C) – данные на разных узлах в один момент времени не противоречат друг другу (другими словами – «целостность данных»);
- доступность (availability, A) – любой запрос к распределенной системе (к любому узлу) завершается корректным образом;
- устойчивость к разделению (partitiontolerance, P) – разделение распределенной системы на несколько изолированных секций не приводит к некорректности отклика от каждой секции (другими словами – система должна корректно обрабатывать асинхронные запросы).

Современные сети связи основаны на асинхронных запросах, поэтому остается выбирать между согласованностью и доступностью данных из так называемых систем CP и AP. И по большому счету это выбор между реляционными и NoSQL СУБД. Популярность NoSQL-решений растет. Основное преимущество таких систем заключается в более высокой скорости и гибкости рабо-

ты с данными за счет обхода механизма согласованности и SQL синтаксиса.

Существует несколько разновидностей NoSQL систем:

- хранилище «ключ–значение» – простейший вид хранилища данных, использующий ключ для доступа к значению;

- хранилище семейств колонок – данные хранятся в виде разряженной матрицы, строки и столбцы которой используются в качестве ключей;

- документно-ориентированная СУБД, используемая для хранения структур данных, доступных по ключу;

- базы данных на основе графов, применяемые в задачах с большим количеством связей между данными.

К числу систем NoSQL с семейством колонок относится база данных Apache Cassandra. Она разрабатывалась в Facebook до 2008 г., затем была выпущена в качестве open-source проекта, в 2009 г. стала одним из проектов Apache Software Foundation. В настоящее время используется в системах компаний Cisco, IBM, Apple, Twitter и др. Известны реализации кластерных систем, включающих 400 и более узлов СУБД Cassandra.

Cassandra – высоко доступная СУБД, обладающая рядом свойств, которые выгодно отличают ее от своих конкурентов:

- узлы кластера равноправны и легко настраиваются;
- данные кэшируются в памяти, обеспечивая высокую скорость записи (соизмеримой с чтением) и чтения данных;

- обеспечивается линейная масштабируемость (скорость операций чтения/записи) от количества узлов кластера;

- имеется SQL-подобный язык запросов;

- есть возможность устанавливать уровень согласованности и время жизни данных;

- написана на Java;

- является open-source проектом.

Конкретное значение, хранимое в ApacheCassandra, идентифицируется ключом, определяемым:

- пространством ключей – идентифицирующим приложение (схему, базу);

- колоночным семейством – аналог таблицы в реляционных СУБД;

- именем колонки – блок данных в семействе;

- ключом – идентифицирует узел кластера.

СУБД ApacheCassandra позволяет определять стратегию распределения данных по узлам кластера на основе ключей. Первая стратегия распределения – случайный разметчик – распределяет данные на основе хэш-значения ключа; вторая – порядковый разметчик – распределяет данные по диапазонам битовых значений ключа. Таким образом, можно гибко распределять различные блоки данных по узлам кластера системы, обеспечивая высокую их доступность [19 – 21].

Выводы. Создание АС ОАХП на основе многоузлового кластера с установленной СУБД ApacheCassandra

и использование на каждом узле видеокарт компании Nvidia, поддерживающих технологию CUDA, будет являться наиболее дешевым и эффективным решением. Видеокарты выбираются исходя из необходимого количества графических процессоров на узле.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Knyazev S.V., Usoltsev A.A., Skopich D.V., Fatyanova E.A., Dolgoplov A.E. Automated system of control and diagnostics of cast-steel defects in the mass production // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2016. Vol. 150. P. 1 – 5 (012039).
2. Antipenko V.I., Knyazev S.V. Diagnostics of steel castings production with the aid of technological pilot samples. Soviet Castings Technology (English Translation of Liteinoe Proizvodstvo). 1987. No. 7. P. 34.
3. Князев С.В., Скопич Д.В., Фатьянова Е.А., Усольцев А.А., Куценко А.И. Ключевые показатели качества стали литых изделий для железнодорожного транспорта // Изв. вуз. Черная металлургия. 2017. № 2. С. 128 – 132.
4. Cheprasov A.I., Knyazev S.V., Usoltsev A.A., Dolgoplov A.E., Mamedov R.O. Detection of cold cracks in the cast-steels by the methods of ultrasonic and eddy-current infrared thermography // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2016. Vol. 150. P. 1 – 5 (012026).
5. Штейн А.М., Чепрасов А.И., Клименов В.А. и др. Непрерывный контроль крупногабаритных изделий литейного производства // Изв. вуз. Физика. 2013. Т. 56. № 1-2. С. 267 – 270.
6. Волченков Н., Моисеенков В., Сургаева Е. Стальное литье и методы повышения качества // ИЦМ «Исследовательский центр Модификатор» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.modifikator.ru/articles/volchenkov.html>, свободный. – Загл. с экрана (дата обращения 08.02.19 г.).
7. Воронин Ю.Ф., Камаев В.А. Проблемы обеспечения качества литых деталей грузовых вагонов // Техника железных дорог. 2010. № 3. С. 70 – 75.
8. Москалев В.А., Чахлов В.Л. Бетатроны. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. – 267 с.
9. Клименов В.А., Алхимов Ю.В., Штейн А.М., Касьянов С.В., Бабилов С.А., Батракин А.В., Осипов С.П. Применение и развитие методов цифровой радиографии для технической диагностики неразрушающего контроля и инспекции // Контроль. Диагностика. 2013. № 13. С. 31 – 42.
10. Klimentov V., Osipov S., Shtein A., Ovchinnikov A., Ustinov A., Danilov A. Investigations and non-destructive testing in new building design // Journal of Physics: Conference Series. 2016. Vol. 671. No. 1. P. 012 – 027.
11. Копаница Д.Г., Тамразян А.Г., Усеинов Э.С., Рыбак Я. Экспериментальные исследования стыков железобетонных конструкций на обжимных муфтах неразрушающими методами контроля // Изв. вуз. Технология текстильной промышленности. 2017. № 4 (370). С. 332 – 337.
12. Чернышов Е.А., Евстигнеев А.И., Евлампиев А.А. Литейные дефекты. Причины образования. Способы предупреждения и исправления. – М.: Машиностроение, 2008. – 282 с.
13. Воронин Ю.Ф., Воронин С.Ю. О повышении качества и надежности железнодорожной отливки рама боковая // Литейное производство. 2012. № 5. С. 13 – 15.
14. Voronin Y.F., Kamaev V.A., Matokhina A.V., Karpov S.A. Computer-aided determination of defects, causes of their origination and elimination method // Foundry. 2004. No 7. P. 17 – 24.
15. Дуда Р., Харт П. Распознавание образов и анализ сцен / Пер. с англ. Г.Г. Вайнштейна, А.М. Васильковского. – М.: Мир, 1976. С. 271, 272.
16. Dawson-Howe K. A Practical Introduction to Computer Vision with OpenCV (Wiley-IS&T Series in Imaging Science and Technology). – Wiley, 2014. – 234 p.

17. Learning Image Processing with OpenCV / Bueno Garcia G., Suarez O.D., Espinosa Aranda J. L., Salido Tercero J., Serrano Gracia I. – Packt Publishing, 2015. – 232 p.
18. Howse J. OpenCV for Secret Agents. – Packt Publishing, 2015. – 302 p.
19. Brewer Eric A. A certain freedom: Thoughts on the CAP Theorem // Proceeding of the XXIX ACM SIGACT-SIGOPS symposium on Principles of distributed computing. – N.Y.: ACM, 2010. Iss. 29. No. 1. P. 335, 336.
20. Rys Michael. Scalable SQL. How do large-scale sites and applications remain SQL-based? // Communications of the ACM. 2011. Vol. 54. No. 6. P. 48 – 53.
21. Карпентер Дж., Хевит Э. Cassandra. Полное руководство = Cassandra: The Definitive Guide. – ДМК-Пресс, 2016. – 400 с.

Поступила в редакцию 2 февраля 2018 г.

После доработки 21 февраля 2018 г.

Принята к публикации 26 марта 2018 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. Vol. 62. No. 2, pp. 134–140.

SOFTWARE AND HARDWARE AUTOMATED SYSTEM OF CASTS DEFECTS NON-DESTRUCTIVE MONITORING

**S.V. Knyazev¹, D.V. Skopich², E.A. Fat'yanova²,
A.A. Usoltsev¹, A.I. Kutsenko¹**

¹ Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Kemerovo Region, Russia

² INDUS Holding LLC, Novokuznetsk, Kemerovo Region, Russia

Keywords: cast, process, defects, control, automation, prediction, modeling, management.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-2-134-140

REFERENCES

- Abstract.** Introduction of the “Automated system for operational control of casts production (OCCP AS)” makes the basis of an integrated automated production control system (APCS). It performs three main tasks: control and recording (production, products, materials, etc.), improving quality of casts and operational management of technological processes. Solution of these tasks was accomplished through automating data collection in real time for all production operations, recording material flows, creating operational communication channels, as well as centralized collection, processing and representation of data by the process information server. The next step in building an effective automated control system is to stabilize product quality in changing external conditions, for example, quality of materials, and to optimize production (technology change in order to reduce costs for constant or higher product quality). The second stage is based on mathematical processing and analysis of data coming from OCCP AS, it allows to determine optimal ranges of parameters of technological processes – “Automated system for optimization and analysis of production progress (OAPP AS)”. OAPP AS consists of two subsystems: quality analysis and technology management. The first solves the problem of data analysis and modeling, the second – calculation of real-time optimal process parameters and real time prediction. The stages tasks compete for access to different hardware resources. The most critical parameter for OCCP AS is performance of server disk arrays, for OAPP AS it is processor performance. In either case, system scaling is effectively solved by parallelizing operations across different servers, forming a cluster, and across different processors (cores) on the same server. To process defect images and to obtain cause-and-effect characteristics, you can use OpenCV software package, which is an open source computer vision library. In course of processing, Sobel operator, Gauss filter and binarization were used. They are based on processing pixels using matrices. Operations on pixels are independent and can be performed in parallel. The task of clustering is reduced to definition of an expert method or using various mathematical algorithms for defects belonging to a specific cluster (data block) through a set of values of dependent factors. Thus, data blocks are formed by the criterion of the defect cause. Calculation of a data block to which a product defect belongs can be very resource-intensive operation. To increase efficiency of image recognition systems and parallelization of search operations, it makes sense to place data clusters on different servers. As a result, there is a need for a distributed database. This is a special class of DBMS, which requires appropriate software. Generation of OAPP AS based on a multi-node cluster with ApacheCassandra DBMS installed and using Nvidia video cards supporting CUDA technology on each node will be the cheapest and most effective solution. Video card is selected based on required number of graphics processors on the node.
1. Knyazev S.V., Usoltsev A.A., Skopich D.V., Fatyanova E.A., Dolgoplov A.E. Automated system of control and diagnostics of cast-steel defects in the mass production. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2016, vol. 150, pp. 1–5 (012039).
 2. Antipenko V.I., Knyazev S.V. Diagnostics of steel castings production with the aid of technological pilot samples. *Soviet Castings Technology* (English Translation of Liteinoe Proizvodstvo). 1987, no. 7, pp. 34.
 3. Knyazev S.V., Skopich D.V., Fat'yanova E.A., Usoltsev A.A., Kutsenko A.I. Key indicators of steel quality of cast products for railway transport. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017, no. 2, pp. 128–132. (In Russ.).
 4. Cheprasov A.I., Knyazev S.V., Usoltsev A.A., Dolgoplov A.E., Mamedov R.O. Detection of cold cracks in the cast-steels by the methods of ultrasonic and eddy-current infrared thermography. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2016, vol. 150, pp. 1–5 (012026).
 5. Shtein A.M., Cheprasov A.I., Klimenov V.A. etc. Continuous monitoring of large-size foundry products. *Izv. vuz. Fizika*. 2013, vol. 56, no. 1-2, pp. 267–270. (In Russ.).
 6. Steel casting and quality improvement methods. *Issledovatel'skii tsentr Modifikator*. Electronic resource. Available at URL: <http://www.modifikator.ru/articles/volchenkov.html>. – Title from the screen.
 7. Voronin Yu.F., Kamaev V.A. Problems of quality assurance of freight railcars cast parts. *Tekhnika zheleznykh dorog*. 2010, no. 3, pp. 70–75. (In Russ.).
 8. Moskalev V.A., Chakhlov V.L. *Betatrony* [Betatrons]. Tomsk: Izdvo Tomskogo politekhnicheskogo universiteta, 2009, 267 p. (In Russ.).
 9. Klimenov V.A., Alkhimov Yu.V., Shtein A.M., Kas'yanov S.V., Babikov S.A., Batranin A.V., Osipov S.P. Application and development of digital radiography methods for technical diagnostics in non-destructive testing and inspection. *Kontrol'. Diagnostika*. 2013, no. 13, pp. 31–42. (In Russ.).
 10. Klimenov V., Osipov S., Shtein A., Ovchinnikov A., Ustinov A., Danilov A. Investigations and non-destructive testing in new building design. *Journal of Physics: Conference Series*. 2016, vol. 671, no. 1, pp. 012–027.
 11. Kopanitsa D.G., Tamrazyan A.G., Useinov E.S., Rybak Ya. Experimental studies of joints of reinforced concrete structures on crimp couplings by non-destructive control methods. *Izv. vuz. Tekhnologiya tekstil'noi promyshlennosti*. 2017, no. 4 (370), pp. 332–337. (In Russ.).

12. Chernyshov E.A., Evstigneev A.I., Evlampiev A.A. *Liteinye defekty. Prichiny obrazovaniya. Sposoby preduprezhdeniya i ispravleniya* [Foundry defects. The reasons of origin. Prevention and correction]. Moscow: Mashinostroenie, 2008, 282 p. (In Russ.).
13. Voronin Yu.F., Voronin S.Yu. On improving quality and reliability of solebar rail cast. *Liteinoe proizvodstvo*. 2012, no. 5, pp. 13–15. (In Russ.).
14. Voronin Y.F., Kamaev V.A., Matokhina A.V., Karpov S.A. Computer-aided determination of defects, causes of their origination and elimination metod. *Foundry*. 2004, no 7, pp. 17–24.
15. Duda Richard O., Hart Peter E. *Pattern classification and scene analysis*. New York: Wiley, 1973, 512 p. (Russ.ed.: Duda R., Hart P. *Raspoznavanie obrazov i analiz stsen*. Moscow: Mir, 1976, pp. 271, 272).
16. Dawson-Howe K. *A practical introduction to computer vision with OpenCV* (Wiley-IS&T Series in Imaging Science and Technology). Wiley, 2014, 234 p.
17. Bueno Garcia G., Suarez O.D., Espinosa Aranda J.L., Salido Ter-cero J., Serrano Gracia I. *Learning image processing with OpenCV*. Packt Publishing, 2015, 232 p.
18. Howse J. *OpenCV for Secret Agents*. Packt Publishing, 2015, 302 p.
19. Brewer Eric A. A certain freedom: Thoughts on the CAP Theorem. *Proceeding of the XXIX ACM SIGACT-SIGOPS symposium on Principles of distributed computing*. N.Y.: ACM, 2010, Issue 29, no. 1, pp. 335, 336.
20. Rys M. Scalable SQL. *Communications of the ACM*. 2011, vol. 54, no. 6, pp. 48 – 53.
21. Karpenter Dzh., Khevit E. *Cassandra. Polnoe rukovodstvo* [Cassandra: The definitive guide]. DMK-Press, 2016, 400 p. (In Russ.)

Information about the authors:

S.V. Knyazev, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair “Materials, Foundry and Welding Production” (krookia@mail.ru)

D.V. Skopich, Director (skdv@mail.ru)

E.A. Fat'yanova, Engineer

A.A. Usol'tsev, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair “Materials, Foundry and Welding Production” (usa_60@mail.ru)

A.I. Kutsenko, Cand. Sci. (Eng.), Head of Department of Scientific Researches Management (aik_mail@mail.ru)

Received February 2, 2018

Revised February 21, 2018

Accepted March 26, 2018

УДК 620.172.24:534.6

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭМИССИИ ВОЛН НАПРЯЖЕНИЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УСТАЛОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРИАЛА

Савельев А.Н., к.т.н., доцент кафедры «Механика и машиностроение» (savelyev2000@mail.ru)

Савельева Е.А., соискатель степени к.т.н. кафедры «Механика и машиностроение»

Анисимов Д.О., аспирант кафедры «Механика и машиностроение»

Прохоренко О.Д., к.т.н., ст. преподаватель кафедры «Теплоэнергетика
и экология» (kafedra-TEE@yandex.ru)

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

Аннотация. Рассмотрены результаты оценки экспериментального определения усталостных характеристик материала испытываемых образцов на основе эмиссии волн напряжений. Опираясь на ранее опубликованные авторами материалы по использованию синергетически организованной акустической эмиссии, подготовлен и выполнен эксперимент. В опытах на разных материалах продемонстрирована возможность использования сигнала акустической эмиссии для оперативного определения механических характеристик и прежде всего предела выносливости. Образцы для испытания материалов на усталостную прочность изготавливали из пяти марок сталей и одной марки бронзы Бр АЖ9-4. На каждом из материалов было проведено по пять опытов. Образцы в эксперименте подвергались мелкоступенчатому нагружению, на каждом шаге которого одновременно происходило излучение эмиссионного сигнала, и подготавливалась очередная серия дислокаций, способных в следующий момент нагружения выйти на поверхность кристалла и излучить волну напряжений. Таким образом формировалось совместное излучение энергетически подготовленных к движению дислокаций, обеспечивающее достаточно мощный для устойчивой регистрации сигнал. Сопоставление экспериментальных данных, полученных на основе сигнала синергетически организованной акустической эмиссии, с расчетными значениями предела выносливости, полученными по известным эмпирическим формулам через предел прочности данного материала, оцененное по критерию Фишера, показало их адекватность при пятипроцентном уровне значимости. Оценка экспериментальных результатов определения предела выносливости на основе сигнала акустической эмиссии по критерию Кохрена свидетельствует о том, что дисперсии результатов замеров в эксперименте у всех видов используемых материалов однородны. Результаты работы показали, что метод определения предела выносливости материала на основе синергетически организованной акустической эмиссии позволяет оперативно получать экспериментальные значения предела выносливости материала с достаточно высокой степенью точности.

Ключевые слова: эмиссия волн напряжений, синергетически организованный сигнал акустической эмиссии, мелкоступенчатое нагружение, предел выносливости материала.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-2-141-147

ВВЕДЕНИЕ

Развитие тяжелого машиностроения характеризуется постоянным стремлением к повышению надежности и качества выпускаемой продукции. Одно из направлений повышения прочностных характеристик машиностроительных изделий связано с контролем механических свойств материалов, из которых они изготавливаются. Особо важным показателем материалов, характеризующим их прочность, является их предел выносливости. Его используют в большинстве расчетов элементов технологических машин металлургической промышленности, он является определяющим при оценке характеристик надежности материалов [1 – 5]. Одним из способов инструментального контроля предела выносливости в процессе изготовления машиностроительных изделий является метод определения усталостных характеристик с помощью синергетически организованной эмиссии волн напряжений [6]. Этот ме-

тод позволяет определить характер процессов, происходящих в материале в течение единичной его деформации растяжения, включая и определение значения предела выносливости. Информация о протекающих в металле внутренних изменениях обеспечивается посредством эмиссии волн напряжений, которая является прямым откликом на процессы, происходящие в структуре материала, и отражает все протекающие в нем изменения.

В настоящей работе экспериментальным способом показана возможность использования метода, основанного на синергетически организованных сигналах акустической эмиссии для нахождения усталостных характеристик материалов элементов технологических машин.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Усталостное разрушение материала машин происходит в результате продолжительного по времени пре-

образования структур материала, накопления повреждений, зарождения и развития несплошностей типа микротрещин, которые в дальнейшем объединяются в трещины. Как отмечено в работах [6 – 8], из протекающих на структурном уровне при единичном нагружении процессов уже ясно, при каком напряжении в материале наступают изменения, соответствующие пределу выносливости. Поэтому для выделения точек изменения преобладающего механизма накопления повреждений при циклическом нагружении требуется всего один этап нагружения образца (статический). Это подтверждает то, что деформируемое твердое тело является самоорганизующейся системой. Во время деформации самоорганизующейся системы происходит организация той или иной из диссипативных дислокационных субструктур, сопровождающаяся произвольной перестройкой их вблизи точек бифуркации [9]. Параметр, который характеризует процесс изменения субструктур, является скалярная плотность дислокаций или плотность энергии упругой деформации материала. При циклическом нагружении обе эти характеристики определяют скорость формирования повреждений. Движение же дислокаций в материале начинается уже при первом нагружении материала, что дает возможность при непосредственной регистрации деформационных процессов в структуре материала выявить в течение единичного нагружения величину напряжения, соответствующую пределу выносливости.

По мере накопления в материале деформаций можно выделить пороговые значения плотности дислокаций (ρ), которые определяют изменение механизма формирования дислокационных структур [9 – 11]. Отмечено, что в металлах при растяжении наименее плотная структура дислокаций – хаотическая, за ней следует клубковая. Переход от клубковой структуры к ячеистой происходит при $\rho = 10^{10} \text{ см}^{-2}$, от ячеистой к полосовой – при $\rho = 10^{12} \text{ см}^{-2}$ и от полосовой к фрагментированной – при $\rho = 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Следовательно, сформированный в большей степени тип структуры будет являться предвестником перехода к новому (лидирующему) типу формирования в материале дефектов. При этом спонтанная перестройка дислокационной субструктуры предполагает спонтанную смену лидирующего механизма, ответственного за диссипацию энергии деформации и, соответственно, смену величины эмиссионного сигнала. А так как появление в системе иерархической последовательности дислокационных структур все новых и новых субструктур дислокаций, необходимых для организации диссипации упругой энергии в материале, является фундаментальным диссипативным механизмом упруго-пластичных материалов, то и изменение акустического сигнала, сопровождающего деформационные процессы в материале, также является закономерным. При этом диссипативные механизмы, контролирующие переход структуры из одного устойчивого состояния в другое, а также иерархическая смена диссипативных

структур инвариантны к внешним условиям нагружения [9]. Это представление о поведении структуры металлов во время их нагружения позволило в работе [12] сформировать новый подход к выявлению особенностей протекающих в структуре материала процессов.

Данный подход опирается на то, что одним из основных механизмов необратимого структурного изменения металлов и сплавов является движение и локализация в них дислокаций и формирование, таким образом, усталостных трещин [9, 12]. При этом наличие локальных полей напряжений вокруг дислокаций при достаточно высокой скорости их движения создает необходимые условия для возникновения акустической эмиссии [13 – 18]. Информация, которую этот сигнал несет напрямую из точки локального повреждения материала, позволяет судить о величине и моменте возникновения того или иного вида повреждений, включая повреждения, возникающие при достижении нагрузки на материал, соответствующей его пределу выносливости. Одновременно данный подход учитывает тот факт, что амплитуда механических колебаний каждого из акустических сигналов, приходящих на поверхность образца, очень мала, а интенсивность сигналов «размазана» во времени и составляет от нуля до 105 импульсов в секунду [15]. Это создает определенные трудности для регистрации таких сигналов.

Для усиления сигнала акустической эмиссии использовали метод синергетической организации сигнала эмиссии волн напряжений [6, 12]. В этом случае сконцентрированный в достаточно малом временном периоде Δt акустический сигнал от ряда дислокаций становится достаточно мощным для его устойчивого восприятия приборами. Для такой организации сигнала используется уже известный на сегодняшний день в физике коллективный или синергетический эффект [19, 20]. При использовании подобного механизма усиления сигнала акустической эмиссии в металлах нагружение образца производится мелкоступенчатым образом. Носителем энергии в синергетическом подходе в такой ситуации выступают дислокационные структуры [21, 22]. При каждом нагружении образца на величину $\Delta\sigma$ ступенчато повышается потенциальная энергия среды, в которой существуют дислокации, и ступенчато увеличивается энергетическое состояние дислокаций. При этом у той группы дислокаций, энергетическое состояние которой достигло максимума при предшествующем нагружении, происходит коллективное выделение эмиссионного сигнала, а у следующей группы дислокаций потенциальная энергия возрастает до максимума.

Таким образом, при мелкоступенчатом растяжении образца, при каждом импульсном приросте напряжения активируется до максимального уровня очередная серия дислокаций. Одновременно дислокации, которые были активированы во время предыдущего шага нагружения и которые находились к этому моменту в возбужденном

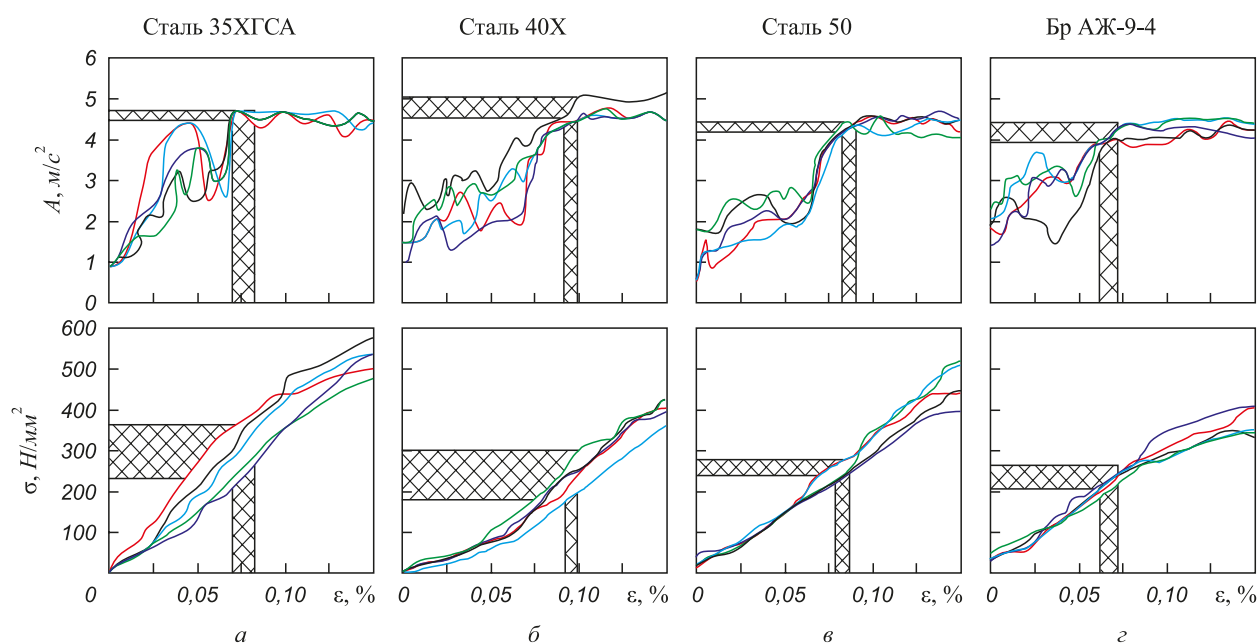
состоянии, совершают коллективное движение с коллективной эмиссией волн напряжений. В результате внутренние процессы в металле, соответствующие данному уровню напряжений, фиксируются при помощи регистрации амплитуды колебаний волн напряжений эмиссионного сигнала [6, 12].

ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Данный подход к организации мощного эмиссионного сигнала в металлических образцах был использован для оценки характера изменения эмиссионных сигналов у ряда материалов в процессе их мелкоступенчатого нагружения. В качестве объектов исследования были выбраны образцы из следующих материалов: стали 45, стали 35ХГСА, стали Х17, стали 20, стали ст. 6, стали 40Х, стали 50, бронзы Бр АЖ-9-4. Каждый комплект состоял из пяти образцов, изготовленных из одной партии материала. Используемые в опытах образцы диаметром 15 мм и длиной цилиндрической части 90 мм растягивались на специально модернизированной испытательной машине УММ-20. Средняя скорость растяжения образцов соответствовала 2,5 мм/с. Подробное описание установки приведено в работе [6] на рис. 2. В процессе проведения опытов образцы подвергались мелкоступенчатому растяжению, в результате которого при каждом импульсном приросте напряжения внутренние процессы, соответствующие напряжению и активированные данным скачком напряжения в материале, фиксировались при помощи регистрации энергии волн напряжений. Величина сигнала характе-

ризовала энергию каждого из суммарных импульсов эмиссии волн напряжений и оценивалась через интенсивность нарастания энергии этой волны. Результаты обработки эмиссионных сигналов для сталей марок 35ХГСА, 40Х и 50, а также бронзы Бр АЖ-9-4 показаны на рисунке.

Из приведенного рисунка следует, что при достижении определенного момента в процессе растяжения образцов энергия эмиссионного сигнала начинает возрастать. Интенсивность нарастания сигнала эмиссии волн напряжений в процессе нагружения образцов неоднородна. Появление точек изменения интенсивности эмиссии волн напряжений и, соответственно, участков между ними связано с изменением процессов, протекающих в дислокационной структуре металлов. При этом на кривой изменения энергии сигнала ЭВН можно отчетливо выделить точку перехода от участка крутого возрастания сигнала к участку его неизменной величины. Полученный в работе [6] результат позволяет предположить, что напряжение предела выносливости соответствует моменту деформации материала, при котором клубковая структура занимает весь его объем, а эмиссия волн напряжений переходит от этапа возрастания ее значения к этапу стабилизации этого значения. Таким образом, если нагрузка возрастает до предела выносливости, в зернах материала, начинается стабильное накопление поверхностных полос скольжения и в конечном итоге зарождение субмикротрещин [23 – 26]. При образовании каждой из полос скольжения выделяется однозначное по величине количество энергии, а соответственно формируется однородный по амплитуде



Характер изменения акустического сигнала при микроступенчатом растяжении образцов из стали марок 35ХГСА (а), 40Х (б), 50 (в) и бронзы марки БрАЖ-9-4 (г)

Nature of changes in the acoustic signal in case of microstage stretching of the samples of 35KhGSA (a), 40Kh (б), 50 (в) steels and of BrAZh-9-4 bronze (г)

сигнал ЭВН. В связи с этим за величину σ_{-1} принимается напряжение, соответствующее моменту перехода наклонного участка кривой, огибающей амплитуду сигналов ЭВН, в горизонтальный.

Оценка предела выносливости, полученного на основе эмиссии волн напряжений в испытуемом образце, выполнялась путем сравнения статистических показате-

телей этой величины с данными, взятыми из литературных источников [27, 28]. Для этого были зафиксированы значения пределов прочности испытуемых материалов и по приведенным в литературе зависимостям определены пределы выносливости исследуемых в работе материалов. Результаты сравнения экспериментальных данных с литературными приведены в таблице. Одно-

Сравнение экспериментальных и теоретических данных

Comparison of experimental and theoretical data

Материал	Экспериментальное значение σ_{-1} , Н/мм ²					Экспериментальное значение σ_B , Н/мм ²				Рассчитанное значение σ_B , Н/мм ²			Оценка адекватности значений и $\sigma_{-1(расч.)}$		
	Номер опыта	$\sigma_{-1}^{оп}$	$\sigma_{-1(ср)}$	$\sigma_{(\sigma_{-1})}^2$	KK	σ_B	$\sigma_{B(ср)}$	σ_B^2	KK	Расчетная формула	$\sigma_{-1(расч.)}$	$\sigma_{-1(ср)}$	$\sigma_{ад}^2$	$\sigma_{экс}^2$	KF
Сталь 40X	141	270	251,0	505,0	0,227	710	785,4	2520,8	0,237	$\sigma_{1(расч.)} = 0,35\sigma_B + 5,3$	253,8	280,19	601,51	450,03	1,37
	149	240				785					280,05				
	145	250				800					285,3				
	143	275				850					302,8				
	146	220				782					279,0				
Сталь 35ХГСА	206	234	276,8	741,2		645	696,2	2927,7		$\sigma_{1(расч.)} = 0,35\sigma_B + 5,3$	231,05	248,97			
	205	360				635					227,55				
	204	280				708					253,1				
	207	300				755					269,55				
	208	270				738					263,6				
Сталь Ст. 6	105	260	253,0	195,0		765	744,0	417,5		$\sigma_{1(расч.)} = 0,35\sigma_B + 12,2$	279,95	272,6			
	106	230				730					267,7				
	107	260				765					279,95				
	108	265				740					271,2				
	109	250				720					264,2				
Сталь 50	15	270	240,0	800,0		720	714,4	926,8		$\sigma_{1(расч.)} = 0,35\sigma_B + 12,2$	264,2	262,4			
	8	210				710					260,7				
	5	270				762					278,9				
	1	220				700					257,2				
	6	230				680					250,2				
Сталь 45	27	260	244,0	330,0		665	663,0	370,0		$\sigma_{1(расч.)} = 0,35\sigma_B + 12,2$	244,95	244,25			
	5	220				630					232,70				
	4	230				670					246,70				
	8	260				670					246,70				
	9	250				680					250,2				
Сталь 20	130	250	242,0	920,0		570	557,0	445,0		$\sigma_{1(расч.)} = 0,35\sigma_B + 12,2$	211,7	207,15			
	138	270				520					194,2				
	135	210				570					211,7				
	133	210				560					208,2				
	134	270				565					209,95				
Бронза БрАЖ-9-4	121	260	230,0	412,5		465	454,0	1642,0		$\sigma_{1(расч.)} = 0,47\sigma_B$	218,55	213,38			
	122	225				445					209,15				
	123	210				465					218,55				
	124	215				392					184,24				
	125	240				503					236,41				

родность разброса экспериментальных данных оценивали критерием Кохрена (KK) [29 – 31]. Для этого находили дисперсии по каждой группе опытов, выбирали максимальную из них и делили на сумму всех дисперсий эксперимента:

$$KK = \frac{\sigma_{S-1 \max}^2}{\sum_1^N \sigma_{S-1}^2};$$

здесь N – число видов материала, использованного в эксперименте.

Затем критерий Кохрена сравнивали с допустимым значением для уровня значимости этого коэффициента, равного 0,05. Результат сравнения свидетельствует о том, что дисперсии дублируемых замеров в эксперименте однородны: $KK = 0,227 < KK_{\text{доп}} = 0,359$.

Для оценки адекватности значений предела выносливости, полученных на основе эмиссии волн напряжений, значениям, полученным путем пересчета прочностных показателей материала по известным из литературы формулам [27, 28], в работе был найден критерий Фишера [29 – 31]:

$$KF = \frac{\sigma_{\text{ад}}^2}{\sigma_{\text{экс}}^2},$$

где $\sigma_{\text{ад}}^2$ – дисперсия адекватности; $\sigma_{\text{экс}}^2$ – дисперсия всего эксперимента.

Для этого из экспериментальных данных определили силовые характеристики процесса деформации материала в точке стабилизации эмиссии волн напряжений. Затем определили значения предела прочности материалов $\sigma_{\text{в}}$, которые пересчитали в значения предела выносливости σ_{-1} с использованием формул работ [27, 28] (см. таблицу). В результате выявлено, что значения предела выносливости материала, определенные по сигналу ЭВН, адекватны при 5 %-ом уровне значимости пределам выносливости, найденным для каждого из испытываемых образцов материала через предел прочности: $KF = 1,37 < KF_{\text{доп}} = 2,28$. Значения предела выносливости, найденного с помощью эмиссии волн напряжений, приведены в таблице.

Метод определения предела выносливости, основанный на регистрации сигнала эмиссии волн напряжений, значительно проще других известных на сегодняшний день методов. По стоимости он сравним с испытанием материала на статическое растяжение. Точность замеров в связи с тем, что ЭВН непосредственно сигнализирует о появлении микропластической деформации, высокая. Аппаратура и установки, на которых можно выполнять такие испытания, близки к стандартным. Все это дает возможность применять предложенный метод в практической деятельности тяжелого машиностроения.

Выводы

Основываясь на том, что деформируемые металлы являются самоорганизующимися системами с реализацией на разных стадиях их нагружения вполне конкретных диссипативных механизмов, образующих соответствующие дислокационные структуры, в работе для ряда материалов продемонстрирована взаимосвязь интенсивности ЭВН дислокаций со значением предела выносливости материала. Таким образом показана возможность использования сопровождающую формирование дислокационных структур эмиссию волн напряжений в качестве источника информации о протекающих в металле (при его нагружении) процессах и выделении силового значения, при котором достигается предел выносливости данного материала. Использование подхода, основанного на синергетически организованной эмиссии волн напряжений, позволяет на практике оперативно получать значение предела выносливости материалов. Это дает возможность повысить надежность изготавливаемых в тяжелом машиностроении изделий.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Школьник Л.М. Методики усталостных испытаний. – М.: Металлургия, 1978. – 304 с.
2. Гребенник В.М. Усталостная прочность и долговечность металлургического оборудования. – М.: Машиностроение, 1969. – 256 с.
3. Серенсен С.В., Когаев В.П., Шнейдерович Р.М. Несущая способность и расчет деталей машин на прочность. – М.: Машиностроение, 1975. – 488 с.
4. Howell F.M., Miller J.L. Axial-stress fatigue strengths of several structural aluminum alloys // Proceeding ASTM. 1955. Vol. 55. P. 955 – 967.
5. Гаврилов Д.А. Корреляционные соотношения между механическими характеристиками в условиях статического и циклического нагружений для конструкционных сталей и сплавов // Проблемы прочности. 1979. № 5. С. 59 – 65.
6. Савельев А.Н., Савельева Е.А., Локтева Н.А. Оценка прочностных свойств материалов элементов технологических машин на основе синергетически организованных сигналов акустической эмиссии // Изв. вуз. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 6. С. 443 – 450.
7. Гурьев А.В., Мишарев Г.М. Особенности процесса начальной стадии пластической деформации при статическом и циклическом нагружении углеродистой стали // Металловедение и прочность материалов. Т. 3: Тр. Волгоградского политехнического института. – Волгоград: изд. ВПИ, 1971. С. 56 – 64.
8. Усталостная долговечность стали мартенситного класса, модифицированной высокоинтенсивными электронными пучками / Ю.Ф. Иванов, Д.А. Бессонов, С.В. Воробьев и др. – Новокузнецк: Изд-во «Интер-Кузбасс», 2011. – 259 с.
9. Синергетика и фракталы в материаловедении / В.С. Иванова, А.С. Баланкин, И.Ж. Бунин, А.А. Охсотоев. – М.: Наука, 1995. – 280 с.
10. Конева Н.А., Лычагин Д.В., Жуковский С.П., Козлов Э.В. Эволюция дислокационной структуры и стадии пластического течения поликристаллического железо-никелевого сплава // Физика металлов и металлословение. 1985. Т. 60. Вып. 1. С. 171 – 179.
11. Зуев Л.Б., Баранникова С.А. Физика прочности и экспериментальная механика: Учебное пособие. – Новосибирск: Наука, 2011. – 350 с.

12. Пат. № 2555506 РФ. Способ регистрации сигналов акустической эмиссии / Е.А. Савельева, А.Н. Савельев. Заявл. 26.03.2014. Бюл. № 19.
13. Использование эмиссии волн напряжений для испытаний материалов изделий / Ю.И. Болотин, В.А. Грешников, А.А. Гусаков, Ю.Б. Дробот. – М.: Изд-во стандартов, 1976. – 272 с.
14. Грешников В.А., Дробот Ю.В. Акустическая эмиссия. Применение для испытаний материалов и изделий. – М.: Изд-во стандартов, 1976. – 272 с.
15. Нацик В.Д. Излучение звука дислокацией, выходящей на поверхность кристалла // Письма в ЖЭТФ. 1968. Т. 8. Вып. 6. С. 324 – 328.
16. Frederick I.R. Dislocation motion as a source of acoustic emission. – In.: Acoustic emission, ASTM STP-505. 1972. P. 129 – 139.
17. Pollock A.A. Stress-wave emission a new tool for industry // Ultrasonics. 1969. Vol. 6(2). 32. P. 88 – 92.
18. Gillis P.P. Dislocation motions and acoustic emission. – In.: Acoustic emission, ASTM STP-505. 1972. P. 20 – 29.
19. Бойко В.С., Гарбер Р.И., Кривенко Л.Ф. Звуковая эмиссия при аннигиляции дислокационного скопления // Физика твердого тела. 1974. Т. 16. № 4. С. 1233 – 1235.
20. Haken H., Synergetic. An introduction. Nonequilibrium phase transitions and self-organization in Physics, Chemistry and Biology. 2nd Edition. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1978.
21. Koneva N.A. Self-organization and phase transition in dislocation structure. – In.: Proc. of 9th ICSMA, Israel, Haifa 1991. London: Fluid Publ. Company LTD. 1991. P. 157 – 164.
22. Glasov M., Llanes L.M., Laird C. Self-organized dislocation structures (SODS) in fatigue metals // Phys. Stat. Sol. (a). 1995. Vol. 149. P. 297.
23. Davidson D.L., Lankford J. Fatigue crack growth in metals and alloys: mechanism and micromechanism // International Materials Reviews. 1992. Vol. 37. No. 2. P. 45 – 76.
24. Иванова В.С., Терентьев В.Ф. Природа усталости металлов. – М.: Металлургия, 1975. – 454 с.
25. Mecke K., Blochwitz G., Kremling U. The development of the dislocation structures during the fatigue process of F.C.C. single crystals // Cryst. Res. And Technol. 1982. Vol. 17. No. 12. P. 1557 – 1570.
26. Mugrabi H. Dislocations in fatigue // In dislocation and Properties of Real Materials (Conf. Proc.) – London: The Institute of Metals. 1985. No. 323. P. 244 – 262.
27. Гребенник В.М., Цапко В.К. Надежность металлургического оборудования. Справочник. – М.: Металлургия, 1980. – 344 с.
28. Кобаев В.П., Дроздов Ю.Н. Прочность и износостойкость деталей машин. – М.: Машиностроение, 1991. – 319 с.
29. Адлер Ю.П. Введение в планирование эксперимента. – М.: Металлургия, 1969. – 155 с.
30. Горбатенко Н.И., Ланкин М.В., Шайхутдинов Д.В. Планирование эксперимента: Учебное пособие. – Новочеркасск: Оникс+, 2007. – 120 с.
31. Рогов В.А., Поздняк Г.Г. Методика и практика технических экспериментов: Учебное пособие. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 288 с.

Поступила в редакцию 29 марта 2018 г.
После доработки 19 апреля 2018 г.
Принята к публикации 4 мая 2018 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. Vol. 62. No. 2, pp. 141–147.

APPLICATION OF STRESS WAVES EMISSION FOR DETERMINATION OF FATIGUE CHARACTERISTICS OF MATERIAL

A.N. Savel'ev, E.A. Savel'eva, D.O. Anisimov, O.D. Prokhorenko

Siberian State Industrial University, Russia, Kemerovo Region, Novokuznetsk

Keywords: emission of stress waves, acoustic emission signal, soft-step loading, ultimate endurance of material.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-2-141-147

REFERENCES

- Abstract.** Results of experimental evaluation of the fatigue characteristics of tested samples material are considered based on emission of stress waves. Using previously published data on synergistically organized acoustic emission, an experiment was prepared and performed. In experiments on different materials, possibility of using acoustic emission signal for operative determination of mechanical characteristics and, above all, the limit of endurance were demonstrated. Samples for strength testing of materials were made of five steel grades and one grade of Br AZh9-4 bronze. Five experiments were conducted on each of the materials. The samples in the experiment underwent a fine-step loading, at each step of it radiation of signal occurred simultaneously, and another series of dislocations was prepared, that could reach surface of crystal and emit a stress wave at the next moment of loading. Thus, the joint radiation of energy dislocations prepared for movement was already formed. A comparison of experimental data, obtained on the basis of acoustic emission, with calculated values of endurance limit, obtained by empirical formulas through the ultimate strength of this material, performed by the Fisher criterion, has shown their adequacy at a significance level of 5 %. Evaluation of the experimental results of endurance limit determination on basis of acoustic emission by the Cochran test indicates that variances of measurement results in experiment are uniform for all types of used materials. The results have shown that such method on the basis of synergistically organized acoustic emission allows us to quickly obtain experimental values of endurance limit of material with sufficiently high degree of accuracy.
1. Shkol'nik L.M. *Metodiki ustalostnykh ispytaniy* [Fatigue test methods]. Moscow: Metallurgiya, 1978, 304 p. (In Russ.).
 2. Grebennik V.M. *Ustalostnaya prochnost' i dolgovechnost' metallurgicheskogo oborudovaniya* [Fatigue strength and durability of metallurgical equipment]. Moscow, Mashinostroyeniye, 1969, 256 p. (In Russ.).
 3. Serensen S.V., Kogaev V.P., Shneiderovich R.M. *Nesushchaya sposobnost' i raschet detalei mashin na prochnost'* [Carrying capacity and structural analysis of machine parts]. Moscow: Mashinostroyeniye, 1975, 488 p. (In Russ.).
 4. Howell F.M., Miller J.L. Axial-stress fatigue strengths of several structural aluminum alloys. *Proceeding ASTM*. 1955, vol. 55, pp. 955–967.
 5. Gavrilov D.A. Correlation between mechanical characteristics under static and cyclic loading conditions for structural steels and alloys. *Problemy prochnosti*. 1979, no. 5, pp. 59–65. (In Russ.).
 6. Savel'ev A.N., Savel'eva E.A., Lokteva N.A. Strength properties evaluation of materials of technological machines elements based on the synergetically organized signals of acoustic emission. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017, vol. 60, no. 6, pp. 443–450. (In Russ.).
 7. Gur'ev A.V., Misharev G.M. Features of the initial stage of plastic deformation under static and cyclic loading of carbon steel. In: *Metallovedenie i prochnost' materialov. T. 3: Tr. Volgogradskogo politekhnicheskogo instituta*. Volgograd: VPI, 1971, pp. 56–64. (In Russ.).

8. Ivanov Yu.F., Bessonov D.A., Vorob'ev S.V. etc. *Ustalostnaya dolgovechnost' stali martensitnogo klassa, modifitsirovannoi vysokointensivnymi elektronnyimi puchkami* [Fatigue life of martensitic steel modified with high-intensity electron beams]. Novokuznetsk: Inter-Kuzbass, 2011, 259 p. (In Russ.).
9. Ivanova V.S., Balankin A.S., Bunin I.Zh., Okhsotoev A.A. *Sinergetika i fraktaly v materialovedenii* [Synergetics and fractals in materials science]. Moscow: Nauka, 1995, 280 p. (In Russ.).
10. Koneva N.A., Lychagin D.V., Zhukovskii S.P., Kozlov E.V. Evolution of the dislocation structure and stages of plastic flow of a polycrystalline iron-nickel alloy. *Physics of Metals and Metallography*. 1985, vol. 60, no. 1, pp. 157–166.
11. Zuev L.B., Barannikova S.A. *Fizika prochnosti i eksperimental'naya mekhanika: uchebnoe posobie* [Physics of strength and experimental mechanics: Manual]. Novosibirsk: Nauka, 2011, 350 p. (In Russ.).
12. Savel'eva E.A., Savel'ev A.N. *Sposob registratsii signalov akusticheskoi emissii* [Method of recording for acoustic emission signals]. Patent RF no. 2555506. *Bulleten' izobretenii*. 2014, no. 19. (In Russ.).
13. Bolotin. Yu.I., Greshnikov V.A., Gusakov A.A., Drobot Yu.B. *Ispol'zovanie emissii voln napryazhenii dlya ispytani materialov izdelii* [Using emission of stress waves for testing the products materials]. Moscow: Izd-vo standartov, 1976, 272 p. (In Russ.).
14. Greshnikov V.A., Drobot Yu.V. *Akusticheskaya emissiya. Primenenie dlya ispytani materialov i izdelii* [Acoustic emission. Application for testing of materials and products]. Moscow: Izd-vo standartov, 1976, 272 p. (In Russ.).
15. Natsik V.D. Radiation of sound by a dislocation that emerges on the surface of a crystal. *Pis'ma v ZhETF*. 1968, vol. 8, no. 6, pp. 324–328. (In Russ.).
16. Frederick I.R. Dislocation motion as a source of acoustic emission. In.: *Acoustic emission, ASTM STP-505*. 1972, pp. 129–139.
17. Pollock A.A. Stress-wave emission a new tool for industry. *Ultrasonics*. 1969, vol. 6 (2), no. 32, pp. 88–92.
18. Gillis P.P. Dislocation motions and acoustic emission. In.: *Acoustic emission, ASTM STP-505*, 1972, pp. 20–29.
19. Boiko V.S., Garber R.I., Krivenko L.F. Sound emission at annihilation of a dislocation cluster. *Fizika tverdogo tela*. 1974, vol. 16, no. 4, pp. 1233–1235. (In Russ.).
20. Haken H. *Synergetic. An introduction. Nonequilibrium phase transitions and self-organization in Physics, Chemistry and Biology*. 2nd ed. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1978.
21. Koneva N.A. Self-organization and phase transition in dislocation structure. In.: *Proc. of 9th ICSMA, Israel, Haifa 1991*. London: Fruid Publ. Company LTD, 1991, pp. 157–164.
22. Glasov M., Llanes L.M., Laird C. Self-organized dislocation structures (SODS) in fatigue metals. *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1995, vol. 149, pp. 297.
23. Davidson D.L., Lankford J. Fatigue crack growth in metals and alloys: mechanism and micromechanism. *International Materials Reviews*. 1992, vol. 37, no. 2, pp. 45–76.
24. Ivanova V.S., Terent'ev V.F. *Priroda ustalosti metallov* [Nature of metal fatigue]. Moscow: Metallurgiya, 1975, 454 p. (In Russ.).
25. Mecke K., Blochwitz G., Kremling U. The development of the dislocation structures during the fatigue process of F.C.C. single crystals. *Cryst. Res. And Technol.* 1982, vol. 17, no. 12, pp. 1557–1570.
26. Mugrabi H. Dislocations in fatigue. In: *Dislocation and Properties of Real Materials (Conf. Proc.)*. London: The Institute of Metals, 1985, no. 323, pp. 244–262.
27. Grebennik V.M., Tsapko V.K. *Nadezhnost' metallurgicheskogo oborudovaniya. Spravochnik* [Reliability of metallurgical equipment. Reference book]. Moscow: Metallurgiya, 1980, 344 p. (In Russ.).
28. Kogaev V.P., Drozdov Yu.N. *Prochnost' i iznosostokost' detalei mashin* [Strength and wear resistance of machine parts]. Moscow: Mashinostroenie, 1991, 319 p. (In Russ.).
29. Adler Yu.P. *Vvedenie v planirovanie eksperimenta* [Introduction to experiment planning]. Moscow: Metallurgiya, 1969, 155 p. (In Russ.).
30. Gorbatenko N.I., Lankin M.V., Shaikhutdinov D.V. *Planirovanie eksperimenta: Uchebnoe posobie* [Experiment planning: Manual]. Novocherkassk: Oniks+, 2007, 120 p. (In Russ.).
31. Rogov V.A., Pozdnyak G.G. *Metodika i praktika tekhnicheskikh eksperimentov: Uchebnoe posobie* [Method and practice of technical experiments: Textbook]. Moscow: Izdatel'skii tsentr "Akademiya", 2005, 288 p. (In Russ.).

Information about the authors:

A.N. Savel'ev, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair of Mechanics and Machine Engineering (savel'ev2000@mail.ru)

E.A. Savel'eva, Candidates for a degree of Cand. Sci. (Eng.) of the Chair of Mechanics and Machine Engineering

D.O. Anisimov, Postgraduate of the Chair of Mechanics and Machine Engineering

O.D. Prokhorenko, Cand. Sci. (Eng.), Senior Lecturer of the Chair "Thermal Power and Ecology" (kafedra-TEE@yandex.ru)

Received March 29, 2018

Revised April 19, 2018

Accepted May 4, 2018

ВЛИЯНИЕ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА НА ХАРАКТЕР ДВИЖЕНИЯ АВТОВОЛН ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ СТАЛЬНОЙ ПЛАСТИНЫ*

Гагарин А.Ю.¹, аспирант кафедры естественнонаучных дисциплин

им. В.М. Финкеля (s.nk@mail.ru)

Сарычев В.Д.¹, к.т.н., доцент кафедры естественнонаучных дисциплин

им. В.М. Финкеля (sarychev_vd@mail.ru)

Невский С.А.¹, к.т.н., доцент кафедры естественнонаучных дисциплин

им. В.М. Финкеля (nevskiy.sergei@yandex.ru)

Потекаев А.И.², д.ф.-м.н., профессор, директор Сибирского физико-технического

института им. В.Д. Кузнецова (СФТИ ТГУ) (potekaev@spti.tsu.ru)

¹ Сибирский государственный индустриальный университет

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

² Национальный исследовательский Томский государственный университет

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

Аннотация. Несмотря на растущий интерес к использованию токовых воздействий для интенсификации формоизменения надежные экспериментальные и теоретические представления о процессах пластической деформации весьма ограничены, а физическая природа эффекта пластификации металлов изучена явно недостаточно. Это сдерживает использование перспективного явления в технологии обработки металлов давлением. Перспективным для решения задач исследования механизмов развитой электростимулированной пластической деформации может явиться подход к пластическому течению как к волновому процессу. Методами инфракрасной термографии и двухэкспозиционной спекл-интерферометрии исследована пластическая деформация малоуглеродистой стали при воздействии импульсного электрического тока. Установлено, что внешнее электрическое воздействие приводит к увеличению скорости волн пластичности на 65 %. Анализ картин распределения скоростей показал, что распределение скорости имеет вид «ударного перехода». В начале координат скорость движения материала равна нулю (неподвижный захват), а на правой части кривой скорость материала равна скорости растяжения, задаваемой испытательной машиной. Воздействие электрического тока приводит к расщеплению скоростей смещений как на подвижных, так и на неподвижных концах образцов. Термографические исследования показали наличие градиента температуры, направленного от зажимов к центру образца, что не совпадает с картиной распределения смещений. Установлено, что при первичной обработке мощными токовыми импульсами в центральной области образца температура образца достигает 351 К, а в области, прилегающей к зажимам, 330 К, то есть температура повысилась на 53 К. Последующие обработки приводят к незначительному повышению температуры. По литературным данным такое повышение температуры для исследуемой стали приводит к снижению предела текучести на 10 %, что соответствует результатам настоящего эксперимента. Если изменение скорости движения медленной волны при пропускании тока ранее было обнаружено и подтверждается в настоящей работе, то анализ распределения скоростей по координате показал, что импульсный ток приводит к расщеплению профиля скоростей вблизи подвижного захвата.

Ключевые слова: электроимпульсная обработка, пластическая деформация, эффект электропластичности.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-2-148-153

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы исследования в области физического материаловедения и обработки материалов сосредоточены на использовании внешних энергетических воздействий для повышения эксплуатационных свойств получаемых материалов. Прогресс в разви-

тии современных металлообрабатывающих технологий связывается с использованием электрических токов высокой плотности [1]. Особенно это актуально для металлургической, авиационной, автомобильной и аэрокосмической отраслей промышленности. Эффекты токового воздействия при деформировании металлических изделий являются многофакторными и состоят в снижении усилий при металлообработке, напряжений течения, увеличении пластичности, ускорении старения и рекристаллизации, уменьшении размера зерен при снижении остаточных напряжений, уменьшении упругого возврата [2]. Это относится к процессамковки и прокатки [3, 4], волочения [5, 6], металлооб-

* Работа проведена при поддержке гранта РФФИ № 17-32-50012/17 от 18.10.2017 шифр «Стажер» и государственного задания Минобрнауки РФ № 3.1283.2017/4.6.

Особую благодарность за помощь в проведении опытов и расшифровки данных измерительного оборудования коллектив авторов выражает сотрудникам ИФПМ А.Г. Лунёву и В.В. Горбатенко.

работки [7, 8], соединения материалов [9, 10], спекания [11, 12], листовой штамповки [13 – 16].

Наиболее подробно использование электрических воздействий и возможные механизмы электростимуляции рассмотрены в обзорных работах [17, 18]. Несмотря на растущий интерес к использованию токовых воздействий для интенсификации формоизменения надежные экспериментальные данные и теоретические представления о процессах пластической деформации весьма ограничены, а физическая природа эффекта пластификации металлов изучена явно недостаточно. Это снижает перспективы использования явления в технологии обработки металлов давлением. Удобным и перспективным для решения задач исследования механизмов развитой электростимулированной пластической деформации может явиться синергетический подход к пластическому течению как к волновому процессу. Впервые на это обращено внимание в работе [19].

В настоящей работе предпринята попытка использовать представления о волновом процессе пластической деформации [20] как движении волны типа ударного перехода [21]. Проведена аналогия со структурой ударной волны в газах [22], рассмотрено влияние различных физических процессов, происходящих во фронте ударной волны, на внутреннюю структуру фронта. Поэтому целью настоящей работы является экспериментальное определение влияния электрического тока на профиль волны типа «ударного перехода».

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве материала исследования использовали конструкционную сталь марки 08пс. Испытания на растяжение были выполнены на плоских образцах в форме двойной лопатки с размерами рабочей части $50 \times 10 \times 2$ мм, которые вырезали из полос холодной прокатки после отжига в печи при температуре 600°C в течение 60 мин. Как и в работах [20, 23], образцы растягивали на универсальной испытательной машине «Instron 1185» при температуре 25°C с постоянной скоростью перемещения подвижного захвата $0,2$ мм/мин ($\approx 3,3 \cdot 10^{-6}$ м/с). Для исследований макроскопической локализации пластического течения использовали технику двухэкспозиционной спекл-фотографии [20], которая сочетает в себе возможности наблюдения всего деформируемого образца в целом (характерный размер поля зрения примерно 100×100 мм) с разрешающей способностью приблизительно 1 мкм.

Импульсный электрический ток подавали от генератора однополярных токовых импульсов [24]. Электрический контакт с образцом обеспечивали использованием самозажимного захвата машины. Для ее защиты от воздействия токовых импульсов были разработаны специальные диэлектрические переходные втулки. Импульсы электрического тока синусоидальной формы амплитудой 3500 А (175 А/мм²), длительностью

100 мкс и частотой следования 10 Гц подавали в течение 30 с после достижения площадки текучести. Затем, спустя 90 с, токовое воздействие повторяли.

Исследования кинетики развития неоднородной пластической деформации проводили с помощью измерительных комплексов ALMEC с фотографической и ALMEC-TV с цифровой регистрацией изображения [25], которые позволяют восстанавливать поле векторов смещения. Из зависимостей координат очагов локализации X от времени t определяли пространственный λ и временной T периоды соответствующих процессов, а затем вычисляли скорость движения очагов локализованной пластичности.

Изменение характеристик тепловых процессов, происходящих в образце, изучали методом инфракрасной термографии [26].

Регистрацию спеклограмм, термограмм и осциллограмм осуществляли на площадке текучести.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена характерная кривая деформационного нагружения в координатах напряжение – деформация при воздействии электрического тока. Видно, что приложение электрического тока приводит к осцилляции деформирующего усилия, связанной со скачками пластической деформации. Это согласуется с принятыми представлениями об электропластической деформации [1, 2].

Одним из факторов, отвечающих за наблюдаемое снижение деформирующего усилия при воздействии тока, является изменение температуры материала. Термографические исследования (рис. 2, а) показали наличие градиента температуры, направленного от центра образца к зажимам. Эволюция температурных полей во времени в областях 2 и 3 (рис. 2, а) представлена на рис. 2, б: зависимость температуры имеет скачкообразный вид. Наибольшее значение температуры в области 2 составляет 351 К, а в области 3 – 330 К. Последующие обработки током приводят к незначительному повышению температуры. Такое поведение температу-

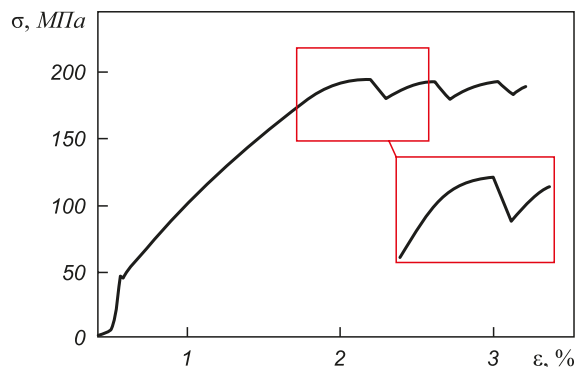


Рис. 1. Диаграмма нагружения

Fig. 1. Loading diagram

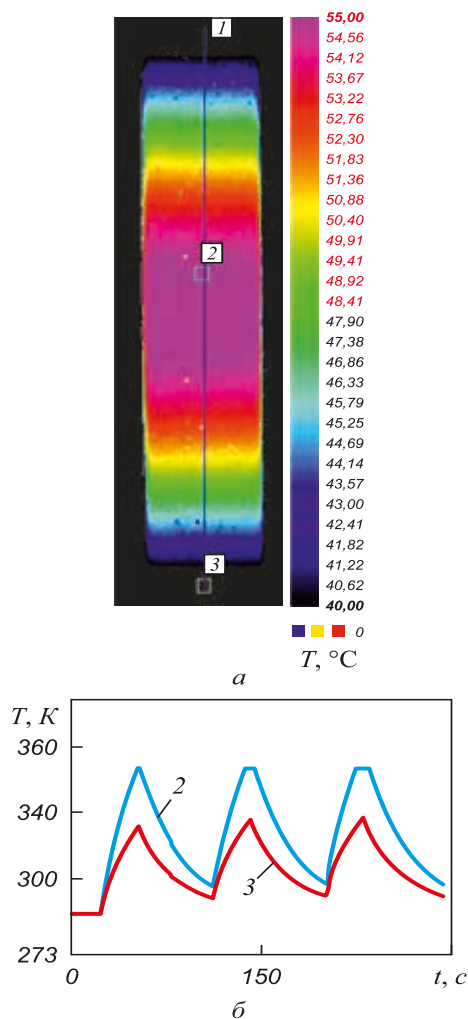


Рис. 2. Термограмма – распределение температуры в образце (а) и величина средней температуры в секторах 2 и 3 (1 – ось образца на поз. а)

Fig. 2. Thermogram – temperature distribution in a sample (a) and average temperature value in sectors 2 and 3 (1 indicates the sample axis at a)

ры может быть объяснено тем, что тепло не успевает рассеиваться при частоте следования импульсов 10 Гц. При достижении температурой максимального значения наблюдается снижение деформирующего усилия на 7 % при первой обработке токовыми импульсами и на 4 % при последующих обработках.

Изменение температуры вследствие джоулева нагрева может быть вычислено по формуле, предложенной в работе [27]:

$$\Delta T = \frac{t_1 f}{cm} R \int_0^{\tau} i(t)^2 dt, \quad (1)$$

где $i(t) = \begin{cases} I_m \sin\left(\frac{2\pi}{T} t\right), & 0,1n < t < 10^{-4} + 0,1n; \\ 0, & 10^{-4} + 0,1n < t < 0,1(n+1) \end{cases}$; $R = \frac{\rho l}{S}$; t_1 – время воздействия тока (1 имп.); I_m – амплитудное зна-

чение тока; $n = 0, 1, 2, \dots$; ρ – удельное электрическое сопротивление; l – длина рабочей части образца; S – площадь поперечного сечения; t – время; C – удельная теплоемкость; T – период импульса; f – частота следования импульсов; m – масса образца.

Оценки величины ΔT показали, что для стали ($\rho = 1,78 \cdot 10^{-7}$ Ом·м; $C = 482$ Дж/(кг·К); $\gamma = 7843$ кг/м³ – плотность вещества) $\Delta T = 21$ К за время одного импульса, что не противоречит данным эксперимента $\Delta T_{\text{exp}} = 30$ К (где ΔT_{exp} – изменение температуры, полученное из анализа термограмм). Расчет по формуле $\frac{C\gamma\Delta E_{\text{exp}}}{N}$ (где N – число атомов в образце) показал, что энергия, которая приходится на один атом, составляет приблизительно 10^{-3} эВ, что соответствует оценкам, сделанным в работе [28]. С другой стороны, упругая энергия на один атом составляет 10^{-6} эВ [28], что позволяет сделать вывод о том, что структурные преобразования в деформируемой системе являются более быстрым каналом превращения электрической энергии по сравнению с теплопроводностью [28].

Одним из проявлений структурной перестройки деформируемой системы являются волны локализованного пластического течения, которые проявляются в виде неоднородности распределения смещений по образцу. Скорость очагов локализации, определенная из хронограмм съемки спеклов, находится в пределах от 0,0925 до 0,1044 мм/с без воздействия тока и от 0,1369 до 0,1722 мм/с при воздействии тока. Таким образом, импульсный электрический ток увеличивает скорость волн пластичности на 65 %.

Зависимости скорости точек пластины от продольной координаты получены из зависимости смещений от координаты за определенное время ($\tau = 10$ с), построенной по экспериментальным данным спекл-интерферограмм. Зависимости скоростей получаются делением перемещений на время τ (рис. 3). Эти зависимости имеют вид «ударного перехода». При $x = 0$ скорость движения материала равна нулю, что соответствует области с неподвижным захватом, а на правой стороне графика после ударного перехода скорость материала равна скорости растяжения, задаваемой испытательной машиной (рис. 3, а).

При отсутствии тока (рис. 3, а) значение скорости растяжения для всех моментов времени остается одинаковым. Пропускание тока приводит к тому, что скорости деформации становятся различными: происходит расщепление (рис. 3, б). Кривая 5 (рис. 3, а) и кривая 2 (рис. 3, б) относятся к одному моменту времени – началу включения тока. Если изменение скорости движения медленной автоволны при пропускании тока ранее было обнаружено в работе [2] и подтверждается в настоящей работе, то расщепление скорости смещений на подвижном захвате выявлено впервые в настоящей работе.

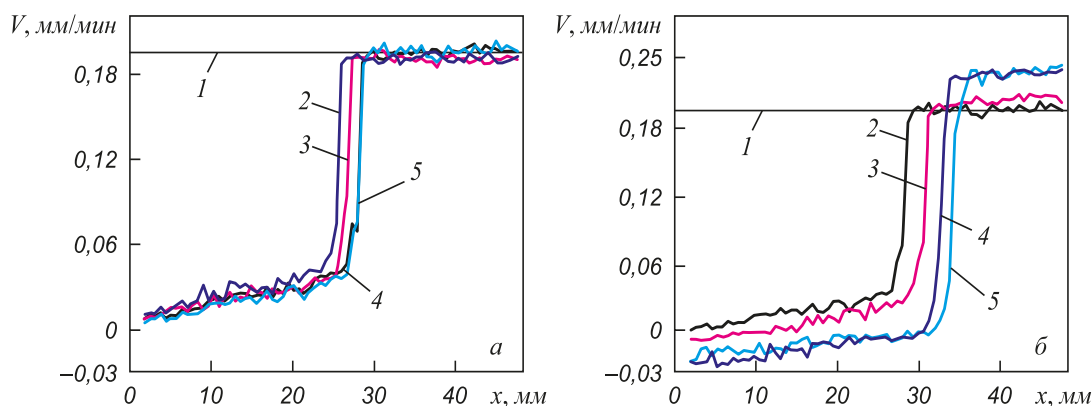


Рис. 3. Зависимость продольной скорости от продольной координаты в различные моменты времени: а – без тока (2 – 380 с; 3 – 390 с; 4 – 400 с; 5 – 402 с); б – с током (2 – 402 с; 3 – 425 с; 4 – 440 с; 5 – 450 с)

Fig. 3. Dependence of longitudinal velocity on longitudinal coordinate at different points in time: а – without current (2 – 380 s; 3 – 390 s; 4 – 400 s; 5 – 402 s); б – with current (2 – 402 s; 3 – 425 s; 4 – 440 s; 5 – 450 s)

ВЫВОДЫ

Установлено, что воздействие импульсного электрического тока приводит к увеличению скорости распространения автоволны пластичности на 65 %. Использование распределения скоростей по координате для интерпретации экспериментальных данных позволило определить влияние импульсного тока на вид (профиль) скорости. Выявлено, что импульсный ток приводит к расщеплению профиля скоростей вблизи подвижного захвата.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Ruszkiewicz B.J., Grimm T., Ragai I., Mears L., Roth J.T. A Review of Electrically-Assisted Manufacturing With Emphasis on Modeling and Understanding of the Electroplastic Effect // *Journal of Manufacturing Science and Engineering*. 2017. Vol. 139. No. 11. P. 110801 (1-15).
- Электростимулированная пластичность металлов и сплавов / В.Е. Громов, Л.Б. Зуев, Э.В. Козлов, В.Я. Целлермаер. – М.: Наука, 1996. – 293 с.
- Jones J.J., Mears L. Constant Current Density Compression Behavior of 304 Stainless Steel and Ti-6Al-4V During Electrically-Assisted Forming // *ASME Journal of Manufacturing Science and Engineering*. 2011. Paper No. MSEC2011-50287. P. 629 – 637.
- Hong S., Jeong Y., Chowdhury M.N., Chun D., Kim M., Han H.N. Feasibility of Electrically Assisted Progressive Forging of Aluminum 6061-T6 Alloy // *CIRP Ann. Manuf. Technol.* 2015. Vol. 64. No. 1. P. 277 – 280.
- Tang G., Zhang J., Yan Y., Zhou H., Fang W. // *The Engineering Application of the Electroplastic Effect in the Cold-Drawing of Stainless Steel Wire* // *J. Mater. Process. Technol.* 2003. Vol. 137. No. 1. P. 96 – 99.
- Egea A.J.S., Rojas H.A.G., Celentano D.J., Peiro J.J. Mechanical and Metallurgical Changes on 308L Wires Drawn by Electropulses // *Mater. Des.* 2016. Vol. 90. P. 1159 – 1169.
- Zhang D., To S., Zhu Y.H., Wang H., Tang G.Y. Static Electropulsing-Induced Microstructural Changes and Their Effect on the Ultra-Precision Machining of Cold-Rolled AZ91 Alloy // *Metall. Mater. Trans. A*. 2012. Vol. 43. No. 4. P. 1341 – 1346.
- Hameed S., Rojas H.A.G., Egea A.J.S., Alberro A.N. Electroplastic Cutting Influence on Power Consumption During Drilling Process // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2016. Vol. 87. No. 5-8. P. 1835 – 1841.
- Liu X., Lan S., Ni J. Electrically Assisted Friction Stir Welding for Joining Al 6061 to TRIP 780 Steel // *J. Mater. Process. Technol.* 2015. Vol. 219. P. 112 – 123.
- Santos T.G., Lopes N., Machado M., Vilaca P., Miranda R. Surface Reinforcement of AA5083-H111 by Friction Stir Processing Assisted by Electrical Current // *J. Mater. Process. Technol.* 2015. Vol. 216. P. 375 – 380.
- Grasso S., Sakka Y., Maizza G. Electric Current Activated/ Assisted Sintering (ECAS): A Review of Patents 1906–2008 // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2009. Vol. 10. No. 5. P. 053001.
- Langer J., Hoffmann M.J. Direct Comparison Between Hot Pressing and Electric Field-Assisted Sintering of Submicron Alumina // *Acta Mater.* 2009. Vol. 57. No. 18. P. 5454 – 5465.
- Xu D., Lu B., Cao T., Zhang H., Chen J., Long H., Cao J. Enhancement of Process Capabilities in Electrically-Assisted Double Sided Incremental Forming // *Mater. Des.* 2016. Vol. 92. P. 268 – 280.
- Valoppi B., Egea A.J.S., Zhang Z., Rojas H.A.G., Ghiotti A., Bruschetti S., Cao J. A Hybrid Mixed Double-Sided Incremental Forming Method for Forming Ti₆Al₄V Alloy // *CIRP Ann. Manuf. Technol.* 2016. Vol. 65. No. 1. P. 309 – 312.
- Xie H., Dong X., Peng F., Wang Q., Liu K., Wang X., Chen F. Investigation on the Electrically-Assisted Stress Relaxation of AZ31B Magnesium Alloy Sheet // *J. Mater. Process. Technol.* 2016. Vol. 227. P. 88 – 95.
- Liu R., Lu B., Xu D., Chen J., Chen F., Ou H., Long H. Development of Novel Tools for Electricity-Assisted Incremental Sheet Forming of Titanium Alloy // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2016. Vol. 85. No. 5. P. 1137 – 1144.
- Nguyen-Tran H., Oh H., Hong S., Han H.N., Cao J., Ahn S., Chun D. A Review of Electrically-Assisted Manufacturing // *Int. J. Precis. Eng. Manuf. Green Technol.* 2015. Vol. 2. No. 4. P. 365 – 376.
- Guan L., Tang G., Chu P.K. Recent Advances and Challenges in Electroplastic Manufacturing Processing of Metals // *J. Mater. Res.* 2010. Vol. 25. No. 7. P. 1215 – 1224.
- Зуев Л.Б., Громов В.Е., Пеккер Н.В. Электростимулирование волн пластичности при распространении полос Людерса // *Металлофизика*. 1992. № 11. С. 88.
- Зуев Л.Б., Данилов В.И., Баранникова С.А. Физика макролокализации пластического течения. – Новосибирск: Наука, 2008. – 328 с.
- Сарычев В.Д., Петрунин В.А. Фильтрационная модель пластической деформации // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 1993. № 2. С. 29 – 33.
- Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Ударные волны большой амплитуды в газах // *Успехи физических наук*. 1957. Т. 63. № 11. С. 613 – 641.

23. Баранникова С.А., Косинов Д.А., Зуев Л.Б., Громов В.Е., Коновалов С.В. Влияние водорода на макролокализацию пластической деформации низкоуглеродистой стали // Изв. вуз. Черная металлургия. 2016. Т. 59. № 12. С. 891 – 895.
24. Кузнецов В.А., Громов В.Е., Кузнецова Е.С., Гагарин А.Ю., Косинов Д.А. Аппаратурное обеспечение электростимулированной обработки металлов // Изв. вуз. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 2. С. 157 – 163.
25. Zuev L.B., Gorbatenko V.V., Pavlichev K.V. Elaboration of speckle photography techniques for plastic flow analyses // Measur. Sci. Technol. 2010. Vol. 21. No. 5. P. 054014 – 054019.
26. Федорова А.Ю., Банников М.В., Плехов О.А. Применения метода инфракрасной термографии для определения параметров

линейной механики трещин // Вестник ПНИПУ. Механика. 2012. № 2. С. 215 – 225.

27. Pengchao Song, Xifeng Li, Wei Ding, Jun Chen. Electroplastic Tensile Behavior of 5A90 Al–Li Alloys // Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.). 2014. Vol. 27. No. 4. P. 642 – 648.
28. Каминский П.П. Необратимая деформация кристаллов как структурное превращение, инициируемое изменением межатомного взаимодействия. Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. – Томск: ИФПМ СО РАН, 2015. – 39 с.

Поступила в редакцию 26 марта 2018 г.

После доработки 18 мая 2018 г.

Принята к публикации 6 июня 2018 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. Vol. 62. No. 2, pp. 148–153.

INFLUENCE OF PULSED ELECTRIC CURRENT ON THE WAVES MOTION CHARACTER OF PLASTIC DEFORMATION AT TENSION OF A STEEL PLATE

A.Yu. Gagarin¹, V.D. Sarychev¹, S.A. Nevskii¹, A.I. Potekaev²

¹Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Kemerovo Region, Russia

²National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia

Abstract. Infrared thermography and two-exposure speckle interferometry have been used to study the plastic deformation of low-carbon steel under the action of pulsed electric current. It was established that external electric effect leads to an increase in velocity of plastic waves by 65 %. Analysis of the velocity distribution patterns showed that they have the profile of “shock transition”. At the origin, velocity of the material is zero (motionless gripping), and at the right end of the curve material velocity is equal to stretching speed specified by testing machine. The effect of electric current leads to splitting of the displacements velocities, both at moving and stationary ends of the samples. It is assumed that the observed splitting is related to the Stark splitting of energy levels of the deformed system. This splitting leads to a decrease in the potential barrier for the motion of defects in crystal lattice. Thermographic studies have shown presence of a temperature gradient directed from clamps to center of the sample, which does not coincide with pattern of displacement distribution. It was determined that during the primary treatment with high power current pulses in the central area of the sample, sample temperature reaches 351 K, and 330 K in the area adjacent to clamps. Subsequent treatments result in a slight increase in temperature. This behavior of temperature can be explained by the fact that heat does not dissipate at a repetition rate of 10 Hz. On an average, sample temperature increases by 30 K. Theoretical calculation has shown that the Joule effect leads to an increase in temperature of the sample by 21 K per pulse, which is practically in agreement with experimental results. Estimates of thermal energy and energy of elastic deformation have shown that the fastest channel for converting the energy of electric pulse is structural changes in deformable system, which lead to the observed decrease in deforming force.

Keywords: electropulse treatment, plastic deformation, electroplasticity effect.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-2-148-153

REFERENCES

1. Ruszkiewicz B.J., Grimm T., Ragai I., Mears L., Roth J.T. A review of electrically-assisted manufacturing with emphasis on modeling and understanding of the electroplastic effect. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*. 2017, vol. 139, no. 11, pp. 110801 (1-15).

2. Gromov V.E., Zuev L.B., Kozlov E.V., Tsellermaer V.Ya. *Elektrostimulirovannaya plastichnost' metallov i spлавov* [Electrostimulated plasticity of metals and alloys]. Moscow: Nauka, 1996, 293 p. (In Russ.).
3. Jones J.J., Mears L. Constant current density compression behavior of 304 stainless steel and Ti-6Al-4V during electrically-assisted forming. *ASME Journal of Manufacturing Science and Engineering*. 2011, Paper no. MSEC2011-50287, pp. 629–637.
4. Hong S., Jeong Y., Chowdhury M.N., Chun D., Kim M., Han H.N. Feasibility of electrically assisted progressive forging of aluminum 6061-T6 alloy. *CIRP Ann. Manuf. Technol.* 2015, vol. 64, no. 1, pp. 277–280.
5. Tang G., Zhang J., Yan Y., Zhou H., Fang W. The engineering application of the electroplastic effect in the cold-drawing of stainless steel wire. *J. Mater. Process. Technol.* 2003, vol. 137, no. 1, pp. 96–99.
6. Egea A.J.S., Rojas H.A.G., Celentano D.J., Peiro J.J. Mechanical and metallurgical changes on 308L wires drawn by electropulses. *Mater. Des.* 2016, vol. 90, pp. 1159–1169.
7. Zhang D., To S., Zhu Y.H., Wang H., Tang G.Y. Static electropulsing-induced microstructural changes and their effect on the ultra-precision machining of cold-rolled AZ91 alloy. *Metall. Mater. Trans.* A 2012, vol. 43, no. 4, pp. 1341–1346.
8. Hameed S., Rojas H.A.G., Egea A.J.S., Alberro A.N. Electroplastic cutting influence on power consumption during drilling process. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2016, vol. 87, no. 5-8, pp. 1835–1841.
9. Liu X., Lan S., Ni J. Electrically assisted friction stir welding for joining Al 6061 to TRIP 780 steel. *J. Mater. Process. Technol.* 2015, vol. 219, pp. 112–123.
10. Santos T.G., Lopes N., Machado M., Vilaca P., Miranda R. Surface reinforcement of AA5083-H111 by friction stir processing assisted by electrical current. *J. Mater. Process. Technol.* 2015, vol. 216, pp. 375–380.
11. Grasso S., Sakka Y., Maizza G. Electric current activated/ assisted sintering (ECAS): A review of Patents 1906–2008. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2009, vol. 10, no. 5, pp. 053001.
12. Langer J., Hoffmann M.J. Direct comparison between hot pressing and electric field-assisted sintering of submicron alumina. *Acta Mater.* 2009, vol. 57, no. 18, pp. 5454–5465.
13. Xu D., Lu B., Cao T., Zhang H., Chen J., Long H., Cao J. Enhancement of process capabilities in electrically-assisted double sided incremental forming. *Mater. Des.* 2016, vol. 92, pp. 268–280.
14. Valoppi B., Egea A.J.S., Zhang Z., Rojas H.A.G., Ghiotti A., Bruschini S., Cao J. A hybrid mixed double-sided incremental forming method for forming Ti6Al4V alloy. *CIRP Ann. Manuf. Technol.* 2016, vol. 65, no. 1, pp. 309–312.
15. Xie H., Dong X., Peng F., Wang Q., Liu K., Wang X., Chen F. Investigation on the electrically-assisted stress relaxation of AZ31B

- magnesium alloy sheet. *J. Mater. Process. Technol.* 2016. vol. 227, pp. 88–95.
16. Liu R., Lu B., Xu D., Chen J., Chen F., Ou H., Long H. Development of novel tools for electricity-assisted incremental sheet forming of titanium alloy. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2016, vol. 85, no. 5, pp. 1137–1144.
 17. Nguyen-Tran H., Oh H., Hong S., Han H.N., Cao J., Ahn S., Chun D. A Review of electrically-assisted manufacturing. *Int. J. Precis. Eng. Manuf. Green Technol.* 2015, vol. 2, no. 4, pp. 365–376.
 18. Guan L., Tang G., Chu P.K. Recent advances and challenges in electroplastic manufacturing processing of metals. *J. Mater. Res.* 2010, vol. 25, no. 7, pp. 1215–1224.
 19. Zuev L.B., Gromov V.E., Pekker N.V. Electrostimulation of plasticity wave during the propagation of Lueders lines. *Metallofizika.* 1992, no. 11, pp. 88. (In Russ.).
 20. Zuev L.B., Danilov V.I., Barannikova S.A. *Fizika makrolokalizatsii plasticheskogo techeniya* [Physics of macrolocalization of plastic flow]. Novosibirsk: Nauka, 2008, 328 p. (In Russ.).
 21. Sarychev V.D., Petrunin V.A. Filtration model of plastic deformation. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy.* 1993, no. 2, pp. 29–33. (In Russ.).
 22. Zel'dovich Ya.B., Raizer Yu.P. Large amplitude shock waves in gases. *Uspekhi fizicheskikh nauk.* 1957, vol. 63, no. 11, pp. 613–641. (In Russ.).
 23. Barannikova S.A., Kosinov D.A., Zuev L.B., Gromov V.E., Konovalov S.V. Hydrogen effect on macrolocalization of plastic deformation of low carbon steel. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy.* 2016, vol. 59, no. 12, pp. 891–895. (In Russ.).
 24. Kuznetsov V.A., Gromov V.E., Kuznetsova E.S., Gagarin A.Yu., Kosinov D.A. Equipment provision of electrostimulated metal processing. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy.* 2017, vol. 60, no. 2, pp. 157–163. (In Russ.).
 25. Zuev L.B., Gorbatenko V.V., Pavlichev K.V. Elaboration of speckle photography techniques for plastic flow analyses. *Measur. Sci. Technol.* 2010, vol. 21, no. 5, pp. 054014–054019.
 26. Fedorova A.Yu., Bannikov M.V., Plekhov O.A. Application of infrared thermography method in determining the parameters of li-
 - near fracture mechanics. *Vestnik PNIPU. Mekhanika.* 2012, no. 2, pp. 215–225. (In Russ.).
 27. Pengchao Song, Xifeng Li, Wei Ding, Jun Chen. Electroplastic tensile behavior of 5A90 Al–Li alloys. *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.).* 2014, vol. 27, no. 4, pp. 642–648.
 28. Kaminskii P.P. *Neobratimaya deformatsiya kristallov kak strukturnoe prevrashchenie, initsiirovannoe izmeneniem mezhatomnogo vzaimodeistviya: Avtoref. diss... d-ra fiz.-mat. nauk* [Irreversible deformation of crystals as a structural transformation initiated by change in interatomic interaction: Extended Abstract of Dr. Sci. Diss.]. Tomsk: IFPM SO RAN, 2015, 39 p. (In Russ.).
- Funding.** The work was financially supported by Russian Foundation for Basic Research grant no. 17-32-50012/17 of October 18, 2017 “Stazher” code and the state assignment of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation no. 3.1283.2017/4.6.
- Acknowledgements.** The authors express the special thanks for the assistance in conducting experiments and decoding data obtained to A.G. Luneva and V.V. Gorbatenko, Institute of Strength Physics and Materials Science of SB RAS.
- Information about the authors:**
- A.Yu. Gagarin**, Postgraduate of the Chair of Science named after V.M. Finkel (s.nk@mail.ru)
- V.D. Sarychev**, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair of Science named after V.M. Finkel (sarychev_vd@mail.ru)
- S.A. Nevskii**, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair of Science named after V.M. Finkel (nevskii.sergei@yandex.ru)
- A.I. Potekaev**, Dr. Sci. (Phys.-math.), Professor, Director of the Siberian Physics and Technics Institute (SPTI TSU) (potekaev@spti.tsu.ru)

Received March 26, 2018

Revised May 18, 2018

Accepted June 6, 2018

УДК 669:512.56.168.5

АЛЮМИНОБАРОТЕРМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ СТАЛИ*

Ладьянов В.И., д.ф.-м.н., заведующий отделом структурно-фазовых превращений (las@ftiudm.ru)

Дорофеев Г.А., д.ф.-м.н., главный научный сотрудник отдела структурно-фазовых превращений (gadorofeev@mail.ru)

Кузьминых Е.В., ведущий инженер-технолог

Карев В.А., ведущий инженер-технолог

Лубнин А.Н., к.ф.-м.н., научный сотрудник отдела структурно-фазовых превращений (qrcad@mail.ru)

Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН
(426067, Россия, Республика Удмуртия, Ижевск, ул. им. Тагьяны Барамзиной, 34)

Аннотация. Высокоазотистые аустенитные стали являются перспективными материалами, обладающими высокими прочностью, пластичностью и коррозионной стойкостью. Однако для производства высокоазотистой стали традиционными методами (под высоким давлением азота) требуется энергоемкое и сложное металлургическое оборудование. С точки зрения энергосбережения альтернативным и более простым в исполнении методом получения высокоазотистых сталей может являться алюминотермия (восстановление оксидов металлов металлическим алюминием) под давлением азота. В настоящей работе проведено термодинамическое моделирование алюминотермических реакций в атмосфере азота. Методом алюминотермии под давлением азота выплавлены высокоазотистые безникелевые (Cr–N и Cr–Mn–N) нержавеющие стали с содержанием азота около 1 %. Исследованы их структура (методами рентгеновской дифракции, металлографии и просвечивающей электронной микроскопии) и механические свойства. Термодинамический анализ показал, что алюминотермические реакции восстановления не идут до конца. Наиболее важным параметром синтеза является соотношение количеств алюминия и кислорода в шихте, правильным выбором которого обеспечивается компромисс между полнотой восстановления оксидов, содержанием алюминия и кислорода в стали (степенью раскисления), а также загрязненностью ее нитридом алюминия. Слитки (Cr–N) стали в литом состоянии имели структуру азотистого перлита (феррито-нитридная смесь), а Cr–Mn–N стали – феррито-аустенитную структуру с признаками прерывистого распада аустенита с выделением нитрида Cr_2N . Закалка приводила к полной аустенитизации обеих сталей. Согласно полученному из дифрактограмм параметра решетки аустенита закаленной Cr–Mn–N стали с ожидаемым параметром по известной концентрационной зависимости для Cr–Mn–N сталей свидетельствовало о том, что все легирующие элементы (включая азот) растворены в аустените в результате выдержки при температуре закалки и зафиксированы в твердом растворе закалкой. Исследование механических свойств закаленной Cr–Mn–N стали показало сочетание высоких значений прочности и пластичности. Сделан вывод, что методом алюминотермии может быть получена высокоазотистая сталь, по механическим свойствам не уступающая промышленным сталям-аналогам, полученным электрошлаковым переплавом под давлением азота.

Ключевые слова: высокоазотистые стали, алюминотермия под давлением азота, термодинамика, структура, механические свойства.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-2-154-162

ВВЕДЕНИЕ

Разработка сталей с повышенным содержанием азота (высокоазотистых сталей (ВАС)) открыла перспективное направление в создании экономнолегированных высокопрочных, износо- и коррозионностойких материалов. Азот дает значительное твердорастворное упрочнение аустенита, а его сильная аустенитообразующая способность позволяет снизить или даже исключить никель из состава аустенитной стали. Эти два момента определяют преимущества ВАС по сравнению с классическими нержавеющими сталями [1 – 3].

* Авторы выражают благодарность сотрудникам ФТИ УрО РАН И.В. Сапегинной и М.И. Мокрушиной за проведение структурных исследований и испытание механических свойств.

Однако введение азота в сталь в требуемых сверхравновесных концентрациях представляет сложную металлургическую задачу, требующую дорогостоящего оборудования и больших затрат энергии [4].

Известен намного менее затратный способ получения металлов и сплавов – металлотермия или, как частный случай, алюминотермия [5]. Продуктами реакции между исходными компонентами порошковой смеси, состоящей из оксидов металлов и металла-восстановителя, например алюминия, являются металл, восстановленный из оксидов, и оксид алюминия. Различают объемную алюминотермию (смесь нагревается в печи и реакция происходит одновременно во всем объеме) и самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)-алюминотермию (реакция про-

исходит в самораспространяющемся режиме). При СВС-алюминотермии смесь поджигается локально, и реакция распространяется в виде волны, постепенно продвигаясь через весь объем смеси – самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Процесс СВС расплавов получил общее название СВС-металлургии [6]. Известен эмпирический критерий Мержанова, согласно которому реакция горения может протекать в самораспространяющемся режиме (волна горения стабильна) при адиабатической температуре горения экзотермической смеси выше 1800 К [7]. Возможность получения нитридов переходных металлов с помощью СВС под давлением азота изучена в работах [8 – 10]. При азотировании металлического хрома продуктом синтеза обычно является смесь фаз Cr_2N и CrN в виде спека. Доля высокоазотистой фазы CrN увеличивается при повышении давления азота [8]. Тот же эффект дает предварительная механоактивация хрома [9]. Процесс получения нитрида хрома из его оксида под давлением азота методом СВС-алюминотермии в работе [10] был представлен двумя реакциями: $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}$ и $\text{Cr} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Cr}_2\text{N}$. Показано, что главное выделение тепла происходит на стадии алюминотермического восстановления оксида металла. Нержавеющую сталь классического состава 18-8 с помощью СВС-алюминотермии на воздухе получали в работе [11]. Экспериментально показано, что химический состав стали очень чувствителен к количеству алюминия в смеси. Наиболее полное восстановление оксидов железа, хрома и никеля дает избыточное содержание алюминия. При избытке алюминия продукт представлял собой композит нержавеющей стали – частицы Al_2O_3 , имеющий показатели твердости и износостойкости, в три раза превышающие таковые обычной нержавеющей стали. К сожалению, в работе [11] не использовали термодинамическое моделирование СВС-алюминотермии, которое бы могло позволить более полно выявить закономерности процесса и сократить количество экспериментов для получения стали заданного состава.

Важно заметить, что азотирование в режиме горения в атмосфере азота таких нитридообразующих металлов, как Cr и Mn, происходит, в то время как смеси элементарных металлических порошков на основе железа состава Fe–Cr–Mn, близкого к составу стали, не способны гореть в атмосфере азота в режиме СВС из-за сильного разбавления смеси пассивным к азоту железом и, как результат, не удовлетворение критерию Мержанова. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез ВАС возможно реализовать за счет алюминотермии как основного процесса тепловыделения в этой реакции. Наиболее важные параметры СВС были рассмотрены в обзорных работах [12, 13]. Показано, что реализация стационарного или нестационарного режимов реакции СВС определяется соотношением термических параметров (начальной температуры,

температуры зажигания, адиабатической температуры горения и действительной температурой горения). Важными параметрами являются также форма, размер частиц исходного порошка и его плотность, теплопроводность и теплоемкость, стехиометрия реагентов, температура и теплота фазовых переходов и т.д. В случае СВС в реакционном газе следует учитывать давление. Таким образом, реакция СВС является многопараметрической, идущей с высокой скоростью и поэтому слабоуправляемой. Только выбор оптимальных параметров реакции может обеспечить успех СВС. Многие из перечисленных выше параметров возможно учесть либо спрогнозировать при термодинамическом моделировании реакций СВС. Моделирование позволяет выявить закономерности реакций еще до проведения целенаправленных экспериментальных исследований.

Целями настоящей работы является установление закономерностей СВС-алюминотермии высокоазотистой стали под давлением азота с помощью термодинамического моделирования, исследование структуры и свойств продуктов СВС-алюминотермии безникелевых аустенитных Cr–N и Cr–Mn–N сталей.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Чтобы получить аустенит при комнатной температуре, химический состав безникелевых ВАС систем Fe–Cr–N и Fe–Cr–Mn–N был выбран исходя из известной фазовой диаграммы Шеффлера–ДеЛонга (Schaeffler–DeLong diagram) для нержавеющей сталей [14]. В качестве реагентов при составлении термитных порошковых смесей использовали следующие материалы: оксиды железа Fe_2O_3 , хрома Cr_2O_3 , марганца MnO_2 , нитрид хрома (смесь состава 80 % CrN и 20 % Cr_2N) и порошок алюминиевый марки АСД-1. С целью удаления влаги и увеличения удельной поверхности оксидные компоненты смеси предварительно просушивали в электропечи при температуре 250 °С в течение 1 – 2 ч и измельчали в шаровой мельнице; взвешенные компоненты шихты смешивали в смесителе. Синтез проводили в СВС-реакторе для азотирования ферросплавов под давлением азота до 15 МПа. Продуктом синтеза являлся металлический слиток и шлак, легко отделяющийся от металла. Масса слитков после выплавки составляла от 0,9 до 1,4 кг. Методика и условия плавки представлены в работах [15, 16]. Составы исходных порошковых смесей и полученных ВАС представлены в таблице. Насыщение расплава азотом происходило из газовой фазы (плавка 1) или из двух источников – газ и нитриды хрома (плавка 2). После выплавки слитки ковались при температуре $T = 1150 - 1170$ °С до степени деформации 30 %, далее разрезали электроискровым методом и закаливали от 1200 °С с выдержкой 2 ч в воде. Исследования проводили следующими методами: рентгеновская дифракция (ДРОН-6 с монохроматизированным медным и кобальтовым K_α -излучением),

Состав исходной шихты и металла после выплавки

Composition of initial charge and metal after smelting

Плавка	Содержание в										
	шихтовой смеси, % (по массе)					металле, % (по массе)					
	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO ₂	CrN	Al	Cr	Mn	N	C	O	Al
1	51	20	–	–	27	26	–	0,98	0,12	0,02	0,07
2	48	11	12	3	26	23	8,6	1,15	0,07	0,03	0,08

металлография (микроскоп НЕОРНОТ-21), просвечивающая электронная микроскопия (JEM-100C). Химический анализ на содержание газа и углерода проводили на анализаторе Метавак-АК, а на содержание металлов – на атомно-эмиссионном спектрометре Spectro-flame Modula S. Испытания на растяжение проводили на разрывной машине 1958-У10-1.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Уравнение реакции СВС-алюминотермии ВАС в атмосфере азота может быть представлено в следующем виде:



где x, y, z – стехиометрические коэффициенты; Me_xO_y – смесь оксидов металла-основы и легирующих металлов; $(3xMe - 2zN)$ – металлический сплав с растворенным азотом; ΔH – теплота реакции.

Продуктами реакции являются металлический сплав, насыщенный азотом, и шлак, состоящий в основном из оксида Al_2O_3 . Следовательно, стехиометрическое отношение масс алюминия и кислорода $\mu_s = \frac{m_{Al}}{m_O} = \frac{2Ar(Al)}{3Ar(O)} = 1,125$ (здесь Ar – относительная атомная масса). Для численной оценки влияния состава шихты на состав получаемого металла была разработана математическая модель, представляющая собой систему уравнений, в которую в исходном состоянии входят уравнения материального баланса по каждому химическому элементу, входящему в шихту, и уравнения констант равновесия окислительно-восстановительных реакций этих элементов. Константы равновесия представлены не через концентрации, а через количество молей участников реакции в равновесной системе металл–шлак. Такое представление константы равновесия позволило аналитически свести систему уравнений к одному уравнению, имеющему неизвестное количество молей кислорода в металлическом расплаве. Уравнение решается численно методом дихотомии. Имея количество молей кислорода в металле, по производным уравнениям модели вычисляется количество молей остальных компонентов металла и равновесного с ним шлака, т.е. определяется состав

и массы обеих фаз. Для вычисления содержания азота в металлическом расплаве используется уравнение Сиверта [17]. Отклонение металлического расплава от идеальности учитывается в математической модели с помощью параметров взаимодействия Вагнера [18], для вычисления активности компонентов шлакового расплава используется модель совершенного ионного раствора Темкина [19]. С учетом степени восстановления оксидов и всех тепловых эффектов реакции находится адиабатическая температура T_{ad} горения. Далее цикл всех вычислений повторяется до тех пор, пока приращение всех параметров на последней итерации не уменьшится до малого заданного значения. Таким образом, в результате получаем равновесные значения состава металла и шлака при температуре горения. Вычисления для температур ниже температуры горения дают представление об эволюции состава охлаждающегося металла из-за сдвига равновесия реакции при охлаждении от величины T_{ad} до температуры кристаллизации металлической фазы. Модель была подробно описана в работе [15].

В рамках термодинамической модели были получены наиболее важные для СВС-алюминотермии ВАС зависимости параметров модели от содержания хрома (Cr) в шихте и отклонения отношения масс ($\mu = m_{Al}/m_O$) алюминия и кислорода в шихте от стехиометрического отношения $\mu_s = 1,125$ на примере шихты состава плавки 1 (см. таблицу), давление азота $P_{N_2} = 5$ МПа. Содержание хрома в металле возрастало как при увеличении содержания оксида хрома в шихте, так и при росте величины μ вплоть до μ_s , т.е. степень восстановления увеличивается. Однако полного восстановления не происходит даже при достижении $\mu = \mu_s$. Следствием неполного восстановления является то, что шлак содержит остаточные оксиды хрома и железа. Существует остаточный алюминий, растворенный в восстановленном металле, причем содержание его при $\mu \rightarrow \mu_s$ достигает 1–2 %. Увеличение содержания хрома в шихте уменьшает, а рост параметра μ наоборот повышает температуру T_{ad} горения, значение которой остается в пределах 2600–2800 К, что значительно превышает критерий Мержанова (1800 К), т.е. горение шихты протекает в самораспространяющемся режиме. При увеличении параметра μ возрастает содержание азота в металле и может достигать 2 % при $\mu = \mu_s$. Обраща-

ет на себя внимание высокое (0,2 – 0,4 %) содержание кислорода в металле, что обусловлено малым сродством металлов к кислороду при высоких температурах.

При охлаждении металлического расплава от величины T_{ad} (2600 – 3000 К) до температуры кристаллизации (примерно 1800 К) из-за сдвига равновесия реакции происходит выделение избыточной неметаллической фазы и заметное изменение состава металла. Так при охлаждении до 1873 К концентрации алюминия и кислорода в металле резко уменьшаются соответственно от 0,734 и 0,467 % до 0,003 и 0,008 %, что объясняется усилением сродства алюминия к кислороду при охлаждении [20].

Таким образом, термодинамический анализ показывает, что для шихты состава $Fe_2O_3-Cr_2O_3-Al$ оптимальное значение μ лежит в интервале $\mu_{opt} = 0,94 - 1,04$, т.е. несколько ниже стехиометрического значения μ_s . Для этого интервала накануне кристаллизации содержание алюминия и кислорода в металле соответствует хорошо раскисленной стали. Если $\mu < \mu_{opt}$, температура горения низкая, тогда происходит недовосстановление оксидов, имеем низкое содержание азота и высокое содержание кислорода в металле. В результате получается недостаточно раскисненная сталь. При $\mu > \mu_{opt}$ сталь загрязнена включениями нитрида алюминия. Эти нитриды являются термически устойчивыми, не растворяются в стали при любых приемлемых для ВАС температурах нагрева под закалку и, поэтому, нежелательны в структуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Роль величины отношения масс алюминия и кислорода шихты в распределении азота в металлическом продукте СВС-алюминотермии ВАС показана на примере двух опытных плавок (рис. 1), выполненных с избытком ($\mu > \mu_{opt}$) и недостатком ($\mu < \mu_{opt}$) алюминия. Пики на кривых термодесорбции азота характеризуют выход азота из различных азотсодержащих фаз: при температуре 1250 – 1350 °С из твердого раствора, при 1650 – 1750 °С – разложение нитридов хрома и при 2150 – 2250 °С – разложение соединения AlN . Для величины $\mu > \mu_{opt}$ имеем слабый пик твердого раствора и интенсивные пики нитридов (рис. 1, кривая *a*), что свидетельствует о том, что практически весь азот стали находится в нитридах и лишь незначительное его количество растворено в металле. В случае $\mu < \mu_{opt}$ (рис. 1, кривая *б*) азот практически полностью содержится в твердом растворе $Fe-Cr$ и в виде нитрида хрома. Нитрид алюминия отсутствует. Примеры показывают важность выбора оптимального соотношения количеств алюминия и кислорода, которое должно быть выбрано исходя из анализа процесса СВС-алюминотермии ВАС.

Исследования структуры и свойств ВАС, полученных СВС-алюминотермией под давлением азота показали следующее. На рис. 2 представлены рентгеновские дифрактограммы ВАС системы $Fe-Cr-N$ (см. таблицу,

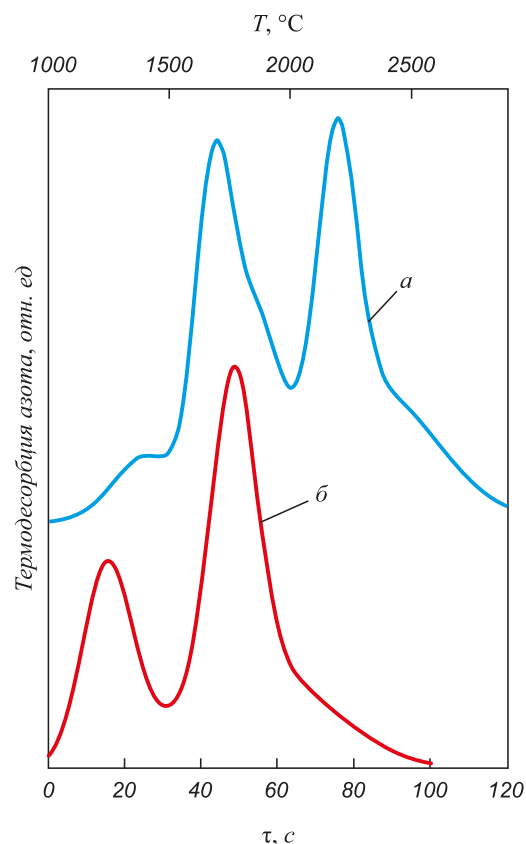


Рис. 1. Кривые термодесорбции азота из образцов высокоазотистой стали, полученных СВС-алюминотермией с избытком (*a*) и недостатком (*б*) алюминия в шихте

Fig. 1. Curves of nitrogen thermodesorption from high-nitrogen steel samples obtained by SHS-aluminothermy with excess (*a*) and deficit (*b*) of aluminum in charge mixture

плавка 1). В литом состоянии ВАС состоит из феррита и нитрида хрома Cr_2N (рис. 2, кривая *a*). После закалки в воду при температуре 1250 °С с выдержкой 2 ч в результате растворения нитрида хрома фиксируется единственная фаза – аустенит (рис. 2, кривая *б*). Параметр ГЦК решетки аустенита ВАС после закалки составляет $a = 0,361$ нм. Микроструктуры $Cr-N$ стали в литом состоянии и после закалки представлены на рис. 3. Литая сталь (рис. 3, *a*) имеет структуру азотистого перлита (феррито-нитридная смесь). Микроструктура стали после закалки (рис. 3, *б*) является типичной для аустенитной стали.

В работе [21] для параметра решетки (нм) аустенита $Cr-Mn-N$ сталей дается выражение:

$$a_{\gamma} = 0,3578 + 0,00006Cr + 0,000095Mn + 0,0033C + 0,0029N, \quad (2)$$

где Cr, Mn, C и N – содержание элемента в аустените, % (по массе).

Расчет по формуле (2) для химического состава ВАС системы $Fe-Cr-N$ (см. таблицу, плавка 1) дает $a_{\gamma} = 0,3626$ нм, т.е. несколько больше эксперимен-

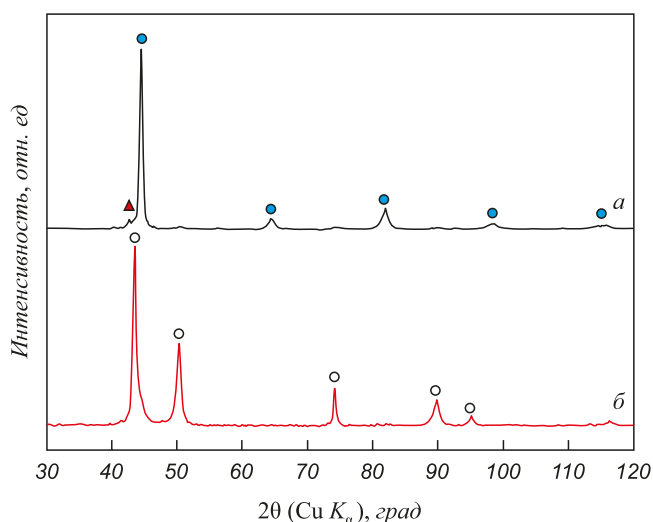


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы высокоазотистой стали (плавка 1) в литом (а) и закаленном (б) состояниях:
○ – аустенит; ● – феррит; ▲ – Cr_2N

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of high-nitrogen steel (melt No. 1) in cast (a) and quenched (b) states:
○ – austenite; ● – ferrite; ▲ – Cr_2N

тально полученного значения параметра аустенита $a = 0,361$ нм. Различие, по-видимому, вызвано недостаточно полной аустенитизацией стали в результате закалки. Аустенит со сверхравновесным содержанием азота метастабильный и даже в процессе закалки в воду может выделяться нитрид хрома, обедняя аустенит по азоту и хрому. Вероятно, нитриды выделяются в дисперсной форме, поэтому не выявляются на дифрактограммах и в микроструктуре.

Рентгенофазовый анализ шлака рассматриваемой плавки показал, что основной фазой является сложный оксид $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (железо-алюминиевая шпинель – герцинит). Присутствует также ОЦК фаза в количестве 15 % с параметром решетки, слегка отличающимся от параметра чистого $\alpha\text{-Fe}$ (вероятно твердый раствор хро-

ма в $\alpha\text{-Fe}$). Металлическая фаза в виде капелек была увлечена всплывающим на поверхность жидкого металла шлаком. Металлический блеск вкраплений ясно виден на поверхности шлифа шлака. Отметим также, что герцинит был обнаружен в шлаке алюминотермического восстановления окислы в работе [22].

Простейшая по химическому составу Cr-N высокоазотистая сталь не получила практического применения в основном из-за ее пониженной структурной стабильности. В промышленную безникелевую ВАС обычно вводят марганец, который увеличивает растворимость азота в аустените и повышает стабильность высокоазотистой стали относительно мартенситного превращения. Одной из таких ВАС является германская сталь марки P900 N (типа 07X18AG19). Подобная ВАС в настоящей работе была выплавлена методом СВС-алюминотермии под давлением азота (см. таблицу, плавка 2).

За счет легирования аустенитообразующим марганцем ВАС (плавки 2) уже в литом состоянии, как показывает дифрактограмма на рис. 4, кривая а, состоит на 50 % из аустенита. Присутствует также феррит (около 35 %) и нитрид хрома Cr_2N . Рассчитанный параметр решетки аустенита составляет 0,3597 нм. Послековки происходит увеличение, по сравнению с литой сталью, количества аустенита до 80 % с соответствующим уменьшением количества феррита (до 10 %) и нитрида хрома (рис. 4, кривая б). В результатековки параметр решетки аустенита возрастает до 0,3624 нм. В микроструктуре стали в литом состоянии (рис. 5, а) видны продукты прерывистого распада пересыщенного азотом аустенита в виде пластин (ламелей) нитридов Cr_2N , образующих колонии в аустенитной матрице. Такая структура высокоазотистой стали напоминает перлит в углеродистой стали, однако соединение Cr_2N не является продуктом эвтектоидного превращения, а является результатом прерывистого распада аустенита по реакции $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2 + \text{Cr}_2\text{N}$ [21, 23]. Как результат обеднения аустенита по азоту и наличия ликвации легирующих

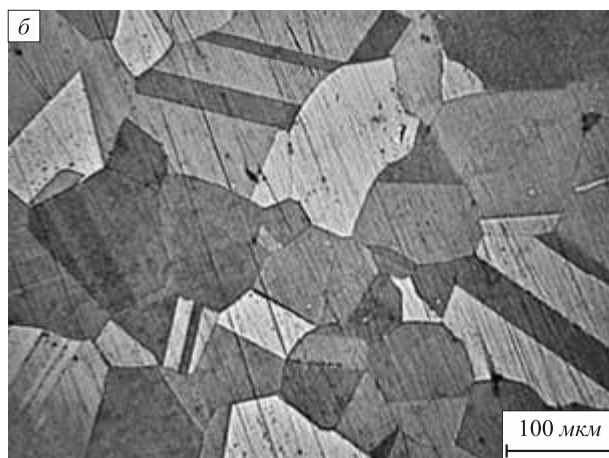
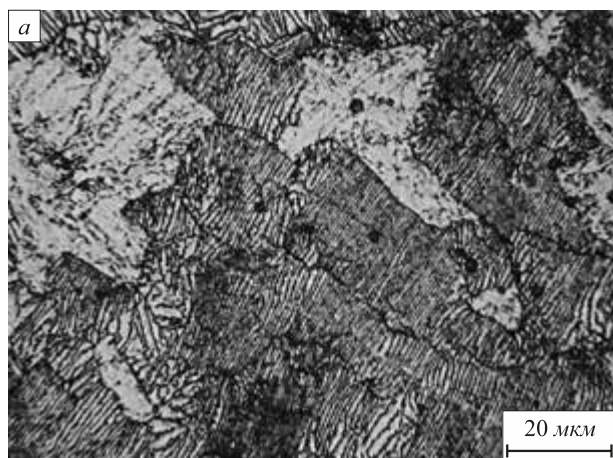


Рис. 3. Микроструктура высокоазотистой стали (плавка 1) в литом состоянии (а) и после закалки (б)

Fig. 3. Microstructure of high-nitrogen steel (melt No. 1) in the cast state (a) and after quenching (b)

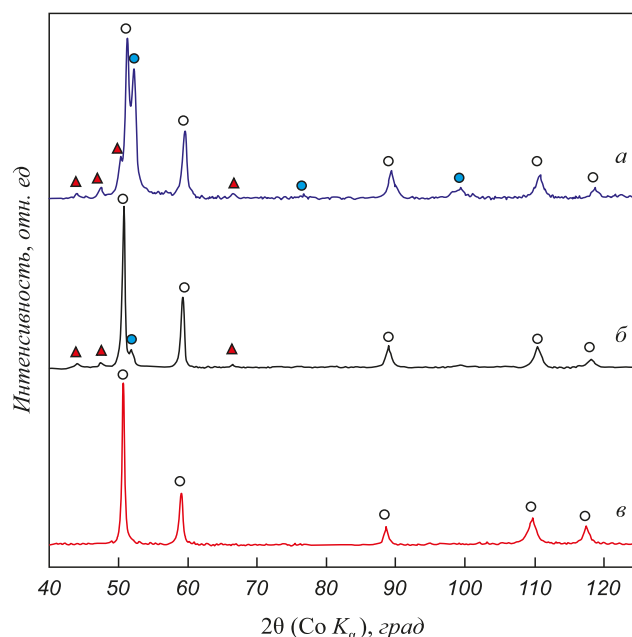


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы высокоазотистой стали (плавка 2) в литом (а), кованом (б) и закаленном (в) состояниях:
○ – аустенит; ● – феррит; ▲ – Cr_2N

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of high-nitrogen steel (melt No. 2) in cast (a), forged (b) and quenched (c) states:
○ – austenite; ● – ferrite; ▲ – Cr_2N

элементов в структуре присутствует α -феррит (возможно δ -феррит). Средний размер зерна стали в литом состоянии примерно 16 мкм. Структура стали после горячейковки похожа на структуру литой стали, только более дисперсная. На рис. 6 представлены микроструктуры прокованного образца, полученные в просвечивающем электронном микроскопе. Видны (рис. 6, а) продукты прерывистого распада – узкие вытянутые частицы Cr_2N , а на соответствующей дифракционной картине – две системы рефлексов от γ -матрицы и нитрида Cr_2N . В микроструктуре другой области образца

на рис. 6, б кроме частиц Cr_2N видны ферритные зерна разной формы и размера (100 – 200 нм). На электронограмме от этой области присутствуют системы рефлексов от аустенита и феррита.

После закалки кованого образца по результатам рентгеновской дифракции наблюдается единственная фаза – аустенит (рис. 4, кривая в). Рассчитанный параметр решетки аустенита закаленной стали составляет 0,3640 нм. При нагреве до температуры 1200 °С и выдержке в течение двух часов нитриды хрома растворились в аустените, что привело к увеличению параметра решетки по сравнению с параметрами для кованого образца. Аустенит закаленной стали имеет характерную для аустенита нержавеющей стали структуру полиэдральных зерен с двойниками (рис. 5, б).

По формуле (2) для химического состава Cr–Mn–N стали (см. таблицу, плавка 1) можно рассчитать прогнозируемое значение параметра решетки аустенита $a_\gamma = 0,3636$ нм. Как было показано выше, в цикле последовательных обработок: литое состояние,ковка и закалка фактическое значение параметра решетки аустенита возрастает в ряду 0,3597, 0,3624 и 0,3640 нм. Возрастание параметра свидетельствует о постепенном насыщении аустенита легирующими элементами за счет растворения в нем, прежде всего нитрида хрома, а также феррита в результате последовательных обработок. Фактическое значение параметра аустенита после закалки немного больше расчетного, что можно объяснить наличием в твердом растворе неучтенных в формуле (2) элементов, таких как кислород и алюминий, присутствующих в составе стали (см. таблицу). Близость фактических и расчетных параметров означает, что все легирующие элементы (включая азот) стали растворены в аустените в результате выдержки при температуре закалки и зафиксированы в твердом растворе закалкой. Механические свойства высокоазотистой стали (плавка 2) представлены ниже:

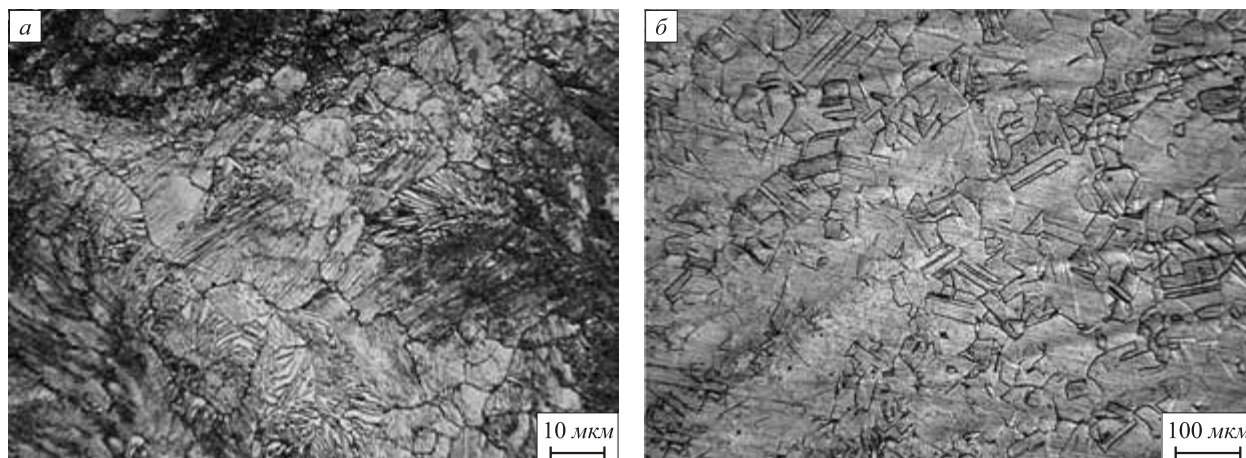


Рис. 5. Микроструктура высокоазотистой стали (плавка 2) в литом состоянии (а) и после закалки (б)

Fig. 5. Microstructure of high-nitrogen steel (melt No. 2) in the cast state (a) and after quenching (b)

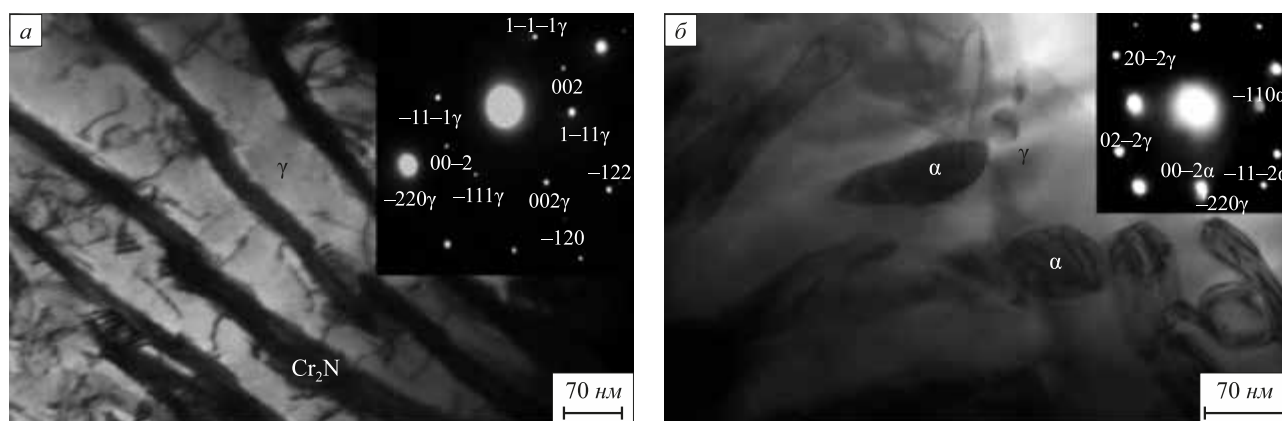


Рис. 6. ПЭМ-изображения микроструктуры и микродифракция ковanej высокоазотистой стали (плавка 2). Представлены две области одного образца, где присутствуют фазы аустенита (γ) и нитрида Cr_2N (а); аустенит (γ) и феррит (α) (б)

Fig. 6. TEM microstructure images and microdiffraction of forged high-nitrogen steel (melt No. 2). Two areas of the same sample with phases: a – austenite (γ) and nitride Cr_2N ; b – austenite (γ) and ferrite (α)

Состояние стали	HRC, ед.	σ_b , МПа	δ , %
Литое	43	–	–
Прокованное	50	1230	4,9
Закаленное	37	1324	27,0

Выше представлены данные по твердости HRC, а также пределу прочности σ_b и относительному удлинению δ Cr–Mn–N стали в литом (испытание на разрыв не проводили), ковanom и закаленном состояниях (испытания проводили при комнатной температуре). Высокие значения твердости литой стали связаны с его мелкозернистой структурой и выделением соединения Cr_2N в процессе кристаллизации. При ковке происходит увеличения дисперсности структуры и деформационное упрочнение, что объясняет высокие прочностные свойства прокованной стали. В результате дальнейшей термической обработки (выдержка 2 ч при температуре 1200 °C) происходит полное растворение нитридов хрома, что приводит к существенному повышению пластичности после закалки. В то же время, увеличение количества азота в аустените ответственно за дополнительное твердорастворное упрочнение, что объясняет высокие значения твердости и предела прочности для аустенита в закаленной стали.

По данным предприятия-изготовителя [24] промышленная высокоазотистая сталь марки P900 N (типа 07X18AG19), полученная методом электрошлакового переплава под давлением азота, имеет следующие механические свойства при испытаниях на разрыв при комнатной температуре: предел прочности более 900 МПа, относительное удлинение 48 %. Из сравнения механических свойств системы Cr–Mn–N ВАС, полученной в настоящей работе методом СВС-алюминотермии, можно видеть, что модельная алюминотермическая сталь не уступает по свойствам промышленной стали.

Выводы

Метод алюминотермии под давлением азота (алюминобаротермия) может быть использован для получения высокоазотистых сталей. Термодинамический анализ показал, что для достижения компромисса между полнотой восстановления оксидов, содержанием алюминия и кислорода в стали (степенью раскисления) и загрязненностью ее нитридом алюминия требуется выбор оптимального соотношения количеств алюминия и кислорода в шихте. Выплавленные методом алюминобаротермии безникелевые Cr–N стали с содержанием азота около 1 % имели структуру азотистого перлита (феррито-нитридная смесь), а Cr–Mn–N стали – феррито-аустенитную структуру с признаками прерывистого распада аустенита. Закалка приводила к полной аустенитизации обеих сталей. Полученная Cr–Mn–N сталь обладала свойствами прочности и пластичности, не уступающими таковым промышленной высокоазотистой стали марки P900 N, полученной электрошлаковым переплавом под давлением азота.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шпайдель М.О. Новые азотсодержащие аустенитные нержавеющие стали с высокими прочностью и пластичностью // Металловедение и термическая обработка металлов. 2005. № 11. С. 9 – 14.
2. Лякишев Н.П., Банных О.А. Новые конструкционные стали со сверхравновесным содержанием азота // Перспективные материалы. 1995. № 1. С. 73 – 82.
3. Gavriljuk V.G., Berns H. High nitrogen steel: structure, properties, manufacture, applications. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1999. – 378 p.
4. Рашев Ц.В. Высокоазотистые стали, выплавляемые под давлением. – София: БАН, 1995. – 268 с.
5. Алюминотермия / Н.П. Лякишев, Ю.Л. Плинер, Г.Ф. Игнатенко, С.И. Лаппо – М.: Металлургия, 1978. – 424 с.
6. Yuhvid V.I. SHS-Metallurgy: Fundamental and applied research // Advanced Materials & Technologies. 2016. No. 4. P. 23 – 34.

7. Merzhanov A.G. Problems of combustion in chemical technology and in metallurgy // *Russ. Chem. Rev.* 1976. Vol. 45. No. 5. P. 409 – 420.
8. Yeh C.L., Liu E.W. Combustion synthesis of chromium nitrides by SHS of Cr powder compacts under nitrogen pressures // *J. Alloys Compounds*. 2006. Vol. 426. P. 131 – 135.
9. Дорофеев Г.А., Ладьянов В.И., Лубнин А.Н., Карев В.А., Пушкарёв Б.Е., Мокрушина М.И. Влияние механоактивации на состав нитридов переходных металлов, полученных в процессе СВС под давлением азота // *Химическая физика и мезоскопия*. 2010. Т. 12. № 1. С. 5 – 12.
10. Mansurov Z.A., Fomenko S.M., Alipbaev A.N., Abdulkarimova R.G., Zarko V.E. Aluminothermic combustion of chromium oxide based systems under high nitrogen pressure // *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 2016. Vol. 52. No. 2. P. 184 – 192.
11. Feizabadi J., Khaki J.V., Sabzevar M.H., Sharifitabar M., Sani S.A. Fabrication of in situ Al_2O_3 reinforced nanostructure 304 stainless steel matrix composite by self-propagating high temperature synthesis process // *Mater. Design*. 2015. Vol. 84. P. 325 – 330.
12. Moore J.J., Feng H.J. Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameters // *Progress in Materials Science*. 1995. Vol. 39. P. 243 – 273.
13. Morsi K. The diversity of combustion synthesis processing: a review // *J. Mater. Sci.* 2012. Vol. 47. P. 68 – 92.
14. Balachandran G., Bhatia M.L., Ballal N.B., Krishna Rao P. Some theoretical aspects on designing nickel free high nitrogen austenitic stainless steels // *ISIJ Intern.* 2001. Vol. 41. No. 9. P. 1018 – 1027.
15. Дорофеев Г.А., Карев В.А., Кузьминых Е.В., Ладьянов В.И., Лубнин А.Н., Ваулин А.С., Мокрушина М.И. К вопросу получения высокоазотистой коррозионно-стойкой стали алуминотермическим методом в среде азота высокого давления // *Металлы*. 2013. № 1. С. 3 – 14.
16. Пат. № 2446215 РФ. Способ выплавки стали, легированной азотом / Кузьминых Е.В., Карев В.А., Дорофеев Г.А. и др. Опубл. 27.03.2012 г. Бюл. № 9.
17. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах / Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1980. – 711 с.
18. Вагнер К. Термодинамика сплавов. – М.: Металлургиздат, 1957. – 179 с.
19. Temkin M. Mixtures of fused salts as ionic solutions // *Acta Phys. Chim. U.R.S.S.* 1945. Vol. 20. P. 411 – 420.
20. Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавиельных процессов. – М.: Металлургия, 1969. – 252 с.
21. Srinivas N.C.S., Kutumbarao V.V. On the discontinuous precipitation of Cr_2N in Cr–Mn–N austenitic stainless steels // *Scr. Mater.* 1997. Vol. 37. No. 3. P. 285 – 291.
22. Kallio M., Ruuskanen P., Maki J., Poylio E., Lahtenmaki S. Use of the aluminothermic reaction in the treatment of steel industry by-products // *J. Mater. Synthes. Proc.* 2000. Vol. 8. No. 2. P. 87 – 92.
23. Carvalho P.A., Machado I.F., Solorzano G., Padilha A.F. On Cr_2N precipitation mechanisms in high-nitrogen austenite // *Phil. Magaz.* 2008. Vol. 88. No. 2. P. 229 – 242.
24. Nitrogen-alloyed steels [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.energietechnik-essen.de/de-en/products-services/detail/nitrogen-alloyed-steels-135/> (Дата обращения: 01.09.2018 г.).

Поступила в редакцию 15 января 2018 г.

После доработки 7 сентября 2018 г.

Принята к публикации 6 октября 2018 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. Vol. 62. No. 2, pp. 154–162.

ALUMINOTHERMIC SYNTHESIS OF HIGH-NITROGEN STEEL

V.I. Lad'yanov, G.A. Dorofeev, E.V. Kuz'minykh, V.A. Karev, A.N. Lubnin

Udmurt Federal Research Centre, Ural Branch of RAS, Izhevsk, Udmurtian Republic, Russia

Abstract. High-nitrogen austenitic steels are promising materials, combining high strength, plasticity and corrosion resistance properties. However, to produce high-nitrogen steel by conventional metallurgical methods under high nitrogen pressure, powerful and complex metallurgical equipment is required. From energy-saving viewpoint, an alternative and simpler method for producing high-nitrogen steels can be aluminothermy (reduction of metal oxides by metallic aluminum) under nitrogen pressure. Thermodynamic modeling of aluminothermic reactions in a nitrogen atmosphere was carried out by the authors. Aluminothermy under nitrogen pressure was used to produce high-nitrogen nickel-free Cr–N and Cr–Mn–N stainless steels with a nitrogen content of about 1 %. Microstructure (X-ray diffraction, metallography and transmission electron microscopy techniques) and mechanical properties were examined. Thermodynamic analysis has shown that the aluminothermic reduction reactions do not go to the end. The most important parameter of the synthesis is the ratio of Al and oxygen in the charge, the correct choice of which provides a compromise between completeness of oxides reduction, content of aluminum and oxygen in steel (the degree of deoxidation), and its contamination with aluminum nitride. Cr–N steel ingots in the cast state had the structure of nitrogen perlite (ferrite-nitride mixture), and Cr–Mn–N steel – ferrite-austenite structure with attributes of austenite discontinuous decomposition with Cr_2N precipitations. Quenching resulted in complete austenization of both steels. The compliance of the austenite lattice parameter obtained from the diffractograms for quenched Cr–Mn–N steel with the parameter predicted from the known concentration de-

pendence for Cr–Mn–N austenitic steels indicated that all alloying elements (including nitrogen) were dissolved in austenite during aging at quenching temperature and fixed in the solid solution by quenching. Study of the mechanical properties of quenched Cr–Mn–N steel has shown a combination of high strength and ductility. It is concluded that by the aluminothermic method a high-nitrogen steel can be obtained, which, by mechanical properties, is not inferior to industrial steel – analog manufactured by electroslag remelting under nitrogen pressure.

Keywords: high-nitrogen steels, aluminothermy under nitrogen pressure, thermodynamics, structure, mechanical properties.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-2-154-162

REFERENCES

1. Speidel M.O. New nitrogen-bearing austenitic stainless steels with high strength and ductility. *Metal Science and Heat Treatment*, 2005, vol. 47, no. 11-12, pp. 489–493.
2. Lyakishev N.P., Bannykh O.A. New structural steels with super-equilibrium nitrogen content. *Perspektivnye materialy*. 1995, no. 1, pp. 73–82. (In Russ.).
3. Gavriljuk V.G., Berns H. *High nitrogen steel: structure, properties, manufacture, applications*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1999, 378 p.
4. Rashev Ts.V. *Vysokoazotistye stali, vyplavlyaemye pod davleniem* [High-nitrogen steels, melted under pressure]. Sofia: BAN, 1995, 268 p. (In Russ.).
5. Lyakishev N.P., Pliner Yu.L., Ignatenko G.F., Lappo S.I. *Aluminotermiya* [Aluminothermy]. Moscow: Metallurgiya, 1978, 424 p. (In Russ.).
6. Yuhvid V.I. SHS-Metallurgy: Fundamental and applied research. *Advanced Materials and Technologies*. 2016, no. 4, pp. 23–34.
7. Merzhanov A.G. Problems of combustion in chemical technology and in metallurgy. *Russ. Chem. Rev.* 1976, vol. 45, no. 5, pp. 409–420.

8. Yeh C.L., Liu E.W. Combustion synthesis of chromium nitrides by SHS of Cr powder compacts under nitrogen pressures. *J. Alloys Compounds*, 2006, vol. 426, pp. 131–135.
9. Dorofeev G.A., Lad'yanov V.I., Lubnin A.N., Karev V.A., Pushkarev B.E., Mokrushina M.I. Effect of mechanoactivation on the composition of nitrides of transition metals obtained in the SHS process under nitrogen pressure. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya*. 2010, vol. 12, no. 1, pp. 5–12. (In Russ.).
10. Mansurov Z.A., Fomenko S.M., Alipbaev A.N., Abdulkarimova R.G., Zarko V.E. Aluminothermic combustion of chromium oxide based systems under high nitrogen pressure. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 2016, vol. 52, no. 2, pp. 184–192.
11. Feizabadi J., Khaki J.V., Sabzevar M.H., Sharifitabar M., Sani S.A. Fabrication of in situ Al_2O_3 reinforced nanostructure 304 stainless steel matrix composite by self-propagating high temperature synthesis process. *Mater. Design*. 2015, vol. 84, pp. 325–330.
12. Moore J.J., Feng H.J. Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameters. *Progress in Materials Science*. 1995, vol. 39, pp. 243–273.
13. Morsi K. The diversity of combustion synthesis processing: a review. *J. Mater. Sci.* 2012, vol. 47, pp. 68–92.
14. Balachandran G., Bhatia M.L., Ballal N.B., Krishna Rao P. Some theoretical aspects on designing nickel free high nitrogen austenitic stainless steels. *ISIJ Intern.* 2001, vol. 41, no. 9, pp. 1018–1027.
15. Dorofeev G.A., Karev V.A., Kuz'minykh E.V., Lad'yanov V.I., Lubnin A.N., Vaulin A.S. Mokrushina M.I. Manufacture of high-nitrogen corrosion-resistant steel by an aluminothermic method in a high-pressure nitrogen atmosphere. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2013, no. 1, pp. 1–10.
16. Kuz'minykh E.V., Karev V.A., Dorofeev G.A. etc. *Sposob vyplavki stali, legirovannoi azotom* [Method for smelting of steel alloyed by nitrogen] Patent RF no. 2446215. *Byulleten' izobretenii*. 2012, no. 9. (In Russ.).
17. Fromm E., Gebhardt E. *Gase and kohlenstoff in metals*. Berlin: Springer-Verlag, 1976, 712 p. (Russ.ed.: Fromm E., Gebhardt E. *Gazy i uglerod v metallakh*. Moscow: Metallurgiya, 1980, 712 p.).
18. Wagner Carl. *Thermodynamics of alloys*. Cambridge, Addison-Wesley Press, 1952. (Russ.ed.: Wagner C. *Termodinamika splavov*. Moscow: Metallurgizdat, 1957, 179 p.).
19. Temkin M. Mixtures of fused salts as ionic solutions. *Acta Phys. Chim. U.R.S.S.* 1945, vol. 20, pp. 411–420.
20. Elliott John F., Gleiser Molly, Ramakrishna V. *Thermochemistry for Steelmaking*. Addison – Wesley Inc., 1963. (Russ.ed.: Elliott J., Gleiser M., Ramakrishna V. *Termokhimiya staleplavil'nykh protsessov*. Moscow: Metallurgiya, 1969, 252 p.).
21. Srinivas N.C.S., Kutumbarao V.V. On the discontinuous precipitation of Cr₂N in Cr–Mn–N austenitic stainless steels. *Scr. Mater.* 1997, vol. 37, no. 3, pp. 285–291.
22. Kallio M., Ruuskanen P., Maki J., Poylio E., Lahteenmaki S. Use of the aluminothermic reaction in the treatment of steel industry by-products. *J. Mater. Synthes. Proc.* 2000, vol. 8, no. 2, pp. 87–92.
23. Carvalho P.A., Machado I.F., Solorzano G., Padilha A.F. On Cr₂N precipitation mechanisms in high-nitrogen austenite. *Phil. Magaz.* 2008, vol. 88, no. 2, pp. 229–242.
24. *Nitrogen-alloyed steels*. Electronic resource. Available at URL: <https://www.energietechnik-essen.de/de-en/products-services/de-tail/nitrogen-alloyed-steels-135/> (Accessed: 01.09.2018).

Acknowledgements. The authors express gratitude to Sapegina I.V. and Mokrushina M.I. (Physical-Technical Institute of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences) for conducting structural studies and testing of mechanical properties.

Information about the authors:

V.I. Lad'yanov, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head of Department of Structural and Phase Transformations (las@udman.ru)

G.A. Dorofeev, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Chief Researcher of Department of Structural and Phase Transformations (gadorofeev@mail.ru)

E.V. Kuz'minykh, Senior Engineer-Technologist

V.A. Karev, Senior Engineer-Technologist

A.N. Lubnin, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Research Associate of Department of Structural and Phase Transformations (qrcad@mail.ru)

Received January 15, 2017

Revised September 7, 2018

Accepted October 6, 2018

УДК 669.014

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ Ni–Co, СОДЕРЖАЩИХ КРЕМНИЙ*

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)*

¹ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

(119334, Россия, Москва, Ленинский пр., 49)

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

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

Аннотация. Проведен термодинамический анализ растворов кислорода в расплавах системы Ni–Co, содержащих кремний. Определены константа равновесия реакции раскисления никель-кобальтовых расплавов кремнием, коэффициенты активности при бесконечном разбавлении и параметры взаимодействия в расплавах различного состава. Рассчитаны зависимости растворимости кислорода в изученных расплавах от содержания кобальта и кремния. Раскислительная способность кремния снижается по мере увеличения содержания кобальта в расплаве. В сплавах Ni–Co, содержащих более 20 % кобальта, при содержании кремния менее 0,2 % раскислительная способность кремния практически одинаковая. При содержании кремния более 2 % раскислительная способность кремния снижается тем больше, чем выше содержание кобальта в сплавах.

Ключевые слова: система Ni–Co, расплавы, кремний, кислород, термодинамический анализ.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-2-163-167

Сплавы на основе системы Ni–Co широко используют в современной технике [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. Получение готового металла с минимальной концентрацией кислорода является одной из главных задач процесса выплавки этих сплавов.

Одним из наиболее часто применяемых раскислителей, а также легирующих для сплавов на основе системы Ni–Co является кремний. Для практики производства этих сплавов представляет значительный интерес изучение влияния кремния на растворимость кислорода в них. Наличие данных о термодинамике растворов кислорода в жидких никеле, кобальте и их сплавах [3 – 5] позволяет оценить влияние кремния на растворимость кислорода в расплавах системы Ni–Co.

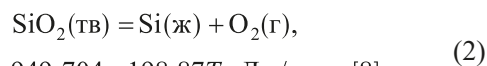
При раскислении никель-кобальтовых расплавов кремнием в зависимости от содержания кремния в расплаве продуктом реакции могут быть оксиды: SiO₂ и (Ni, Co)₂SiO₄ [6, 7]. Как показал термодинамический расчет, при содержаниях кремния выше 2·10⁻⁵ % при 1873 К образуется оксид SiO₂. Поэтому в настоящей работе реакция образования оксида (Ni, Co)₂SiO₄ не рассматривается.

Реакция раскисления расплавов системы Ni–Co кремнием



$$K_{(1)} = \frac{([\% \text{Si}] f_{\text{Si}})([\% \text{O}] f_{\text{O}})^2}{a_{\text{SiO}_2}} \quad (1a)$$

может быть представлена как сумма реакций



$$\Delta G_{(2)}^\circ = 949\,704 - 198,87T, \text{ Дж/моль [8];}$$



$$\Delta G_{(3)}^\circ = RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{Si}(\text{Ni-Co})}^\circ M_{\text{Ni-Co}}}{100 M_{\text{Si}}} \right); \quad (3)$$



$$\Delta G_{(4)}^\circ = 2RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{O}(\text{Ni-Co})}^\circ M_{\text{Ni-Co}}}{100 M_{\text{O}}} \right), \quad (4)$$

где $\gamma_{i(\text{Ni-Co})}^\circ$ – коэффициент активности компонента i в расплаве при бесконечном разбавлении; M_i – молекулярная масса компонента i .

В качестве стандартного состояния для кремния и кислорода, растворенных в никель-кобальтовом расплаве, выбран обладающий свойствами идеального разбавленного раствора 1 %-ный раствор.

Для расплавов системы Ni–Co значения коэффициента активности $\gamma_{i(\text{Ni-Co})}^\circ$ рассчитывали по уравнению [9]

* Работа выполнялась по государственному заданию № 007-00129-18-00.

$$\ln \gamma_{i(\text{Ni}-\text{Co})}^{\circ} = X_{\text{Ni}} \ln \gamma_{i(\text{Ni})}^{\circ} + X_{\text{Co}} \ln \gamma_{i(\text{Co})}^{\circ} + X_{\text{Ni}} X_{\text{Co}} \times \\ \times \left[X_{\text{Co}} \left(\ln \gamma_{i(\text{Co})}^{\circ} - \ln \gamma_{i(\text{Ni})}^{\circ} + \varepsilon_{i(\text{Co})}^{\text{Ni}} \right) + \right. \\ \left. + X_{\text{Ni}} \left(\ln \gamma_{i(\text{Ni})}^{\circ} - \ln \gamma_{i(\text{Co})}^{\circ} + \varepsilon_{i(\text{Ni})}^{\text{Co}} \right) \right],$$

а значения молекулярной массы по формуле

$$M_{\text{Ni}-\text{Co}} = M_{\text{Ni}} X_{\text{Ni}} + M_{\text{Co}} X_{\text{Co}}.$$

Рассчитанные значения константы равновесия реакции (1), значения коэффициентов активности $\gamma_{\text{Si}}^{\circ}$ и $\gamma_{\text{O}}^{\circ}$ для никеля и кобальта и рассчитанные для никель-кобальтовых сплавов при 1873 К приведены в таблице. В расчетах величин $\gamma_{\text{Si}}^{\circ}$ и $\gamma_{\text{O}}^{\circ}$ использовали следующие значения параметров взаимодействия: $\varepsilon_{\text{Si}(\text{Ni})}^{\text{Co}} = 0,207$ [10]; $\varepsilon_{\text{Si}(\text{Co})}^{\text{Ni}} = 0,575$ [11]; $\varepsilon_{\text{O}(\text{Ni})}^{\text{Co}} = -1,159$ [12]; $\varepsilon_{\text{O}(\text{Co})}^{\text{Ni}} = 0,164$ [12].

Уравнение (1а) можно записать в следующем виде:

$$\lg K_{(1)} = \lg [\% \text{ Si}] + \lg f_{\text{Si}} + 2 \lg [\% \text{ O}] + 2 \lg f_{\text{O}} - \lg a_{\text{SiO}_2} = \\ = \lg [\% \text{ Si}] + e_{\text{Si}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{Si}} [\% \text{ Si}] + e_{\text{Si}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{O}} [\% \text{ O}] + \\ + 2 \lg [\% \text{ O}] + 2 \left(e_{\text{O}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{O}} [\% \text{ O}] + e_{\text{O}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{Si}} [\% \text{ Si}] \right) - \lg a_{\text{SiO}_2},$$

что позволяет получить уравнение для расчета концентрации кислорода в расплаве, равновесной с заданным содержанием кремния,

$$\lg [\% \text{ O}]_{\text{Ni}-\text{Co}} = \frac{1}{2} \left\{ \lg K_{(1)} + \lg a_{\text{SiO}_2} - \lg [\% \text{ Si}] - \right. \\ \left. - \left[e_{\text{Si}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{Si}} + 2e_{\text{O}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{Si}} \right] [\% \text{ Si}] - \right. \\ \left. - \left[2e_{\text{O}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{O}} + e_{\text{Si}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{O}} \right] [\% \text{ O}] \right\}. \quad (5)$$

Оксид SiO_2 при 1873 К находится в твердом состоянии ($T_{\text{пл}} = 1999$ К [14]), поэтому $a_{\text{SiO}_2} = 1$. Величину $[\% \text{ O}]$ в правой части уравнения (5) можно выразить через отношение $\left(\frac{K_{(1)}}{[\% \text{ Si}] f_{\text{Si}} f_{\text{O}}^2} \right)^{1/2}$. При $[\% \text{ O}] \rightarrow 0$ $f_{\text{O}} \rightarrow 1$. В связи с малостью величины $[\% \text{ O}]$ можно принять $\left(\frac{K_{(1)}}{[\% \text{ Si}] f_{\text{Si}} f_{\text{O}}^2} \right)^{1/2} \approx \left(\frac{K_{(1)}}{[\% \text{ Si}] f_{\text{Si}}} \right)^{1/2}$. Такая замена не вносит заметной погрешности в расчеты [8]. Тогда уравнение (5) примет вид

$$\lg [\% \text{ O}]_{\text{Ni}-\text{Co}} = \frac{1}{2} \left\{ \lg K_{(1)} - \lg [\% \text{ Si}] - \right. \\ \left. - \left[e_{\text{Si}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{Si}} + 2e_{\text{O}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{Si}} \right] [\% \text{ Si}] - \right. \\ \left. - \left[2e_{\text{O}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{O}} + e_{\text{Si}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{O}} \right] \left(\frac{K_{(1)}}{[\% \text{ Si}] f_{\text{Si}}} \right)^{1/2} \right\}. \quad (5a)$$

Равновесные концентрации кислорода в расплавах системы Ni–Co при различных содержаниях кремния

рассчитывали по уравнению (5а). Поскольку расплавы системы Ni–Co близки к идеальным [15], использованные в расчетах величины параметров взаимодействия для расплавов различного состава (см. таблицу) рассчитаны по уравнению [16]

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

Полученные зависимости концентрации кислорода от содержания кремния в расплавах приведены ниже:

$$\lg [\% \text{ O}]_{\text{Ni}} = -3,282 - \frac{1}{2} \lg [\% \text{ Si}] - \\ - 0,030 [\% \text{ Si}] + \frac{0,288 \cdot 10^{-4}}{[\% \text{ Si}]^{1/2}};$$

$$\lg [\% \text{ O}]_{\text{Ni}-20\% \text{ Co}} = -3,223 - \frac{1}{2} \lg [\% \text{ Si}] + \\ + 0,012 [\% \text{ Si}] + \frac{0,481 \cdot 10^{-4}}{[\% \text{ Si}]^{1/2}};$$

$$\lg [\% \text{ O}]_{\text{Ni}-40\% \text{ Co}} = -3,212 - \frac{1}{2} \lg [\% \text{ Si}] + \\ + 0,054 [\% \text{ Si}] + \frac{0,649 \cdot 10^{-4}}{[\% \text{ Si}]^{1/2}};$$

$$\lg [\% \text{ O}]_{\text{Ni}-60\% \text{ Co}} = -3,224 - \frac{1}{2} \lg [\% \text{ Si}] + \\ + 0,096 [\% \text{ Si}] + \frac{0,784 \cdot 10^{-4}}{[\% \text{ Si}]^{1/2}};$$

$$\lg [\% \text{ O}]_{\text{Ni}-80\% \text{ Co}} = -3,234 - \frac{1}{2} \lg [\% \text{ Si}] + \\ + 0,139 [\% \text{ Si}] + \frac{0,914 \cdot 10^{-4}}{[\% \text{ Si}]^{1/2}};$$

$$\lg [\% \text{ O}]_{\text{Co}} = -3,218 - \frac{1}{2} \lg [\% \text{ Si}] + \\ + 0,181 [\% \text{ Si}] + \frac{1,106 \cdot 10^{-4}}{[\% \text{ Si}]^{1/2}}.$$

Зависимости равновесной концентрации кислорода от содержания в расплаве кремния и кобальта при 1873 К приведены на рисунке. В никель-кобальтовых расплавах кремний обладает значительной раскислительной способностью. По мере увеличения содержания кобальта в расплаве раскислительная способность кремния снижается. В сплавах Ni–Co, содержащих более 20 % кобальта, при содержании кремния менее 0,2 % раскислительная способность кремния практически одинаковая. При содержании кремния более 2 % раскислительная способность кремния снижается тем больше, чем выше содержание кобальта в сплавах. Это связано с тем, что в жидком никеле прочность связей

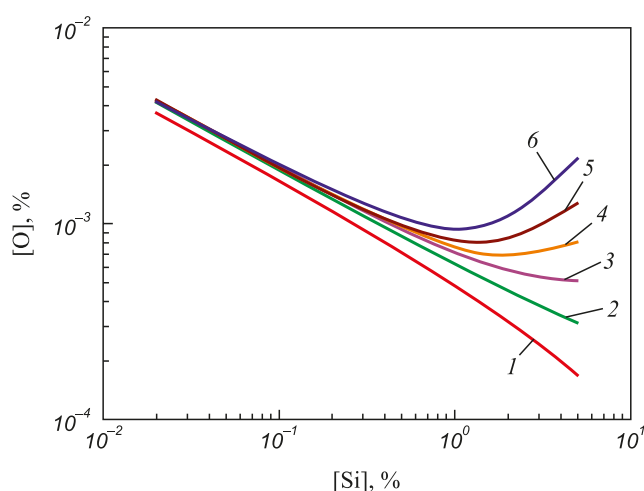
Значения константы равновесия реакции (1), коэффициентов активности и параметров взаимодействия для расплавов системы Ni–Co при 1873 К

Equilibrium constant for reaction (1), activity coefficients and interaction parameters for Ni–Co melts at 1873 K

Параметр	Значение параметра при содержании кобальта, %					
	0	20	40	60	80	100
$M_{\text{Ni-Co}}$	58,690	58,738	58,787	58,836	58,884	58,933
X_{Ni}	1	0,801	0,601	0,401	0,201	0
X_{Co}	0	0,199	0,399	0,599	0,799	1
$\lg K_{(1)}$	–6,563	–6,446	–6,424	–6,448	–6,469	–6,435
$\gamma_{\text{Si}}^{\circ}$	$0,9 \cdot 10^{-4}$ [13]	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$ [12]
$\gamma_{\text{O}}^{\circ}$	0,337 [3]	0,271	0,224	0,191	0,171	0,161 [4]
$e_{\text{Si}}^{\text{Si}}$	0,190 [13]	0,162	0,134	0,106	0,078	0,050 [4]
e_{O}^{Si}	–0,065 [13]	–0,093	–0,121	–0,149	–0,178	–0,206 [8]
e_{Si}^{O}	–0,110 [13]	–0,161	–0,212	–0,263	–0,314	–0,365 [8]
e_{O}^{O}	0 [3]	0	0	0	0	0 [4]

кремния с основой ($e_{\text{Si(Ni)}}^{\text{Si}} = 0,19$) существенно слабее, чем в жидком кобальте ($e_{\text{Si(Co)}}^{\text{Si}} = 0,05$), а следовательно, минимум на кривых растворимости кислорода в случае чистого никеля и сплавов, богатых никелем, проявится при более высоких содержаниях кремния. Наличие в расплаве элемента-раскислителя (кремния), обладающего бóльшим сродством к кислороду, чем основа сплава, приводит к получению минимальной концентрации кислорода при определенном содержании элемента-раскислителя [17].

Выводы. В никель-кобальтовых расплавах кремний характеризуется высоким сродством к кислороду. Раскислительная способность кремния снижается по мере увеличения содержания кобальта в расплаве.



Зависимость концентрации кислорода от содержания кремния в расплавах системы Ni–Co при 1873 К при содержании кобальта, %:
1 – 0; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60; 5 – 80; 6 – 100

Dependence of oxygen concentration on silicon content in Ni–Co melts at 1873 K at cobalt content at %:
1 – 0; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60; 5 – 80; 6 – 100

В сплавах Ni–Co, содержащих более 20 % кобальта, при содержании кремния менее 0,2 % раскислительная способность кремния практически одинаковая. При содержании кремния более 2 % раскислительная способность кремния снижается тем больше, чем выше содержание кобальта в сплавах. Это связано с тем, что в жидком никеле прочность связей кремния с основой ($e_{\text{Si(Ni)}}^{\text{Si}} = 0,19$) существенно слабее, чем в жидком кобальте ($e_{\text{Si(Co)}}^{\text{Si}} = 0,05$), а следовательно, минимум на кривых растворимости кислорода в случае чистого никеля и сплавов, богатых никелем, проявится при более высоких содержаниях кремния.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Reed R.C. The Superalloys. Fundamentals and Applications. – Cambridge: University Press, 2006. – 372 p.
2. Логунов А.В., Шмотин Ю.Н. Современные жаропрочные никелевые сплавы для дисков газовых турбин (материалы и технологии). – М.: Наука и технологии, 2013. – 264 с.
3. Sigworth G.K., Elliott J.F., Vaughn G., Geiger G.H. The thermodynamics of dilute liquid nickel alloys // Metallurgical Soc. CIM. 1977. Annual Volume. P. 104 – 110.
4. Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of dilute liquid cobalt alloys // Canadian Metallurgical quarterly. 1976. Vol. 15. No. 2. P. 123 – 127.
5. 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. № 1. С. 54 – 60.
6. Woo D.-H., Lee H.-G., Jung I.-H. Thermodynamic modeling of the NiO-SiO₂, MgO-NiO, CaO-NiO-SiO₂, MgO-NiO-SiO₂, CaO-MgO-NiO and CaO-MgO-NiO-SiO₂ systems // Journal of the European Ceramic Society. 2011. Vol. 31. No. 1-2. P. 43 – 59.
7. Jung I.-H., Decterov S.A., Pelton A.D. Thermodynamic modeling of the CoO-SiO₂ and CoO-FeO-Fe₂O₃-SiO₂ systems // Int. J. Mat. Res. (Z. Metallkd.). 2007. Vol. 98. No. 9. P. 816 – 825.
8. Куликов И.С. Раскисление металлов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.
9. Froberg M.G., Wang M. Thermodynamic properties of sulfur in liquid copper-antimony alloys at 1473 K // Z. Metallkd. 1990. Vol. 81. No. 7. S. 513 – 518.

10. Белянчиков Л.Н. Универсальная методика пересчета значений параметров взаимодействия элементов с одной основы сплава на другую на базе теории квазирегулярных растворов. Часть II. Оценка параметров взаимодействия элементов в никелевых сплавах // *Электрометаллургия*. 2009. № 2. С. 29 – 38.
11. Белянчиков Л.Н. Оценка параметров взаимодействия, коэффициентов активности и теплот растворения элементов в сплавах на основе кобальта методом пересчета с их значений в сплавах железа // *Электрометаллургия*. 2009. № 4. С. 16 – 22.
12. Ishii F., Ban-ya S. Deoxidation Equilibrium of Silicon in Liquid Nickel-Copper and Nickel-Cobalt Alloys // *ISIJ International*. 1993. Vol. 33. No. 2. P. 245 – 250.
13. Ishii F., Ban-ya S. Deoxidation Equilibrium of Silicon in Liquid Nickel and Nickel-Iron Alloys // *ISIJ International*. 1992. Vol. 32. No. 10. P. 1091 – 1096.

14. Лякишев Н.П., Гасик М.И. Физикохимия и технология электроферросплавов. – М.: Элиз, 2005. – 448 с.
15. Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T. et al. Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys. – Ohio: Metals Park, Amer. Soc. Metals, 1973. – 1435 p.
16. Александров А.А., Дашевский В.Я. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Ni–Co, содержащих хром // *Металлы*. 2016. № 4. С. 71 – 78.
17. Аверин В.В. О минимуме на кривой растворимости кислорода в сложнелегированных расплавах // *Доклады АН СССР. Химическая технология*. 1977. Т. 232. № 1. С. 148 – 152.

Поступила в редакцию 30 ноября 2018 г.

После доработки 23 января 2019 г.

Принята к публикации 28 января 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. VOL. 62. No. 2, pp. 163–167.

THERMODYNAMICS OF THE OXYGEN SOLUTIONS IN SILICON-CONTAINING Ni–Co MELTS

A.A. Aleksandrov¹, V.Ya. Dashevskii^{1,2}

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

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

Abstract. Thermodynamic analysis of oxygen solutions in silicon-containing Ni–Co melts has been carried out. The equilibrium constant of interaction of silicon and oxygen dissolved in the nickel-cobalt melts, the activity coefficients at infinite dilution, and the interaction parameters characterizing these solutions were determined for melts of different composition. The dependences of the oxygen solubility on the contents of cobalt and silicon in the studied melts were calculated. With increasing cobalt content in melt deoxidation ability of silicon decreases. In Ni–Co alloys containing more than 20 % of cobalt, when the silicon content is less than 0.2 %, deoxidizing ability of silicon is almost the same. At silicon content more than 2 %, the higher is cobalt content in alloys, the more is decrease in deoxidizing ability of silicon.

Keywords: Ni–Co system, melts, silicon, oxygen, thermodynamic analysis.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-2-163-167

REFERENCES

1. Reed R.C. *The Superalloys. Fundamentals and Applications*. Cambridge: University Press, 2006, 372 p.
2. Logunov A.V., Shmotin Yu.A. *Sovremennye zharoprochnye nikelovye splavy dlya diskovykh gazovykh turbin* [Modern heat-resistant nickel alloys for disk gas turbines]. Moscow, Nauka i tekhnologii, 2013, 264 p. (In Russ.).
3. Sigworth G.K., Elliott J.F., Vaughn G., Geiger G.H. The thermodynamics of dilute liquid nickel alloys. *Metallurgical Soc. CIM*. 1977, Annual Volume, pp. 104–110.
4. Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of dilute liquid cobalt alloys. *Canadian Metallurgical quarterly*. 1976, vol. 15, no. 2, pp. 123–127.
5. Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Leont'ev L.I. Thermodynamics of oxygen solutions in Fe–Ni, Fe–Co and Co–Ni Melts. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2015, no. 1, pp. 54–60. (In Russ.).
6. Woo D.-H., Lee H.-G., Jung I.-H. Thermodynamic modeling of the NiO–SiO₂, MgO–NiO, CaO–NiO–SiO₂, MgO–NiO–SiO₂, CaO–MgO–NiO and CaO–MgO–NiO–SiO₂ systems. *Journal of the European Ceramic Society*. 2011, vol. 31, no. 1-2, pp. 43–59.
7. Jung I.-H., Decterov S.A., Pelton A.D. Thermodynamic modeling of the CoO–SiO₂ and CoO–FeO–Fe₂O₃–SiO₂ systems. *Int. J. Mat. Res. (Z. Metallkd.)*. 2007, vol. 98, no. 9, pp. 816–825.

8. Kulikov I.S. *Raskislenie metallov* [Deoxidation of metals]. Moscow: Metallurgiya, 1975, 504 p. (In Russ.).
9. Froberg M.G., Wang M. Thermodynamic properties of sulfur in liquid copper-antimony alloys at 1473 K. *Z. Metallkd.* 1990, vol. 81, no. 7, pp. 513–518.
10. Belyanchikov L.N. Universal method for recalculating interaction parameters of elements in changing the matrix of alloys using the quasi-regular solution theory. II. Estimating the interaction parameters of elements in nickel-based alloys. *Elektrometallurgiya*. 2009, no. 2, pp. 29–38. (In Russ.).
11. Belyanchikov L.N. Estimating the interaction parameters, activity coefficients, and heats of solution of elements in cobalt-based alloys by recalculating their magnitudes for iron alloys. *Elektrometallurgiya*. 2009, no. 4, pp. 16–22. (In Russ.).
12. Ishii F., Ban-ya S. Deoxidation equilibrium of silicon in liquid nickel-copper and nickel-cobalt alloys. *ISIJ International*. 1993, vol. 33, no. 2, pp. 245–250.
13. Ishii F., Ban-ya S. Deoxidation equilibrium of silicon in liquid nickel and nickel-iron alloys. *ISIJ International*. 1992, vol. 32, no. 10, pp. 1091–1096.
14. Lyakishev H.P., Gasik M.I. *Fizikokhimiya i tekhnologiya elektroferrosplavov* [Physical chemistry and technology of electroferroalloys]. Moscow: ELIZ, 2005, 448 p. (In Russ.).
15. Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T. etc. *Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys*. Ohio: Metals Park, Amer. Soc. Metals, 1973, 1435 p.
16. Aleksandrov A.A., Dashevskii V.Ya. Thermodynamics of the oxygen solutions in chromium-containing Ni–Co melts. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2016, no. 7, pp. 642–648.
17. Aверин В.В. On the minimum in oxygen solubility curve of complex alloyed melts. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. 1977, vol. 232, no. 1, pp. 148–152. (In Russ.).

Funding. The work was performed in accordance with the state assignment No. 007-00129-18-00.

Information about the authors:

A.A. Aleksandrov, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher
(a.a.aleksandrov@gmail.com)

V.Ya. Dashevskii, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair “Energy-Efficient and Resource-Saving Industrial Technologies”, Head of the Laboratory (vdashev@imet.ac.ru)

Received November 30, 2018

Revised January 23, 2019

Accepted January 28, 2019

К 75-ЛЕТИЮ СТАРОСТЕНКОВА МИХАИЛА ДМИТРИЕВИЧА



15 января 2019 года исполнилось 75 лет со дня рождения Михаила Дмитриевича Старостенкова – российского ученого, основателя научной школы «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах», доктора физико-математических наук, профессора, Заслуженного деятеля науки Российской Федерации, заведующего кафедрой «Общая физика» Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова (г. Барнаул).

В 1966 г. Михаил Дмитриевич окончил физический факультет Томского государственного университета (специальность «Теоретическая физика») и был направлен инженером в г. Нальчик. С 1967 по 1976 г. он работал в Томском политехническом университете, где защитил кандидатскую диссертацию с присуждением ему в 1975 г. звания кандидата физико-математических наук (специальность «Физика твердого тела»). С 1976 по 1983 гг. работает в Алтайском государственном университете. С 1983 года занимается преподавательской и научной деятельностью в Алтайском государственном техническом университете им. И.И. Ползунова.

В 1994 г. М.Д. Старостенков защищает докторскую диссертацию в форме научного доклада с присуждением ему звания доктора физико-математических наук.

С 1997 г. возглавляет докторантуру по физике конденсированного вещества. В своей научной школе им подготовлено 58 кандидатов наук и 11 докторов наук.

Старостенков М.Д. является членом Межгосударственного совета стран СНГ по физике прочности и пластичности, членом секции по физике прочности и пластичности совета РАН по физике конденсированного состояния. Аккредитован и включен в Федеральный ре-

естр экспертов научно-технической сферы. Член Международных научных обществ материаловедов IUMRS, MRS, EMRS, входит в состав Президиума ассоциации материаловедов Сибири. Член научно-консультативного (редакционного) совета рецензируемого Международного журнала «Journal of Alloys and Compound».

Старостенков М.Д. – председатель диссертационного совета Д 212.004.04 при Алтайском государственном техническом университете им. И.И. Ползунова по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния», является постоянным руководителем Международных школ-семинаров «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах».

В 2012 г. Михаил Дмитриевич был организатором VI сессии научного совета РАН по механике.

Старостенков М.Д. является главным редактором Международного специализированного научного журнала «Фундаментальные проблемы материаловедения». Член редакционной коллегии журнала ВАК и Scopus «Письма о материалах». Член редакционного совета издания «Materials Research Foundations» (издательство «Trans Tech Publications Ltd.»). Участник и руководитель десятков грантов, в том числе РФФИ, ВШ РФ, МОПО, EMRS, COSIRES'98 (Япония), Edvanc (Индия) и др.

По результатам научных исследований Старостенковым М.Д. опубликовано более 150 статей в журналах, индексируемых в БД «Web of Science», 185 статей в журналах, индексируемых в БД «Scopus», 1020 статей в журналах, индексируемых в РИНЦ. Опубликовано 13 монографий. Получено 27 свидетельств о государственной регистрации программ для ЭВМ и одно ноу-хау. Сделано 1040 докладов на Всероссийских и Международных конференциях (г. Страсбург, Франция; г. Сан-Франциско, США; г. Мадрас, Индия; г. Будапешт, Венгрия; г. Прага, г. Брно, Чехия; г. Варшава, Польша; г. Оттава, Канада; г. Фрайбург, Германия; г. Ривадель-Гарда, Италия; Мальта; г. Трондхейм, Норвегия; г. Шеньжень, г. Циньхуандао, Китай; г. Вена, Австрия; г. Гренобль, Франция; г. Лондон, Великобритания; г. Хайфа, Израиль; г. Сеул, Корея).

Согласно анализу публикационной активности портала eLibrary индекс Хирша Старостенкова М.Д. равен 39.

Михаил Дмитриевич руководит подготовкой кадров высшей квалификации для вузов Алтайского края.

Михаил Дмитриевич Старостенков имеет множество наград от Администрации Алтайского края в области науки и техники, имеет награды от СО РАН.

Редакция журнала, коллеги и друзья сердечно поздравляют Михаила Дмитриевича с замечательным юбилеем, желают ему доброго здоровья, новых творческих успехов в научной и образовательной деятельности!

Над номером работали:

Леонтьев Л.И., *главный редактор*

Протопопов Е.В., *заместитель главного редактора*

Ивани Е.А., *заместитель главного редактора*

Бащенко Л.П., *заместитель ответственного секретаря*

Потапова Е.Ю., *заместитель главного редактора по развитию*

Олендаренко Н.П., *ведущий редактор*

Запольская Е.М., *ведущий редактор*

Расенец В.В., *верстка, иллюстрации*

Кузнецов А.А., *системный администратор*

Острогорская Г.Ю., *менеджер по работе с клиентами*

Подписано в печать 26.02.2019. Формат 60×90 ¹/₈. Бум. офсетная № 1.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 10,25. Заказ 9063. Цена свободная.

Отпечатано в типографии Издательского Дома МИСиС.
119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4.
Тел./факс: (499) 236-76-17, 236-76-35

IZVESTIYA

FERROUS METALLURGY

INFLUENCE OF CONSUMABLE ELECTRODE ROTATION ON ANISOTROPY OF PROPERTIES OF THE BILLET OBTAINED BY ELECTROSLAG REMELTING

WAYS TO IMPROVE INDUCTION CRUCIBLE FURNACES

CHARACTERISTICS OF DRY SLIDING ELECTRIC CONTACT OF METALS IN CONDITIONS OF CATASTROPHIC WEARING

REVISITING THE NATURE OF SITES OF MARTENSITE NUCLEATION DURING STEEL HARDENING

USE OF CARBON MATERIAL WITH DEVELOPED SURFACE FOR SYNTHESIS OF HIGHER CHROMIUM CARBIDE

INFLUENCE OF B_2O_3 AND $CaO-SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3$ SLAG SYSTEM BASICITY ON CONCENTRATION OF MAGNESIUM OXIDE SATURATION

SOME THERMODYNAMIC ASPECTS OF WO_3 REDUCTION BY ALUMINUM

SOFTWARE AND HARDWARE AUTOMATED SYSTEM OF CASTS DEFECTS NON-DESTRUCTIVE MONITORING

APPLICATION OF STRESS WAVES EMISSION FOR DETERMINATION OF FATIGUE CHARACTERISTICS OF MATERIAL

INFLUENCE OF PULSED ELECTRIC CURRENT ON THE WAVES MOTION CHARACTER OF PLASTIC DEFORMATION AT TENSION OF A STEEL PLATE

ALUMINOBAROTHERMIC SYNTHESIS OF HIGH-NITROGEN STEEL

THERMODYNAMICS OF THE OXYGEN SOLUTIONS IN SILICON-CONTAINING Ni-Co MELTS

TO THE 75TH ANNIVERSARY OF MIKHAIL DMITRIEVICH STAROSTENKOV