

ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 62 Номер 3 2019



Азотистые и высокоазотистые стали. Промышленные технологии и свойства

• МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Модифицирование отливок из высокомарганцевой стали карбонитридом титана

О расчете конвективной теплоотдачи при взаимодействии струи с ограничивающей поверхностью

Изучение процесса восстановления вольфрама из оксида при наплавке порошковыми проволоками

• МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Жаропрочность композиционного материала с сотовой структурой на основе интерметаллида Ni_3Al

Исследование распада переохлажденного аустенита низкоуглеродистой трубной стали с использованием комплекса GLEEVE 3500

• В ПОРЯДКЕ ДИСКУССИИ

Воздействие электрического поля на содержание газов в чугунах

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

№ 3, 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)

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)

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

ГРИГОРОВИЧ К.В., редактор раздела «**Металлургические технологии**» (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва)

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

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. (МГТУ 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 Хай Терм», Германия)

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

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

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

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)

ТЕМЛЯНЦЕВ 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)

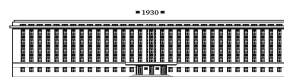
ЮРЬЕВ А.Б. (АО «ЕВРАЗ ЗСМК», г. Новокузнецк)

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
Национальным исследовательским технологическим университетом «МИСиС»

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@misiss.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)

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)

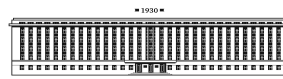
M. ZINIGRAD (Ariel University, Israel)

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
National Research Technological University "MISIS"

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@sisis.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

- Связкин А.Г., Капуткина Л.М. Азотистые и высокоазотистые стали. Промышленные технологии и свойства 173

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

- Вдовин К.Н., Феоктистов Н.А., Горленко Д.А., Никитенко О.А., Хамидулина Д.Д. Модифицирование отливок из высокомарганцевой стали карбонитридом титана 188
- Волков В.П., Салихьянов Д.Р. К вопросу о деформации колец внутренним давлением 195
- Гуляков В.С., Вусихис А.С., Петрова С.А. Получение безобжиговых окатышей из отходов Шабровского талькового комбината 201
- Прибытков И.А., Кондрашенко С.И. О расчете конвективной теплоотдачи при взаимодействии струи с ограничивающей поверхностью 208
- Козырев Н.А., Крюков Р.Е., Шурупов В.М., Кибко Н.В., Башенко Л.П. Изучение процесса восстановления вольфрама из оксида при наплавке порошковыми проволоками 215

ЭКОЛОГИЯ И РАЦИОНАЛЬНОЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЕ

- Тягунов А.Г., Барышев Е.Е., Тягунов Г.В., Костина Т.К., Шмакова К.Ю. Использование высокотемпературной обработки расплава для переработки литейных отходов жаропрочного сплава 222

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

- Беломытцев М.Ю., Фунг Туан Ань Жаропрочность композиционного материала с сотовой структурой на основе интерметаллида Ni_3Al 228
- Полецков П.П., Денисов С.В., Никитенко О.А., Чукин Д.М., Гущина М.С. Исследование распада переохлажденного аустенита низкоуглеродистой трубной стали с использованием комплекса Gleeble 3500 235

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Александров А.А., Дашевский В.Я. Влияние кремния на растворимость кислорода в расплавах Ni–Co–Cr 241

В ПОРЯДКЕ ДИСКУССИИ

- Грачев В.А. Воздействие электрического поля на содержание газов в чугунах 246

CONTENTS

- A.G. Svyazhin, L.M. Kaputkina Nitrogen steels and high nitrogen steels. Industrial technologies and properties 173

METALLURGICAL TECHNOLOGIES

- K.N. Vdovin, N.A. Feoktistov, D.A. Gorlenko, O.A. Nikitenko, D.D. Khamidulina Inoculation of high manganese steel castings using titanium carbonitride 188
- V.P. Volkov, D.R. Salikhyanov On ring deformation by internal pressure 195
- V.S. Gulyakov, A.S. Vusikhis, S.A. Petrova Production of non-roasting pellets from the waste of Shabrovsky talcum combine 201
- I.A. Pribytkov, S.I. Kondrashenko On the calculation of convective heat transfer under mutual-action of a jet with limiting surface 208
- N.A. Kozyrev, R.E. Kryukov, V.M. Shurupov, N.V. Kibko, L.P. Bashchenko Tungsten recovery from oxide during flux cord wire surfacing 215

ECOLOGY AND RATIONAL USE OF NATURAL RESOURCES

- A.G. Tyagunov, E.E. Baryshev, G.V. Tyagunov, T.K. Kostina, K.Yu. Shmakova Using melt high-temperature treatment for processing foundry wastes of heat-resistant alloy 222

MATERIAL SCIENCE

- M.Yu. Belomytsev, Fung Tuan An' High temperature strength of composite material with cell structure on the basis of Ni_3Al intermetallic 228
- P.P. Poletskov, S.V. Denisov, O.A. Nikitenko, D.M. Chukin, M.S. Gushchina Decay of supercooled austenite of low-carbon pipe steel with the use of GLEEBLE 3500 Complex 235

SHORT REPORTS

- A.A. Aleksandrov, V.Ya. Dashevskii Effect of silicon on the oxygen solubility in Ni–Co–Cr melts 241

IN THE ORDER OF DISCUSSION

- V.A. Grachev Effect of electric field on gas content of cast iron 246

УДК 669.786 : 620.193 : 669.14.018.8

АЗОТИСТЫЕ И ВЫСОКОАЗОТИСТЫЕ СТАЛИ. ПРОМЫШЛЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И СВОЙСТВА

*Связжин А.Г., д.т.н., профессор, главный научный сотрудник кафедры металлургии стали,
новых производственных технологий и защиты металлов (svyazhin@isis.ru)
Капуткина Л.М., д.ф.-м.н, профессор, главный научный сотрудник кафедры
обработки металлов давлением*

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

Аннотация. Давление азота при выплавке может быть основой для наиболее общей классификации сталей, легированных азотом. Азотистые стали получают при нормальном давлении, высокоазотистые – при давлении выше атмосферного в специальных агрегатах. Азот, как и углерод, также упрочняет аустенит, но повышает его термическую стабильность, имеет меньшие размеры ионов и большую растворимость в α - и γ -фазах. Результатом является меньший размер нитридов, меньшая поверхностная энергия, больший упрочняющий эффект и возможность одновременного повышения прочности и коррозионной стойкости аустенита. В работе рассмотрены механизм влияния азота на свойства стали, термодинамика и кинетика легирования стали азотом, критические концентрации азота, влияние азота на свойства стали. В настоящее время нет единой сбалансированной базы данных и термодинамической модели. Поэтому произвольный выбор значений константы равновесия и параметров взаимодействия по табличным данным уменьшает точность расчетов растворимости азота в стали. В сложившейся ситуации лучше использовать экспериментальные данные для конкретного сплава из оригинальных работ. При выборе данных нужно ориентироваться на следующие контрольные величины: $K_N = 0,044$, $A \geq 600$. Растворимость азота в жидком металле, α - и γ -фазах существенно различна. Критическая концентрация азота N_k , превышение которой при затвердевании стали приводит к образованию пузырей и пор, зависит от состава стали. В настоящее время приемлемые результаты при определении критической концентрации азота могут быть получены из следующего условия: в течение всего времени затвердевания содержание азота в остаточной жидкости должно быть меньше его равновесного с общим давлением в системе содержания в жидком металле при той же температуре. Приведены примеры азотистых и высокоазотистых сталей, в том числе сталей со специальными свойствами, таких как коррозионностойкие в биоактивных средах, бактерицидные стали, стали, легированные по схеме C + N.

Ключевые слова: азотистые и высокоазотистые стали, классификация, теория и технология легирования азотом, свойства сталей с азотом.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-3-173-187

ВВЕДЕНИЕ

Сегодня азот уже не является экзотическим элементом, он получает все более широкое применение как один из важнейших перспективных легирующих элементов, открывающих новые возможности в создании материалов на основе сплавов железа. Небольшие изменения содержания азота и основных легирующих элементов могут приводить к значительному изменению свойств стали, что в настоящее время используется при создании сталей с особыми функциональными свойствами для различных видов техники [1].

К настоящему времени достигнут значительный прогресс в познании процессов легирования стали азотом при нормальном и высоком давлении, в изучении природы процессов формирования структуры и свойств сталей с азотом, предложены новые области их применения. Расширилось промышленное производство изделий из легированных азотом сталей в различных отраслях промышленности [2 – 7]. В настоящее время легированные азотом стали различных структурных классов (аустенитные, мартенситные и многофаз-

ные) применяются в атомной и тепловой энергетике, химической, медицинской промышленности, авиации, автостроении, судостроении, общем машиностроении, горном деле и оборонной технике [8 – 9]. Однако нужно отметить, что представляемые азотом возможности улучшения свойств сталей далеко не исчерпаны.

Азот, как аустенитообразующий элемент, является заменителем никеля. Уменьшение содержания никеля в стали даже на 1 % дает существенное уменьшение себестоимости стали. Так классическая нержавеющая сталь Cr18Ni(8–10) в большинстве случаев может быть заменена на легированную азотом малоникелевую или безникелевую сталь с такими же или более высокими свойствами. Кроме того, никель является аллергеном, что также стимулирует расширение применения безникелевых сталей [10 – 12].

Для легированных азотом содержащих сталей возможно расширение областей эффективного применения в результате усиления специальных свойств. Азот может придавать стали особые свойства. Поэтому перспективным направлением разработки и применения легированных азотом сталей может быть также созда-

ние новых сталей со специальными функциональными свойствами: стойких в биоактивных средах, бактерицидных, высокопрочных конструкционных и др. [1]. Таким образом, основной мировой тенденцией является расширение производства и потребления экономических малоникелевых или безникелевых легированных азотом сталей различных структурных классов.

КЛАССИФИКАЦИЯ

Термин «высокоазотистые стали», обычно используемый для сталей, легированных азотом, недостаточно информативен в условиях их широкого применения. Он показывает только, что содержание азота в стали больше, чем его содержание, когда азот является примесью. Например, высокоазотистыми называют стали с содержанием азота 0,1 и 1,0 %. Таким образом, назрела необходимость в более определенной терминологии.

Содержание азота в стали зависит от ее состава, температуры и давления азота при легировании и образования δ -фазы при кристаллизации. При любом способе ввода азота в сталь, содержание его в металле будет определяться давлением газовой фазы. Поэтому давление азота при выплавке может быть основой для наиболее общей классификации сталей, легированных азотом. Различаются три группы легированных азотом сталей в зависимости от давления азота при их выплавке: микролегированные азотом, азотистые и высокоазотистые [13]. Эта классификация дает информацию о технологии производства стали и возможном для заданного состава уровне содержания азота.

При нормальном давлении выплавляются азотистые и микролегированные азотом стали. Различие между ними определяется химическим составом. Микролегированные – это в основном углеродистые и низколегированные стали с ферритной матрицей. Растворимость азота в феррите намного меньше, чем в аустените и жидком металле. Общее содержание азота в этих сталях ограничивается также выделением растворенного в металле азота в газовую фазу при кристаллизации через δ -феррит и образованием пузырей в слитке. Растворимость азота в нелегированном феррите невелика, воздействие азота на свойства этих сталей осуществляется через нитриды и карбонитриды.

Азотистые стали, содержащие Cr и Mn, повышающие растворимость азота в жидком и в твердом металле, кристаллизуются как по аустенитному, так и по смешанному $\gamma + \delta$ механизму. Растворимость азота в легированном аустените выше, чем в жидком металле. В этом случае можно сохранить в слитке без образования пузырей весь растворенный при температуре выплавки азот. Содержание азота в азотистых сталях может достигать ≥ 1 %. При таком содержании азот существенно изменяет свойства стали. Влияние азота на свойства азотистых сталей осуществляется через твердый раствор и избыточные фазы.

Высокоазотистые стали (ВАС), по международной терминологии HNS, имеют содержание азота выше равновесного с $P_{N_2} = 0,1$ МПа. Для производства таких сталей нужны специальные гипербарические реакторы, сверхравновесное содержание азота возможно получить также процессом плазменнодугового переплава при атмосферном давлении. Содержание азота в высокоазотистых аустенитных сталях может быть более 1 %. При высоком давлении достигается наибольшее содержание азота и наиболее полное использование уникальных свойств азота как легирующего элемента. Так, выплавка под высоким давлением азота позволила получить аустенитную немагнитную хромистую сталь Cr24N1 без аустенитообразующих элементов Ni, Mn, Co [14]. Азотистые и высокоазотистые стали могут иметь сравнимые содержания азота, но для азотистых сталей это возможно при значительно большем содержании хрома и марганца. Например, стали фирмы Бёлер (Boehler) P558 и P563 имеют одинаковое содержание азота 0,5 % [15]. Высокоазотистая сталь P558 содержит 10 % Mn и 17 % Cr, производится с использованием электрошлакового переплава под давлением (ЭШПД). Азотистая сталь P563 содержит 23 % Mn и 18 % Cr, производится при нормальном давлении с использованием конвертора аргонокислородного рафинирования (AOD) [15]. По свойствам это разные стали. Отнесение стали к азотистой или высокоазотистой дает основную информацию: способ, ожидаемую стоимость производства и достигаемый уровень свойств.

МЕХАНИЗМ ВЛИЯНИЯ АЗОТА НА СВОЙСТВА СТАЛИ

Азот и углерод являются типичными элементами внедрения в сплавах на основе железа. Однако влияние азота как легирующего элемента отличается от влияния углерода. Углерод упрочняет аустенит, но уменьшает его коррозионную стойкость вследствие выделения карбидов хрома. Азот также упрочняет аустенит, но повышает его термическую стабильность, имеет меньшие размеры ионов и большую растворимость в γ - и α -фазах. Кристаллические решетки аустенита и нитридов подобны. Атомы азота в нитридах занимают октаэдрические пустоты и их ближайшее окружение аналогично окружению атомов азота в аустените. Результатом является меньший размер нитридов, меньшая поверхностная энергия, их больший упрочняющий эффект и возможность одновременного повышения прочности и коррозионной стойкости аустенита [16 – 18]. Отличается и электронное строение. Атомы углерода и азота являются донорами электронов. В азотистом аустените перенос электронов от атома азота к железу больше, чем обмен электронами между атомами углерода и железа в углеродистом, что свидетельствует об усилении межатомной связи. Пространственное распределение заряда в решетке

азотистого аустенита более симметрично. Легирование азотом приводит к локализации электронов, т. е. к усилению ковалентной связи в аустените. Азот, в отличие от углерода, уменьшает энергию дефекта упаковки, т. е. расщепляет дислокации. Расщепление дислокаций приводит к сильному взаимодействию их с атомами азота и уменьшению подвижности дислокаций, следствием чего являются высокие показатели коэффициента деформационного упрочнения, сопротивления износу и релаксационной стойкости азотистого аустенита. Отмеченные эффекты обуславливают высокую термическую стабильность азотистого аустенита и тем самым дают возможность получения гомогенного твердого раствора с высоким содержанием азота и достаточно высокой прочностью без выделения избыточных фаз [16 – 18].

Растворимость азота в α -твердом растворе больше, чем углерода, но значительно меньше, чем в γ . Азот и углерод, как элементы внедрения, повышают прочность, но уменьшают пластичность феррита. При малой растворимости азота влияние его на свойства ферритных сталей осуществляется в основном за счет избыточных фаз нитридов и карбонитридов.

РАСТВОРИМОСТЬ АЗОТА В СПЛАВАХ

НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

В нормальном состоянии азот является газом. Как элемент внедрения, он имеет ограниченную растворимость как в жидких, так и в твердых сплавах железа. Знание растворимости азота в металле при различных значениях температуры и давления азота необходимо как технологу, так и разработчику новых сталей, и желательно с наиболее высокой точностью.

К настоящему времени проведено большое количество исследований растворимости азота в сплавах железа. Однако в данном случае количество не перешло в качество. Нет единой сбалансированной базы данных и термодинамической модели. Предлагаемые модели соответствуют только тем экспериментальным данным, на основании которых они получены. В коммерческих базах используется статистическое усреднение различных экспериментальных данных для разных сплавов, полученных различными методами, что в принципе неправильно, так как наблюдаемая разница в первичных данных связана в основном с методическими погрешностями измерений. В работах [19, 20] установлено значимое различие величины A в уравнении (3), полученной разными методами: с вероятностью 0,95 по методу Сивертса $A = 395 \pm 120$, по методу проб $A = 760 \pm 120$. Это исключает совместную статистическую обработку данных разных методов. Поэтому получаемые результаты не согласуются ни с экспериментом, ни с расчетом по отдельным моделям [15].

Термодинамика растворов азота в жидких сплавах железа:

$$1/2N_2 = [N]; \quad (1)$$

$$K_N = \frac{[N]f_N}{\sqrt{P_{N_2}}}; \quad (2)$$

$$\lg K_N = \frac{A}{T} + B = -\frac{\Delta H^\circ}{2,3RT} + \frac{\Delta S^\circ}{2,3R}; \quad (3)$$

$$f_N = \frac{[N]_{Fe}^\circ}{[N]_{Fe-X}} \text{ при } T = \text{const}; \quad (4)$$

$$\lg [N] = \lg K_N - \lg f_N + \frac{1}{2} \lg P_{N_2}; \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \lg f_N = & \sum_{i=2}^n e_N^i [i] + \sum_{i=2}^n r_N^i [i]^2 + \sum_{i=2}^n \sum_{j \neq i}^n r_N^{ij} [i][j] + \\ & + \sum_{i=2}^n t_N^i [i]^3 + \sum_{i=2}^n \sum_{j \neq i}^n t_N^{ij} [i]^2 [j] + \sum_{i=2}^n \sum_{j \neq i}^n t_N^{ijj} [i][j]^2 + \\ & + \sum_{i=2}^n \sum_{j \neq i}^n \sum_{k \neq i, j}^n t_N^{ijk} [i][j][k], \end{aligned} \quad (6)$$

где K_N, f_N – константа равновесия и коэффициент активности азота; P_{N_2} – давление азота, атм; e_N, r_N, t_N – параметры взаимодействия первого, второго и третьего порядка, включая параметры самовзаимодействия азота e_N^N, r_N^N, t_N^N ; $\Delta H^\circ, \Delta S^\circ$ – изменение энтальпии и энтропии при растворении азота соответственно; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К.

Уравнения (1) – (6) представляют термодинамическую модель растворов азота в сплавах железа, в том числе для случая больших содержаний азота, что учитывается в уравнении (6) параметрами взаимодействия третьего порядка t_N . В чистом железе $f_N = 1$, поэтому по уравнению (2) константа равновесия численно равна растворимости азота в чистом железе при $P_{N_2} = 1$ атм.

В настоящее время для описания концентрационной зависимости коэффициента активности азота в сплавах общепринятым является метод параметров взаимодействия, уравнение (6). При больших содержаниях азота его раствор в сплавах железе не подчиняется закону Сивертса. Отклонения от закона Сивертса впервые были установлены в работе [21] в сплавах Fe–Cr–N при $P_{N_2} > 1,0$ МПа. Поэтому, как для азотистых сталей при большом содержании хрома и ванадия, так и для высокоазотистых, чтобы получить наибольшую, возможную в настоящее время точность, в уравнении (6) должны использоваться параметры первого, второго и третьего порядка. К настоящему времени экспериментально определены: параметр самовзаимодействия e_N^N [22], параметры взаимодействия азота третьего порядка по хром и ванадию [23, 24] и смешанные параметры третьего порядка по хром, ванадию и молибдену [25]. По данным [25]:

$$t_{N, Cr, Cr}^N = -\frac{0,07}{T} + 1,03 \cdot 10^{-5}; \quad (7)$$

$$t_{N, V, V}^N = \frac{0,29}{T} - 0,0002; \quad (8)$$

$$t_{N, Cr, Mo}^N = -\frac{0,60}{T} + 2,1 \cdot 10^{-4}; \quad (9)$$

$$t_{N, Cr, V}^N = -\frac{4,30}{T} + 8,9 \cdot 10^{-4}. \quad (10)$$

Например, с учетом всех известных параметров взаимодействия, уравнение растворимости азота для сплавов Fe–C–Cr–Mn имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \lg [N] = \lg K_N + \frac{1}{2} \lg P_{N_2} - & \left(e_N^N [N] + e_N^C [C] + \right. \\ & + e_N^{Cr} [Cr] + e_N^{Mn} [Mn] + r_N^C [C]^2 + r_N^{Cr} [Cr]^2 + \\ & + r_N^{Mn} [Mn]^2 + r_N^{C, Mn} [C] [Mn] + r_N^{N, Mn} [N] [Mn] + \\ & \left. + r_N^{N, Cr} [N] [Cr] + t_{N, Cr, Cr}^N [N] [Cr]^2 \right). \end{aligned} \quad (11)$$

Уравнение (11) решается методом последовательных приближений. После подстановки численных значений константы равновесия и известных параметров взаимодействия из работ [13] или [22] получается довольно громоздкое выражение. Однако, хотя отдельные значения параметров типа e_N^N , $r_N^{N, Cr}$, $t_{N, Cr, Cr}^N$ невелики, они должны учитываться, так как в сумме дают заметную поправку к величине растворимости азота при больших содержаниях Cr, Mn и $P_{N_2} > 1$ атм.

Коэффициенты активности и параметры взаимодействия вычисляются на основании величины растворимости азота в чистом железе, т. е. параметры взаимодействия коррелированы с величиной константы равновесия в конкретной работе и действительны только для этой конкретной группы экспериментальных данных. Поэтому произвольный выбор значений константы равновесия и параметров взаимодействия по табличным данным уменьшает точность расчетов. В сложившейся ситуации лучше использовать экспериментальные данные для конкретного сплава из оригинальных работ. При выборе данных нужно ориентироваться на следующие контрольные величины: $K_N = 0,044$ при 1600°C , $A \geq 600$. Например, для сплавов Fe–C–Mn–Cr–Si–Ni в достаточно широком интервале температур и концентраций элементов можно рекомендовать данные работы [22]. Приемлемые результаты по растворимости азота в жидких сплавах железа можно получить по уравнению, полученному в работе [26] путем обработки большого массива данных на основе одного значения константы равновесия ($A = 850$) методом эквивалентных концентраций. Для определения растворимости азота в твердых фазах широко используется программа Thermo Calc с базой данных TCFe разных версий.

КРИТИЧЕСКАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ АЗОТА

Растворимость азота в жидком металле, α - и γ -фазах существенно различна. Поэтому одной из технологических проблем является выделение азота в газовую фазу при затвердевании стали и образование азотных пузырей и пористости в слитке. Для максимального использования свойств азота как легирующего элемента необходимо увеличивать его содержание в стали. С другой стороны, чтобы получить плотный слиток, необходимо ограничивать содержание азота в стали перед затвердеванием. Поэтому при кристаллизации стали через δ -феррит возможности азота, как легирующего элемента, используются не полностью. Критическая концентрация азота N_k , превышение которой приводит к образованию пузырей и пор, зависит от состава стали. При затвердевании состав жидкой фазы и выделяющихся твердых фаз непрерывно меняется при изменении температуры и количества жидкой фазы. При этом меняется и локальная растворимость азота в остаточной жидкой фазе. Характер этого изменения зависит от типа кристаллизации (аустенитная, ферритная или смешанная) и соотношения количеств фаз.

В настоящее время приемлемые результаты могут быть получены термодинамическим методом. Такой сравнительно простой способ позволяет получить достаточно точную предварительную оценку величины N_k , которую затем можно уточнить экспериментально. Основанием для определения N_k должно быть выполнение в течение всего времени затвердевания следующего условия [27]:

$$[N]_{L, T} < [N]_{L, eq, P_{tot}}, \quad (12)$$

где: $[N]_{L, T}$ – содержание азота в остаточной жидкости при температуре T ; $[N]_{L, eq, P_{tot}}$ – равновесное с общим давлением в системе содержание азота в жидком металле при той же температуре T .

На рис. 1 в качестве примера представлена равновесная и неравновесная (по модели Шейла) кристаллизация азотистой стали Fe–0,12C–18Cr–18Mn–N [27]. Расчет произведен с использованием программы Thermo Calc с термодинамической базой TCFe6.

Условие (12) в данном случае выполняется при начальном содержании азота $< 0,6\%$. При этом фактическое содержание азота в жидкой фазе превышает его равновесную растворимость (обозначена жирной штрихпунктирной линией) при общем давлении 1 атм, азот выделяется в виде газа. Количество азота, выделяющегося в газовую фазу, показано на рис. 1. В конце затвердевания в связи с появлением γ -фазы с высокой растворимостью азота, содержание азота в жидкой фазе меньше его растворимости. Таким образом, из рис. 1 следует, что в данном случае $N_k < 0,6\%$. Более точно в работе [27] получено $N_k = 0,5\%$. По данным [28] со-

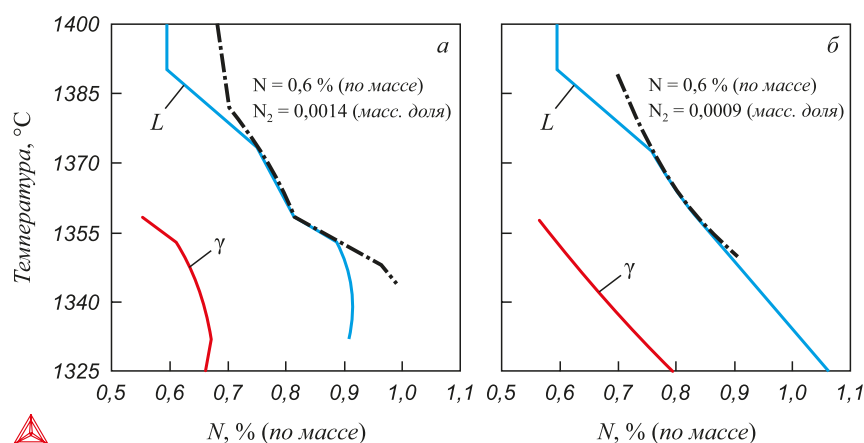


Рис. 1. Содержание азота в фазах L и γ при кристаллизации стали Cr18Mn18 с исходным содержанием азота 0,6 % при равновесной (а) и неравновесной (б) кристаллизации

Fig. 1. Nitrogen content in phases L and γ at crystallization of Cr18Mn18 steel with the initial nitrogen content of 0.6 % at equilibrium crystallization (a) and at nonequilibrium (b)

держание азота в промышленных слитках этой стали составляет 0,5 %, а по данным [29] 0,6 %.

ЛЕГИРОВАНИЕ СТАЛИ АЗОТОМ

Технология объемного насыщения стали азотом в твердом состоянии не получила развития. Легирование азотом в настоящее время производится в жидком состоянии при выплавке стали.

При производстве высокоазотистых сталей в промышленном масштабе используются три технологии: плазменнотермический переплав, электрошлаковый переплав под давлением и плавка под давлением в индукционной печи. Учитывая высокую эффективность азота, как легирующего элемента, в настоящее время получают применение только технологии, стабильно обеспечивающие его заданное содержание в узких пределах.

Плазменнотермический переплав (ПТП) проводится при давлении, близком к нормальному [30], азот в плазме находится в ионизированном и возбужденном состоянии. Поэтому при ПТП есть возможность при нормальном давлении в системе получать содержание азота в слитке, соответствующее равновесию с давлением азота 0,3 – 0,5 МПа [30]. Технология ПТП не получила широкого применения, так как насыщение металла азотом трудно регулируется, поэтому не обеспечивается его стабильное содержание в слитке в узких пределах.

Электрошлаковый переплав под давлением, используемый для производства ВАС, отличается от классического электрошлакового переплава (ЭШП) тем, что слиток и расходный электрод имеют разный состав, в процессе переплава в систему вводятся дополнительные материалы – азотоносители. В качестве азотоносителей могут использоваться азотированные ферросплавы Mn, Cr, V. В настоящее время стандартной технологией азотирования металла при ЭШПД

является автоматическая (соответствующая скорости переплава) подача на шлак нитрида кремния Si_3N_4 [31]. Производство высокоазотистых сталей методом ЭШПД сосредоточено на таких фирмах, как Boehler, Sandvik, Energietechnik Essen для специальных изделий энергетики, транспорта и химии, где затраты на производство этих сталей перекрываются уникальными свойствами, достигаемыми легированием азотом при высоком давлении. Например, фирма Boehler производит как высокоазотистые, так и азотистые стали (табл. 1) [15, 32]. Различие между ними заключается в содержании Cr и Mn при сравнимых содержаниях азота. Азотистые стали, представленные в табл. 1, специально разработаны для выплавки при атмосферном давлении, что значительно снижает затраты на их производство. Метод ЭШПД этой фирмой используется главным образом для сталей с высокими требованиями по чистоте [15].

Можно ожидать, что следующим этапом развития ЭШПД будет дугошлаковый переплав под давлением (ДШПД) [33], который может уменьшить удельный рас-

Таблица 1

Некоторые аустенитные стали фирмы Boehler [15]

Table 1. Some austenitic steels of Boehler firm [15]

Сталь	Содержание, % (по массе)						Способ выплавки
	C	Mn	Cr	Mo	Ni	N	
P557	–	19	18	–	–	0,6	ЭШПД
P558	0,20	10	17	3,1	–	0,5	ЭШПД
P559	–	18	18	1,9	–	0,8	ЭШПД
P555	–	20	18	0,3	1	0,6	AOD
P560	–	24	21	0,3	2	0,9	AOD
P562	0,15	18	22	–	–	0,7	AOD
P563	0,10	23	18	2,5	4	0,5	AOD

ход электроэнергии на процесс и увеличить кристаллическую и химическую однородность слитка. Опробование этого процесса на действующей установке ЭШПД фирмы Energietechnik Essen пока не привело к желаемым результатам [34]. Расход энергии уменьшен на 30 %, получена более гладкая поверхность слитка, однако показатели по поглощению азота из газовой фазы и чистоте металла по неметаллическим включениям недостаточны. Авторы считают, что недостатки могут быть устранены при доработке системы автоматического управления процессом. Метод ЭШПД довольно широко используется в лабораторном масштабе [35, 36].

Следующей технологией является выплавка ВАС в индукционной печи под давлением, метод большой сталеплавильной ванны (БСВ) [8]. Максимальная масса плавки 10 т, давление до 1,6 МПа. Разработан ряд установок для выплавки и разлива ВАС с массой металла от 2 до 10 т и при давлении до 1,6 МПа [8]. В качестве азотоносителей могут использоваться азотированные ферросплавы и газообразный азот. Практически легирование азотом производится в основном азотированными ферросплавами, что сокращает длительность пребывания металла при высоком давлении. Установка на 10 т имеет две камеры: плавильную и разливочную, что позволяет сократить общий цикл производства. После расплавления и доведения металла по химическому составу в плавильной камере давление поднимается до заданного и производится легирование металла азотом, после чего готовая сталь по желобу сливается в промежуточный ковш, находящийся в разливочной камере. Разливочная камера герметизируется, в ней устанавливается требуемое для разлива данной стали давление (равное или большее, чем давление при легировании) и производится разливка в один или несколько слитков. В это время в плавильной камере готовится следующая плавка. Различное давление в плавильной и разливочной камерах важно для сталей, кристаллизующихся с образованием δ -феррита. Для того, чтобы сохранить содержание азота, полученное в жидкой стали, давление в разливочной камере для этих сталей должно быть более высоким, чем в жидкой стали при температуре ликвидуса. Тем самым может быть получено более высокое содержание азота в стали, чем при ЭШПД при одинаковом давлении при легировании. Данная технология не имеет ограничений по длительности плавки, составам выплавляемых сталей и азотоносителей. Индукционное перемешивание расплава гарантирует однородность химического состава и температуры жидкого металла. Метод ЭШПД многостадийный: выплавка в дуговой сталеплавильной электропечи (ДСП), отливка слитка и изготовление электрода для переплава, переплав электрода. Плавка в индукционной печи – это одностадийный метод, который включает только выплавку на обычной шихте. Кроме того, удельный расход электроэнергии при ЭШПД значительно больше, чем при индукционной плавке под давлением [37]. Метод БСВ

также используется в лабораторных исследованиях, фирма Daido Steel имеет полупромышленную установку на 0,5 т при давлении 2 МПа [38]. Промышленную установку на 1,8 т при давлении 0,5 МПа построила фирма Materials and Metallurgical Research, Чехия [39].

Азотистые стали выплавляются при атмосферном давлении по технологиям выплавки нержавеющей сталей. При этом в качестве азотоносителей, наряду с азотированными сплавами, широко применяется газообразный азот. При использовании азотированных сплавов степень усвоения азота составляет 60 – 80 %. Одновременно с азотом в металл вносятся другие элементы, поэтому для каждого типа сталей нужен подбор соответствующих азотированных сплавов. Газовое азотирование значительно экономичней, при этом нет ограничений по составу металла. Поэтому основное количество азотистых сталей производится с использованием процессов аргонокислородного рафинирования или вакуумкислородного рафинирования (VOD). Возможно легирование стали газообразным азотом в ковше. Типичная схема выплавки азотистой стали: ДСП – AOD или VOD – ковш – печь (КП) – разливка в слитки или непрерывная разливка на установке непрерывной разливки стали (УНРС). Однако в зависимости от местных условий могут быть следующие варианты.

- Для Cr–Mn сталей, в частности CrMn1818 с содержанием N = 0,6 %: ДСП – VOD – КП – продувка в ковше через погружаемую фурму – разливка в слитки. При этом Mn вводится на КП [40].

- Производство листа из различных классов азотистых сталей: ДСП – AOD – VOD – КП – УНРС (слябовая или блумовая) [41].

- На фирме Schmiedewerke Groeditz (Германия) легирование азотом производится продувкой стали в 35-т ковше через погружаемую фурму при требуемом содержании азота N > 0,08 % и продувкой через пористую пробку в днище при N < 0,08 % [42]. При продувке через фурму и расходе газа до 3000 л/мин больше скорость поглощения азота, меньше время продувки и охлаждение металла (до 70 °C), но больше содержание неметаллических включений в готовой стали вследствие разрушения футеровки фурмы и захвата шлака. Продувка через днище ковша производится с расходом газа до 600 л/мин. Время продувки и потери температуры больше (до 120 °C), но продувка спокойная и нет захвата шлака [42].

При атмосферном давлении скорость растворения азота в стали уменьшается вследствие снижения температуры металла по сравнению с агрегатом и увеличения влияния поверхностно-активных элементов кислорода и серы. Поэтому перед вводом азота металл должен быть глубоко раскислен и десульфурован. Для насыщения стали азотом за технологически приемлемое время необходимы достаточно высокие расходы газа. Вследствие этого при продувке стали азотом в ковше нужен свободный борт, также как и в процессе VOD. При

газовом легировании стали для контроля абсорбции азота и получения требуемого его содержания в узких пределах необходима математическая модель процесса.

В работе [43] была получена универсальная кинетическая модель для случая продувки различных сталей (включая высоколегированные) азотом в ковшах вместимостью от 1 до 300 т.

$$\lg \frac{C_e - C_o}{C_e - C} = 15,3 \cdot 10^{-4} \times \frac{\beta_0}{\xi r_e^{3/2}} \frac{([O] + 0,5[S])_o}{([O] + 0,5[S])} \frac{TQ}{\left(\frac{P}{H} + \frac{1}{290}\right)} \quad (13)$$

или в другой форме

$$\lg Y = \frac{\beta_0}{\xi r_{\text{ЭКВ}}^{3/2}} X, \quad (14)$$

где T – температура, К; Q – количество пропущенного через расплав газа при нормальных условиях, м³/т; C_e , C_o , C – равновесная, начальная и конечная концентрации азота в металле, % по массе; $\frac{\beta_0}{\xi r_e^{3/2}}$ – приведенный коэффициент массопереноса при $([O] + 0,5[S]) = 0,02$ %, см^{-1/2}·с⁻¹; H – высота металла, см; P – давление азота над металлом, атм; ξ – коэффициент скорости всплывания пузырей; r_e – эквивалентный радиус пузыря, см.

Множитель $15,3 \cdot 10^{-4}$ получен в результате подстановки численных значений постоянных физических величин. Величина $\frac{\beta_0}{\xi r_e^{3/2}}$ при продувке металла через погружаемую фурму или пористое днище равна $1,6 \cdot 10^{-3}$ см^{-1/2}·с⁻¹ при изменении массы металла от 1 до 300 т. При продувке через пористую пробку в днище ковша [43]

$$\frac{\beta_0}{\xi r_e^{3/2}} = 3,6 \cdot 10^{-4} G^{-0,33} \text{ см}^{-1/2} \cdot \text{с}^{-1},$$

где G – масса металла, т.

В работе [44] показано, что уравнение (13) применимо также для легирования стали газообразным азотом в ковше VOD. Масса металла 30 т, интенсивность продувки составляла 28 – 65 нм³/ч. Были исследованы стали системы Fe–Cr–Ni–Mo, содержащие, %: 17 – 24 Cr; 5 – 25 Ni; 0 – 6 Mo с коэффициентом активности азота $f_N = 0,13$ – 0,30. Установлено влияние коэффициента активности азота в стали на приведенный коэффициент массопереноса (рис. 2). Поэтому в уравнение (14) введен коэффициент активности азота в стали при температуре легирования азотом:

$$\lg Y = \frac{\beta_0}{\xi r_{\text{eq}}^{3/2}} \frac{f_N}{0,2} X. \quad (15)$$

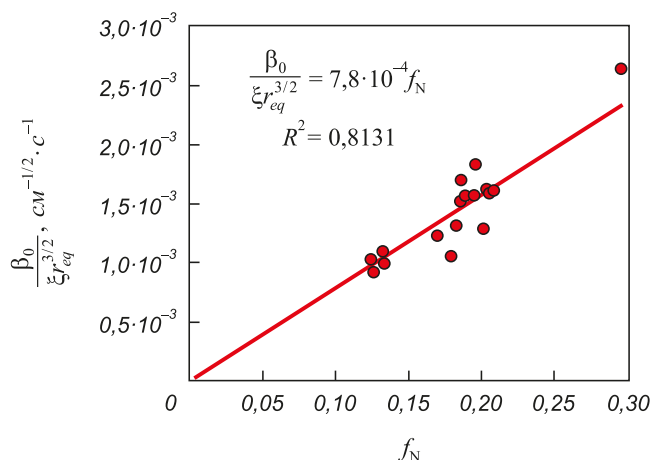


Рис. 2. Зависимость приведенного коэффициента массопереноса $\frac{\beta_0}{\xi r_{\text{eq}}^{3/2}}$ от коэффициента активности азота [44]

Fig. 2. Dependence of the specific mass transfer coefficient $\frac{\beta_0}{\xi r_{\text{eq}}^{3/2}}$ on coefficient of nitrogen activity [44]

Полученные в работе [44] значения $\frac{\beta_0}{\xi r_e^{3/2}}$ хорошо согласуются с данными работы [43] (рис. 3).

Приведенные значения $\frac{\beta_0}{\xi r_e^{3/2}}$ и уравнение (13) позволяют прогнозировать насыщение металла азотом при различных условиях продувки в ковше.

ВЛИЯНИЕ АЗОТА НА СВОЙСТВА СТАЛИ

Присутствие примесей усложняет получение заданной структуры и свойств и уменьшает эффект введения азота в сталь. Поэтому, как правило, стали, легированные азотом, и прежде всего высокоазотистые и азотистые, выплавляются по технологиям чистой стали. Легирование азотом сопровождается сложным изменением фазового и структурного состояния стали при термической обработке. Высокая эффективность упрочнения азотом достигается реализацией всех механизмов упрочнения: деформационного, твердорастворного, дисперсионного и зернограницного. Твердорастворное упрочнение азотом выше, чем углеродом. Структурное или зернограницное упрочнение в азотсодержащих сталях также может быть более эффективным, так как нитриды могут сохранять мелкое зерно до более высоких температур, чем карбиды.

Азот снижает температуру начала мартенситного превращения M_s , т. е. повышает стабильность аустенита при охлаждении, но вследствие уменьшения энергии дефекта упаковки увеличивает склонность к образованию мартенсита деформации и может изменять тип превращения от $\gamma \rightarrow \alpha$ на $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha$ и, соответственно, способствовать более плавному проявлению трип-эффекта. Поэтому при структурном упрочнении азото-

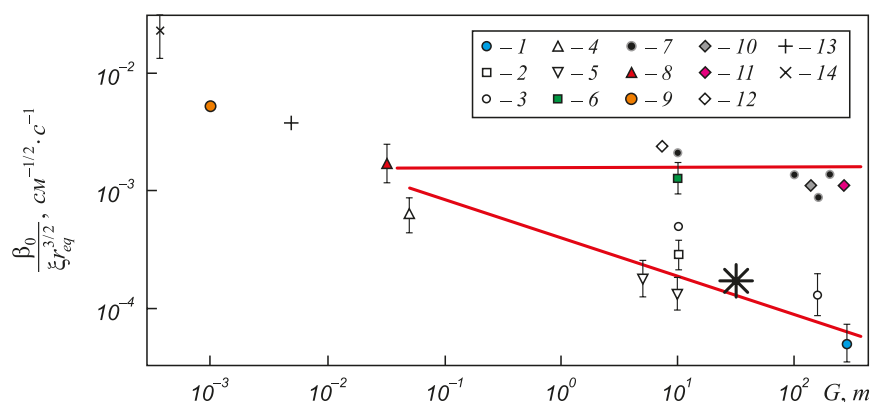


Рис. 3. Зависимость приведенного коэффициента массопереноса от массы металла в ковше [43]. 1 – 12 – данные различных плавов. Звездочкой отмечены результаты работы [44]

Fig. 3. Dependence of the specific mass transfer coefficient on the mass of metal in a ladle [43]. 1 – 12 – data of various melts. The asterisk notes results of the work [44]

содержащих сталей требуется более четкое соблюдение технологических режимов обработки таких сталей.

В целом, легирование азотом применимо для сталей различного состава и назначения (конструкционных, инструментальных, коррозионностойких, сталей с особыми свойствами). Это могут быть низколегированные низкоуглеродистые стали с небольшими добавками азота для получения мелкого зерна, а также легированные и высоколегированные коррозионностойкие и теплостойкие стали, в которых содержание азота может достигать $\geq 1\%$ для повышения прочности и формирования специальных функциональных свойств. Коррозионная стойкость азотсодержащих сталей весьма чувствительна к их структурному состоянию, поэтому при упрочнении этих сталей требуется четкое соблюдение режимов их получения и обработки.

Достижимый уровень прочности после высокотемпературной термомеханической обработки аустенитных, мартенситных и двухфазных стареющих азотистых и высокоазотистых сталей значительно выше, чем аналогичных безазотистых при той же вязкости и пластичности. Коррозионная стойкость этих сталей в слабо агрессивных средах соответствует коррозионной стойкости стали Cr18Ni10, поэтому они могут применяться как высокопрочные нержавеющие стали. Изменяя режим высокотемпературной термомеханической обработки (ВТМО), можно найти необходимое для разного применения сочетание σ и ψ [13].

В табл. 2, 3 показан пример изменения свойств некоторых азотистых сталей при увеличении содержания азота [45].

Таблица 2

Механические свойства и оценка температуры начала мартенситного превращения

Table 2. Mechanical properties and assessment of temperature of martensitic transformation beginning

Номер	Сталь	$T_{исп}, ^\circ\text{C}$	HV, МПа	$\sigma_B, \text{МПа}$	$\sigma_{0,2}, \text{МПа}$	$\delta, \%$	$\psi, \%$	KCU (KCV), МДж/м ²	$M_s, ^\circ\text{C}$
1	Cr18Ni10Ti	+20	210	514	231	47	51	(2,2)	23
2	Cr18Ni10N (N = 0,135 %)	+20	258	527	316	29	63	(2,2)	-14
3	Cr18Ni10N (N = 0,186 %)	+20	241	714	354	25	67	(1,7)	-7
4	Cr18Ni10N (N = 0,220 %)	+20	240	748	399	63	84	3,9	-15
		-163	—	1065	645	39	78	2,5	
5	Cr18Ni5Mn9Mo2N (N = 0,240 %)	+20	255	835	543	50	72	2,6	-126
		-163	—	1158	842	26	70	1,4	
6	Cr19Ni6Mn10Mo2N (N = 0,310 %)	+20	298	926	691	33	62	—	-254
		-175	—	1775	1405	33	84	1,5*	

* При -196 °C

Оценка стабильности аустенита при механических испытаниях

Table 3. Assessment of austenite stability at mechanical tests

Номер	Сталь	$T_{исп}, ^\circ\text{C}$	Испытания на растяжение			Испытания на ударный изгиб		
			$\delta_p^*, \%$	магнитность в области равномерной деформации	магнитность в шейке	магнитность вдали от области разрушения	магнитность в области излома	количество аустенита**, %
4	Cr18Ni10N (N = 0,220 %)	+20	44	Слабо магнитный	Слабо магнитный	Немагнитный	Немагнитный	100
		-163	31	Сильно магнитный	Сильно магнитный	Слабо магнитный	Средне магнитный	96
5	Cr18Ni5Mn9Mo2N (N = 0,240 %)	+20	40	Немагнитный	Немагнитный	Немагнитный	Немагнитный	100
		-163	17	Немагнитный	Слабо магнитный	Немагнитный	Слабо магнитный	100

* Область равномерной деформации.

** Количество аустенита в недеформированных образцах, определенное рентгенографически.

Так, при комнатной температуре показатели прочности классической нержавеющей стали растут по мере увеличения содержания азота и составляют: $\sigma_{0,2}$ от 231 до 399 МПа, σ_b от 514 до 748 МПа при пластичности на уровне $\delta = 47 - 63 \%$. Заметно уменьшается температура начала мартенситного превращения M_s : с +23 до -15°C при увеличении содержания азота до 0,22 %.

Наиболее высокую прочность из представленных в табл. 2 имеют малоникелевые стали № 5 и 6. Сталь № 5 (Cr18Ni5Mn9Mo2N) при комнатной температуре имеет $\sigma_{0,2} = 543$ МПа и $\sigma_b = 835$ МПа при хорошей пластичности $\delta = 50 \%$. При увеличении содержания азота в этой стали до 0,31 % (сталь № 6) существенно увеличивается прочность $\sigma_{0,2} = 691$ МПа, $\sigma_b = 926$ МПа, пластичность сохраняется на приемлемом уровне $\delta = 33 \%$. По сравнению с нержавеющей сталью Cr18Ni10N значительно уменьшается температура начала мартенситного превращения, до -254°C для стали № 6 (Cr19Ni6Mn10Mo2N).

Стали № 5 и 6 являются наиболее термически и деформационно стабильными по отношению к мартенситному превращению по сравнению с классической Cr18Ni10, легированной азотом.

Сталь Cr18Ni5Mn9Mo2N в области равномерной деформации, составляющей $\sim 20 \%$, оставалась немагнитной аустенитной и лишь после деформации до разрушения ($\delta = 26 \%$) только в области шейки обнаружено небольшое количество ферромагнитной фазы, найденное магнитным методом (табл. 3). Интенсивное образование мартенсита деформации в азотистых сталях типа Cr18Ni10N ведет к их сильному деформационному упрочнению и обуславливает большее отношение $\sigma_b/\sigma_{0,2}$.

С повышением содержания азота увеличиваются прочность и термическая стабильность аустенита. Дополнительное упрочнение за счет предварительного

холодного или теплого наклепа, обычно применяемое для аустенитных сталей, повышает склонность к образованию мартенсита под нагрузкой, особенно вблизи и ниже M_s , т. е. ограничивает рабочую температуру таких сталей.

Немагнитные азотистые стали на базе Cr18Ni10N с содержанием азота до 0,22 % могут применяться в качестве криогенных высокопрочных для недеформируемых изделий, в противном случае при температурах ниже -70°C в них всегда будет образовываться мартенсит деформации. Одновременно высокая прочность, пластичность и вязкость (особенно в случае повышенной чистоты по вредным примесям) для таких сталей могут быть достигнуты только за счет трип-эффекта или мелкого зерна.

Легирование классической нержавеющей стали типа Cr18Ni10N азотом до 0,22 % при отсутствии дополнительного выделения нитридов перспективно для повышения коррозионной стойкости в слабоагрессивных хлоридсодержащих средах (морская вода) (табл. 4). При этом сопротивление коррозии этих сталей в сильно агрессивных средах (H_2SO_4 и особенно $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S}$) меняется мало. Дополнительно к азоту повышение коррозионной стойкости азотистых сталей типа Cr18Ni10N достигается за счет повышения чистоты сталей по примесям (см. табл. 4).

Коррозионная стойкость легированной азотом хромоникельмарганцевой стали Cr18Ni5Mn9Mo2N в кислой среде ($0,5M \text{H}_2\text{SO}_4$) и морской воде (3 % NaCl) по разным показателям (межкристаллитная, общая, питтинговая и щелевая коррозия) не ниже или выше, чем у азотистых сталей типа Cr18Ni10N и традиционной безазотистой нержавеющей стали. При этом сталь Cr18Ni5Mn9Mo2N содержит почти вдвое меньшее содержание никеля.

Стойкость сталей к различным видам коррозии [46]

Table 4. Resistance of steels to different types of corrosion [46]

Номер	Сталь	Общая коррозия			Межкристаллитная коррозия	Питтинговая коррозия
		кислая среда (0,5M H ₂ SO ₄)	0,5M H ₂ SO ₄ с продувкой H ₂ S	морская вода (3 % NaCl)	0,5M H ₂ SO ₄ + + 0,01M KSCN	100 г/л FeCl ₃ ·6H ₂ O
		Ранжирование по:				
		совокупности параметров	совокупности параметров	$E_{\text{по}} - E_{\text{ск}}$, мВ	Q_k/Q_a	V_m , г/(м ² ·ч)
3	Cr18Ni10N (N = 0,186 %)	2	Нестойкая	3	2	3
4	Cr18Ni10N (чистая, N = 0,220 %)	3	Нестойкая	2	1	2
5	Cr18Ni5Mn9Mo2N	1	Нестойкая	1	3	1

Твердорастворное упрочнение аустенита, как и феррита, за счет азота хотя и относительно велико (в 2 – 4 раза), но из-за относительно малой достижимой общей концентрации азота и углерода в твердом растворе наиболее высокое упрочнение в этих сталях достигается за счет нитридов и карбонитридов, выделяющихся при старении. Содержание азота в высокопрочных сталях порядка 1 %. Однако без холодной пластической деформации (ХПД) не удастся получить предел прочности более 1200 МПа и предел текучести более 900 – 1000 МПа. При ХПД в хромомарганцевых сталях идет $\gamma \rightarrow \epsilon$ превращение, при котором стали упрочняются, но остаются парамагнитными. Образующиеся в этом случае дуплекс структуры могут отличаться высокой прочностью и удовлетворительным запасом пластичности и вязкости. Например, классическая аустенитная хромомарганцевая сталь Cr18Mn18Mo0,6 с 0,85 % N после закалки и ХПД с относительно небольшой степенью деформации позволяет получать $\sigma_{0,2} \geq 1000$ МПа. После ХПД сталь остается немагнитной с высокой коррозионной устойчивостью под напряжением и применяется для бандажных колец турбогенераторов. Сталь Cr18Mn18N производится как в азотистом варианте [47] с содержанием азота 0,50 %, так и высокоазотистом [48] с содержанием азота 0,85 %. Увеличение в этой стали содержания азота с 0,50 до 0,85 % путем перехода на выплавку под высоким давлением и введение 0,6 % Мо позволило, благодаря росту прочностных свойств и стабильности аустенита, увеличить рабочую температуру ротора до 150 °C и, тем самым, поднять мощность генератора [48].

Высокоазотистая хромомарганцевая сталь Cr18Mn12 с 0,7 – 1,0 % N [49] – типично аустенитная сталь, которая после ХПД на 50 % приобретает следующие свойства: $\sigma_{0,2} = 1200$ МПа, $\sigma_b = 1400$ МПа. Увеличение содержания азота в этой стали с 0,60 до 1,18 % повышает температуру выделения нитридов хрома с 600

до 1100 °C и уменьшает интервал оптимальных температур аустенитизации. С повышением содержания азота в стали Cr18Mn12 также увеличивается устойчивость к питтинговой коррозии и кавитации [49]. Стали Cr18Mn18N и Cr18Mn12 широко применяются как высокопрочный коррозионноустойчивый немагнитный материал.

СТАЛИ СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Азот может придавать стали особые свойства. Поэтому перспективно создание новых сталей со специальными функциональными свойствами: стойких в биоактивных средах, бактерицидных, высокопрочных конструкционных и др. [1].

Биохимическая коррозия стимулирует локальный процесс разрушения оборудования и увеличивает скорость коррозии в 1,5 – 2 раза. Кроме того, возможно прямое участие некоторых бактерий в таком специфическом механизме стресс-коррозии, как водородное охрупчивание. Авторами изучена склонность к микробиологической коррозии легированных азотом хромоникелевых сталей в средах, обогащенных сероводородом и благоприятных для размножения сульфатвосстанавливающих бактерий. Для экспериментов использовали накопительные культуры углеводородокисляющих и сульфатвосстанавливающих бактерий, выделенных из пластовых вод Кудино-Красноярского месторождения.

Результаты исследования представлены в табл. 5, 6 [50].

Легированные азотом хромоникелевые стали обладают значительно меньшей склонностью к адгезии, т. е. большей стойкостью против адгезии коррозионно-активных микроорганизмов, а также устойчивостью к микробному обрастанию и формированию коррозионно-активных биопленок по сравнению

Способность сталей к адгезии микроорганизмов

Table 5. Ability of the steels to microorganisms adhesion

Сталь	Количество адгезированных микроорганизмов, клеток/см ²	Способность к адгезии
36CrMnMo (N ≤ 0,01 %)	$(8,4 \pm 0,4) \cdot 10^6$	Высокая
07Cr14Ni5Cu2MoNb (N ≤ 0,01 %)	$(4,3 \pm 0,4) \cdot 10^2$	Низкая
02Cr13N (N = 0,12 %)	$(9,6 \pm 0,8) \cdot 10^2$	Низкая
05Cr15Ni5Cu2MoNbN (N = 0,12 %)	$(0,5 \pm 0,2) \cdot 10^2$	Низкая
05Cr14Ni7Cu2MoNbN (N = 0,12 %)	$(0,2 \pm 0,1) \cdot 10^2$	Низкая
05Cr14Ni9Cu2MoNbN (N = 0,12 %)	$(0,2 \pm 0,1) \cdot 10^2$	Низкая

с обычной конструкционной сталью 36CrMnMo. Введение в состав стали азота даже в количестве 0,12 % имеет больший эффект, чем добавка никеля. Количество адгезированных микроорганизмов на поверхности образца стали 07Cr14Ni5Cu2MoNb без азота в ~8 раз больше, чем на поверхности образца из той же стали 07Cr14Ni5Cu2MoNb с 0,12 % азота. Увеличение содержания никеля в составе стали на 2 и 4 % приводит к снижению количества адгезированных микроорганизмов на поверхности стальных образцов всего лишь в 2 раза (табл. 5).

Медь является вторым после серебра активным по отношению к бактериям элементом. Исследована дезинфицирующая активность хромоникелевой стали, дополнительно легированной Cu и N [1].

Результаты испытаний показывают (табл. 7), что стали с высоким содержанием меди и азота при непосредственном контакте с раствором, содержащим бактерии, проявляют бактерицидность по отношению к стафилококку и кишечной палочке, эффект зависит от концентрации микробов. При контаминации образцов металлов культурой стафилококк снижение микробной обсемененности образцов сталей, легированных медью (5 %) через 24 ч составляет 100 %, а образца, содержащего 1,5 % меди – 10,7 % (см. табл. 7).

Следовательно, образцы хромоникелевых сталей, содержащие 5 % меди, обладают дезинфицирующей способностью в отличие от аналогичных сталей, содержащих до 1,5 % меди. Высокая концентрация меди в стали (более 5 %) позволяет существенно повысить способность исследуемого материала уничтожать бактерии класса стафилококк и кишечной палочки. Бактерицидные свойства сталей, легированных азотом, выше

Скорость коррозии в биоактивной среде

Table 6. Corrosion velocity in bioactive environment

Сталь	Уменьшение массы, г	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч)
36CrMnMo	0,1727	0,3198
02Cr13N	0,0004	0,0007

Бактерицидная активность образцов стали, загрязненных стафилококком (S.Aureus) при концентрации микробных клеток 10²/млTable 7. Bactericidal activity of steel samples after contamination by staphylococcus (S.Aureus) at microbic cages concentration of 10²/ml

Сталь	Экспозиция, ч	Количество колониеобразующих единиц на 1 см ² , S. Aureus
Cr18Ni10Cu5N (N = 0,22 %) (Л)	1	$5,2 \cdot 10^3$
	4	$3,9 \cdot 10^3$
	24	0
Cr18Ni10Cu5N (N = 0,22 %) (ТО)	1	$4,9 \cdot 10^3$
	4	$3,7 \cdot 10^3$
	24	0
Cr18Ni10Cu5 (N = 0,02 %) (Л)	1	$4,9 \cdot 10^3$
	4	$3,8 \cdot 10^3$
	24	0
Cr18Ni10Cu5 (N = 0,02 %) (ТО)	1	$4,9 \cdot 10^3$
	4	$4,0 \cdot 10^3$
	24	0
Cr18Ni10 + 1,5 % Cu (N = 0,01 %) (ТО)	1	$5,3 \cdot 10^3$
	4	$4,0 \cdot 10^3$
	24	25
Cr18Ni10 (N = 0,02 %)	1	$5,4 \cdot 10^3$
	4	$4,1 \cdot 10^3$
	24	28
Контрольная пластина	24	28

Примечание. Л – литое состояние; ТО – после термообработки

при длительных испытаниях, чем сталей, не содержащих азота примерно на 10 %. Кроме того, азот повышает технологические свойства стали, легированной медью. При нагреве перед прокаткой в аустенитной области эти стали хорошо деформируются в горячем и холодном состоянии. После деформации при комнатной температуре на 83 % сохраняется немагнитное состояние. При этом твердость приближается к твердости мартенситной структуры.

Стимулом для производства азотистых (при атмосферном давлении) и микролегированных азотом сталей

является система легирования C + N. Комбинированное легирование C + N позволяет повысить прочность, вязкость и пластичность и в то же время сохранить достаточно высокую коррозионную стойкость стали. Например, в стали типа Cr18Mn18 с содержанием C + N от 0,85 до 1,0 % можно получить устойчивую гомогенную аустенитную структуру с пределом текучести около 600 МПа, что в 3 раза больше, чем у стандартной CrNi нержавеющей стали, и удлинением около 70 % [51].

Высокопрочная конструкционная микролегированная азотом сталь 40CrNiMoV с C + N = 0,42 %, C/N > 5 и N = 0,024 % после ВТМО с деформацией радиально-сдвиговой прокаткой и низкотемпературного отпуска имеет $\sigma_{0,2} = 1900$ МПа, $\delta = 15$ %, $\Psi = 52$ %, HRC = 58 и приобретает высокую стойкость к ударно-волновому нагружению [1].

Выводы

Сегодня азот является широко применяемым легирующим элементом наряду с Cr, Ni, Mn, Mo и др. Он позволяет получать в стали уникальное сочетание прочности, пластичности и коррозионной стойкости. В промышленности применяется большое количество сталей, легированных азотом, различных структурных классов, аустенитных, ферритных, мартенситных и двухфазных. В будущем весьма вероятно расширение использования высокоазотистых сталей в качестве заменителей сплавов легких и цветных металлов. Перспективно также легирование сталей азотом с целью придания им специальных функциональных свойств, таких как стойкость против коррозии в биоактивных средах, бактерицидность или дезинфицирующая способность, высокая стойкость при специальных видах воздействия и др.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Svyazhin A.G., Kaputkina L.M. High nitrogen steels: today and tomorrow // Proceedings of the 11th Intern. Conf. on High Nitrogen Steels and Interstitial Alloys (HNS 2012). Chennai, India. VRK Printing House, 2013. P. 11 – 22.
2. Stein G., Hucklenbrouch I. Manufacturing and applications of high nitrogen steels // Materials and manufacturing processes. 2004. Vol. 19. No. 1. P. 7 – 17.
3. Foct J., Domain C., Becquart C.S. High nitrogen steels and interstitial alloying // Materials Science Forum. 2003. Vols. 426 – 432. P. 161–170.
4. Lin Q., Li Ch. Rapidly growing stainless steel industry in China // Proceedings of Int. Conference on High Nitrogen Steels (HNS 2006). China, 2006. P. 1 – 13.
5. Speidel M.O., Speidel H.J. Nitrogen containing austenitic stainless steels // Proceedings of Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2006). China, 2006. P. 21 – 29.
6. Ritzenhoff R., Ghardi M.M., Noneder H., Diel V. A new application of high nitrogen steels: nuts, bolts and fasteners // Proceedings of the 11th Intern. Conf. on High Nitrogen Steels and Interstitial Alloys (HNS 2012). Chennai, India. VRK Printing House, 2013. P. 63 – 70.
7. Chai G., Kangas P. New hyperduplex stainless steels and their applications // Proceedings of the 11th Intern. Conf. on High Nitrogen Steels and Interstitial Alloys (HNS 2012). Chennai, India. VRK Printing House, 2013. P. 71 – 82.
8. Рашев Ц. Высокоазотистые стали. Металлургия под давлением. – София: Изд. Болгарской АН, 1995. – 270 с.
9. Balachandran G. Development of high nitrogen steels materials // Proceedings of the 11th Int. Conf. on High Nitrogen Steels and Interstitial Alloys (HNS 2012). Chennai, India. VRK Printing House, 2013. P. 41 – 62.
10. Jiang Zh., Li H., Shen M. Manufacture of nickel free high nitrogen austenitic stainless steels // Proceedings of Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2006). China. 2006. P. 372 – 380.
11. Balachandran G., Bhatia M.L., Ballal N.B. etc. Some theoretical aspects on designing nickel free high nitrogen austenitic stainless steels // ISIJ International. 2001. Vol. 41. No. 9. P. 1018 – 1027.
12. Ren Y., Yang K., Zhang B., Shan Y. Study of fatigue and abrasion of biomedical nickel free austenitic stainless steel // Proceedings of Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2006). China. 2006. P. 185 – 190.
13. Свяжин А.Г., Капуткина Л.М. Стали, легированные азотом // Изв. вуз. Черная металлургия. 2005. № 10. С. 36 – 46.
14. Банных О.А., Блинов В.М., Березовская В.В. и др. Влияние мартенситного превращения в сплавах Fe-Cr-N на коррозионное растрескивание под напряжением // Металлы. 2005. № 4. С. 26 – 31.
15. Saller G., Bernauer J., Leitner H. etc. On the development of optimised Cr-Mn-N-alloyed austenitic steels // Proceedings of the 7th Int. Conf. High Nitrogen Steels (HNS 2004). Ostend. 2004. P. 283 – 292.
16. Gavriljuk V.G. Atomic interaction and mechanisms of strengthening in nitrogen steels // Proceedings of Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2006). China. 2006. P. 3 – 12.
17. Gavriljuk V.G. Carbon, nitrogen and hydrogen in steels: plasticity and brittleness // Proceedings of the 11th Int. Conf. on High Nitrogen Steels and Interstitial Alloys (HNS 2012). Chennai, India. VRK Printing House. 2013. P. 23 – 30.
18. Gavriljuk V.G., Berns H. High Nitrogen Steels. – Berlin: Springer Verlag, 1999. – 378 p.
19. Свяжин А.Г., Чурсин Г.М., Вишкарев А.Ф., Явойский В.И. Растворимость азота в жидком железе // Известия АН СССР. Металлы. 1974. № 5. С. 24 – 35.
20. Svyazhin A.G. Thermodynamics and kinetics of nitrogen absorption by molten metal out of gas phase // Transactions of the Indian Institute of Metals. 2002. Vol. 55. No 4. P. 297 – 310.
21. Рашев Ц., Иванов Р., Саръиванов Л. и др. Исследование растворимости азота в течи железо-хромовых сплавов под налягане // Металургия (София). 1976. № 6. С. 8 – 10.
22. Свяжин А.Г. Термодинамика растворов азота в жидких сплавах железа // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2008. № 4. С. 46 – 51.
23. Помарин Ю.М., Григоренко Г.М., Шереверев А.В. Абсорбция азота высокохромистыми расплавами и жидким хромом при повышенном давлении // Известия АН СССР. Металлы. 1990. № 5. С. 40 – 45.
24. Siwka J. Nitrogen solubility in liquid binary alloys with chromium, molybdenum, nickel, vanadium, silicon and carbon // Proceedings of the Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2003). ETH Zurich, Hochschulverlag. 2003. P. 91 – 100.
25. Siwka J., Hutny A. Solubility of nitrogen in liquid iron alloys especially with chromium and vanadium // Proceedings of the 12th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2014). Hamburg. Energietechnik Essen, 2014. P. 6 – 10.
26. Соколов В.М., Ковальчук Л.А. Растворимость азота в многокомпонентных жидких сплавах железа // Известия АН СССР. Металлы. 1990. № 6. С. 28 – 32.
27. Свяжин А.Г., Баженов В.Е., Капуткина Л.М. и др. Критическая концентрация азота в высокоазотистых сталях, обеспечивающая получение плотного слитка // Металлург. 2014. № 11. С. 41 – 46.

28. Stein G., Diehl V. High nitrogen alloyed steels on the move-field of application // Proceedings of 7th Int. Conf. on High Nitrogen Steels 2004 (HNS 2004). Ostend. GRIPS media. P. 421 – 426.
29. Kolpishon E.Y., Utochkin Y.I., Ivanova M.V. HNS product quality and technology of their manufacturing // Proceedings of 7th Int. Conf. on High Nitrogen Steels 2004 (HNS 2004). Ostend, GRIPS media. P. 591 – 596.
30. Афанасьев Н.Д., Жданович К.К. Плазменно-дуговой переплав высокоазотистых сталей // Высокоазотистые стали. Тр. I Все-союзной конф. – Киев, Изд. Института металлофизики АН УССР, 1990. С. 258 – 260.
31. Ritzenhoff R., Diehl V. Manufacturing of HNS alloys at Energietechnik Essen GmbH-a process overview // Proceedings of 10th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2009). Moscow, Russia. 2009. P. 243 – 248.
32. Flach R., Saller G., Egsaer S. etc. A new cold worked superaustenitic stainless steel for application // Proceedings of the 11th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2006). Beijing, China. Metallurgical Industry Press, 2006. P. 284 – 289.
33. А.с. 520584 СССР. Способ переплава расходного электрода / Б.Е. Патон, Б.И. Медовар, В.И. Лакомский и др. Бюл. изобр. 1982. № 20.
34. Ritzenhoff R., Medovar L., Stovpchenko G. Improvement of arc slag remelting technology for HNS manufacturing // Proceedings of the 12th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2014). Hamburg, Energietechnik Essen. 2014. P. 114 – 117.
35. Katada Y., Sagara M., Kobayashi Y. etc. Fabrication of high strength high nitrogen stainless steel with excellent corrosion resistance and its mechanical properties // Materials and Manufacturing Processes. 2004. No. 1. P. 19 – 30.
36. Li H., Jiang Z.-H., Cao Y. etc. Fabrication of high nitrogen austenitic stainless steels with excellent mechanical and pitting corrosion properties // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. 2009. Vol. 16. No. 4. P. 387 – 392.
37. Рашев Ц.В., Жекова Л.П., Боев П.В. О развитии металлургии под давлением // Изв. вуз. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 1. С. 60 – 66.
38. Shibata T., Sigiya T. Nitrogen behavior of pressurized induction furnace // Proceedings of the 9th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2006). Beijing, China. Metallurgical Industry Press, 2006. P. 366 – 371.
39. Kurka V., Pindor J. Metallurgical and casting results obtained on the “vacuum and over-pressurized induction melting furnace” and future possibilities of unit // Proceedings of the 11th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2012). Chennai, India. VRK Printing House, 2013. P. 137 – 144.
40. Schneiders T., Ritzenhoff R., Jung H.-P., etc. // Proceedings of the 12th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2014). Hamburg. Energietechnik Essen, 2014. P. 120 – 127.
41. Singhal L.K., Narasimha Rao V. Current status of high performance stainless steel manufacturing & products in India // Proceedings of the 11th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2012). Chennai, India. VRK Printing House, 2013. P. 31 – 40.
42. Lachmann S. Nitrogen alloying practical experience at Schmiedewerke Groeditz GmbH // Proceedings of the 12th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2014). Hamburg. Energietechnik Essen, 2014. P. 12 – 17.
43. Свяжин А.Г., Халек Шахин М.А., Шевченко А.Д. Массообмен при продувке стали в ковше азотом // Изв. вуз. Черная металлургия. 1984. № 9. С. 37 – 42.
44. Ivlev S.A., Scheller P.R., Svyazhin A.G. Alloying of steels with nitrogen from a gas phase during VOD // Proceedings of 10th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2009). Moscow, Russia. 2009. P. 41 – 46.
45. Svyazhin A.G., Kaputkina L.M., Smarygina I.V. The low-nickel cryogenic steel alloyed by nitrogen // Materials Science Forum. Trans Tech Publications, Switzerland. 2017. Vol. 879. P. 1899 – 1904.
46. Капуткина Л.М., Смарикина И.В., Капуткин Д.Е. и др. Влияние добавки азота на физико-химические свойства и сопротивление коррозии коррозионно-стойких сталей // Металловедение и термическая обработка металлов. 2015. № 7. С. 29 – 35.
47. Sulyagin R., Karjalainen P., Kolpishon E. Studies on recrystallization and microstructure evolution of nitrogen-alloyed stainless steels // Proceedings of the 7th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2004). Ostend. GRIPS media, P. 171 – 175.
48. Diehl V., Stein G. High nitrogen alloyed steels on the move-fields of application // Proceedings of the 7th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2000). Ostend. 2004. P. 421 – 426.
49. Rashev Tc., Andreev Ch., Manchev M., Nenova L. Creation and development of new high nitrogen steels in the Institute of Metal Science at Bulgarian Academy of Sciences // Proceedings of the Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2003). ETH Zurich, Hochschulverlag. 2003. P. 241 – 248.
50. Нижегородов С.Ю., Волосков С.А., Трусов В.А. и др. Коррозия сталей под воздействием микроорганизмов // Металловедение и термическая обработка металлов. 2008. № 4. С. 44 – 48.
51. Berns H., Riedner S., Gavriljuk V. High interstitial stainless austenitic steels, Part I: constitution, heat treatment, properties, application // Proceedings of the 11th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2009). Moscow, Russia. P. 129 – 139.

Поступила в редакцию 11 апреля 2018 г.

После доработки 18 сентября 2018 г.

Принята к публикации 29 января 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. Vol. 62. No. 3, pp. 173–187.

NITROGEN STEELS AND HIGH NITROGEN STEELS. INDUSTRIAL TECHNOLOGIES AND PROPERTIES

A.G. Svyazhin, L.M. Kaputkina

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

Abstract. Nitrogen pressure can be a basis for the most general classification of steel, alloyed by nitrogen. Nitrogen steels are made under normal pressure, high nitrogen steels are made under pressure that is higher than atmospheric in special units. Nitrogen, as well as carbon, also strengthens austenite, but increases thermal stability of austenite, has the smaller sizes of ions and high solubility in γ - and α -phases. The result is smaller size of nitrides, smaller superficial energy, their higher strengthening effect and possibility of simultaneous increase

in durability and corrosion resistance of austenite. The article considers the mechanisms of nitrogen influence on properties of steel, thermodynamics and kinetics of steels alloying with nitrogen, critical concentration of nitrogen and influence of nitrogen on properties of steel. There is no uniform balanced database and thermodynamic model now. Therefore any choice of values of equilibrium constant and parameters of interaction according to tabular data reduces the accuracy of calculations of nitrogen solubility in steel. In the circumstances it is better to use experimental data for concrete alloy from original works. At the choice of data it is necessary to be guided by the following control values: $K_N = 0,044$, $A \geq 600$. The nitrogen solubility in liquid metal, in α - and γ -phases is significantly various. Critical nitrogen concentration N_k , which excess leads to formation

of bubbles and interstices at steel solidification, depends on composition of steel. Now the acceptable results when determining critical nitrogen concentration, can be received from the following condition: during the whole time of solidification the nitrogen content in residual liquid has to be less its equilibrium with the general pressure in the system of content in liquid metal at the same temperature T . Examples of nitrogen and high nitrogen steels, including steels with special properties, such as corrosion-resistant in bioactive environments, bactericidal steel, alloyed according on the scheme $C + N$ steels, are given.

Keywords: nitrogen steels, high nitrogen steels, classification, alloying with nitrogen, properties of nitrogen steels.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-3-173-187

REFERENCES

1. Svyazhin A.G., Kaputkina L.M. High nitrogen steels: today and tomorrow. In: *Proceedings of the 11th Intern. Conf. on High Nitrogen Steels and Interstitial Alloys (HNS 2012)*, Chennai, India. VRK Printing House, 2013, pp. 11–22.
2. Stein G., Hucklenbrouch I. Manufacturing and applications of high nitrogen steels. *Materials and manufacturing processes*. 2004, vol. 19, no. 1, pp. 7–17.
3. Foct J., Domain C., Becquart C.S. High nitrogen steels and interstitial alloying. *Materials Science Forum*. 2003, vols. 426–432, pp. 161–170.
4. Lin Q., Li Ch. Rapidly growing stainless steel industry in China. In: *Proceedings of Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2006)*. China. 2006, pp. 1–13.
5. Speidel M.O., Speidel H.J. Nitrogen containing austenitic stainless steels. In: *Proceedings of Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2006)*. China. 2006, pp. 21–29.
6. Ritzenhoff R., Ghardi M.M., Noneder H., Diel V. A new application of high nitrogen steels: nuts, bolts, and fasteners. In: *Proceedings of the 11th Intern. Conf. on High Nitrogen Steels and Interstitial Alloys (HNS 2012)*, Chennai, India. VRK Printing House, 2013, pp. 63–70.
7. Chai G., Kangas P. New hyperduplex stainless steels and their applications. In: *Proceedings of the 11th Intern. Conf. on High Nitrogen Steels and Interstitial Alloys (HNS 2012)*, Chennai, India. VRK Printing House, 2013, pp. 71–82.
8. Rashev Ts. *Vysokoazotistye stali. Metallurgia pod davleniem* [High nitrogen steels. Metallurgy under pressure]. Sofia: 1995, 270 p. (In Russ.).
9. Balachandran G. Development of high nitrogen steels materials. In: *Proceedings of the 11th Int. Conf. on High Nitrogen Steels and Interstitial Alloys (HNS 2012)*, Chennai, India. VRK Printing House, 2013, pp. 41–62.
10. Jiang Zh., Li H., Shen M. Manufacture of nickel free high nitrogen austenitic stainless steels. In: *Proceedings of Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2006)*. China. 2006, pp. 372–380.
11. Balachandran G., Bhatia M.L., Ballal N.B. etc. Some theoretical aspects on designing nickel free high nitrogen austenitic stainless steels. *ISIJ International*. 2001, vol. 41, no. 9, pp. 1018–1027.
12. Ren Y., Yang K., Zhang B., Shan Y. Study of fatigue and abrasion of biomedical nickel free austenitic stainless steel. In: *Proceedings of Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2006)*. China. 2006, pp. 185–190.
13. Svyazhin A.G., Kaputkina L.M. Steels alloyed by nitrogen. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2005, no. 10, pp. 36–46. (In Russ.).
14. Bannykh O.A., Blinov V.M., Beresovskaya V.V., Kostina M.V., Gervas'ev M.A., Golyakov I.V., Trushin I.S. Effect of the $\gamma \rightarrow \alpha$ martensite transformation in Fe-Cr-N alloys on their stress-corrosion cracking. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2005, no. 4, pp. 310–314.
15. Saller G., Bernauer J., Leitner H. etc. On the development of optimised Cr-Mn-N-alloyed austenitic steels. In: *Proceedings of the 7th Int. Conf. High Nitrogen Steels (HNS 2004)*. Ostend. 2004, pp. 283–292.
16. Gavriljuk V.G. Atomic interaction and mechanisms of strengthening in nitrogen steels. In: *Proceedings of Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2006)*. China. 2006, pp. 3–12.
17. Gavriljuk V.G. Carbon, nitrogen and hydrogen in steels: plasticity and brittleness. In: *Proceedings of the 11th Int. Conf. on High Nitrogen Steels and Interstitial Alloys (HNS 2012)*, Chennai, India. VRK Printing House, 2013, pp. 23–30.
18. Gavriljuk V.G., Berns H. *High Nitrogen Steels*. Berlin: Springer Verlag, 1999, 378 p.
19. Svyazhin A.G., Chursin G.M., Vishkarev A.F., Yavoiskii V.I. Solubility of nitrogen in liquid iron. *Izvestiya AN SSSR. Metally*. 1974, no. 5, pp. 24–35. (In Russ.).
20. Svyazhin A.G. Thermodynamics and kinetics of nitrogen absorption by molten metal out of gas phase. *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2002, vol. 55, no. 4, pp. 297–310.
21. Rashev Ts., Ivanov R., Sar'ivanov L. etc. Investigation of solubility of nitrogen in liquid iron-chrome alloys under pressure. *Metallurgia (Sofia)*. 1976, no. 6, pp. 8–10. (In Bulg.).
22. Svyazhin A.G. Thermodynamics of nitrogen solutions in liquid iron alloys. *Problemy chernoi metallurgii i materialovedenia*. 2008, no. 4, pp. 46–51. (In Russ.).
23. Pomarin Yu. M., Grigorenko G.M., Sherevera A.V. Nitrogen absorption by high-chromium alloys and liquid chrome at elevated pressure. *Izvestiya AN SSSR. Metally*. 1990, no. 5, pp. 40–45. (In Russ.).
24. Siwka J. Nitrogen solubility in liquid binary alloys with chromium, molybdenum, nickel, vanadium, silicon and carbon. In: *Proceedings of the Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2003)*, ETH Zurich. Hochschulverlag, 2003, pp. 91–100.
25. Siwka J., Hutny A. Solubility of nitrogen in liquid iron alloys especially with chromium and vanadium. In: *Proceedings of the 12th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2014)*. Hamburg. Energietechnik Essen. 2014, pp. 6–10.
26. Sokolov V.M., Koval'chuk L.A. Solubility of nitrogen in multicomponent liquid alloys of iron. *Izvestia AN SSSR. Metally*. 1990, no. 6, pp. 28–32. (In Russ.).
27. Svyazhin A.G., Bazhenov V.E., Kaputkina L.M., Siwka J., Kindop V.E. Critical nitrogen concentration in high-nitrogen steels for the production of a dense ingot. *Metallurgist*. 2015, vol. 58, no. 11–12, pp. 959–966.
28. Stein G., Diehl V. High nitrogen alloyed steels on the move-field of application. In: *Proceedings of 7th Int. Conf. on High Nitrogen Steels 2004 (HNS 2004)*. Ostend. GRIPS media, pp. 421–426.
29. Kolpishon E.Y., Utochkin Y.I., Ivanova M.V. HNS product quality and technology of their manufacturing. In: *Proceedings of 7th Int. Conf. on High Nitrogen Steels 2004 (HNS 2004)*. Ostend. GRIPS media, pp. 591–596.
30. Afanas'ev N.D., Zhdanovich K.K. Plasma – arc remelting of high-nitrogen steels. In: *Vysokoazotistye stali. Trudy I Vsesoyuznoj konferentsii. 18-20.04. 1990, Kiev* [High nitrogen steels. Proceedings of the 1st All-Union Conf., 18–20.04.1990, Kiev]. Kiev: Izd. Inst. Metallofiziki, 1990, pp. 258–260 (In Russ.).
31. Ritzenhoff R., Diehl V. Manufacturing of HNS alloys at Energietechnik Essen GmbH – a process overview. In: *Proceedings of the 10th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2009)*. Moscow, Russia. 2009, pp. 243–248.
32. Flach R., Saller G., Egsaer S. etc. A new cold worked superaustenitic stainless steel for application. In: *Proceedings of the 11th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2006)*. Beijing, China. Metallurgical Industry Press, 2006, pp. 284–289.
33. Paton B.E., Medovar B.I., Lakomsky V.I. etc. *Sposob pereplava raskhoduemogo elektroda* [Method of spent electrode remelting]. Certificate of authorship USSR no. 520584. *Byulleten' izobretenii*. 1982, no. 20 (In Russ.).
34. Ritzenhoff R., Medovar L., Stovpchenko G. Improvement of arc slag remelting technology for HNS manufacturing. In: *Proceedings of the 12th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2014)*. Hamburg. Energietechnik Essen, 2014, pp. 114–117.

35. Katada Y., Sagara M., Kobayashi Y. etc. Fabrication of high strength high nitrogen stainless steel with excellent corrosion resistance and its mechanical properties. *Materials and Manufacturing Processes*. 2004, no. 1, pp. 19–30.
36. Li H., Jiang Z.-H., Cao Y. etc. Fabrication of high nitrogen austenitic stainless steels with excellent mechanical and pitting corrosion properties. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2009, vol. 16, no. 4, pp. 387–392.
37. Rashev Ts., Zhekova L.P., Borgev P.V. Development of metallurgy under pressure. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017, no. 1, pp. 60–66. (In Russ.).
38. Shibata T., Sigiyama T. Nitrogen behavior of pressurized induction furnace. In: *Proceedings of the 9th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2006)*. Beijing, China. Metallurgical Industry Press, 2006, pp. 366–371.
39. Kurka V., Pindor J. Metallurgical and casting results obtained on the “vacuum and over-pressurized induction melting furnace” and future possibilities of unit. In: *Proceedings of the 11th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2012)*. Chennai, India. VRK Printing House, 2013, pp. 137–144.
40. Schneiders T., Ritzenhoff R., Jung H.-P. etc. In: *Proceed. 12th Inter. Conf. High Nitrogen Steels (HNS 2014)*. Hamburg. Energietechnik Essen, 2014, pp. 120–127.
41. Singhal L.K., Narasimha Rao V. Current status of high performance stainless steel manufacturing & products in India. In: *Proceedings of the 11th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2012)*. Chennai, India. VRK Printing House, 2013, pp. 31–40.
42. Lachmann S. Nitrogen alloying practical experience at Schmiedewerke Groeditz GmbH. *Proceedings of the 12th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2014)*. Hamburg. Energietechnik Essen, 2014, pp. 12–17.
43. Svyazhin A.G., Khalek Shakhin M.A., Shevchenko A.D. Mass exchange at steel blowing with nitrogen in a ladle. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1984, no. 9, pp. 37–42 (In Russ.).
44. Ivlev S.A., Scheller P.R., Svyazhin A.G. Alloying of steels with nitrogen from a gas phase during VOD. In: *Proceedings of the 10th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2009)*. Moscow, Russia. 2009, pp. 41–46.
45. Svyazhin A.G., Kaputkina L.M., Smarygina I.V. The low-nickel cryogenic steel alloyed by nitrogen. *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications, Switzerland, 2017, vol. 879, pp. 1899–1904.
46. Kaputkina L. M., Smarygina I. V., Kaputkin D. E., Svyazhin A.G., Bobkov T.V. Effect of nitrogen addition on physicochemical properties and corrosion resistance of corrosion-resistant steels. *Metal Science and Heat Treatment*. 2015, vol. 57, no. 7-8, pp. 395–401.
47. Sulyagin R., Karjalainen P., Kolpishon E. Studies on recrystallization and microstructure evolution of nitrogen-alloyed stainless steels. In: *Proceedings of the 7th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2004)*. Ostend. GRIPS media, pp. 171–175.
48. Diehl V., Stein G. High nitrogen alloyed steels on the move-fields of application. In: *Proceedings of the 7th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 200)*. Ostend. 2004, pp. 421–426.
49. Rashev Ts., Andreev Ch., Manchev M., Nenova L. Creation and development of new high nitrogen steels in the Institute of Metal Science at Bulgarian Academy of Sciences. *Proceedings of the Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 2003)*, ETH Zurich. Hochschulverlag, 2003, pp. 241–248.
50. Nizhegorodov S.Yu., Voloskov S.A., Trusov V.A., Kaputkina L.M., Syur T.A. Corrosion of steels due to the action of microorganisms. *Metal Science and Heat Treatment*. 2008, no. 4, pp. 44–48.
51. Berns H., Riedner S., Gavriljuk V. High interstitial stainless austenitic steels, Part I: constitution, heat treatment, properties, application. In: *Proceedings of the 11th Int. Conf. on High Nitrogen Steels. HNS 2009, Moscow, Russia*. 2009, pp. 129–139.

Information about the authors:

A.G. Svyazhin, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Chief Researcher of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection (svyazhin@isis.ru)

L.M. Kaputkina, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Chief Researcher of the Chair “Metal Forming”

Received April 11, 2018
 Revised September 18, 2018
 Accepted January 29, 2019

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ОТЛИВОК ИЗ ВЫСОКОМАРГАНЦЕВОЙ СТАЛИ КАРБОНИТРИДОМ ТИТАНА*

Вдовин К.Н., д.т.н., профессор, зав. кафедрой технологий металлургии
и литейных процессов (kn.vdovin@gmail.com)

Феоктистов Н.А., к.т.н., доцент кафедры технологий металлургии и литейных процессов
Горленко Д.А., к.т.н., старший преподаватель кафедры технологий металлургии
и литейных процессов

Никитенко О.А., к.т.н., инженер-исследователь, научный сотрудник
научно-исследовательского сектора

Хамидулина Д.Д., к.т.н., доцент кафедры строительного производства

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

Аннотация. Статья посвящена изучению процесса внутриформенного модифицирования отливок из высокомарганцевой стали карбонитридом титана. Во введении рассмотрены основные принципы легирования и модифицирования литейных сплавов, а также приведен обзор результатов работ по этой тематике, выполненных отечественными и зарубежными исследователями. По представленным материалам сделаны выводы, сформулированы цели и задачи для исследований. Обоснована актуальность проводимых исследований, а также практическая значимость для литейных предприятий. Во второй части описана методика проведения экспериментов. Подробно рассмотрены материалы, которые были задействованы при проведении экспериментальных работ: шихтовые материалы, модификатор, материалы для изготовления литейных форм. Описан способ получения экспериментальных отливок, метод определения тепловых условий формирования экспериментальных образцов в литейной форме, режим термической обработки. Наряду с этим, рассмотрена методика проведения металлографических исследований. В третьей части приведены результаты, полученные в ходе проведения экспериментальных работ по внутриформенному модифицированию мелкодисперсным порошком карбонитрида титана отливок из высокомарганцевой стали. Рассмотрено влияние модифицирования на уровень эксплуатационных свойств, выраженных через коэффициенты абразивной и ударно-абразивной износостойкости, а также проведена оценка изменения указанных свойств относительно немодифицированного сплава. Приведены результаты металлографических исследований, позволившие обосновать изменение уровня эксплуатационных свойств высокомарганцевой стали. Рассмотрено влияние тепловых условий формирования литых изделий, в частности скорости охлаждения сплава в литейной форме, на уровень эксплуатационных свойств модифицированной высокомарганцевой стали. В заключительной части сформулированы выводы по результатам проведенных исследований, а также даны технологические рекомендации для практической реализации результатов работ с целью повышения уровня эксплуатационных свойств литых изделий из высокомарганцевой стали. Кроме того, даны рекомендации по наиболее рациональному расходу порошка карбонитрида титана, обеспечивающего получение необходимых характеристик микроструктуры и, как следствие этого, повышенного уровня эксплуатационных свойств.

Ключевые слова: высокомарганцевая сталь, аустенит, карбонитрид титана, модифицирование, скорость охлаждения, износостойкость, закалка.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-3-188-194

ВВЕДЕНИЕ

Сталь Гадфильда обладает способностью упрочняться под действием внешнего физического воздействия, благодаря чему изделия, изготовленные из этой стали, имеют высокий уровень эксплуатационных свойств в различных условиях изнашивания. Микроструктура высокомарганцевой стали, имеющей классический химический состав, в закаленном состоянии представлена аустенитом. При ее дополнительном легировании возможно присутствие в составе стали отдельных карбидов.

С целью повышения эксплуатационных показателей изделий, изготовленных из стали Гадфильда, ее допол-

нительно легируют и модифицируют по отдельности или в комплексе такими элементами, как хром, ванадий, титан, редкоземельные металлы и др. [1 – 6].

Классическая технология легирования (модифицирования) предполагает введение лигатуры или модификатора в расплав, находящийся в печи или ковше. Это неизбежно приводит к повышенному угару высокоактивных элементов, например титана и ванадия.

С целью снижения расхода модификаторов и лигатур на практике реализуют различные способы их введения:

- в виде кусков определенной фракции в ковш;
- при помощи порошковой проволоки [7, 8];
- выстреливанием пулями или гранулами [9];
- утапливаемыми блоками;

* Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 15-19-10020).

- методом продувки порошковыми материалами [9, 10];
- внутриформенным модифицированием различными материалами [11 – 13].

С позиции сокращения угара дорогостоящих легирующих элементов и повышения эффективности всего процесса в целом, наиболее перспективной является технология внутриформенного модифицирования высокомарганцевой стали мелкодисперсным порошком карбонитрида титана [14 – 17]. Следовательно, исследование процесса внутриформенного модифицирования высокомарганцевой стали порошком карбонитрида титана, а также разработка технологических рекомендаций для его эффективной реализации являются актуальными задачами для литейного производства. Полученные результаты могут быть полезны промышленным предприятиям, выпускающим продукцию из высокомарганцевой стали, которая работает в условиях интенсивного изнашивания.

Цель работы – исследование процесса внутриформенного модифицирования отливок из высокомарганцевой стали мелкодисперсным порошком карбонитрида титана.

Для достижения поставленной цели проведены лабораторные эксперименты по внутриформенному модифицированию отливок из стали Гадфильда мелкодисперсным порошком карбонитрида титана, изучены микроструктура и эксплуатационные свойства полученных сплавов.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводили на литых экспериментальных образцах размером 35×35×10 мм, имеющих базовый (до модифицирования) химический состав, регламентированный ГОСТ 977-88.

Экспериментальные сплавы выплавляли в индукционной печи ИСТ-006 с основной футеровкой. Химический состав образцов определяли на спектрометре фирмы SPECTRO, модель MAXx.

С целью получения различных скоростей охлаждения в температурных интервалах кристаллизации и выделения вторичных фаз экспериментальные сплавы заливали в литейные формы с разными теплоаккумулирующими способностями: сухая и сырая песчано-глинистые форма, кокиль. Изменение температуры залитого металла во времени регистрировали с помощью вольфрам-рениевой термопары и аналого-цифрового преобразователя LA-50USB. Скорость охлаждения сплава в температурных интервалах первичной и вторичной кристаллизации определяли по кривой, построенной в координатах «температура – время».

Базовый состав высокомарганцевой стали модифицировали внутри литейной формы карбонитридом титана с преимущественным размером частиц 6 мкм. Порошок модификатора, имеющего определенную массу

по отношению к массе заливаемого расплава, располагали в питателях литейной формы.

Термическую обработку экспериментальных отливок осуществляли в нагревательной печи сопротивления НАКАЛ. После нагрева и гомогенизирующей выдержки проводили закалку экспериментальных отливок в воде от температуры 1100 °С.

Испытание на износостойкость выполняли на лабораторных установках в соответствии с ГОСТ 23.208-79 (абразивная износостойкость) и ГОСТ 23.207 – 79 (ударно-абразивная износостойкость).

Определение размера зерен и количественный анализ микроструктуры проводили на оптическом микроскопе Axio Observer с помощью программы Ticsomet Standart Pro по ГОСТ 5639-82. Для микроанализа из образца по стандартной методике были приготовлены микрошлифы путем запрессовки образцов в смолу Transoptic на автоматическом прессе Simplimet 1000 на линии пробоподготовки фирмы Buechler. Для выявления микроструктуры поверхность шлифов подвергали травлению в смеси концентрированных азотной и соляной кислот (65 % HNO₃, 35 % HCl) методом погружения полированной поверхности в ванну с реактивом (исследования выполнены в ЦКП НИИ Наносталей ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Модифицирование высокомарганцевой стали карбонитридом титана осуществляли внутри литейной формы. Для этого порошок карбонитрида титана засыпали на питатели в количестве до 0,7 % от массы заливаемого расплава. Для заливки экспериментальных образцов к отливке подвели два питателя, имеющих сечение трапеции. Порошок размещали вдоль питателя, по всей длине равномерным слоем. Это позволило засыпать в форму достаточно большое количество модификатора.

В результате испытаний экспериментальных отливок, изготовленных из модифицированной высокомарганцевой стали, установлено, что наибольшего увеличения эксплуатационных свойств, в частности абразивной и ударно-абразивной износостойкости отливок из высокомарганцевой стали, удалось достичь при расходе модификатора 0,3 – 0,4 %. При этом максимальное увеличение эксплуатационных свойств экспериментальных сплавов относительно базового, количественно выраженное через соответствующие коэффициенты износостойкости, составило 20,0 – 27,5 % для абразивной и в 3 – 4 раза для ударно-абразивной износостойкости (рис. 1). Влияние тепловых условий формирования литой детали, реализующееся через скорость охлаждения расплава в литейной форме и оказывающее влияние на первичную литую структуру, проявляется следующим образом: чем выше скорость охлаждения расплава в ли-

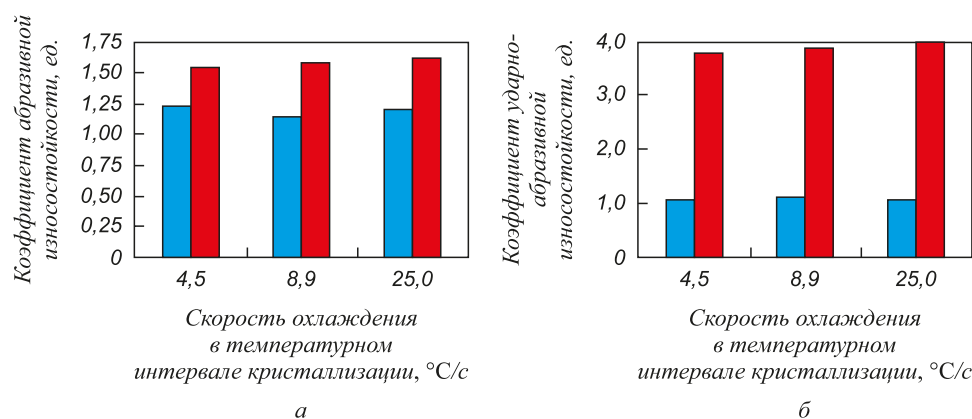


Рис. 1. Гистограммы сравнения коэффициентов износостойкости отливок из высокомарганцевой стали базового (■) и модифицированного (■) составов, закристаллизовавшихся при различных скоростях охлаждения сплава в литейной форме: а – коэффициент абразивной износостойкости; б – коэффициент ударно-абразивной износостойкости

Fig. 1. Comparison histograms of wear resistance coefficients of high manganese steel castings of basic (■) and inoculated (■) compositions, which crystallized at various alloy cooling rates in the foundry mold: а – coefficient of abrasive wear resistance; б – coefficient of abrasive strike wear resistance index

тейной форме в процессе кристаллизации, тем выше коэффициенты износостойкости закаленного сплава [18 – 21]. Для абразивной износостойкости разница в значениях коэффициентов не превышает 5 %, а для ударно-абразивной составляет 9 – 12 %.

Модифицирование высокомарганцевой стали карбонитридом титана в первую очередь влияет на размер зерна аустенита, а также количество вторичной фазы. Для оценки этого влияния выполнены металлографические исследования полученных экспериментальных отливок в закаленном состоянии (рис. 2). Кроме того, проведена оценка влияния тепловых условий формирования литых изделий, а именно, скорости охлаждения расплава в литейной форме на указанные характеристики. Этот фактор оказывает влияние на параметры микроструктуры в литом состоянии изделий. После проведения

термической обработки количественные параметры микроструктуры (например, размер зерна аустенита) изменяются, но конечные характеристики будут напрямую определяться исходными. Именно по этой причине на рис. 2 указаны скорости охлаждения, при которых формировались исходные микроструктуры экспериментальных отливок.

Установлено, что наименьший размер зерна аустенита наблюдается в отливках, расплав которых модифицирован карбонитридом титана в количестве от 0,3 до 0,4 % от массы литого изделия. Эта тенденция проявляется независимо от скорости охлаждения расплава в литейной форме. Превышение верхнего значения указанного диапазона приводит к увеличению среднего размера зерна аустенита. Это отчетливо видно на рис. 3, где представлены фотографии микроструктуры немо-

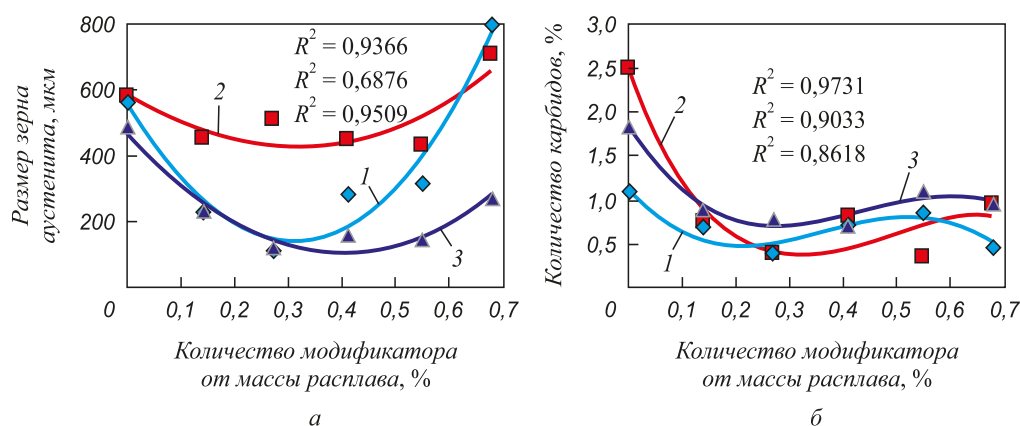


Рис. 2. Влияние карбонитрида титана на размер зерна аустенита (а) и количество карбидов после термической обработки (б) при скорости охлаждения сплава в температурном интервале кристаллизации, °C/s: 1 – 4,5; 2 – 8,9; 3 – 25,0

Fig. 2. Influence of titanium carbonitride on austenite grain size and quantity of carbides after thermal treatment: alloy cooling rate in the solidification range at °C/s: 1 – 4.5; 2 – 8.9; 3 – 25.0

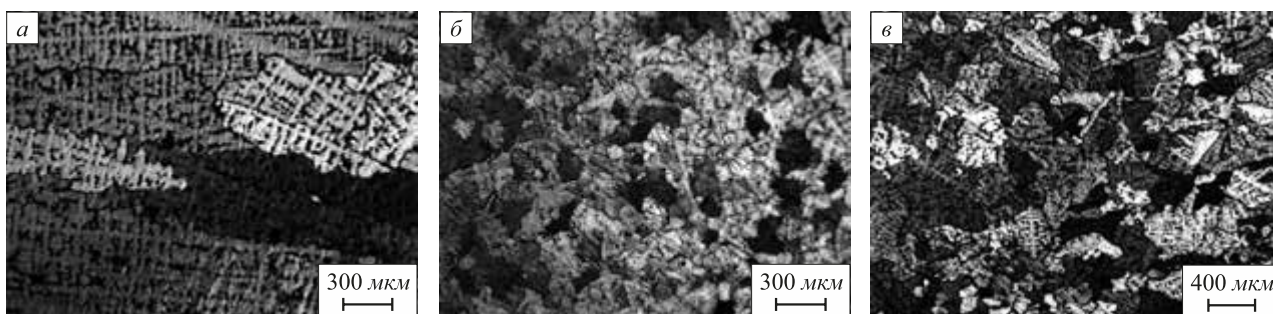


Рис. 3. Микроструктура высокомарганцевой стали с различным содержанием карбонитрида титана:
 а – без модификатора; б – 0,4 % (по массе); в – 0,68 % (по массе). Скорость охлаждения 4,5 °C/с, ×50

Fig. 3. Microstructure of high manganese steel with various quantity of titanium carbonitride:
 а – without treating agent; б – 0.4 mass. %; в – 0.68 mass. %. Cooling speed 4.5 °C/s, magnification ×50

дифицированного сплава, а также сплава с содержанием модификатора 0,40 – 0,68 %.

Также следует отметить, что в процессе термической обработки наблюдался рост зерна аустенита на 20 % в случае формирования литой структуры при скоростях охлаждения в интервале кристаллизации 4,5 и 25,0 °C/с, а также содержания модификатора 0,3 – 0,4 % от массы расплава. При промежуточной скорости охлаждения (8,9 °C/с) наблюдался рост зерна на 50 – 65 %, при этом минимальный прирост был для сплавов, модифицированных карбонитридом титана в количестве 0,3 – 0,4 % от массы литого изделия.

Количество карбидной фазы для всех экспериментальных отливок находится в пределах от 0,36 до 1,1 % в зависимости от тепловых условий, при которых про-

исходило формирование литой структуры в процессе кристаллизации сплава. Следует отметить, что если сравнивать с базовым (немодифицированным) сплавом, находящимся в закаленном состоянии, то при введении в расплав более 0,2 % карбонитрида титана происходит снижение количества карбидов на 58 – 83 % в зависимости от содержания вторичной фазы в первичной литой структуре. Фотографии включений избыточной фазы, встречающихся в высокомарганцевой стали после термической обработки, представлены на рис. 4.

Уменьшение количества карбидной фазы, связанной с введением в расплав мелкодисперсного порошка карбонитрида титана, приводит к увеличению степени легированности твердого раствора. Это сказывается на изменении микротвердости аустенита. В ходе прове-

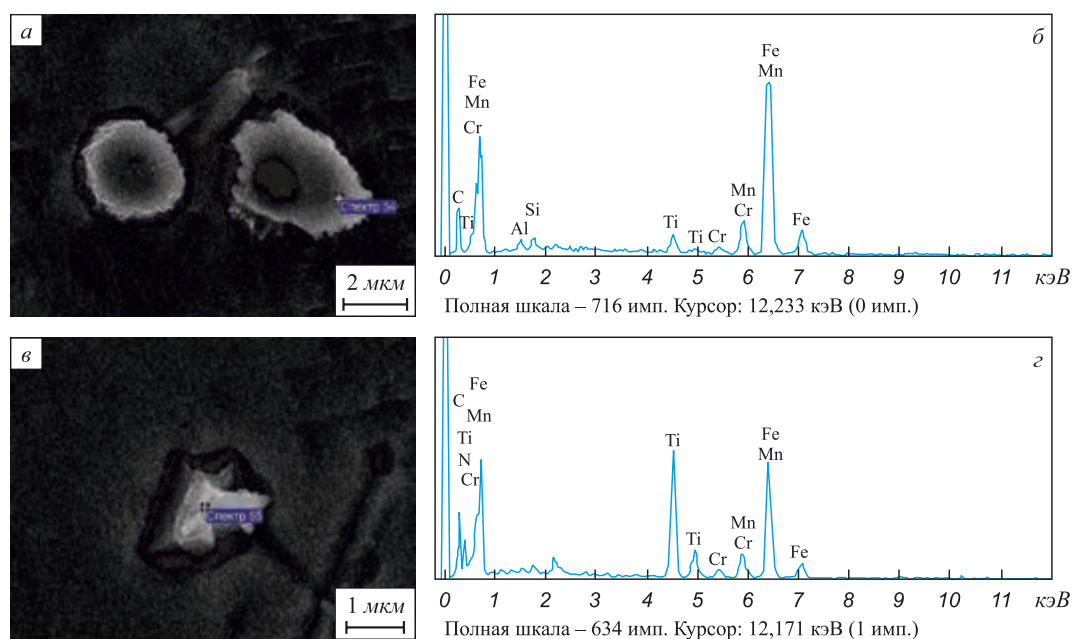


Рис. 4. Фотографии включений (а, в) и энергодисперсионные спектры (б, з), присутствующие в микроструктуре высокомарганцевой стали:
 а – карбид; в – карбонитрид

Fig. 4. Photos of inclusions (а, в) and energy-dispersive spectra (б, з) microstructure of high manganese steel:
 а – carbide; в – carbonitride

денных исследований установлено, что при увеличении количества введенного модификатора до 0,2 % от массы расплава происходит повышение среднего значения микротвердости аустенита на 12 – 18 % от первоначального значения, что в натуральную величину составляет 2500 – 2700 МПа. Дальнейшее повышение количества вводимого модификатора практически не приводит к изменению среднего значения микротвердости.

Влияние карбонитрида титана на твердость экспериментальных отливок не выявлено. Среднее значение твердости термообработанной высокомарганцевой стали находилось в пределах 91 – 95 НВ независимо от тепловых условий формирования литой детали.

Выводы

Установлено, что модифицирование высокомарганцевой стали внутри литейной формы мелкодисперсным порошком карбонитрида титана приводит к повышению коэффициента абразивной износостойкости на 20 – 25 %, а ударно-абразивной в 3 – 4 раза. Для обеспечения высокого уровня эксплуатационных свойств необходимо вводить в расплав высокомарганцевой стали порошок модификатора в количестве 0,3 – 0,4 % от массы заливаемого в форму сплава.

Модифицирование расплава высокомарганцевой стали карбонитридом титана способствует измельчению размера зерна аустенита до значений 110 – 120 мкм при определенных тепловых условиях формирования литой детали. После термической обработки средний размер зерна увеличивается не более, чем на 20 % в случае формирования микроструктуры в процессе первичной кристаллизации со скоростями 4,5 и 25,0 °C/с, и на 50 – 65 % для скорости охлаждения 8,9 °C/с.

В результате исследования карбидной фазы установлено, что ее количество в экспериментальных сплавах не превышает 1,1 %. Содержание карбидов снижается на 58 – 83 % относительно базового немодифицированного сплава при введении в расплав карбонитрида в количестве не менее 0,2 % от массы заливаемого металла.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Matti Lindroos, Marian Apostol, Vuokko Heino etc. The deformation, strain hardening, and wear behavior of chromium-alloyed Hadfield steel in abrasive and impact conditions // *Tribology Letters*. 2015. Vol. 57. No. 3. Article 24.
2. Xing Tian, Hong Li, Yansheng Zhang. Effect of Al content on stacking fault energy in austenitic Fe–Mn–Al–C alloys // *Journal of Materials Science*. 2008. Vol. 43. No. 18. P. 6214 – 6222.
3. Majid Abbasi, Shahram Kheirandish, Yosef Kharrazi, Jalal Hejazi. The fracture and plastic deformation of aluminum alloyed Hadfield steels // *Materials Science and Engineering: A*. 2009. July. Vols. 513 – 514. P. 72 – 76.
4. Mejia I., Bedolla-Jacuinde A., Pablo J.R. Sliding wear behavior of a high – Mn austenitic twinning induced plasticity (TWIP) steel microalloyed with Nb // *Wear*. 2013. April – May. Vol. 301. No. 1 – 2. P. 590 – 597.
5. Nasajpour A., Kokabi A.H., Davami P., Nikzad S. Effect of molybdenum on mechanical and abrasive wear properties of coating

- of as weld Hadfield steel with flux-cored gas tungsten arc welding // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. Vol. 65. P. 262 – 269.
6. Qichuan J., Zhenming H., Donghuan C. etc. Abrasion-resistant as-cast manganese steel with nodular carbide modified by calcium // *Journal of Materials Science Letters*. 1990. May. Vol. 9. No. 5. P. 616 – 617.
7. Кудрин В.А., Шишимиров В.А. Металлургия стали: Учеб. пособие. – М.: МГВМИ, 2003. – 254 с.
8. Методы ввода модификаторов в металлический расплав / В.И. Жучков, О.Ю. Шешуков, Е.Ю. Лозовая и др. ГУ ИМЕТ УрО РАН, ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2008. – 6 с.
9. Жучков В.И., Шешуков О.Ю., Лозовая Е.Ю., Маршук Л.А. Современные методы ввода модификаторов в расплавы чугуна и стали // Сб. докл. Литейного консилиума № 1 «Модифицирование как эффективный метод повышения качества чугунов и сталей». – Челябинск: Челябинский Дом печати, 2006. – 52 с.
10. Сидоренко М.И. Теория и практика продувки металла порошками. – М.: Металлургия, 1973. – 304 с.
11. Фесенко М.А., Фесенко А.Н. Перспективные направления использования метода внутриформенного модифицирования расплава для изготовления отливок с заданными эксплуатационными свойствами // *Литье и металлургия*. 2013. № 4 (73). С. 35 – 41.
12. Чайковский А.А., Хасан О.С., Ольшевский В.С. Получение двухслойных отливок методом внутриформенного модифицирования // *Новые материалы и технологии в машиностроении*. 2009. № 9. С. 101 – 104.
13. Баранов Е.М. Внутриформенное модифицирование цирконием серого чугуна и литой стали путем воздействия НЭМИ // *Вестник института тяги и подвижного состава*. 2015. № 11. С. 77 – 79.
14. Аникеев А.Н., Бигеев А.В., Гордеев Е.Н. и др. О возможности введения твердых тугоплавких частиц при получении трубной заготовки методом центробежного литья // *Вестник ЮУрГУ*. 2009. № 36. С. 24 – 27.
15. Миннеханов Г.Н., Шуйкин О.А., Миннеханов Р.Г. Влияние модифицирования наночастицами карбонитрида титана и легирования титаном на структуру и свойства доэвтектических чугунов // *Омский научный вестник*. 2009. № 1. С. 22 – 25.
16. Чуманов В.И., Пятагин Д.А., Чуманов И.В. Упрочнение стали тугоплавкой дисперсной фазой // *Вестник МГТУ им. Г.И. Носова*. 2007. № 4. С. 49 – 53.
17. Аникеев А.Н., Чуманов И.В., Седухин В.В. и др. Исследование влияния отжига на концентрацию дисперсных частиц в объеме дисперсно-упрочненных металлических материалов // VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи. Москва. 22 – 25 ноября 2016 г.: Сборник материалов. – М.: ИМЕТ РАН, 2016. С. 344 – 346.
18. Вдовин К.Н., Горленко Д.А., Феоктистов Н.А. Исследование влияния скорости охлаждения в интервале выделения избыточных фаз на литую микроструктуру стали Гадфильда // Сб. тр. XIX Междунар. науч.-практич. конф. «Металлургия: технология, инновация, качество» / Под ред. Е.В. Протопопова. – Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2015. С. 125 – 129.
19. Вдовин К.Н., Феоктистов Н.А., Горленко Д.А. и др. Изучение влияния скорости охлаждения на механические и эксплуатационные свойства стали 110Г13Л // *Литейщик России*. 2015. № 12. С. 23 – 24.
20. Вдовин К.Н., Горленко Д.А., Феоктистов Н.А. Влияние энергии дефекта упаковки на абразивную износостойкость отливок из стали Fe – 12Mn – 1,2C, охлажденных с различными скоростями // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2016. Т. 59. № 9. С. 603 – 609.
21. Колокольцев В.М., Вдовин К.Н., Чернов В.П. и др. Исследование механических и эксплуатационных свойств высокомарганцевой стали, легированной азотированным феррохромом // *Вестник МГТУ им. Г.И. Носова*. 2016. № 3. С. 46 – 54.

Поступила в редакцию 14 июня 2018 г.

После доработки 26 июля 2018 г.

Принята к публикации 29 января 2019 г.

INOCULATION OF HIGH MANGANESE STEEL CASTINGS USING TITANIUM CARBONITRIDE

K.N. Vdovin, N.A. Feoktistov, D.A. Gorlenko, O.A. Nikitenko, D.D. Khamidulina

Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Chelyabinsk Region, Russia

Abstract. The article is devoted to study of the process of mold inoculation of high manganese steel castings using titanium carbonitride. Introduction considers basic principles, alloying and inoculation of casting alloys. Review of the papers on this topic made by native and foreign researchers was given. Conclusions were made on the materials presented in the studied papers, goals and tasks for studies were formed. Besides, in this part of the article relevance of the conducted researches was substantiated as well as practical significance for casters. The second part of the article describes routine of experiments. Materials involved when conducting experimental works were considered in details: charge materials, treatment agent, materials for foundry molds. Besides, there are also described the way to receive experimental cast products, methodology to determine thermal conditions for forming experimental models in foundry mold and regimen of thermal treatment. Herewith, methodology for conducting metallographical test was considered. The third part of the article mentions the results received during carrying out experimental works on mold inoculation using fine titanium carbonitride powder of high manganese steel castings. Influence of inoculation on the level of performance properties expressed via coefficients of abrasive wear and wear striking resistance was considered as well as change of the indicated peculiarities in relation to not inoculated alloy was evaluated. Besides, results of metallographical tests were given which allowed to substantiate change of the performance properties level of high manganese steel. Influence of thermal conditions of forming cast products was also evaluated, in particular speed of alloy cooling in foundry mold on the level of performance properties of inoculated high manganese steel. In final part of the article conclusions on the results of conducted researches were made as well as manufacturing recommendations were given for practical implementation of the work results to increase the level of performance properties of high manganese steel. Besides, recommendations on the most reasonable expenditure of titanium carbonitride powder ensuring receipt of the necessary characteristics of microstructure and as a consequence, increase of the level of performance properties were given.

Keywords: high manganese steel, austenite, titanium carbonitride, inoculation, cooling speed, wear resistance, hardening.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-3-188-194

REFERENCES

1. Matti Lindroos, Marian Apostol, Vuokko Heino, Kati Valtonen, Anssi Laukkanen, Kenneth Holmberg, Veli-Tapani Kuokkala. The deformation, strain hardening, and wear behavior of chromium-alloyed Hadfield steel in abrasive and impact conditions. *Tribology Letters*. 2015, vol. 57, no. 3, article 24.
2. Xing Tian, Hong Li, Yansheng Zhang. Effect of Al content on stacking fault energy in austenitic Fe–Mn–Al–C alloys. *Journal of Materials Science*. 2008, vol. 43, no. 18, pp. 6214–6222.
3. Majid Abbasi, Shahram Kheirandish, Yosef Kharrazi, Jalal Hejazi. The fracture and plastic deformation of aluminum alloyed Hadfield steels. *Materials Science and Engineering: A*. 2009, July, vols. 513–514, pp. 72–76.
4. Mejia I., Bedolla-Jacuinde A., Pablo J.R. Sliding wear behavior of a high – Mn austenitic twinning induced plasticity (TWIP) steel microalloyed with Nb. *Wear*. 2013, vol. 301, Issues 1–2, pp. 590–597.
5. Nasajpour A., Kokabi A.H., Davami P., Nikzad S. Effect of molybdenum on mechanical and abrasive wear properties of coating of as weld Hadfield steel with flux-cored gas tungsten arc welding. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016, vol. 659, pp. 262–269.
6. Qichuan J., Zhenming H., Donghuan C., Shoushi W., Jiulin Y. Abrasion-resistant as-cast manganese steel with nodular carbide modified by calcium. *Journal of Materials Science Letters*. 1990, May, vol. 9, no. 5, pp. 616–617.
7. Kudrin V.A., Shishimirov V.A. *Metallurgiya stali: ucheb. posobie* [Steel metallurgy: Tutorial]. Moscow: MGVMi, 2003, 254 p. (In Russ.).
8. Zhuchkov V.I., Sheshukov O.Yu., Lozovaya E.Yu. etc. *Metody vvedeniya modifikatorov v metallicheskie rasplavy* [Methods for introducing treating agents into metallic melt]. IMET UrO RAN, UGTU-UIP, 2008, 6 p. (In Russ.).
9. Zhuchkov V.I., Sheshukov O.Yu., Lozovaya E.Yu., Marshuk L.A. Modern methods of treating agent introduction into cast iron and steel melts. In: *Sb. dokladov Liteinogo konsiliuma no. 1 "Modifikatsirovanie kak effektivnyi metod povysheniya kachestva chugunov i stalei"* [Coll. of papers of the Foundry Council No. 1 "Inoculation as an Effective Method for Improving Quality of Cast Iron and Steel"]. Chelyabinsk: Chelyabinskii Dom pečati, 2006, 52 p. (In Russ.).
10. Sidorenko M.I. *Teoriya i praktika proizvodki metalla poroshkami* [Theory and practice of metal blowing with powders]. Moscow: Metallurgiya, 1973, 304 p. (In Russ.).
11. Fesenko M.A., Fesenko A.N. Perspective directions of using the method of mold inoculation of melt for making castings with specified performance properties. *Lit'e i metallurgiya*. 2013, vol. 73, no. 4, pp. 35–41. (In Russ.).
12. Chaikovskii A.A., Khasan O.S., Ol'shevskii V.S. Production of two-layer castings using the method of inoculation. *Novye materialy i tekhnologii v mashinostroenii*. 2009, no. 9, pp. 101–104. (In Russ.).
13. Baranov E.M. Mold inoculation of zirconium of gray cast iron and cast steel affected by NEMI. *Vestnik instituta tyagi i podvizhnogo sostava*. 2015, no. 11, pp. 77–79. (In Russ.).
14. Anikeev A.N., Bigeev A.V., Gordeev E.N., Chumanov V.I., Chumanov I.V. On possibility of introducing solid refractory particles in production of tube billets using the method of centrifugal casting. *Vestnik YuUrGU*. 2009, no. 36, pp. 24–27. (In Russ.).
15. Minnekhanov G.N., Shuikin O.A., Minnekhanov R.G. Effect of titanium carbonitride inoculation using nanoparticles and titanium doping on the structure and properties of pre-eutectic cast irons. *Omskii nauchnyi vestnik*. 2009, no. 1, pp. 22–25. (In Russ.).
16. Chumanov V.I., Pyatygin D.A., Chumanov I.V. Steel hardening using refractory disperse phase. *Vestnik MGTU im. G.I. Nosova*. 2007, no. 4, pp. 49–53. (In Russ.).
17. Anikeev A.N., Chumanov I.V., Sedukhin V.V., Arsent'eva A.S., Ladygin S.Yu. Investigation of influence of annealing on concentration of dispersed particles in volume of dispersed-hardened metallic materials. In: *VI Vserossiiskaya konferentsiya po nanomaterialam s elementami nauchnoi shkoly dlya molodezhi*. Moskva. 22 – 25 noyabrya 2016 g.: *Sbornik materialov* [VI All-Russ. Conf. on Nanomaterials with Elements of a Sci. School for Young People. Moscow. November 22–25, 2016: Coll. of materials]. Moscow: IMET RAN, 2016, pp. 344–346. (In Russ.).
18. Vdovin K.N., Gorlenko D.A., Feoktistov N.A. Investigation of influence of cooling rate in interval of excess phases separation on the cast microstructure of Hadfield steel. In: *Sbornik trudov XIX mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii "Metallurgiya: tekhnologiya, innovatsiya, kachestvo"* [Cool. Of papers of XIX Int. Sci.-Pract. "Metallurgy: technologies, innovations, quality"]. Protopopov E.V. ed. Novokuznetsk: Izd. tsentr SibGIU, 2015, pp. 125–129. (In Russ.).

19. Vdovin K.N., Feoktistov N.A., Gorlenko D.A., Khrenov I.B., Deryabin D.A. Study of the influence of cooling rate on the mechanical and performance properties of 110G13L steel. *Liteishchik Rossii*. 2015, no. 12, pp. 23–24. (In Russ.).
20. Vdovin K.N., Gorlenko D.A., Feoktistov N.A. Influence of stacking-fault energy on abrasive wear resistance of castings from Fe-12Mn-1,2C steel cooled with different rates. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2016, vol. 59, no. 9, pp. 603–609. (In Russ.).
21. Kolokol'tsev V.M., Vdovin K.N., Chernov V.P., Feoktistov N.A., Gorlenko D.A. Investigation of mechanical and performance properties of high manganese steel alloyed with nitrogenous ferrochrome. *Vestnik MGTU im. G.I. Nosova*. 2016, no. 3, pp. 46–54. (In Russ.).

Funding. The research was financially supported by the Russian Sci. Foundation (project No. 15-19-10020).

Information about the authors:

K.N. Vdovin, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Chair “Technology of Metallurgy and Foundry Processes” (kn.vdovin@gmail.com)

N.A. Feoktistov, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair “Technology of Metallurgy and Foundry Processes”

D.A. Gorlenko, Cand. Sci. (Eng.), Senior Lecturer of the Chair “Technology of Metallurgy and Foundry Processes”

O.A. Nikitenko, Cand. Sci. (Eng.), Research Engineer, Research Associate of Scientific Research Sector

D.D. Khamidulina, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair of Construction Industry

Received June 14, 2018

Revised July 26, 2018

Accepted January 29, 2018

УДК 621.22

К ВОПРОСУ О ДЕФОРМАЦИИ КОЛЕЦ ВНУТРЕННИМ ДАВЛЕНИЕМ*

Волков В.П.¹, к.т.н., ведущий инженер

Салихьянов Д.Р.^{1,2}, к.т.н., научный сотрудник кафедры «Обработка металлов давлением» (salenhall@gmail.com)

¹Институт машиноведения УрО РАН

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

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

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

Аннотация. Крупногабаритные кольца, изготавливаемые различными способами обработки металлов давлением, используются во многих отраслях промышленности. Для энергетической промышленности актуальным является производство бандажных колец из немагнитной аустенитной стали для укрепления лобовых частей обмоток роторов турбогенераторов большой единичной мощности. В процессе эксплуатации установки бандажное кольцо является одним из наиболее нагруженных элементов. Вследствие этого материал бандажных колец должен обладать высокими прочностными свойствами, достаточной пластичностью и хорошей магнитной проницаемостью. Деформация колец внутренним давлением является наиболее перспективным и эффективным способом их холодного упрочнения, обеспечивающим благоприятное и равномерное напряженно-деформированное состояние металла при производстве немагнитных бандажных колец мощных турбогенераторов. Поскольку к окончанию процесса холодного упрочнения готовое кольцо должно приобрести конкретные размеры и заданную степень деформации, актуальной задачей является расчет размеров исходного кольца. Существующая методика во многом опирается на опытные данные производства и применима лишь для узкого диапазона колец, что снижает точность расчета и, в конечном счете, приводит к увеличению припусков кольца и снижению коэффициента использования металла. В работе разработана и предложена новая методика расчета исходных размеров колец, в основе которой лежит условие несжимаемости. С учетом заложенных краевых условий составлена система из двух уравнений с тремя неизвестными. Для решения неполной системы уравнений предложено ввести дополнительные уравнения: в первом варианте методики использовано известное решение А. Надаи, во втором – условие постоянства относительной толщины стенки кольца, допустимое исходя из опытных данных деформирования колец разных размеров. Результаты расчета размеров исходных колец по обеим предложенным методикам были сопоставлены с опытными данными. Максимальное расхождение не превышает 4 %, а среднее значение не превышает 1 %, что указывает на достаточно высокую точность предложенных методик расчета и возможность использования их в производственной практике.

Ключевые слова: бандажное кольцо, раздача колец внутренним давлением, гидрораздача, холодное упрочнение, холодная деформация, математическая модель.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-3-195-200

ВВЕДЕНИЕ

В настоящей работе рассматривается процесс деформации кольца под действием внутреннего давления, поскольку это имеет большое значение в производстве немагнитных бандажных колец мощных турбогенераторов [1 – 19]. Раздача колец внутренним давлением, наряду с другими способами, например, раздачей путем внедрения многосекционного инструмента, обеспечивает благоприятное напряженно-деформированное состояние металла кольца и равномерное распределение деформации по его внутренней поверхности. Одной из актуальных задач является создание методики расчета размеров заготовки до деформации по известным размерам после деформации и с заданной степенью деформации. Существующая методика [3] не обеспечивает высокой точности расчетов и применима лишь

к ограниченному диапазону типоразмеров колец, а, следовательно, погрешности приходится компенсировать излишними припусками.

ПОСТАНОВКА И РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

В работе под термином «кольцо» подразумевается осесимметричная металлическая заготовка, у которой внутренний и наружный диаметр, а также высота сопоставимы между собой. В качестве краевого условия к задаче задается тангенциальная деформация ε_δ на контуре известного диаметра δ_1 :

$$d_1 < \delta_1 < \frac{D_1 - d_1}{2}, \quad (1)$$

где индекс «1» означает размеры после деформации. Кроме того, считаем, что высотная деформация ε_z не зависит от радиальной координаты. Смысл краевого условия заключается в том, что по нему контролируется уровень качества металла кольца.

* Работа выполнена при финансовой поддержке постановления № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.А03.21.0006.

Известно, что пластическая деформация постепенно охватывает весь объем кольца и сопровождается следующими эффектами:

- наружный и внутренний диаметры D и d увеличиваются;
- высота H и размер стенки $\frac{D-d}{2}$ уменьшаются;
- подобие формы кольца сохраняется за весь процесс деформации.

В основу расчета закладывается условие несжимаемости, которое запишем отдельно для двух частей кольца, разграниченных контуром δ_1 :

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{\delta_1 + d_1}{\delta + d}\right) + \ln\left(\frac{\delta_1 - d_1}{\delta - d}\right) + \ln\left(\frac{H_1}{H}\right) &= 0; \\ \ln\left(\frac{D_1 + \delta_1}{D + \delta}\right) + \ln\left(\frac{D_1 - \delta_1}{D - \delta}\right) + \ln\left(\frac{H_1}{H}\right) &= 0; \quad (2) \\ \varepsilon_\delta &= \ln\left(\frac{\delta_1}{\delta}\right). \end{aligned}$$

Геометрически это означает, что записаны уравнения для трех точек $\frac{\delta + d}{2}$, $\frac{D + \delta}{2}$, δ в меридиональном сечении кольца (рис. 1), деформации в которых непосредственно измерить нельзя. Поскольку величины ε_δ и δ_1 заданы, то величину δ можно считать уже известной. Таким образом, имеем два уравнения с тремя неизвестными d , D , H . Система является неполной, поэтому необходимо найти дополнительное уравнение. Для этого обратимся к известному решению [20]

$$\varepsilon_\phi = \frac{C}{r^2} - \frac{\varepsilon_z}{2}, \quad (3)$$

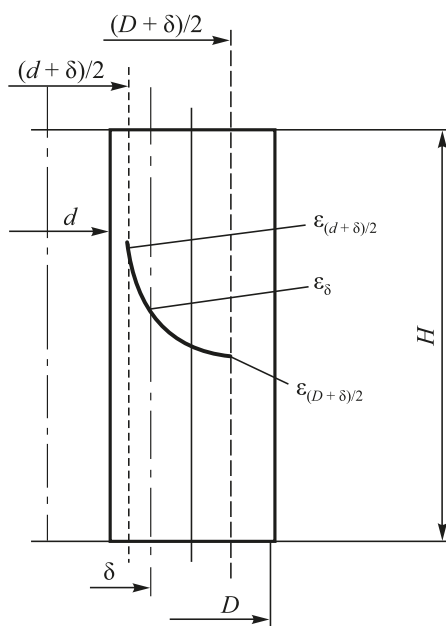


Рис. 1. Геометрическая интерпретация системы уравнений (2)

Fig. 1. Geometric interpretation of the system of equations (2)

где C – постоянная интегрирования.

На контуре $r = \frac{\delta_1}{2}$ деформация ε_ϕ должна быть равна ε_δ , а высотная деформация ε_z при $z = H_1$ равна $\ln\left(\frac{H_1}{H}\right)$.

Тогда постоянная C определится из соотношения

$$C = \frac{\delta_1^2}{4} \left[\ln\left(\frac{\delta_1}{\delta}\right) + \frac{1}{2} \ln\left(\frac{H_1}{H}\right) \right]; \quad (4)$$

$$\varepsilon_\phi = \left(\frac{\delta_1}{2r}\right)^2 \ln\left(\frac{\delta_1}{\delta}\right) + \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\delta_1}{2r}\right)^2 - 1 \right] \ln\left(\frac{H_1}{H}\right). \quad (5)$$

В частности, для внутреннего и наружного контуров кольца имеем, соответственно:

$$\varepsilon_d = \ln\left(\frac{d_1}{d}\right) = \left(\frac{\delta_1}{d_1}\right)^2 \ln\left(\frac{\delta_1}{\delta}\right) + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\delta_1}{d_1}\right)^2 - 1 \right] \ln\left(\frac{H_1}{H}\right); \quad (6)$$

$$\varepsilon_D = \ln\left(\frac{D_1}{D}\right) = \left(\frac{\delta_1}{D_1}\right)^2 \ln\left(\frac{\delta_1}{\delta}\right) + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\delta_1}{D_1}\right)^2 - 1 \right] \ln\left(\frac{H_1}{H}\right). \quad (7)$$

Любое из уравнений (6) или (7) может доопределить систему (2), однако в таком случае кривая $\varepsilon_\phi(r)$ не проходит через все пять точек $\frac{\delta + d}{2}$, $\frac{D + \delta}{2}$, d , D и δ (рис. 2) и, следовательно, снижается точность расчета. Поэтому эти уравнения должны быть связаны между собой, например, простейшей разностью:

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{d_1}{d}\right) - \ln\left(\frac{D_1}{D}\right) &= \left[\left(\frac{\delta_1}{d_1}\right)^2 - \left(\frac{\delta_1}{D_1}\right)^2 \right] \ln\left(\frac{\delta_1}{\delta}\right) - \\ &- \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\delta_1}{d_1}\right)^2 - \left(\frac{\delta_1}{D_1}\right)^2 \right] \ln\left(\frac{H_1}{H}\right). \end{aligned} \quad (8)$$

Таким образом, система (2) дополнена соотношением (8).

Опуская целый ряд несложных преобразований полной системы – исключение из уравнений величины $\ln\left(\frac{H_1}{H}\right)$, потенцирование, переход к безразмерным переменным и другие, приходим к следующей системе уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{x^2 - 1}{1 - y^2} &= \frac{x_1^2 - 1}{1 - y_1^2}; \\ \frac{x^2}{y^2} &= \frac{x_1^2}{y_1^2} \left(\frac{\delta_1}{\delta}\right)^4 \left(\frac{1}{y_1^2} - \frac{1}{x_1^2}\right) \left(\frac{1 - y^2}{1 - y_1^2}\right) - \left(\frac{1}{y_1^2} - \frac{1}{x_1^2}\right), \end{aligned} \quad (9)$$

где $x = \frac{D}{\delta}$; $x_1 = \frac{D_1}{\delta_1}$; $y = \frac{d}{\delta}$; $y_1 = \frac{d_1}{\delta_1}$.

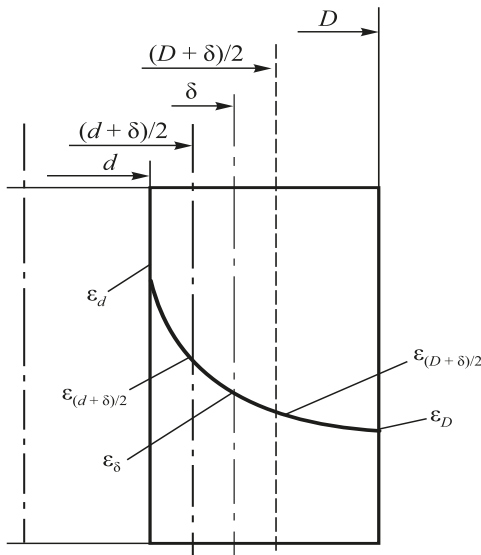


Рис. 2. Геометрическая интерпретация системы уравнений (2), дополненной уравнением (8)

Fig 2. Geometric interpretation of the system of equations (2) supplemented by equation (8)

Система (9) еще несколько упрощается введением постоянных

$$C_1 = \frac{1}{y_1^2} - \frac{1}{x_1^2}; C_2 = \frac{x_1^2}{y_1^2} \left(\frac{\delta_1}{\delta} \right)^{4C_1} (1 - y_1^2)^{C_1}; C_3 = \frac{x_1^2 - 1}{1 - y_1^2},$$

тогда получаем

$$\frac{x^2 - 1}{1 - y^2} = C_3; \quad \frac{x^2}{y^2} = C_2 \left(\frac{1}{1 - y^2} \right)^{C_1}. \quad (10)$$

В этой системе, избавляясь от x^2 и обозначая $y^2 = u$, получим одно нелинейное алгебраическое уравнение относительно одной неизвестной:

$$u = 1 - \frac{C_2 u \left(\frac{1}{1 - u} \right)^{C_1} - 1}{C_3}. \quad (11)$$

Корни таких уравнений находим методом итераций. Для начала итераций необходимо определить порядок

величины $u = y^2 = \left(\frac{d}{\delta} \right)^2 < 1$. Это можно сделать по ве-

личине $y_1^2 = \left(\frac{d_1}{\delta_1} \right)^2 < 1$. Если, например, $y_1 = 0,95$, то

$y_1^2 = 0,9025$ и можно полагать $u^{(1)} = 0,90 - 0,91$.

Такие расчеты были произведены, а затем вновь перешли к переменной y (см. таблицу, поле 8) для целого ряда типоразмеров колец. Погрешность между опыт-

ными и расчетными значениями показана в поле 10 таблицы. Наряду с общим благоприятным фоном, имеются некоторые расчетные результаты, ошибка которых составляет 3 – 4 %. Наличие таких расхождений не совсем ясно. Однако в любом случае необходимо совершенствовать методику. В частности, попытаться отыскать частный, характерный только для рассматриваемой деформации, закон сохранения, независимый от уравнения несжимаемости. Тщательный анализ опытных данных показал, что такой закон существует, а именно, относительный размер стенки кольца $\frac{D-d}{H}$ сохраняется за весь процесс деформации. На рис. 3 показана корреляция относительных размеров стенки до и после деформации, что позволяет дополнить (с малой ошибкой) основную систему уравнений соотношением

$$\frac{D-d}{2H} = \frac{D_1-d_1}{2H_1}, \quad (12)$$

которое в дальнейшем будем называть условием постоянства относительного размера стенки кольца.

Очевидно, это равенство является прямым следствием подобия колец за весь процесс деформации. Преобразуя его, как указано выше, получаем систему двух уравнений с двумя неизвестными

$$\frac{x^2 - 1}{x_1^2 - 1} = \frac{1 - y^2}{1 - y_1^2}; \quad \left(\frac{\delta_1}{\delta} \right)^3 \frac{x_1 - y_1}{x - y} = \frac{x^2 - 1}{x_1^2 - 1}. \quad (13)$$

Избавляясь от переменной x^2 , получаем одно нелинейное уравнение с одной неизвестной:

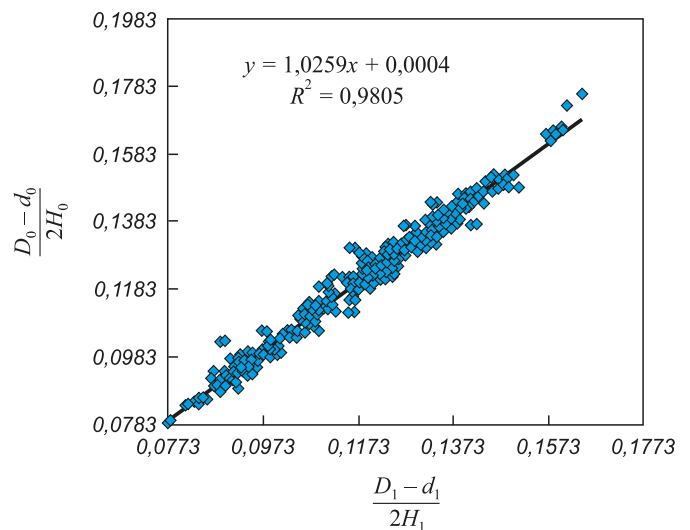


Рис. 3. Корреляция относительных размеров стенки кольца до и после гидрорастяжения

Fig. 3. Correlation of the relative wall thickness dimensions of the ring before and after hydrostretching

Опытные и расчетные значения параметров

Experimental and calculated parameters values

Номер п/п	Фрагмент базы данных (опытные значения)					Расчетные значения		Погрешность	
	Номер типоразмера	y_1	y_1^2	y	y^2	$y_{расч.}$ по формуле (14)	$y_{расч.}$ по формуле (11)	$\Delta y/y$, % поле 7	$\Delta y/y$, % поле 8
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	435	0,9517	0,9058	0,9186	0,8438	0,9142	0,9177	0,48	0,09
2	624	0,9539	0,9098	0,9276	0,8605	0,9274	0,9271	0,02	0,05
3	845	0,9535	0,9092	0,9332	0,8709	0,9337	0,9335	0,05	0,03
4	971	0,9503	0,9031	0,9231	0,8521	0,9335	0,9336	1,13	0,05
5	991	0,9589	0,9195	0,9081	0,8247	0,9364	0,9345	3,11	2,91
6	993	0,9524	0,9070	0,9169	0,8408	0,9212	0,9228	0,47	0,44
7	994	0,9225	0,8510	0,8970	0,8045	0,8843	0,8942	1,43	0,31
8	997	0,9124	0,8325	0,8855	0,7841	0,9146	0,9161	3,28	3,46
9	066	0,9523	0,9069	0,9348	0,8739	0,9322	0,9346	0,28	0,02
10	067	0,9394	0,8824	0,9139	0,8352	0,9143	0,9243	0,04	1,14
11	112	0,9628	0,9270	0,9305	0,8659	0,9449	0,9431	1,54	1,35
12	114	0,9564	0,9147	0,9273	0,8600	0,9298	0,9259	0,27	0,15
13	115	0,9699	0,9408	0,9569	0,9157	0,9574	0,9558	0,05	0,11
14	123	0,9651	0,9314	0,9550	0,9121	0,9507	0,9544	0,45	0,06
15	124	0,9566	0,9152	0,9269	0,8591	0,9290	0,9272	0,22	0,03
16	156	0,9511	0,9045	0,9245	0,8548	0,9219	0,9160	0,28	0,92
17	182	0,9445	0,8921	0,9140	0,8355	0,9253	0,9262	1,23	1,33
18	183	0,9564	0,9148	0,9328	0,8701	0,9450	0,9411	1,30	0,89
19	273	0,9566	0,9152	0,9315	0,8677	0,9380	0,9368	0,69	0,57
20	296	0,9540	0,9101	0,9315	0,8678	0,9295	0,9308	0,21	0,08
21	297	0,9478	0,8984	0,9296	0,8641	0,9400	0,9347	1,12	0,55
22	298	0,9581	0,9180	0,9371	0,8781	0,9337	0,9357	0,36	0,15
23	299	0,9574	0,9167	0,9386	0,8809	0,9414	0,9309	0,29	0,82
24	300	0,9697	0,9403	0,9338	0,8719	0,9547	0,9541	2,23	2,17
25	302	0,9586	0,9190	0,9305	0,8658	0,9380	0,9381	0,80	0,82
26	303	0,9632	0,9277	0,9261	0,8577	0,9381	0,9384	1,29	1,33
27	310	0,9410	0,8854	0,9705	0,9418	0,9513	0,9411	2,02	3,03
28	332	0,9601	0,9217	0,9293	0,8636	0,9349	0,9377	0,60	0,90
29	359	0,9436	0,8905	0,9143	0,8360	0,9205	0,9198	0,68	0,60
30	388	0,9575	0,9169	0,9355	0,8751	0,9400	0,9401	0,48	0,50
31	437	0,9460	0,8949	0,9200	0,8464	0,9237	0,9296	0,40	1,04
32	447	0,9433	0,8898	0,8967	0,8040	0,9074	0,8936	1,19	0,35
33	483	0,9356	0,8753	0,8980	0,8065	0,9113	0,9155	1,48	1,95
34	546	0,9543	0,9106	0,9286	0,8623	0,9350	0,9337	0,70	0,55
35	555	0,9570	0,9159	0,9292	0,8634	0,9296	0,9288	0,04	0,04
36	610	0,9489	0,9005	0,9267	0,8588	0,9225	0,9233	0,46	0,37
37	617	0,9685	0,9379	0,9145	0,8363	0,9485	0,9467	3,72	3,52
38	634	0,9532	0,9085	0,9339	0,8722	0,9227	0,9295	0,45	0,47
39	696	0,9198	0,8461	0,8937	0,7988	0,8893	0,8938	0,49	0,01
40	718	0,9128	0,8333	0,8992	0,8085	0,9044	0,9011	0,57	0,21
41	719	0,9581	0,9179	0,9334	0,8713	0,9322	0,9320	0,13	0,15
42	755	0,9054	0,8197	0,8604	0,7403	0,8412	0,8509	2,28	1,10
43	792	0,9565	0,9149	0,9352	0,8746	0,9350	0,9415	0,02	0,67
44	906	0,9609	0,9233	0,9327	0,8699	0,9356	0,9342	0,31	0,16
Средняя ошибка по всем типоразмерам колец, %								0,88	0,81

$$y = \sqrt{1 + C_1(1 - y)^2} - \frac{C_2}{1 - y^2}, \quad (14)$$

где

$$C_1 = \frac{x_1^2 - 1}{1 - y_1^2}; \quad C_2 = \left(\frac{\delta_1}{\delta}\right)^3 (x_1 - y_1)(1 - y_1^2).$$

Расчеты по этому уравнению показаны в таблице (поле 7).

Выводы

Сравнение двух расчетных методов показывает, что использование условия подобия (12) совместно с условием несжимаемости дает погрешность не более, чем использование условия несжимаемости совместно с решением А. Надаи, что позволяет сделать вывод о равноценности двух методик и рекомендовать их для практического применения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Готлиб Б.М., Вакалюк А.А. Производство бандажных колец мощных турбогенераторов: технология и управление // Фундаментальные исследования. 2011. № 12. С. 96 – 101.
2. Готлиб Б.М., Вакалюк А.А. Автоматизация процесса гидрорастяжения бандажных колец большого диаметра // Вестник Уральского государственного университета путей сообщения. 2013. № 3 (19). С. 18 – 33.
3. Токарев А.Г., Савчинский И.Г., Сивак Р.И. Деформационное упрочнение заготовок бандажных колец турбогенераторов мощностью 500 МВт // Обработка металлов давлением. 2010. № 4 (25). С. 94 – 98.
4. Колупицкий К.А. Этапы модернизации конструкции роторных бандажей турбогенераторов // Известия СПбГЭТУ ЛЭТИ. 2016. № 9. С. 38 – 41.
5. Wang Zh., Ning X., Meng Q. etc. A new insight into manufacturing fine-grained heavy retaining rings // Materials and design. 2016. Vol. 103. P. 152 – 159.
6. Surzhenko I., Glavatska N., Berns H. Texture formation and anisotropy of mechanical properties of retaining rings made of austenitic CrMnN steel // Mat. – wiss. U. Werkstofftech. 2005. No. 2 (36). P. 51 – 55.
7. Готлиб Б. М., Вакалюк А. А. Нечеткое регулирование процесса гидрорастяжения бандажных колец большого диаметра на гидравлическом прессе усилием 300 МН // Вестник УГТУ. 2012. Т. 16. № 2 (48). С. 70 – 75.
8. Li F., Zhang H., He W. etc. Compression and tensile consecutive deformation behavior of Mn18Cr18N austenite stainless steel // Jinshu Xuebao / Acta Metallurgica Sinica. 2016. Vol. 52 (8). P. 956 – 964.
9. Wang Z.H., Sun S.H., Wang B. etc. Importance and role of grain size in free surface cracking prediction of heavy forgings // Material Science Engineering A. 2015. Vol. 625. P. 321 – 330.
10. Wang Zh., Fu W., Sun Sh. Effect of preheating temperature on surface cracking of high nitrogen CrMn austenitic stainless steel // Journal of Materials Science & Technology. 2010. Vol. 26(9). P. 798 – 802.
11. Olmi G., Freddi A. LCF on turbogenerator rotors and coil retaining rings: material characterization and sensitivity analyses // The European Physical Journal Conferences. 2010. Vol. 6. P. 1 – 9.
12. Ren Y.L., Niu L.J., Ren J., Qi Z.Y. Dimension and property prediction of retaining ring in hydraulic expansion // Suxing gongcheng xuebao. 2014. Vol. 21(6). P. 1 – 6.
13. Olmi G., Freddi A. Reliability assessment of a turbogenerator coil retaining ring based on low cycle fatigue data // Archive of mechanical engineering. 2014. No. 1. P. 5 – 34.
14. Balyts'kyi O.I. Corrosion-mechanical characteristics of the materials of nonmagnetic shroud rings of turbogenerators. I. 8Mn-8Ni-4Cr and 18Mn-4Cr steels // Materials Science. 1997. Vol. 33(4). P. 539 – 552.
15. Balyts'kyi O.I. Corrosion-mechanical characteristics of the materials of nonmagnetic retaining rings of turbogenerators. II. High-nitrogen 18Mn-18Cr steels // Materials Science. 1998. Vol. 34(1). P. 97 – 109.
16. Balyts'kyi O.I. Corrosion-mechanical characteristics of the materials of nonmagnetic retaining rings of turbogenerators. III. Crack formation in the course of service // Materials Science. 1998. Vol. 34(2). P. 279 – 287.
17. Sherlock T.P., Jirinec M.J. Failure of non-magnetic retaining ring in a high-speed generator rotor. Handbook of case histories in failure analysis / K.A. Esakul. Vol. 2. – ASM International, 1992. – 525 p.
18. Orita K., Ikeda Ya., Iwadate T, Ishizaka J. Development and production of 18Mn-18Cr non-magnetic retaining ring with high yield strength // ISIJ International. 1990. Vol. 30(8). P. 587 – 593.
19. Унсков Е.П., Джонсон У., Колмогоров В.Л. Теория пластических деформаций металлов / Под ред. Е.П. Ункова, А.Г. Овчинникова. – М.: Машиностроение, 1983. – 598 с.
20. Надаи А. Пластичность и разрушение твердых тел / Пер с англ. под ред. Г.С. Шапиро. – М.: Иностранная литература, 1954. – 647 с.

Поступила в редакцию 10 ноября 2017 г.

После доработки 11 января 2018 г.

Принята к публикации 25 декабря 2018 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. Vol. 62. No. 3, pp. 195–200.

ON RING DEFORMATION BY INTERNAL PRESSURE

V.P. Volkov¹, D.R. Salikhyanov^{1,2}

¹ Institute of Engineering Science, RAS (Ural Branch), Ekaterinburg, Russia

² Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia

Abstract. Large-sized rings, manufactured by various methods of metal forming, are used in many industries. For the power industry, it is relevant to manufacture of retaining rings made of non-magnetic austenitic steel in order to strengthen the winding frontal parts of the rotors of turbine-type generators of a large unit capacity. In the process of generator operating, the retaining ring is one of the most loaded elements.

As a result, material of retaining rings should have high strength properties, sufficient plasticity and good magnetic inductivity. Deformation of rings by internal pressure is the most promising and effective way of their cold hardening, providing a favorable and uniform stress-strain state of the metal in the manufacture of non-magnetic retaining rings for powerful turbine-type generators. Since the finished ring must acquire specific dimensions and a specified deformation degree in the process of cold hardening, the urgent task is calculation of the billet dimensions. The existing calculation procedure relies heavily on experimental manufacture data and is applicable only to a narrow range of rings, which reduces the accuracy of calculation and, ultimately, leads to an increase in ring allowances and a decrease in the metal utilization factor. In this research work a new technique for calculating the initial

dimensions of rings, which is based on the incompressibility condition was developed and proposed. Taking into account the assumed boundary conditions, a system of two equations with three terms is compiled. To solve an incomplete equation system, it was suggested to introduce additional equations – in first version of the technique, the well-known solution of Nadai was used. In the second version – the condition of constancy of relative thickness of the ring wall permissible from the experimental data of deformation of rings of different sizes was used. The results of calculating the rings initial dimensions for both proposed techniques were compared with the experimental data. The maximum deviation from experimental data does not exceed 4 % and the deviation average value does not exceed 1 %, which indicates a sufficiently high accuracy of the proposed calculation techniques and the possibility of using them in manufacturing practice.

Keywords: retaining ring, ring expansion by internal pressure, hydrostretching, cold hardening, cold deformation, mathematical model.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-3-195-200

REFERENCES

1. Gotlib B.M., Vakalyuk A.A. Manufacture of retaining ring for powerful turbo-generators: technology and control. *Fundamental'nye issledovaniya*. 2011, no. 12, pp. 96–101. (In Russ.).
2. Gotlib B.M., Vakalyuk A.A. Automation of the hydrostretching process of large diameter retaining rings. *Vestnik Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta puti soobshcheniya*. 2013, no. 3 (19), pp. 18–33. (In Russ.).
3. Tokarev A.G., Savchinskii I.G., Sivak R.I. Strain hardening of billets of turbogenerator retaining rings with a capacity of 500 MW. *Obrabotka metallov davleniem*. 2010, no. 4 (25), pp. 94–98. (In Russ.).
4. Kolupitskii K.A. Stages of design modernization of turbogenerator rotor bandages. *Izvestiya SPBGETU LETI*. 2016, no. 9, pp. 38–41. (In Russ.).
5. Wang Zh., Ning X., Meng Q. etc. A new insight into manufacturing fine-grained heavy retaining rings. *Materials and design*. 2016, vol. 103, pp. 152–159.
6. Surzhenko I., Glavatska N., Berns H. Texture formation and anisotropy of mechanical properties of retaining rings made of austenitic CrMnN steel. *Mat. – wiss. U. Werkstofftech*. 2005, no. 2 (36), pp. 51–55.
7. Gotlib B. M., Vakalyuk A. A. Ill-defined regulation of hydrostretching process of large diameter retaining rings on a hydraulic press with a force of 300 MN. *Vestnik UGATU*. 2012, vol. 16, no. 2 (48), pp. 70–75. (In Russ.).
8. Li F., Zhang H., He W. etc. Compression and tensile consecutive deformation behavior of Mn18Cr18N austenite stainless steel. *Jinshu Xuebao /Acta Metallurgica Sinica*. 2016, vol. 52 (8), pp. 956–964.
9. Wang Z.H., Sun S.H., Wang B. etc. Importance and role of grain size in free surface cracking prediction of heavy forgings. *Material Science Engineering A*. 2015, vol. 625, pp. 321–330.
10. Wang Zh., Fu W., Sun Sh. Effect of preheating temperature on surface cracking of high nitrogen CrMn austenitic stainless steel. *Journal of Materials Science & Technology*. 2010, vol. 26(9), pp. 798–802.
11. Olmi G., Freddi A. LCF on turbogenerator rotors and coil retaining rings: material characterization and sensitivity analyses. *The European Physical Journal Conferences*. 2010, vol. 6, pp. 1–9.
12. Ren Y.L., Niu L.J., Ren J., Qi Z.Y. Dimension and property prediction of retaining ring in hydraulic expansion. *Suxing gongcheng xuebao*. 2014, vol. 21(6), pp. 1–6.
13. Olmi G., Freddi A. Reliability assessment of a turbogenerator coil retaining ring based on low cycle fatigue data. *Archive of mechanical engineering*. 2014, no. 1, pp. 5–34.
14. Balyts'kyi O.I. Corrosion-mechanical characteristics of the materials of nonmagnetic shroud rings of turbogenerators. I. 8Mn-8Ni-4Cr and 18Mn-4Cr steels. *Materials Science*. 1997, vol. 33(4), pp. 539–552.
15. Balyts'kyi O.I. Corrosion-mechanical characteristics of the materials of nonmagnetic retaining rings of turbogenerators. II. High-nitrogen 18Mn-18Cr steels. *Materials Science*. 1998, vol. 34(1), pp. 97–109.
16. Balyts'kyi O.I. Corrosion-mechanical characteristics of the materials of nonmagnetic retaining rings of turbogenerators. III. Crack formation in the course of service. *Materials Science*. 1998, vol. 34(2), pp. 279–287.
17. Sherlock T.P., Jirinec M.J. *Failure of Non-Magnetic Retaining Ring in a High-Speed Generator Rotor. Handbook of Case Histories in Failure Analysis*. Esakul K.A. ed. Vol. 2. ASM International, 1992, 525 p.
18. Orita K., Ikeda Ya., Iwadata T., Ishizaka J. Development and production of 18Mn-18Cr non-magnetic retaining ring with high yield strength. *ISIJ International*. 1990, vol. 30(8), pp. 587–593.
19. Unksov E.P., Johnson W., Kolmogorov V.L. *Teoriya plasticheskikh deformatsii metallov* [Theory of metals plastic deformation]. Unksov E.P., Ovchinnikov A.G. eds. Moscow: Mashinostroenie, 1983, 598 p. (In Russ.).
20. Nadai A.L. *Theory of flow and fracture of solids*. Vol. 1. New York: McGraw-Hill, 1950. (Russ. ed.: Nadai A. *Plastichnost' i razrushenie tverdykh tel. T. 1*. Moscow: Mir, 1969, 864 p.).

Acknowledgements. The work was financially supported by the Resolution no. 211 of the Government of the Russian Federation, Contract no. 02.A03.21.0006.

Information about the authors:

V.P. Volkov, Cand. Sci. (Eng.), Senior Engineer

D.R. Salikhyanov, Cand. Sci. (Eng.), Research Associate of the Chair “Metal Forming” (salenhall@gmail.com)

Received November 10, 2017

Revised January 11, 2018

Accepted December 25, 2018

УДК 622.788.3-661.846

ПОЛУЧЕНИЕ БЕЗОБЖИГОВЫХ ОКАТЫШЕЙ ИЗ ОТХОДОВ ШАБРОВСКОГО ТАЛЬКОВОГО КОМБИНАТА*

Гуляков В.С., к.т.н., старший научный сотрудник
Вусихис А.С., к.т.н., старший научный сотрудник (vas58@mail.ru)
Петрова С.А., к.ф.-м.н., старший научный сотрудник

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

Аннотация. Техногенные отходы являются побочным продуктом любого производства. В то же время они могут являться сырьем для получения полезных продуктов. В частности, отходы Шабровского талькового комбината могут быть использованы для получения магнезиальных флюсов. Они дисперсны, поэтому должны быть окомкованы. Для этого предложен способ получения безобжиговых окатышей. В качестве вяжущего использована смесь воды и торфа, подвергнутая обработке в гидроударной кавитационной установке. Полученный материал представляет собой коллоидную систему с размером частиц менее 10^{-4} м. Для измерения размеров частиц использован метод динамического светорассеяния. Для сравнения исследована аналогичная смесь воды и торфа, обработанная в планетарной мельнице. Анализ полученных данных показал, что в образце после обработки смеси в гидроударной кавитационной установке до 90 % объема занимают частицы микронных размеров. В образце, измельченном в планетарной мельнице, большая часть частиц характеризуется размерами в десятки и даже сотни микрон. Определение прочности безобжиговых окатышей на раздавливание выполнено путем сжатия в разрывной машине модели Р-0,5. Для этих целей использованы окатыши как непосредственно после окомкования, так и после сушки при 105 °С до влажности менее 1,5 %. При оптимальной доле вяжущих 15 – 20 % прочность сырых окатышей составила 15, а сухих – 90 Н. При доле вяжущего менее 15 % как сырые, так и высушенные окатыши обладали невысокой прочностью. При доле вяжущего более 20 % шихта обладала излишней пластичностью и слипаемостью, что приводило к образованию конгломератов из нескольких окатышей. Несмотря на то, что прочностные показатели безобжиговых окатышей ниже, чем у окатышей, используемых в доменном производстве, они достаточны для применения в сталеплавильных процессах.

Ключевые слова: отходы Шабровского талькового комбината, брейнерит, магнезиальные флюсы, кавитационная гидроударная установка, торф, вяжущие материалы, окатыши.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-3-201-207

Шабровский тальковый комбинат (ШТК) осуществляет переработку талькомагнезитовых руд одноименного месторождения, которое относится к крупнейшим, запасы талькового камня по категориям $A + B + C_1$ составляют 87,01 млн т, C_2 – 52,5 млн т [1]. В состав руд входят около 50 % талька, 40 % брейнерита и небольшие количества хлорита, магнетита и хромита. Переработку руд осуществляют путем обогащения, основанного на различии флотуемости талька и магнезита [2, 3].

Схема работы обогатительной фабрики представляет собой один технологический поток и включает в себя следующие операции:

- измельчение исходной руды в замкнутом цикле с классификацией;
- основную флотацию талька;
- три перечистки талькового концентрата;
- контрольную флотацию хвостов первой перечистой флотации;
- магнитную сепарацию концентрата третьей перечистой флотации.

В результате обогащения получают флотированный тальк, удовлетворяющий требованиям промышленности. Отвальные хвосты основной флотации в количестве до 40 % от руды, пошедшей в переработку, направляются в отвал. За годы работы комбината в шламохранилище площадью 60 га скопилось 2,5 млн т хвостов со средним минералогическим составом, %: 30 – 40 брейнерита; 45 – 55 талька; 5 – 10 хлорита; 2 – 3 доломита. По данным химического анализа отходы содержат, %: 30 – 35 MgO; 20 – 25 SiO₂; 2 – 7 FeO; 3 – 5 Fe₂O₃; 0 – 2 CaO; 0 – 1 Al₂O₃; 26 – 31 ппп. [4].

Техногенные отходы, накапливаясь в отвалах, шламохранилищах, свалках несут определенную экологическую опасность [5 – 7]. В то же время, образуя «техногенные месторождения», они являются одним из дополнительных источников сырья, из которого путем разработки и внедрения соответствующих технологий может быть получена полезная продукция [8 – 12].

В настоящее время в сталеплавильном производстве широкое распространение получают магнезиальные флюсы [13 – 17]. Целесообразность их применения обусловлена возможностью формирования по ходу плавки шлаков, насыщенных или близких к насыщению

* Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ УрО РАН по теме №0396-2015-0081.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Урал-М».

оксидом магния, что препятствует растворению MgO футеровки и резко снижает скорость ее износа. В связи с этим, в качестве сырья для изготовления флюсов предложено использовать отходы обогащения ШТК. Однако отходы, кроме оксида магния, содержат большое количество оксида кремния, поэтому эффективнее использовать концентрат, состоящий из 80 % магнезиально-железистого карбоната (брейнерит) и 20 % рудных минералов, в числе которых магнетит и, в меньшей степени, гематит, полученный в результате гравитационного обогащения отходов [18]. Химический состав выделенного концентрата, %: 37,1 MgO; 1,2 SiO₂; 14,5 Fe_{общ}; 9,1 FeO; 10,1 Fe₂O₃; 0,3 CaO; 0,1 Al₂O₃; 39,8 ппп.

Поскольку крупность отходов менее 0,63 мм, использование их в исходном состоянии в качестве шлакообразующих смесей, применяемых в различных агрегатах сталеплавильного производства, невозможно вследствие выдувания из ванны. Для использования данных материалов в сталеплавильных процессах необходимо их окусковывать [19 – 21].

К способам окускования дисперсных материалов относят следующие: брикетирование – путем полусухого прессования, в том числе с использованием связующих; агломерация – посредством высокотемпературного спекания в агломерационных агрегатах; окатывание – путем окомкования.

Наиболее экономичными считаются способы получения безобжиговых окатышей, предусматривающие окатывание увлажненной шихты, изготовленной из окусковываемых материалов и вяжущих (связующих) веществ, с получением сырых окатышей и их упрочнение за счет сушки или водотепловой обработки. В качестве вяжущих используются различные материалы: сульфитно-спиртовая барда, цемент, каменноугольные пеки и смола, нефтяные битумы и эмульсии, комбинированные связующие, меласса, известь, жидкое стекло и др.

Авторами работы в качестве связующего предложена обработанная в кавитационной гидроударной установке [22] смесь воды и торфа.

Используемая установка (рис. 1) обеспечивает создание гетерогенной не расслаивающейся суспензии механохимическим методом за счет кавитационного гидроударного воздействия. Она состоит из корпуса с патрубками входа и выхода обрабатываемого материала, а так же статора и ротора, концентрично установленных в нем. Статор и ротор имеют форму усеченного конуса. Их боковые поверхности снабжены двумя кольцевыми выступами с радиальными пазами в вершинах, которые образуют, по меньшей мере, две последовательные зоны прерывания потока.

Устройство работает следующим образом. Смесь воды и торфа в соотношении 3:1 поступает через входной патрубок во внутреннюю полость, где взаимодействует с ротором и статором. В процессе обработки по-

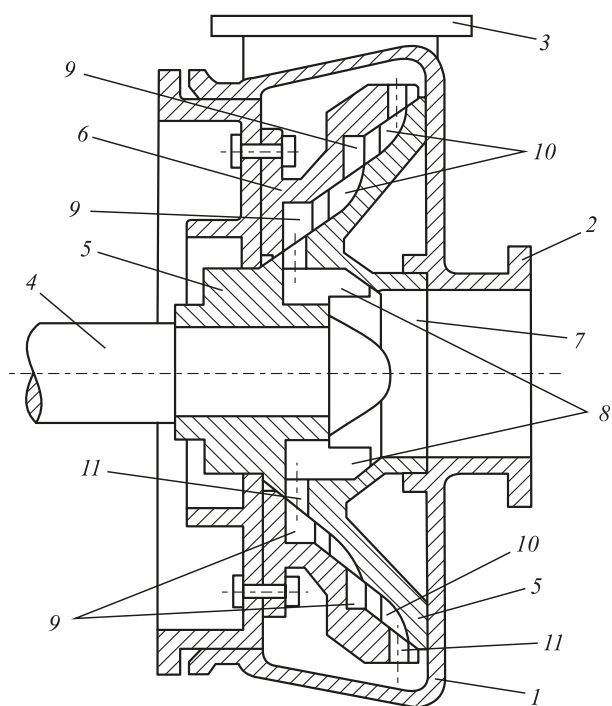


Рис. 1. Схема кавитационной гидроударной установки:

1 – корпус; 2 – входной патрубок; 3 – выходной патрубок; 4 – вал; 5 – ротор; 6 – статор; 7 – внутренняя полость ротора; 8 – лопатки; 9 – радиальные пазы статора; 10 – радиальные пазы ротора; 11 – радиальные каналы ротора

Fig. 1. Scheme of a cavitation hydrostatic unit:

1 – body; 2 – inlet; 3 – outlet; 4 – shaft; 5 – rotor; 6 – stator; 7 – internal rotor cavity; 8 – vanes; 9 – radial grooves of the stator; 10 – radial grooves of the rotor; 11 – radial channels of the rotor

лучающийся продукт нагревается до температуры 80 – 90 °С. Конечный продукт поступает в накопительную емкость. Последующее охлаждение дезинтегрированной пульпы до комнатной температуры приводит к формированию органоминерального вяжущего, представляющего собой коллоидную систему.

Предварительно был проведен анализ размеров частиц полученного материала. Для сравнения исследован материал, полученный в результате измельчения смеси воды и торфа в соотношении 3:1 в планетарной мельнице.

Для измерения размеров частиц использовали метод динамического светорассеяния. При регистрации динамического светорассеяния измеряется флуктуация светорассеяния частиц, находящихся в состоянии броуновского движения, которое приводит к уширению спектра рассеянной световой волны. Полуширина рассеянного спектра Γ (постоянная затухания) пропорциональна коэффициенту диффузии:

$$\Gamma = Dq^2, \quad (1)$$

где D – коэффициент диффузии; q – величина вектора рассеяния ($q = 4\pi n \sin \frac{\theta}{2}$, где n – коэффициент пре-

ломления среды; λ – длина волны падающего света; θ – угол светорассеяния). Коэффициент диффузии в монодисперсной системе связан с гидродинамическим радиусом частиц R уравнением Стокса–Эйнштейна

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}, \quad (2)$$

где k_B – константа Больцмана; η – вязкость растворителя; T – температура. Одним из методов определения величины Γ является вычисление автокорреляционной функции интенсивности рассеянного света $g^{(1)}(\tau)$. Для монодисперсной среды $g^{(1)}(\tau)$ равно

$$g^{(1)}(\tau) = B \exp(-\Gamma\tau), \quad (3)$$

где B – это постоянная, зависящая от параметров прибора, таких как размер апертуры; Γ – постоянная затухания (полуширина рассеянного спектра). В случае броуновского движения смеси частиц (т. е. полидисперсного раствора) флуктуации интенсивности будут зависеть от коэффициентов диффузии частиц. Тогда автокорреляционная функция будет представлять собой сумму (интеграл) экспоненциальных членов с различными постоянными затухания:

$$q^{(1)}(\tau) = B \sum_i A_i \exp(-\Gamma_i \tau), \quad (4)$$

где A_i – относительная интенсивность света, рассеянного частицами с постоянной затухания Γ_i , которая пропорциональна коэффициенту диффузии частиц определенного размера и зависит от их относительного количества.

В ходе цикла измерения интенсивность рассеянного света регистрируется в виде последовательности данных о количестве световых импульсов за период отсчета Δt . Затем вычисляется корреляционная функция. Для обработки автокорреляционной функции применяют два способа: метод кумулянтов и метод регуляризации. При использовании первого для определения коэффи-

циентов K_m логарифм $g^{(1)}(\tau)$ аппроксимируется полиномом:

$$\ln(q^{(1)}(\tau)) = \sum K_m \frac{(-\tau)^m}{m!}. \quad (5)$$

Коэффициент первого порядка (или наклон $\ln(g^{(1)}(\tau))$) представляет собой усредненную постоянную затухания $\langle \Gamma \rangle$, зная которую, с помощью уравнений (1) и (2) можно вычислить усредненный коэффициент диффузии и диаметр частиц.

Коэффициент второго порядка, разделенный на квадрат $\langle \Gamma \rangle$, является показателем полидисперсности $\left(\frac{(\Gamma - \langle \Gamma \rangle)^2}{\langle \Gamma \rangle^2} \right)$. Для монодисперсных образцов значение

показателя полидисперсности, как правило, меньше 0,1. Для полидисперсных образцов его значение увеличивается. Определение вклада разных фракций в интенсивность рассеянного света и распределения частиц по размерам на основании установленной автокорреляционной функции проводилось методом Марквардта.

Образцы обработанного торфа для исследования распределения размеров частиц представляли собой коллоидную взвесь в воде.

Фазовый состав высушенных образцов определяли методом порошковой рентгеновской дифракции. Съемку проводили при комнатной температуре на дифрактометре D8 ADVANCE (Cu-K α излучение, 40 kV, 40 mA, параллельный пучок, позиционно-чувствительный детектор VANTEC-1, β -фильтр, подложка с нулевым фоном). Данные записывались в интервале углов $5 - 100^\circ$ с шагом $0,021^\circ$ по 2θ и экспозицией в точке от 1500 до 2000 с. Для анализа данных рентгеновской дифракции использовали программный пакет DIFFRAC^{plus}: EVA [23] и базу данных Международного центра дифракционных данных (ICDD) PDF4 [24].

Распределение частиц торфяной суспензии по размерам в зависимости от вида обработки представлено на рис. 2 и в таблице. Обе системы полидисперсные. Для наглядности также приведены данные объемного

Распределение частиц по размерам и относительный объем частиц каждого размера в торфяной суспензии, полученной в результате обработки (измельчения) в кавитаторе и в планетарной мельнице

Particle size distribution and relative volume of the particles of each size in the peat suspension obtained as a result of processing (grinding) in a cavitator and in a planetary mill

Кавитатор				Планетарная мельница			
Распределение частиц по размерам, нм	%	Объемное распределение, нм	%	Распределение частиц по размерам, нм	%	Объемное распределение, нм	%
438,7 ± 151,1	15	336,5 ± 90,8	2	375,3 ± 58,8	5	348,5 ± 54,5	1
8183,2 ± 6123,2	60	2265,6 ± 1282,8	90	3335,2 ± 823,5	19	2811,6 ± 654,2	1
35 139,6 ± 5069,7	12	31 377,2 ± 2833,1	6	73 625,7 ± 63 991,4	76	21 809,4 ± 11 349,4	98
65 908,1 ± 12 690,4	13	55 000,7 ± 12 004,3	2				
Показатель полидисперсности			0,750	Показатель полидисперсности			1,676

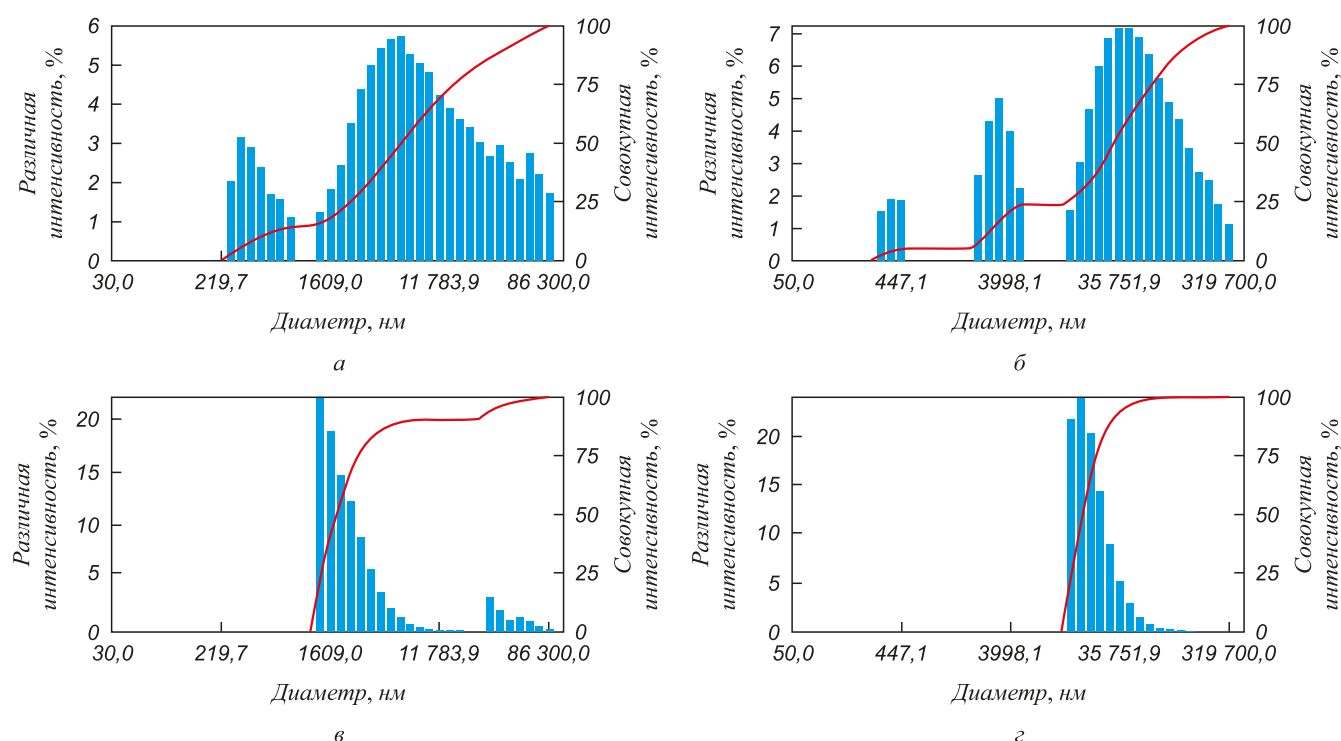


Рис. 2. Распределение частиц по размерам (а, б) и относительный объем частиц каждого размера (в, г) в торфяной суспензии, полученной в результате обработки (измельчения) в кавитаторе (а, в) и планетарной мельнице (б, г)

Fig. 2. The particle size distribution (а, б) and the relative volume of particles of each size (в, г) in the peat suspension obtained as a result of processing (grinding) in a cavitator (а, в) and in a planetary mill (б, г)

распределения частиц (относительный объем, занимаемый частицами каждого размера).

Согласно полученным данным (рис. 2, а, таблица), в образце после кавитационной обработки до 90 % объема занимают частицы микронных размеров, тогда как в образце, измельченном в планетарной мельнице (рис. 1, б, г, таблица), большая часть частиц характеризуется размерами в десятки и даже сотни микрон, т. е., по-видимому, такой способ измельчения приводит к частичной агрегации. При этом показатель поли-

дисперсности образца после обработки в планетарной мельнице возрастает более, чем в 2 раза. Кроме того, согласно данным рентгеновской дифракции (рис. 3), в процессе размала в мельнице в образце возможно возникновение химических реакций, приводящее к изменению его фазового состава.

На рис. 3 приведены дифрактограммы высушенных образцов торфа до и после двух видов обработки. Видно, что обработка в кавитаторе не приводит к существенным изменениям фазового состава, тогда как после

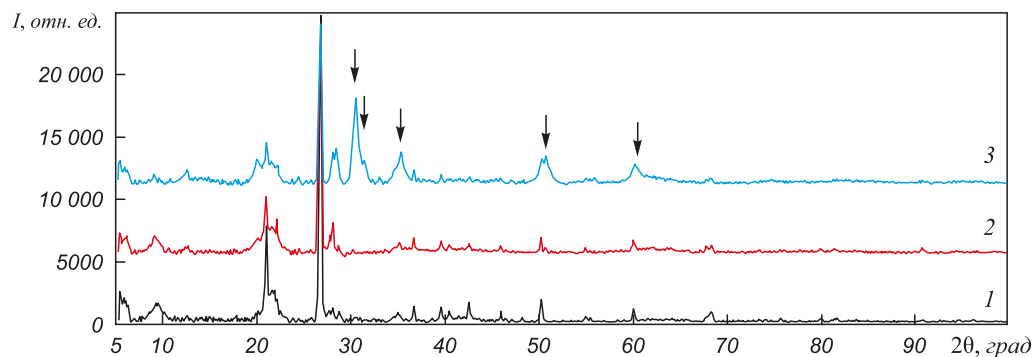


Рис. 3. Дифрактограммы высушенных образцов торфа:
1 – исходного; 2 – после кавитационной обработки; 3 – после размала в планетарной мельнице.
Стрелками показаны отражения от фазы, образовавшейся в процессе обработки

Fig. 3. Diffractograms of dried peat samples:
1 – initial; 2 – after cavitation treatment; 3 – after grinding in a planetary mill.
The arrows indicate reflections from the phase formed during processing

измельчения в мельнице на дифрактограмме появляются дополнительные линии (отражения от фазы, образовавшейся в процессе обработки, показаны стрелками). Это вполне объяснимо, если принять во внимание разогрев образца при размоле в высокоэнергетических мельницах типа АГО.

Смешение и первичное увлажнение шихты, состоящей из концентрата, полученного в результате гравитационного обогащения отходов ШТК, и органоминерального вяжущего проводили на барабанном смесителе в «водопадном» режиме движения шихты. Для ее окомкования использован тарельчатый гранулятор. Размер сырых окатышей 10 – 25 мм. Они должны обладать механической прочностью, достаточной для транспортировки без разрушения к сушильному агрегату и загрузке в него. Сухие окатыши должны выдерживать транспортировку к месту их использования. Схема получения окатышей представлена на рис. 4.

Определение прочности на раздавливание выполнено путем сжатия окатышей в разрывной машине модели Р-0,5. В каждой серии брали по 20 окатышей. В ходе опытов фиксировали усилие, необходимое для разрушения каждого окатыша и находили среднearифметическое значение. Сырые окатыши испытывали непосредственно после их получения в тарельчатом грануляторе, сухие – после сушки при температуре 105 °С до влажности менее 1,5 %.

Измеренная прочность сырых окатышей составила 15, сухих – 90 Н при содержании вяжущего в шихте 15 – 20 %. При доле вяжущего менее 15 % как сырые, так и обожженные окатыши имели невысокую прочность. При доле вяжущего более 20 % шихта обладала излиш-

ней пластичностью и слипаемостью, что приводило к образованию конгломератов из нескольких окатышей.

Выводы. Полученные результаты показывают, что прочностные показатели безобжиговых окатышей, изготовленных из отходов Шабровского талькового комбината путем их окомкования с 15 – 20 % вяжущего, ниже, чем у окатышей, используемых в доменном производстве, однако они достаточны для их применения в сталеплавильных процессах. К достоинствам полученных окатышей можно отнести тот факт, что при попадании в сталеплавильную ванну они разрушаются на мелкие агрегаты, что ускоряет их растворение в шлаке.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Солодкий Н.Ф., Шамриков А.С., Погребенков В.М. Минерально-сырьевая база Урала для керамической, огнеупорной и стекольной промышленности: Справочное пособие / Под ред. Г.Н. Масленниковой. – Томск: Изд-во ТПУ, 2009. – 332 с.
2. Рагимов Р.А., Суглобов А.В. ОАО «Шабровский тальковый комбинат»: от истоков до наших дней // Горный журнал. 2007. № 1. С. 18 – 21.
3. Абрамов А.А. Переработка, обогащение и комплексное использование твердых полезных ископаемых. – М.: Изд-во Московского государственного горного университета, 2004. Т. 2. – 510 с.
4. Хорошавин Л.Б., Рагимов Р.А., Пшеничникова З.И. Шабровские брейнеритовые концентраты // Новые огнеупоры. 2006. № 2. С. 20 – 22.
5. Юсфин Ю.С., Леонтьев Л.И., Черноусов П.И. Промышленность и окружающая среда. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2002. – 469 с.
6. Show K.-Y. Industrial Waste. Show K.-Y., Guo X. etc. In Tech, 2012. – 274 p.
7. Woodard F. Industrial Waste Treatment. Handbook. Butterworth-Heinemann, 2001. – 520 p.
8. Ситтинг М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов: Справ. изд. / Пер с англ. / Под ред. Н.М. Эмануэля. – М.: Металлургия, 1985. – 408 с.
9. Waste Treatment in the Metal Manufacturing, Forming, Coating and Finishing Industries / L.K. Wang, N.K. Shammas, Y.T. Hung etc. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL. 2009. – 494 p.
10. Industrial Waste Treatment Handbook. Second Edition. Elsevier Inc., 2006. – 581 p.
11. Леонтьев Л.И., Пономарев В.И., Шешуков О.Ю. Переработка и утилизация техногенных отходов металлургического производства // Экология и промышленность России. 2016. № 20(3). С. 24 – 27.
12. Rao S.R.R. Resource Recovery and Recycling from Metallurgical Wastes. Elsevier Science, 2006. – 557 p.
13. Дидковский В.К., Третьяков Е.В. Использование магниезных шлакообразующих материалов для повышения стойкости футеровки кислородных конвертеров. – М.: Черметинформация, 1985. – 23 с.
14. Высокомагнезиальные флюсы для сталеплавильного производства / К.Н. Демидов, Т.В. Борисова, А.П. Возчиков и др. – Екатеринбург: Уральский рабочий, 2013. – 280 с.
15. Демидов К.Н., Чумаков С.М., Зинченко С.Д. Использование ожезненного известково-магнезиального флюса в конвертерной плавке // Сталь. 2000. № 11. С. 46 – 48.
16. Бабенко А.А., Кривых Л.Ю., Левчук В.В. Влияние содержания оксида магния на рафинирующие свойства конвертерных шлаков // Изв. вуз. Черная металлургия. 2010. № 4. С. 20 – 23.
17. Румянцева Г.А., Немененок Б.М., Трибушевский В.Л., Горбель И.А. Магнезиальные флюсы и особенности их использования при плавке стали // Металлургия: республиканский межведомственный сборник научных трудов. – Минск: БНТУ, 2016. Вып. 37. С. 31 – 37.

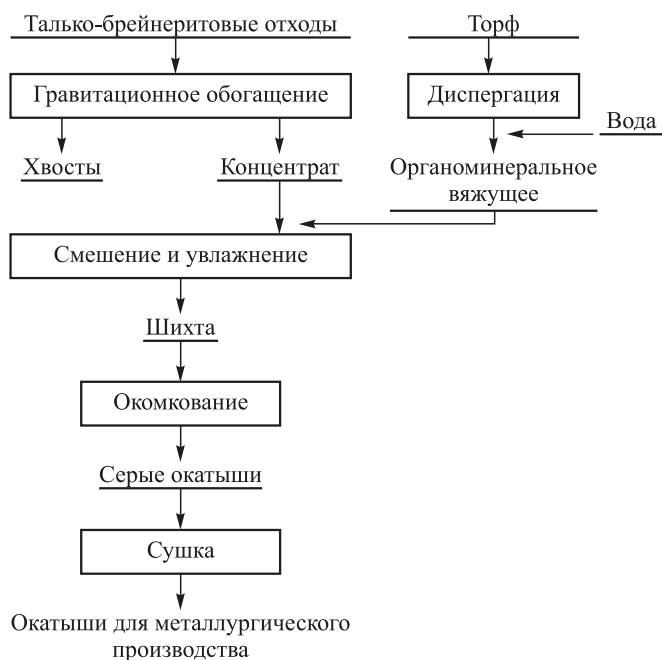


Рис. 4. Схема получения окатышей

Fig.4. Scheme of pellets production

18. Рябинин В.Ф., Вусихис А.С., Кудинов Д.З. Гравитационное разделение хвостов флотации талька // Обогащение руд. 2016. № 3. С. 52 – 56.
19. Wolfgang B. Pietsch. Agglomeration Process – phenomena, technologies, equipment. – Weinheim: Wiley, 2002. – 614 p.
20. Iron Ore: Mineralogy, Processing and Environmental Sustainability / Ed. Lu Liming. Woodhead Publishing, 2015. – 641 p.
21. Лотош В.Е. Безобжиговое окучивание тонкодисперсных материалов и мелочи полезных ископаемых. – Екатеринбург: ИД «Филантроп», 2009. – 525 с.

22. Пат. 2179066 РФ. Чиргин С.Г. Устройство для растворения, эмульгирования и диспергирования различных материалов; опубл. 10.02.2002, Бюл. № 4.
23. DIFFRACPlus: Eva Bruker AXS GmbH, Ostliche. Rheinbrückenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany. 2008.
24. Powder Diffraction File PDF4 + ICDD Release 2015.

Поступила в редакцию 25 апреля 2018 г.

После доработки 21 октября 2018 г.

Принята к публикации 29 января 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. Vol. 62. No. 3, pp. 201–207.

PRODUCTION OF NON-ROASTING PELLETS FROM THE WASTE OF SHABROVSKY TALCUM COMBINE

V.S. Gulyakov, A.S. Vusikhis, S.A. Petrova

Institute of Metallurgy, UB RAS, Ekaterinburg, Russia

Abstract. Technogenic wastes are by-products of any production. At the same time, they can be a raw material for obtaining useful products. In particular, the waste from the Shabrovsky talcum combine, can be used to produce magnesium fluxes. They are dispersed, so must be agglomerated. Therefore, a method has been proposed for the preparation of non-roasting pellets. As a binder, a mixture of water and peat, treated in a hydropercussion cavitation device, was used. The resulting material is a colloidal system with particle size of less than 10^{-4} m. To measure the particle size, dynamic light scattering method was used. For comparison, a similar mixture of water and peat treated in a planetary mill was studied. An analysis of the data obtained has shown that particles of micron size occupy up to 90 % of volume in the sample after treatment of the mixture in hydropercussion cavitation device. In a sample that was ground in a planetary mill, most of the particles are characterized by tens or even hundreds of microns. Determination of crushing strength of non-roasting pellets is performed by compressing in a tensile machine of model P-0.5. For this purpose, the granules were used both immediately after granulation and after drying at 105 °C to a moisture content of less than 1.5 %. With an optimum proportion of binders of 15 – 20 %, the strength of raw pellets was 15 N, and the strength of dry pellets was 90 N. With a binder percentage of less than 15 %, both raw and dried pellets had low strength. With a binder content of more than 20 %, the mixture had excessive plasticity and tackiness, which led to the formation of conglomerates of several granules. Despite the fact that the strength parameters of the non-roasting pellet are lower than those of pellets used in blast-furnace production, they are sufficient for use in steelmaking processes.

Keywords: waste, Shabrovsky talcum combine, breynerite, magnesian fluxes, hydropercussion cavitation device, peat, binding materials, pellets.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-3-201-207

REFERENCES

1. Solodkii N.F., Shamrikov A.S., Pogrebenkov V.M. *Mineral'no-syr'evaya baza Urals dlya keramicheskoi, ogneupornoj i stekol'noj promyshlennosti. Spravochnoe posobie* [Mineral and raw materials base of the Urals for ceramic, refractory and glass industry. Reference book]. Maslennikova G.N. ed. Tomsk: Izd-vo TPU, 2009, 332 p. (In Russ.).
2. Ragimov R.A., Suglobov A.V. OJSC "Shabrovsky talcum combine": from the sources up to now. *Gornyi zhurnal*. 2007, no. 1, pp. 18–21. (In Russ.).
3. Abramov A.A. *Pererabotka, obogashchenie i kompleksnoe ispol'zovanie tverdykh poleznykh iskopaemykh. T. 2* [Processing,

enrichment and integrated use of solid minerals: Vol. 2]. Moscow: Izd-vo Mosk. gos. gorn. un-ta, 2004, 510 p. (In Russ.).

4. Khoroshavin L.B., Ragimov R.A., Pshenichnikova Z.I. Shabrovsky breunnerite concentrates. *Novye ogneupory*. 2006, no. 2, pp. 20–22. (In Russ.).
5. Yusfin Yu.S., Leont'ev L.I., Chernousov P.I. *Promyshlennost' i okruzhayushchaya sreda* [Industry and environment]. Moscow: IKTs Akademkniga, 2002, 469 p. (In Russ.).
6. Show K.-Y. *Industrial Waste*. Show K.-Y., Guo X. eds. InTech, 2012, 274 p.
7. Woodard F. *Industrial Waste Treatment. Handbook*. Butterworth-Heinemann, 2001, 520 p.
8. Sittig Marshall. *Metal and Inorganic Waste Reclaiming Encyclopedia (Pollution Technology Review)*. Noyes Data Corporation, 1980, 591 p. (Russ.ed.: Sittig M. *Iz vlechenie metallov i neorganicheskikh soedinenii iz otkhodov. Sprav. izd.* Moscow: Metallurgiya, 1985, 408 p.).
9. *Waste Treatment in the Metal Manufacturing, Forming, Coating, and Finishing Industries*. Wang L.K., Shammass N.K., Hung Y.T. (eds.) CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, 2009, 494 p.
10. *Industrial Waste Treatment Handbook*. Second Edition. Elsevier Inc., 2006, 581 p.
11. Leont'ev L.I., Ponomarev V.I., Sheshukov O.Yu. Recycling and disposal of industrial waste from metallurgical production. *Ecology and Industry of Russia*. 2016, vol. 20, no. 3, pp. 24–27. (In Russ.).
12. Rao S.R.R. *Resource Recovery and Recycling from Metallurgical Wastes*. Elsevier Science, 2006, 557 p.
13. Didkovskii V.K., Tret'yakov E.V. *Ispol'zovanie magnezial'nykh shlakobrazuyushchikh materialov dlya povysheniya stoikosti futerovki kislorodnykh konverterov* [Use of magnesian slag-forming materials to increase the resistance of oxygen converters lining]. Moscow: Chernetinformatsiya, 1985, 23 p. (In Russ.).
14. Demidov K.N., Borisova T.V., Vozhikov A.P. etc. *Vysokomagnezial'nye flyusy dlya staleplavil'nogo proizvodstva* [High-Magnesia Fluxes for Steelmaking]. Ekaterinburg: Ural'skii rabochii, 2013, 280 p. (In Russ.).
15. Demidov K.N., Chumakov S.M., Zinchenko S.D. Use of ferruginous calc-magnesian flux in converter melting. *Stal'*. 2000, no. 11, pp. 46–48. (In Russ.).
16. Babenko A.A., Krivykh L.Yu., Levchuk V.V. Magnesia content influence on converter slags refining properties. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2010, no. 4, pp. 20–23. (In Russ.).
17. Rummyantseva G.A., Nemenenok B.M., Tribushevskii V.L., Gorbil' I.A. Magnesia fluxes and features of their use in steel melting. In: *Metallurgiya: respublikanskii mezhdovedstvennyi sbornik nauchnykh trudov* [Metallurgy: Magnesia fluxes and features of their use in steel melting]. Issue 37. Minsk: BNTU, 2016, pp. 31–37. (In Russ.).
18. Ryabinin V.F., Vusikhis A.S., Kudinov D.Z. Investigation of the possibility of talcum flotation tailings gravity separation. *Obogashchenie rud*. 2016, no. 3, pp. 52–56. (In Russ.).

19. Wolfgang B. *Pietsch Agglomeration Process – phenomena, technologies, equipment*. Weinheim: Wiley, 2002, 614 p.
20. *Iron Ore: Mineralogy, Processing and Environmental Sustainability*. Lu Liming ed. Woodhead Publishing, 2015, 641 p.
21. Lotosh V.E. *Bezobzhigovoe okuskovanie tonkodispersnykh materialov i melochi poleznykh iskopaemykh* [Non-roasting agglomeration of finely dispersed materials and fines of minerals]. Ekaterinburg: ID “Filantrop”, 2009, 525 p. (In Russ.).
22. Chirgin S.G. *Ustroistvo dlya rastvoreniya, emul'girovaniya i dispergirovaniya razlichnykh materialov* [Device for dissolving, emulsifying and dispersing of various materials]. Patent RF no. 2179066, 104721. *Byulleten' izobretenii*. 2002, no. 4. (In Russ.).
23. *DIFFRACPlus*: Eva Bruker AXS GmbH, Ostliche. RheinbruckenstraÙe 50, D-76187, Karlsruhe, Germany. 2008.
24. *Powder Diffraction File PDF4 + ICDD Release 2015*.

Funding. The work was performed as part of the state assignment of IMET of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences on the subject No. 0396-2015-0081.

Acknowledgements. The work was performed using the equipment of the Ural-M CUC.

Information about the authors:

V.S. Gulyakov, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher

A.S. Vusikhis, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher
(vas58@mail.ru)

S.A. Petrova, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher

Received April 25, 2018

Revised November 21, 2018

Accepted January 29, 2019

УДК 669.04

О РАСЧЕТЕ КОНВЕКТИВНОЙ ТЕПЛОТДАЧИ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СТРУИ С ОГРАНИЧИВАЮЩЕЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Прибытков И.А., к.т.н., профессор кафедры энергоэффективных и ресурсосберегающих
промышленных технологий (temp@isis.ru)

Кондрашенко С.И., ассистент кафедры энергоэффективных и ресурсосберегающих
промышленных технологий (stas.misis@yandex.ru)

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

Аннотация. Предложена методика расчета конвективной теплоотдачи при взаимодействии одиночной круглой струи с плоской поверхностью. Показаны отличия данной методики от существующих в настоящее время. Введены понятия «энергодинамический потенциал потока» и «энергодинамическая мощность потока», позволяющие определить интенсивность конвективной теплоотдачи на границе «газ – твердое тело». Даны отличия предложенных определений от уже существующих: плотности теплового потока и теплового потока. Принципиальное отличие плотности теплового потока q и энергодинамического потенциала q_3 заключается в следующем: величина плотности теплового потока q для задач конвективной теплоотдачи означает количество теплоты, которое переносится от жидкости к твердой поверхности (или наоборот) за единицу времени через единицу площади поверхности теплообмена. Таким образом, величина q характеризует интенсивность процесса конвективной теплоотдачи на границе раздела фаз. Энергодинамический потенциал q_3 характеризует свойство потока как источника или носителя теплоты. Величина q_3 характеризует удельную энергетическую мощность потока жидкости. При расчете теплообмена предложено разделять струю при взаимодействии ее с плоской поверхностью на две части: до взаимодействия – струйная часть, после – веерный поток. Методика расчета конвективной теплоотдачи при струйном нагреве, в которой определяющим является критерий Рейнольдса, рассчитанный по характеристикам газа на выходе из сопла, является не совсем корректной. Предлагается использовать критерии, характерные для веерного потока. Данными величинами для веерного потока являются начальная средняя скорость веерного потока $U_{вп}$, расстояние от критической точки струи (точка пересечения вертикальной оси струи с поверхностью) до текущей координаты радиуса вниз по течению. Для оценки изменения основных характеристик свободной струи при различных расстояниях от среза сопла до ограничивающей поверхности представлены зависимости: коэффициента расширения струи; коэффициента инжекции струи; коэффициента скорости для любого сечения струи; коэффициента скорости для любого сечения струи, кроме $h/d_0 = 0$; отношения критериев Рейнольдса, подтверждающие необходимость проведения расчетов теплообмена по величинам, характерным отдельно для веерного потока.

Ключевые слова: струйный нагрев, «атакующие» струи, веерный поток, конвективный теплообмен, численное моделирование, конвективная теплоотдача, поля скоростей, энергодинамический потенциал, энергодинамическая мощность.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-3-208-214

Из достаточно большого перечня схем струйного конвективного нагрева можно выделить нагрев атакующими (ударными) струями [1 – 12], особенностью которого является выраженная направленность высокотемпературных и высокоскоростных струй на поверхность нагреваемого металла. В этом случае струи теплоносителя могут выполнять также роль турбулизатора потока греющих газов, движущихся параллельно поверхности.

Одной из особенностей движения струи после ее взаимодействия с ограничивающей поверхностью является существенное изменение ее характеристик. Струя теряет изначальную форму и у поверхности теплообмена формируется веерный поток. Структура и режим течения газа внутри веерного потока и его тепловое состояние определяют интенсивность конвективной теплоотдачи на границе «газ – твердое тело».

Имеющиеся в литературе [13 – 18] расчетные формулы для определения интенсивности конвективной

теплоотдачи включают в качестве определяющих величин такие, как внутренний диаметр сопла, начальную скорость истечения газа на срезе сопла, относительную высоту расположения сопел или отверстий над ограничивающей поверхностью, шаг между осями сопел. В то же время веерный поток имеет отличные от струйного потока форму, аэродинамические свойства и тепловое состояние. Потеря струей своей индивидуальности после контакта с ограничивающей поверхностью требует другого подхода к расчетам аэродинамики и теплообмена при струйном нагреве.

Поток газа (например, продуктов сгорания топлива или любая греющая среда), имеющий температуру и скорость, обладает определенным энергодинамическим потенциалом q_3 , Вт/м², который можно рассчитать по формуле

$$q_3 = U_{ср} c_{ср} T_{ср}, \quad (1)$$

где U_{cp} – средняя по сечению потока скорость, м/с; T_{cp} – средняя по сечению потока температура жидкости или газа, °С; c_{cp} – средняя по сечению потока удельная теплоемкость, Дж/м³·К.

Энергодинамический потенциал газового потока имеет размерность плотности теплового потока и представляет собой количество теплоты, переносимой в единицу времени через единицу площади поперечного сечения потока.

Принципиальное отличие понятий плотности теплового потока q и энергодинамического потенциала q_3 заключается в следующем. Величина плотности теплового потока q для задач конвективной теплоотдачи означает количество теплоты, которое переносится от жидкости к твердой поверхности (или наоборот) за единицу времени через единицу площади поверхности теплообмена. Таким образом, величина q характеризует интенсивность процесса конвективной теплоотдачи на границе раздела фаз. Энергодинамический потенциал q_3 определяет свойство потока как источника или носителя теплоты. Величина q_3 характеризует удельную энергетическую мощность потока жидкости.

Наряду с понятием «энергодинамический потенциал потока» введем понятие энергетической мощности потока Q_3 , Вт:

$$Q_3 = q_3 S, \quad (2)$$

где S – площадь поперечного сечения потока.

На рис. 1 показан случай движения жидкости или газа внутри трубы круглого поперечного сечения с внутренним диаметром d .

Энергетическая мощность потока в сечениях 1–1 и 2–2 соответственно равна

$$Q_{31} = U_{cp1} c_{cp1} T_{cp1} S_1; \quad (3)$$

$$Q_{32} = U_{cp2} c_{cp2} T_{cp2} S_2, \quad (4)$$

где S_1 и S_2 – соответственно площади поперечных сечений 1–1 и 2–2.

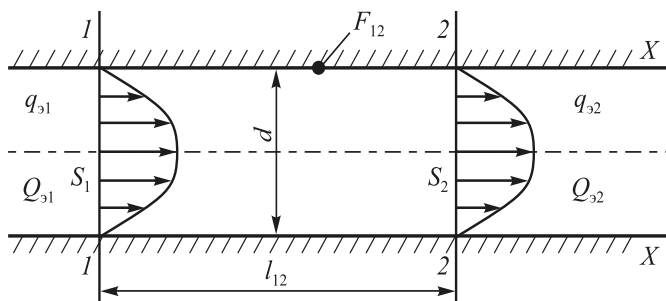


Рис. 1. Движение жидкости или газа внутри трубы круглого поперечного сечения

Fig. 1. Movement of a liquid or gas inside the pipe of circular cross section

Разность энергетических мощностей $\Delta Q_3 = Q_{31} - Q_{32}$ представляет собой результат теплообмена между жидкостью и поверхностью на пути l_{12} .

Используя величину ΔQ_3 , Вт, можно записать:

$$\Delta Q_3 = q_{конв} F_{12}, \quad (5)$$

где $q_{конв}$ – средняя величина плотности теплового потока конвекцией, Вт/м²; F_{12} – площадь теплообменной поверхности, в данном случае $F_{12} = \pi d l_{12}$.

Тогда

$$q_{конв} = \frac{\Delta Q_3}{F_{12}}. \quad (6)$$

При наличии между сечениями 1 и 2 источников (стоков) теплоты, последние должны быть учтены при расчете величины ΔQ_3 .

Ниже рассматривается применение предложенного метода к случаю взаимодействия струи с поверхностью.

Принимается, что весь поток состоит из трех участков. Его схема представлена на рис. 2:

- область струйного течения между сечениями 0–0 и 1–1;
- переходная область течения (участок формирования веерного потока) между сечениями 1–1 и 2–2;
- область установившегося веерного потока между сечениями 2–2 и 3–3.

На участке от сечения 0–0 до сечения 1–1 протекают процессы инжекции окружающей газовой среды в струю, изменения профиля начальной скорости и профиля начальной температуры и изменения удельной теплоемкости движущейся среды. На этом участке струйного течения работают законы развития свободной струи. Энергодинамический потенциал и энергетическая мощность струи на срезе сопла описываются соотношениями

$$q_{3,0} = U_0 c_0 T_0; \quad (7)$$

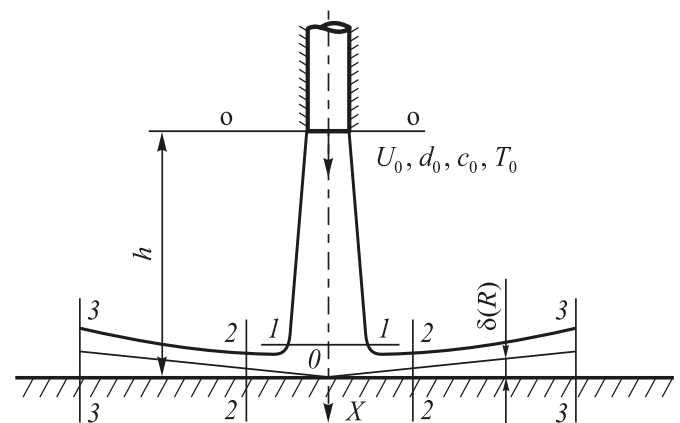


Рис. 2. Расчетная схема потока при ударе струи о плоскую поверхность

Fig. 2. Calculated flow pattern when the jet hits a flat surface

$$Q_{3,0} = U_0 c_0 T_0 S_0. \quad (8)$$

В области между сечениями 1 – 1 и 2 – 2 идет перестройка струйного потока в веерный, который аналогичен потоку с канальным течением. В этой области начинает формироваться пристеночный пограничный слой $\delta(R)$ переменной толщины. Режим движения газа в этом слое и структура его определяют интенсивность конвективной теплоотдачи на границе раздела «газ – твердая поверхность».

Энергодинамический потенциал смеси газов рассчитывается с учетом энергодинамического потенциала каждого газа в отдельности $q_{3,i}$ и доли этого газа в смеси m_i :

$$q_{3,см} = \sum_{i=1}^n q_{3,i} m_i, \quad (9)$$

где m_i – доля соответствующего газа в смеси или $q_{3,см} = q_{3,CO_2} m_{CO_2} + q_{3,H_2O} m_{H_2O} + q_{3,N_2} m_{N_2} + \dots$, при этом $\sum_{i=1}^n m_i = 1$.

Расчет параметров струйной части потока проводится в предположении, что струя до встречи с поверхностью является свободной. Как известно [16, 19, 20], свободная струя по мере удаления от среза сопла расширяется вследствие вовлечения в движение окружающей неподвижной среды. Изменение радиуса $R(x)$ струи описывается выражением [16, 19]

$$R(x) = r_0 \left(0,44 \frac{h}{d_0} - 0,17 \right). \quad (10)$$

По мере развития струи по ее длине объемный расход через поперечное сечение возрастает и это изменение определяется уравнением

$$V_1 \equiv V(x) = V_0 \left(0,332 \frac{h}{d_0} \right) + 0,623, \quad (11)$$

где d_0 и V_0 – соответственно внутренний диаметр сопла и первоначальный объемный расход вытекающего газа на срезе сопла.

Соотношение между скоростью газа (для каждого сечения основного участка струи) на расстоянии r от оси струи и максимальной скоростью на оси струи определяется формулой Шлихтинга [16, 19]:

$$\frac{U(r)}{U_{\max}} = 10,22 \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^{3/2} \right]^2. \quad (12)$$

В каждом сечении величина r меняется от 0 до $R(x)$.

По мере увеличения координаты x максимальная скорость на оси уменьшается (кроме начального участка) по закону [15, 16]

$$U_{\max} = U_0 \left(\frac{10,21}{2 \frac{h}{d_0} + 0,57} \right). \quad (13)$$

Контакт струи с непроницаемой поверхностью приводит к резкой деформации струи, формированию веерного потока с соответствующим профилем скорости в поперечном сечении и его изменением в радиальном направлении. В веерной части потока необходимо рассчитать его начальную толщину l_1 и среднюю начальную скорость течения.

Средняя скорость через сечение 1 – 1:

$$\bar{U}_1 = \frac{V_1}{S_1} = \frac{V_1}{\pi R_1^2}, \text{ м/с.} \quad (14)$$

Массовый расход через сечение 1 – 1:

$$M_1 = \rho_1 V_1, \text{ кг/с.} \quad (15)$$

Массовый расход через сечение 2 – 2:

$$M_2 = \rho_2 V_2, \text{ кг/с.} \quad (16)$$

Величины ρ_1 и ρ_2 представляют собой средние плотности газа в соответствующих сечениях.

Согласно закону сохранения массы

$$\begin{aligned} M_1 &= M_2; \\ \rho_1 V_1 &= \rho_2 V_2. \end{aligned} \quad (17)$$

Принимая, что $\rho_1 = \rho_2$, получим, что $V_1 = V_2$. Поскольку $V_2 = \bar{U}_{вп} S_{вп}$, получим $\bar{U}_{вп} S_{вп} = \bar{U}_1 S_1$. Учитывая, что $S_{вп} = l_1 2\pi R_1$ и принимая $\bar{U}_{вп} = \bar{U}_1$, имеем выражение $S_1 = l_1 2\pi R_1$, откуда начальная толщина веерного потока равна

$$l_1 = \frac{\pi R_1^2}{2\pi R_1} = \frac{R_1}{2}. \quad (18)$$

Соотношение энергодинамических потенциалов веерного потока и струи на срезе сопла представляет собой суммарный коэффициент затухания энергодинамического потенциала струи:

$$k_s = \frac{U_{вп}^{нач} c_{вп}^{нач} T_{ср}}{U_0 c_0 T_0} = \frac{U_{вп}^{нач} i_{вп}^{нач}}{U_0 i_0} = k_U k_i,$$

где k_U – коэффициент затухания средней по сечению начальной скорости струи; k_i – коэффициент затухания начальной энтальпии струи.

Величина k_U для одиночной струи определяется такими факторами, как U_0 , температура вытекающего из сопла газа, температура среды, в которую струя втекает, геометрия системы «струя – ограничивающая поверхность». Коэффициент k_i показывает изменение тепло-

вого состояния газового потока на пути развития струйной части потока.

Суммарный коэффициент затухания энергодинамического потенциала, как и частные коэффициенты k_U и k_i , характеризует степень изменения энергодинамического потенциала на пути от начала струи до момента формирования веерного потока. Его величина учитывает как аэродинамические, так и теплообменные процессы на участке струйного течения.

На рис. 3 представлены результаты расчета изменения максимальной скорости на оси струи $U_{\max}$ на основном участке и начальной средней по сечению скорости веерного потока $U_{\text{вп}}^{\text{нач}}$ в зависимости от расстояния h/d_0 ($d_0 = 0,01$ м, температура истекающего из сопла азота 700°C , $U_0 = 30$ м/с). Видно, что наибольшая разность указанных скоростей наблюдается в начале основного участка при $h/d_0 = 5$. С увеличением относительного расстояния указанная разность уменьшается, причем область значимого изменения наблюдается при $h/d_0 \leq 15$.

Величина гидравлического диаметра начального сечения веерного потока определяется в соответствии со смыслом этого термина по уравнению

$$d_{\text{вп}}^r = \frac{4S}{\Pi}, \quad (19)$$

где S – начальная площадь сечения веерного потока; Π – периметр начального сечения веерного потока.

Учитывая, что $S = 2\pi Rl$, $\Pi = 2\pi R \cdot 2 + 2l$ или $\Pi = 4\pi R + 2l$ (величина R определяется соотношением h/d_0). Из этого следует, что

$$d_{\text{вп}}^r = \frac{4 \cdot 2\pi Rl}{4\pi R + 2l} = \frac{8\pi Rl}{2(2\pi R + l)} = \frac{4\pi Rl}{2\pi R + l}. \quad (20)$$

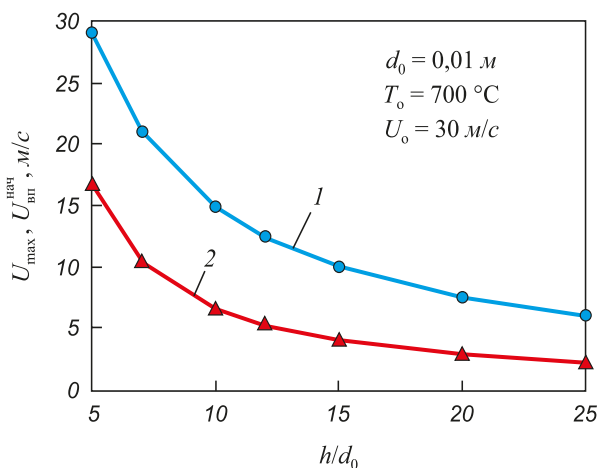


Рис. 3. Изменение максимальной скорости на оси струи $U_{\max}$ (1) на основном участке и начальной средней по сечению скорости веерного потока $U_{\text{вп}}^{\text{нач}}$ (2) в зависимости от расстояния h/d_0

Fig. 3. Change in maximum velocity on jet axis $U_{\max}$ (1) on the main plot and the initial average velocity over the cross section of the of the fan flow $U_{\text{вп}}^{\text{нач}}$ (2) depending on the distance h/d_0

Зависимость гидравлического диаметра начального сечения веерного потока от величины h/d_0 (при вышеуказанных условиях) показана на рис. 4. Данная зависимость носит линейный характер.

Для оценки изменения основных характеристик свободной струи при различных расстояниях от среза сопла до ограничивающей поверхности h/d_0 на рис. 5 приведены зависимости:

– коэффициента расширения струи

$$k_R = 0,44 \frac{h}{d_0} - 0,17, \quad (21)$$

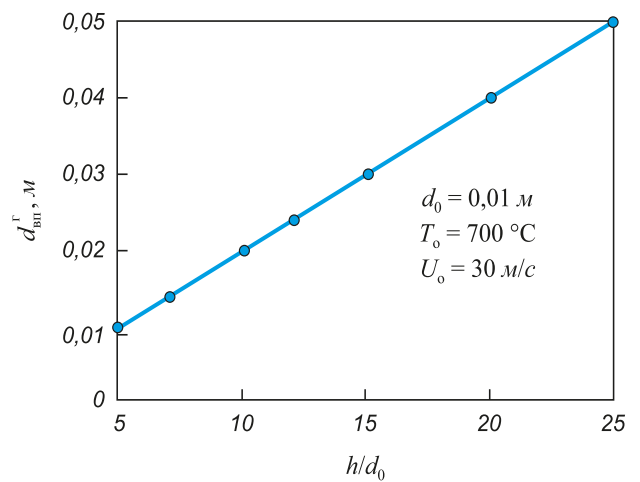


Рис. 4. Изменение начального гидравлического диаметра сечения веерного потока по высоте струйной части потока

Fig. 4. Change of initial hydraulic diameter of fan flow section along height of the flow jet part

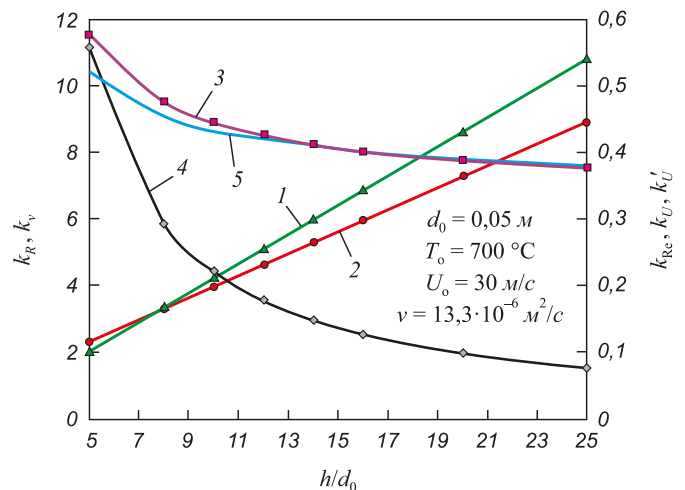


Рис. 5. Зависимость отношения коэффициентов расширения струи k_R (1), инжекции струи k_v (2), скорости для любого сечения k_U (3), скорости для любого сечения, кроме $h/d_0 = 0$, k'_U (4), критериев Рейнольдса k_{Re} (5) от h/d_0

Fig. 5. Dependence of the ratio of expansion coefficients of the jet k_R (1), jet injection k_v (2), velocity for any section k_U (3); velocity for any section except $h/d_0 = 0$, k'_U (4) and Reynolds criteria k_{Re} (5) from h/d_0

где h – заданное расстояния от среза сопла до поверхности;

– коэффициента инжекции струи

$$k_V = 0,332 \frac{h}{d_0} + 0,623; \quad (22)$$

– коэффициента скорости для любого сечения струи

$$k_U = \frac{U_{\text{нач}}^{\text{вп}}}{U_{\text{max}}}; \quad (23)$$

– коэффициента скорости для любого сечения струи, кроме $h/d_0 = 0$

$$k'_U = \frac{U_{\text{нач}}^{\text{вп}}}{U_0}, \quad (24)$$

где U_{max} – скорость на оси струи для любого сечения струи;

– отношения критериев Рейнольдса

$$k_{\text{Re}} = \frac{\text{Re}_{\text{вп}}}{\text{Re}_0}, \quad (24)$$

где $\text{Re}_{\text{вп}} = \frac{U_{\text{нач}}^{\text{вп}} d_{\text{г, вп}}}{\nu}$ – критерий Рейнольдса в начале

вверного потока; $\text{Re}_0 = \frac{U_0 d_0}{\nu}$ – критерий Рейнольдса в струйной части потока.

Из вышеприведенных данных видно, что величины коэффициентов расширения и инжекции по величине близки друг к другу, что объясняется по существу одной и той же причиной их появления и существования. Более существенная зависимость k'_U от h/d_0 по сравнению с изменениями k_U объясняется тем, что с увеличением h/d_0 одновременно изменяются как начальная средняя скорость вверного потока, так и скорость на оси струи.

При относительных расстояниях $h/d_0 > 10$ эти коэффициенты изменяются в меньшей степени в связи с уменьшением скоростей, их определяющих.

Из рис. 5 также видно, что только два коэффициента (k_R и k_V) имеют значения больше единицы, что обусловлено физикой аэродинамических процессов. Относительно слабая зависимость коэффициента k_U от $h/d_0 \geq 10$ свидетельствует о том, что темп изменения скоростей на оси струи и в начале вверного потока слабо зависит от h/d_0 и только при $h/d_0 \leq 10$ эта зависимость проявляется более существенно. Изменение коэффициента k'_U в зависимости от относительного расстояния h/d_0 носит более выраженный характер, так как средняя начальная скорость в вверном потоке существенно отличается от начальной скорости истечения газа на срезе сопла практически во всем интервале изменения h/d_0 . Указанное обстоятельство еще раз подтверждает необходимость проведения расчетов теплообмена по величинам, характерным для вверного потока.

Выводы. Предложена методика расчета конвективной теплоотдачи при взаимодействии одиночной струи с поверхностью, основанная на введенных понятиях энергодинамической плотности и энергодинамической мощности газового потока и учитывающая особенности вверной части потока.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Асцатуров В.Н., Краснокутский П.Г. Исследование теплообмена при струйном нагреве заготовок // Изв. вуз. Черная металлургия. 1978. № 1. С. 56 – 58.
2. Асцатуров В.Н., Берковская П.С., Краснокутский П.Г. Исследование нагрева металла атакующими струями при разработке многорядных печей // Сб. научн. тр. ВНИИПИТеплопроект: печи и сушила в машиностроительной промышленности. 1978. Вып. 45. С. 3 – 10.
3. Вохмяков А.М., Казяев М.Д., Казяев Д.М. Исследование конвективного теплообмена в проходной печи, оснащенной скоростными горелками // Цветные металлы. 2011. № 12. С. 89 – 93.
4. Прибытков И.А. Энергосберегающие способы нагрева металла на основе использования струй // Сб. научн. тр. конф.: «Автоматизированные печные агрегаты и энергосберегающие технологии в металлургии». – М.: МИСиС, 2002. С. 375 – 390.
5. Тимошпольский В.И., Трусова И.А., Ратников П.Э. Возможности применения струйного нагрева металла перед прокаткой // Литье и металлургия. 2007. № 2. С. 63 – 66.
6. Юдаев Б.Н., Михайлов М.С., Савин В.К. Теплообмен при взаимодействии струй с преградами. – М.: Машиностроение, 1977. – 247 с.
7. Lisienko V.G., Shleimovich E.M. Improving the thermal characteristics of furnaces and the operating conditions of the lining by improving direct-flame-impingement methods for intensifying the heating of metal // Refractories and Industrial Ceramics. 2013. Vol. 54. No. 3. P. 188 – 195.
8. Бирюков А.Б., Гнитиев П.А. Интенсификация конвективного теплообмена в нагревательных и термических печах // Черная металлургия. Бюл. ин-та «Черметинформация». 2017. № 3. С. 105 – 112.
9. Прибытков И.А., Титова Г.В. Особенности струйного нагрева термически тонкого металла // Изв. вуз. Черная металлургия. 1993. № 9 – 10. С. 51 – 54.
10. Прибытков И. А. Расчет теплового состояния металла при импульсно-скоростном нагреве // Изв. вуз. Черная металлургия. 1995. № 1. С. 53 – 56.
11. Курносов В.В., Шульц Л.А. Проблемы безокислительного необезуглероживающего высокотемпературного нагрева стали в топливных печах и возможные пути их решения // Изв. вуз. Черная металлургия. 2012. № 11. С. 10 – 14.
12. Асцатуров В.Н. Интенсификация тепловой работы нагревательных печей // Сб. научн. тр. конф.: «Автоматизированные печные агрегаты и энергосберегающие технологии в металлургии». – М.: МИСиС, 2002. С. 36 – 40.
13. Leprevost J.-C., Lefèvre A., Brancher, J.-P., Saadjan Estéban. Chaotic mixing and heat transfer in a periodic 2D flow // Comptes Rendus de l'Académie de Sciences. Serie IIb: Mécanique, Physique, Chimie, Astronomie. 1997. Vol. 325. P. 519 – 526.
14. Crow S.C., Champagne F.H. Orderly structure in jet turbulence // Journal of Fluid Mechanics. 1971. Vol. 48. P. 547 – 591.
15. Гусовский В.Л., Лифшиц А.Е. Методика расчета нагревательных и термических печей: Учебно-справочное издание. – М.: Теплотехник, 2004. – 400 с.
16. Абрамович Г.Н. Теория турбулентных струй. – М.: Наука, 1984. – 716 с.

17. Michalke A. On spatially growing disturbances in an inviscid shear layer // *J. Fluid Mechanics*. 1965. Vol. 23. Part 3. P. 521–544.
18. Liepmann D., Gharib M. The role of streamwise vorticity in the nearfield entrainment of round jets // *J. Fluid Mechanics*. 1992. Vol. 245. P. 643–68.
19. Абрамович Г.Н. Прикладная газовая динамика. Т. 1: Учеб. руководство для вузов. – М.: Наука, 1991. – 600 с.
20. Кривандин В.А., Арутюнов В.А., Белоусов В.В. Теплотехника металлургического производства. Т. 1. – М.: МИСИС, 2001. – 608 с.

Поступила в редакцию 23 ноября 2018 г.

После доработки 6 декабря 2018 г.

Принята к публикации 31 января 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. Vol. 62. No. 3, pp. 208–214.

ON THE CALCULATION OF CONVECTIVE HEAT TRANSFER UNDER MUTUAL-ACTION OF A JET WITH LIMITING SURFACE

I.A. Pribytkov, S.I. Kondrashenko

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

Abstract. The paper proposes a method for calculating convective heat transfer in the interaction of a single circular jet with a flat surface. The differences of the proposed method from the existing ones are given. The concepts “energodynamic potential of the flow” and “energodynamic power of the flow” are introduced, allowing to determine the intensity of convective heat transfer at “gas-solid” boundary. Differences of the proposed definitions from the existing ones are given: heat flux and heat flux density. The principal difference between the heat flux density q and the energy dynamic potential q_0 is as follows: the heat flux density q for convective heat transfer problems means the amount of heat that is transferred from a liquid to a solid surface (or vice versa) per unit of time through a unit of heat exchange surface area. Thus, quantity q characterizes the intensity of convective heat transfer process at the interface. The energy dynamic potential q_0 characterizes the flow property as a source or carrier of heat. Value of q_0 characterizes the specific energy power of the fluid flow. When calculating the heat transfer, it was proposed to divide the jet when interacting with the flat surface into two parts: before the interaction – the jet part, after – the fan flow. The method for calculating convective heat transfer under jet heating, in which the Reynolds criterion calculated by characteristics of the gas at the nozzle exit is decisive, is not entirely correct. It is proposed to use criteria specific to the fan flow. Characteristic values for the fan flow are its initial average velocity U_{fan} , distance from the critical point of the jet (point of intersection of vertical axis of the jet with the surface) to the current coordinate of radius downstream. To assess the changes in basic characteristics of a free jet at different distances from the nozzle exit to limiting surface, dependences of the following criteria are presented: jet expansion coefficient; jet injection coefficient; velocity coefficient for any jet section; velocity coefficient for any jet section, except $h/d_0 = 0$; relation of the Reynolds criteria, confirming the need to carry out calculations of heat transfer on the values characteristic separately for the fan flow.

Keywords: jet heating, “attacking” jet, fan flow, convective heating, numerical simulation, convective heat transfer, fields of velocity, Reynolds criterion, energy-dynamic potential, energy-dynamic power.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-3-208-214

REFERENCES

1. Astsaturov V.N., Krasnokutskii P.G. Heat transfer during jet heating of billets. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1978, no. 1, pp. 56–58. (In Russ.).
2. Astsaturov V.N., Berkovskaya P.S., Krasnokutskii P.G. Investigation of metal heating by attacking jets in the development of multi-row furnaces. In: *Sb. nauchn. trudov VNIIPITeploproekt: pechi i sushila v mashinostroitel'noi promyshlennosti* [VNIIPITeploproect: furnaces and dryers in the engineering industry. Coll. of sci. works of VNIIPIT]. 1978, Issue 45, pp. 3–10. (In Russ.).
3. Vokhmyakov A.M., Kazyayev M.D., Kazyayev D.M. Investigation of convective heat transfer in a through furnace equipped with high-speed burners. *Tsvetnye metally*. 2011, no. 12, pp. 89–93. (In Russ.).
4. Pribytkov I.A. Energy-saving methods of metal heating based on the use of jets. In: *Sb. nauchn. trudov konferentsii: Avtomatizirovannye pechnye agregaty i energosberegayushchie tekhnologii v metallurgii* [Coll. of sci. works of the conf.: Automated furnaces and energy-saving technologies in metallurgy]. Moscow: MISiS, 2002, pp. 375–390. (In Russ.).
5. Timoshpol'skii V.I., Trusova I.A., Ratnikov P.E. Possibilities of application of metal jet heating before rolling. *Lit'e i metallurgiya*. 2007, no. 2, pp. 63–66. (In Russ.).
6. Yudaev B.N., Mikhailov M.S., Savin V.K. *Teploobmen pri vzaimodeistvii strui s pregradami* [Heat transfer at the interaction of jets with obstacles]. Moscow: Mashinostroyeniye, 1977, 247 p. (In Russ.).
7. Lisienko V.G., Shleimovich E.M. Improving the thermal characteristics of furnaces and the operating conditions of the lining by improving direct-flame-impingement methods for intensifying the heating of metal. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2013, vol. 54, no. 3, pp. 188–195.
8. Biryukov A.B., Gnatiev P.A. Intensification of convective heat exchange in heating and thermal furnaces. *Chernaya metallurgiya. Byul. in-ta "Chermetinformatsiya"*. 2017, no. 3, pp. 105–112. (In Russ.).
9. Pribytkov I.A., Titova G.V. Features of jet heating of thermally thin metal. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1993, no. 9-10, pp. 51–54. (In Russ.).
10. Pribytkov I.A. Calculation of metal thermal state at pulse-speed heating. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1995, no. 1, pp. 53–56. (In Russ.).
11. Kurnosov V.V., Shul'ts L.A. High temperature nonoxidizing nondecarburizing heating of steel in combined fuel furnaces: problems and decisions. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2012, no. 11, pp. 10–14. (In Russ.).
12. Astsaturov V.N. Intensification of thermal work of heating furnaces. In: *Sb. nauchn. trudov konferentsii: Avtomatizirovannye pechnye agregaty i energosberegayushchie tekhnologii v metallurgii* [Coll. of sci. works of the conf.: Automated furnaces and energy-saving technologies in metallurgy]. Moscow: MISiS, 2002, pp. 36–40. (In Russ.).
13. Leprevost J.-C., Lefèvre A., Brancher, J.-P., Saadatian Estéban. Chaotic mixing and heat transfer in a periodic 2D flow. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences. Serie IIb: Mécanique, Physique, Chimie, Astronomie*. 1997, vol. 325, pp. 519–526.
14. Crow S.C., Champagne F.H. Orderly structure in jet turbulence. *Journal of Fluid Mechanics*. 1971, vol. 48, pp. 547–591.
15. Gusovskii V.L., Lifshits A.E. *Metodika rascheta nagrevatel'nykh i termicheskikh pechei: Uchebno-spravochnoe izdanie* [Method of calculating heating and thermal furnaces: Educational reference book]. Moscow: Teplotekhnika, 2004, 400 p. (In Russ.).
16. Abramovich G.N. *Teoriya turbulentnykh strui* [Theory of turbulent jet]. Moscow: Nauka, 1984, 716 p. (In Russ.).
17. Michalke A. On spatially growing disturbances in an inviscid shear layer. *J. Fluid Mechanics*. 1965, vol. 23, Part 3, pp. 521–544.

18. Liepmann D., Gharib M. The role of streamwise vorticity in the nearfield entrainment of round jets. *J. Fluid Mechanics*. 1992, vol. 245, pp. 643–68.
19. Abramovich G.N. *Prikladnaya gazovaya dinamika. T. 1: Ucheb rukovodstvo dlya vtuzov* [Applied gas dynamics. Vol. 1: Tutorial manual for technical universities]. Moscow: Nauka, 1991, 600 p. (In Russ.).
20. Krivandin V.A., Arutyunov V.A., Belousov V.V. *Teplotekhnika metallurgicheskogo proizvodstva* [Heat engineering of metallurgical production]. Vol. 1. Moscow: MISIS, 2001, 608 p. (In Russ.).

Information about the authors:

I.A. Pribytkov, Cand. Sci. (Eng.), Professor of the Chair “Energy-Efficient and Resource-Saving Industrial Technologies”
(temp@misis.ru)

S.I. Kondrashenko, Assistant of the Chair “Energy-Efficient and Resource-Saving Industrial Technologies” (stas.misis@yandex.ru)

Received November 23, 2018

Revised December 6, 2018

Accepted January 29, 2019

УДК 621.791.01:669.27

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА ИЗ ОКСИДА ПРИ НАПЛАВКЕ ПОРОШКОВЫМИ ПРОВОЛОКАМИ*

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

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

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

Кибко Н.В., к.т.н., доцент кафедры материаловедения, литейного и сварочного производства (krivicheva_nv@mail.ru)

Бащенко Л.П., к.т.н., старший преподаватель кафедры теплоэнергетики и экологии (luda.baschenko@gmail.com)

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

Аннотация. Изучено влияние введения в состав порошковой проволоки для наплавки порошка вольфрама и вольфрамового концентрата на структуру, микротвердость структурных составляющих, твердость и износ наплавленного слоя. Для наплавки в лабораторных условиях были изготовлены порошковые вольфрамсодержащие проволоки типа Н и Е по классификации МИС. В качестве наполнителя использовали порошки кремния КР-1 по ГОСТ 2169 – 69, марганца МР-0 по ГОСТ 6008 – 82, хрома ПХА-1М по ТУ 14-1-1474 – 75, ванадия ВЭЛ-1 по ТУ 48-0533 – 71, никеля ПНК-1л5 по ГОСТ 9722 – 97, алюминия ПАП-1 по ГОСТ 5494 – 95, вольфрама ПВТ по ТУ 48-19-72 – 92, железного порошка ПЖВ-1 по ГОСТ 9849 – 86. В ряде проволок взамен порошка вольфрама применяли вольфрамовый концентрат марки КШ-4 по ГОСТ 213 – 83 производства ОАО «Горнорудная компания «АИР»». В качестве углеродсодержащего восстановителя использовали пыль газоочистки алюминиевого производства следующего химического состава: 21,00 – 43,27 % Al_2O_3 ; 18 – 27 % F; 8 – 13 % Na_2O ; 0,4 – 6,0 % K_2O ; 0,7 – 2,1 % CaO; 0,50 – 2,48 % SiO_2 ; 2,1 – 2,3 % Fe_2O_3 ; 12,5 – 28,2 % $C_{общ}$; 0,03 – 0,90 % MnO; 0,04 – 0,90 % MgO; 0,09 – 0,46 % S; 0,10 – 0,18 % P (по массе). Проволоку диам. 5 мм изготавливали на лабораторной установке. Для наплавки использовали трактор ASAW 1250. Режимы наплавки: $I_n = 400 \div 450$ А; $U_d = 32 \div 36$ В; $V_n = 24 \div 30$ м/ч. Наплавку проводили под слоем флюса АН-26С и флюса, изготовленного из шлака производства силикомарганца; количество наплавленных слоев – 5. Определен химический состав наплавленного металла, а также выполнен металлографический анализ наплавленного слоя: определены величина бывшего зерна аустенита, размер игл мартенсита, степень загрязненности неметаллическими включениями, проведены испытания на износ, сделаны замеры на твердость и микротвердость. Показана принципиальная возможность использования вольфрамового концентрата взамен порошка вольфрама в исследуемых проволоках, проведен расчет степени извлечения вольфрама. Показано, что для проволоки типа Н введение вольфрамового концентрата взамен порошка вольфрама в шихту проволоки не повышает загрязненности наплавленных слоев неметаллическими включениями и обеспечивает уменьшение величины первичного зерна аустенита. Использование вольфрамового концентрата при изготовлении порошковой проволоки типа Е способствует уменьшению величины первичного зерна аустенита и размера игл мартенсита, а также повышению микротвердости мартенсита в структуре наплавленного слоя. Введение вольфрамового концентрата взамен порошка вольфрама в состав шихты проволоки класса Н обеспечивает значительное повышение твердости и износостойкости наплавленного слоя.

Ключевые слова: проволока, наплавка, анализ, структура, неметаллические включения, микротвердость, твердость, скорость истирания.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-3-215-221

ВВЕДЕНИЕ

Для наплавки сталей широкое распространение получили порошковые проволоки различного химического состава [1 – 14], причем особая роль отводится вольфрамсодержащим проволокам, которые обладают наивысшей износостойкостью. В этих проволоках в качестве наполнителей используют восстанов-

ленный вольфрам в виде ферросплавов, лигатур и металлического порошка различной степени чистоты [15 – 17].

Рациональное использование вольфрама является одной из актуальных задач. Для практического применения представляет интерес технология так называемого прямого восстановления вольфрама из оксидного сырья, минуя получение восстановленного вольфрама и его производных. Такой процесс может быть организован при дуговом разряде во время наплавки порош-

* Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Материаловедение» СибГИУ.

ковой проволокой, в которой в качестве наполнителя используется оксид вольфрама с различными восстановителями.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей работе изучена возможность восстановления вольфрама при использовании порошковых вольфрамсодержащих проволок типа Е и Н по классификации МИС [18].

В качестве наполнителя использовали порошки кремния КР-1 по ГОСТ 2169 – 69, марганца МР-0 по ГОСТ 6008 – 82, хрома ПХА-1М по ТУ 14-1-1474 – 75, ванадия ВЭЛ-1 по ТУ 48-0533 – 71, никеля ПНК-1л5 по ГОСТ 9722 – 97, алюминия ПАП-1 по ГОСТ 5494 – 95, вольфрама ПВТ по ТУ 48-19-72 – 92, железного порошка ПЖВ-1 по ГОСТ 9849 – 86. В ряде проволок взамен порошка вольфрама применяли вольфрамовый концентрат марки КШ-4 по ГОСТ 213 – 83 производства ОАО «Горнорудная компания «АИР»». В качестве углеродсодержащего восстановителя использовали пыль газоочистки алюминиевого производства следующего химического состава: 21,00 – 43,27 % Al_2O_3 ; 18 – 27 % F; 8 – 13 % Na_2O ; 0,4 – 6,0 % K_2O ; 0,7 – 2,1 % CaO; 0,50 – 2,48 % SiO_2 ; 2,1 – 2,3 % Fe_2O_3 ; 12,5 – 28,2 % $C_{общ}$; 0,03 – 0,90 % MnO; 0,04 – 0,90 % MgO; 0,09 – 0,46 % S; 0,10 – 0,18 % P (по массе).

Пыль газоочистки производства алюминия позволяет, как было показано в работах [19, 20]:

- проводить удаление водорода за счет фторсодержащих соединений (типа Na_3AlF_6 , CF_x ($1 \leq x > 0$) и т.д.) с образованием газообразного соединения HF;

- осуществлять раскисление сварочной ванны углеродом за счет CO и CO_2 , образующихся при взаимодействии фтористого углерода CF_x ($1 \leq x > 0$) с растворенным в стали кислородом;

- повышать устойчивость горения дуги за счет элементов (калия и натрия), облегчающих ионизацию в столбе дуги.

Проволоку диам. 5 мм изготавливали на лабораторной установке. Для наплавки использовали трактор АСАВ 1250. Режимы наплавки: $I_n = 400 \div 450$ А; $U_d = 32 \div 36$ В; $V_n = 24 \div 30$ м/ч.

Наплавку выполняли под слоем флюса АН-26С и флюса, изготовленного из шлака производства силикомарганца; количество наплавленных слоев – 5. Химический состав наплавленного металла определяли рентгенофлюоресцентным методом на спектрометре XRF-1800 и атомно-эмиссионным методом на спектрометре ДФС-71. Металлографические исследования микрошлифов проводили с помощью оптического микроскопа OLYMPUS GX-51 в светлом поле в диапазоне увеличений 100 – 1000. Шлифовку образцов выполняли согласно ГОСТ 235050 – 79. Образцы полировали с применением шлифовального станка FORCIPOL2

с использованием шлифовальной шкурки и войлочного покрытия, обрабатываемого хромсодержащим 2 %-ным раствором. Травление проводили по методике ГОСТ 25336 – 82 в 2 %-ном растворе азотной кислоты (HNO_3). Время травления составляло 0,5 мин. Промывку осуществляли в холодной проточной воде. Величину зерна определялся по ГОСТ 5639 – 82 (увеличение 100) методом сравнения с эталонными шкалами. Определение размера игл мартенсита и балла мартенсита выполняли согласно ГОСТ 8233 – 56 (увеличение 1000) с использованием программного обеспечения микроскопа и пакета прикладных программ для металлографических исследований Siam Photolab 700 и методом сравнения с эталонными шкалами. Загрязненность наплавленного слоя неметаллическими включениями оценивали согласно ГОСТ 1778 – 70 (увеличение 100) методом сравнения с эталонными шкалами.

Твердость определяли по методу Роквелла и Виккерса. Измерение твердости по методу Роквелла осуществляли в соответствии с требованиями ГОСТ 9013-59. С целью изучения свойств отдельных участков микроструктуры стали использовали метод определения микротвердости структурных составляющих в соответствии с требованиями ГОСТ 9450 – 76. Исследования проводили на цифровом микротвердомере модели HVS-1000 с автоматической поворотной головкой и цифровым отображением данных. Для каждого образца выполняли десять измерений микротвердости, которые осуществляли следующим образом. В поверхность предварительно протравленного металлографического шлифа вдавливали наконечник, имеющий форму четырехгранной алмазной пирамиды. Нагрузка составляла 1 Н. После снятия нагрузки определяли число твердости в соответствии с длинами диагоналей полученного отпечатка. Расчет числа твердости по Виккерсу, его отображение на экране компьютера и сохранение изображения с отпечатком были выполнены автоматически благодаря подключению CCD-камеры к компьютеру с платой видеозахвата и соответствующим программным обеспечением анализа изображений.

Испытания на износ проводили по методике согласно ГОСТ 23.208 по схеме диск – колодка на испытательной машине 2070 СМТ-1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования были изготовлены две партии образцов (табл. 1): первая партия – порошковые вольфрамсодержащие проволоки по классификации МИС типа Н (образцы 789 и 722); вторая партия – типа Е (образцы 721 и 722). В состав шихты проволоки вводили порошок вольфрама ПВТ (металлический вольфрам) (образцы 789 и 721) и вольфрамовый концентрат марки КШ-4 (вольфрам в виде оксидов) (образцы 22 и 722).

Т а б л и ц а 1

Состав шихты порошковых проволок

Table 1. Composition of the cored wires charge

Шихтовый материал	Массовая доля шихтовых материалов, % (в образце)			
	789	22	721	722
Пыль газоочистки производства алюминия	3	2	2	2
КР-1	3	2	2	2
МР-0	3,5	5,5	0,5	0,5
ПХА-1М	16	25	15	15
ПНК-1л5	2	15	1	1
ПВТ	30,5	–	10	–
Вольфрамовый концентрат марки КШ-4	–	6,5	–	26,5
ВЭЛ-1	1	3	1	1
МПЧ	–	11	–	–
ПЖВ-1	41,0	30,0	68,5	52,0

Характеристики полученных проволок приведены ниже:

Образец	Коэффициент заполнения проволоки, %	Степень извлечения вольфрама, %
789	32,011	67,45
22	23,120	58,68
721	19,307	72,24
722	13,568	97,93

Химический состав наплавленного металла приведен в табл. 2.

Оценка уровня загрязненности неметаллическими включениями исследуемых наплавленных слоев выявила присутствие оксидных неметаллических включений, в частности силикатов недеформирующихся и оксидов точечных (табл. 3, рис. 1). Для всех образцов отмечено наличие оксидов точечных и силикатов недеформиру-

ющихся, не оказывающих сильного негативного влияния на свойства и допустимых при использовании исследуемой порошковой проволоки.

Использование вольфрамового концентрата взамен порошка вольфрама в составе шихты проволоки типа Е и Н практически не влияет на уровень загрязненности наплавленного слоя неметаллическими включениями.

Металлографический анализ наплавленного слоя показал, что при введении в состав шихты проволоки порошка вольфрама (образец 789) структура наплавленного слоя представляет собой бейнит игольчатого строения и аустенит остаточный (рис. 1, а, б). Величина бывшего зерна аустенита по шкале зернистости соответствует № 3, 4 (табл. 3).

В результате использования вольфрамового концентрата взамен порошка вольфрама (образец 22) структурными составляющими наплавленного металла являются феррит и перлит. Величина бывшего зерна аустенита по шкале зернистости соответствует № 7 (рис. 1, в, г).

Таким образом, введение в шихту проволоки вольфрамового концентрата взамен порошка вольфрама способствует значительному уменьшению величины первичного зерна аустенита.

Металлографические исследования наплавленного слоя порошковой проволокой типа Е (образцы 721 и 722) показали, что его микроструктура представляет собой крупноигольчатый мартенсит и аустенит остаточный (рис. 2, д – з). В данном случае использование вольфрамового концентрата взамен порошка вольфрама способствует незначительному измельчению игл мартенсита и уменьшению величины бывшего зерна аустенита.

В структуре наплавленного слоя проволокой, содержащей в шихте порошок вольфрама, присутствует мартенсит с размером игл до 16 мкм (балл 8) (рис. 2, д, е). Величина бывшего зерна аустенита по шкале зернистости соответствует № 5 (табл. 3). В результате введения в состав шихты проволоки вольфрамового концентрата в структуре наплавленного слоя наблюдается мартенсит с размером игл до 12 – 16 мкм (балл 7, 8), а величина первичного зерна аустенита соответствует № 5, 6 (рис. 2, ж, з, табл. 3).

При этом, по-видимому, использование вольфрамового концентрата взамен порошка вольфрама практически

Т а б л и ц а 2

Химический состав наплавленного металла

Table 2. Chemical composition of the welded metal

Образец	Доля элементов, % (по массе)														
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Ti	W	V	Mo	Al	Nb	Co	S	P
789	0,08	0,31	1,21	0,10	0,46	0,16	0,003	6,07	0,11	0,07	0,023	0,010	0,001	0,054	0,007
22	0,08	0,32	1,60	0,13	4,52	0,19	0,009	11,21	0,38	3,78	0,022	0,010	0,002	0,052	0,007
721	0,10	0,69	0,67	5,14	0,25	0,06	0,007	3,41	0,17	0,01	0,041	0,010	0,001	0,051	0,007
722	0,09	0,39	0,55	3,99	0,21	0,07	0,002	3,32	0,09	0,01	0,021	0,013	0,001	0,083	0,008

Т а б л и ц а 3

Характеристики структуры, неметаллических включений и микротвердость наплавленного слоя

Table 3. Properties of structure, non-metallic inclusions and microhardness of the welded layer

Образец	Загрязненность неметаллическими включениями, балл		Величина бывшего зерна аустенита, номер	Мартенсит, балл	Микротвердость, HV
	силикаты недеформирующиеся	оксиды точеные			
1	2б, 1б, 3б	1а, 2а	3, 4	—	464
2	1б, 2б, 3б	1а	7	—	474
3	1б, 2б, 2а	1а	5	8	793
4	2б, 1б, 2а	1а	5, 6	7, 8	920

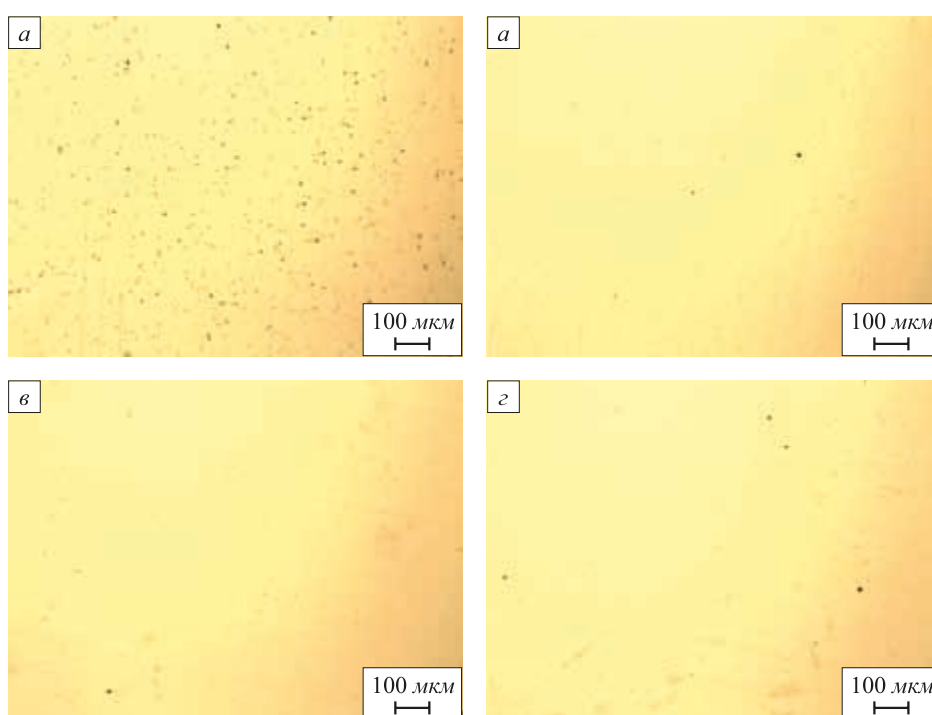


Рис. 1. Характер неметаллических включений в наплавленном слое образцов: 789 (а); 22 (б); 721 (в); 722 (г)

Fig. 1. Non-metallic inclusions in deposited layer of the samples: 789 (a); 22 (б); 721 (в); 722 (г)

не влияет на микротвердость структурных составляющих образцов первой партии и повышает микротвердость мартенсита в структуре образцов второй партии на 14 %.

Проведены испытания на износ, результаты показаны ниже:

Образец	Скорость истирания, г/об.	HRC
789	0,00079	26
22	0,00036	35
721	0,00012	42
722	0,00017	42

Введение вольфрамового концентрата взамен порошка вольфрама в состав шихты проволоки типа Н

способствует повышению твердости наплавленного слоя на 26 % и уменьшению скорости его истирания более, чем в два раза.

Использование вольфрамового концентрата взамен порошка вольфрама в составе шихты проволоки типа Е не оказывает влияния на твердость наплавленного слоя, однако при этом повышает скорость его истирания на 29 %, что, по-видимому, связано с изменением химического состава.

Выводы

Показана принципиальная возможность использования оксида вольфрама взамен восстановленного металлического порошка вольфрама в порошковых

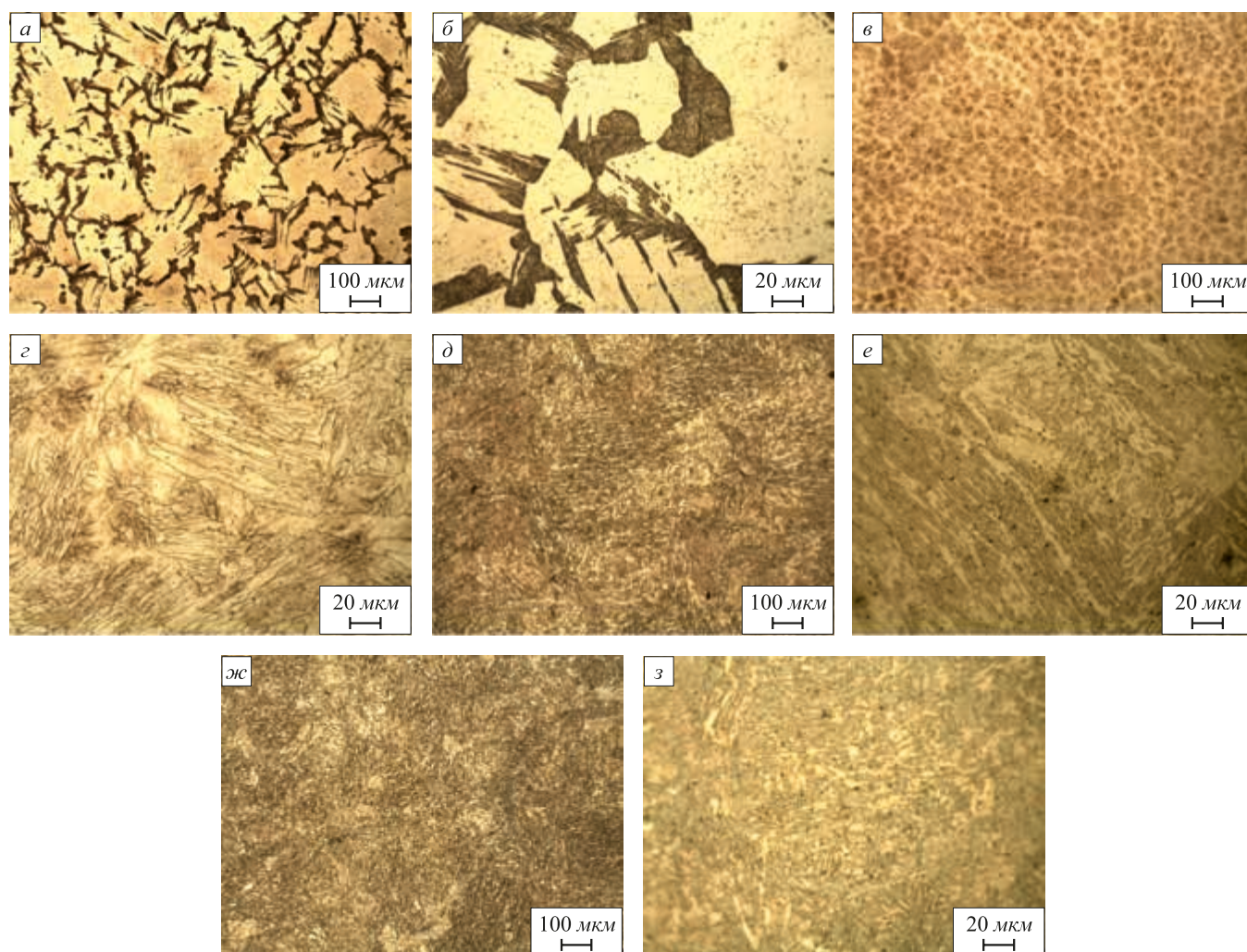


Рис. 2. Микроструктура наплавленного слоя образцов:
789 (а, б); 22 (в, г); 721 (д, е); 722 (ж, з)

Fig. 2. Microstructure of the deposited layer samples:
789 (a, б); 22 (в, г); 721 (д, е); 722 (ж, з)

проволоках типа Е и Н. Проведена оценка степени загрязненности наплавленного слоя неметаллическими включениями. Установлено, что использование вольфрамового концентрата взамен порошка вольфрама в шихте проволоки не повышает загрязненность наплавленного металла оксидами точечными и силикатами недеформирующимися. Исследовано влияние порошка вольфрама и вольфрамового концентрата в составе шихты проволоки на структуру и микротвердость структурных составляющих наплавленного слоя. Показано, что использование вольфрамового концентрата взамен порошка вольфрама обеспечивает значительное уменьшение величины бывшего зерна аустенита в структуре наплавленного слоя вольфрамсодержащей проволокой типа Н. Введение вольфрамового концентрата в шихту порошковой проволоки типа Е способствует незначительному измельчению игл мартенсита, уменьшению величины первичного зерна аустенита и повышению микротвердости мартенсита в структуре наплавленного слоя. Проведены испытания

на износ наплавленного слоя. Показано, что введение вольфрамового концентрата взамен порошка вольфрама в состав шихты проволоки класса Н способствует значительному повышению твердости наплавленного слоя и уменьшению скорости его истирания.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Kirchgassner M., Badisch E., Franek F. Behavior of iron-based hardfacing alloys under abrasion and impact // *Wear Journal*. 2008. Vol. 265. P. 772 – 779.
2. Azzoni M. Directions and developments in the types of hard phases to be applied in abrasive deposits against abrasion // *Weld International*. 2009. Vol. 23. P. 706 – 716.
3. Klimpel A., Dobrzanski L.A., Janicki D., Lisiecki A. Abrasion resistance of GMA metal cored wires surfaced deposits // *Materials Processing Technology*. 2005. Vol. 164 – 165. P. 1056 – 1061.
4. Wang Q., Li X. Effects of Nb, V, and W on microstructure and abrasion resistance of Fe–Cr–C hardfacing alloys // *Welding*. 2010. Vol. 89. P. 133 – 139.
5. Metlitskii V.A. Flux-cored wires for arc welding and surfacing of cast iron // *Welding International*. 2008. Vol. 22. P. 796 – 800.

6. 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.
7. Li R., He D.Y., Zhou Z. etc. Wear and high temperature oxidation behavior of wire arc sprayed iron based coatings // *Surface Engineering*. 2014. Vol. 30. P. 784 – 790.
8. Ma H.R., Chen X.Y., Li J.W. etc. Fe-based amorphous coating with high corrosion and wear resistance // *Surface Engineering*. 2016. Vol. 46. P. 1 – 7.
9. Filippov M.A., Shumyakov V.I., Balin S.A. etc. Structure and wear resistance of deposited alloys based on metastable chromium-carbon austenite // *Welding International*. 2015. Vol. 29. P. 819 – 822.
10. 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*. 2014. Vol. 30. No. 3. P. 316 – 322.
11. Lim S.C., Gupta M., Goh Y.S., Seow K.C. Wear resistant WC-Co composite hard coatings // *Surface Engineering*. 1997. Vol. 13. No. 3. P. 247 – 250.
12. Zhuk Yu. Super-hard wear-resistant coating systems // *Materials Technology*. 1999. Vol. 14. P. 126 – 129.
13. Hardell J., Yousfi A., Lund M. etc. Abrasive wear behavior of hardened high strength boron steel // *Tribology – Materials, Surfaces & Interfaces*. 2014. Vol. 8. No. 2. P. 90 – 97.
14. Deng X.T., Fu T.L., Wang Z.D. etc. Epsilon carbide precipitation and wear behavior of low alloy wear resistant steels // *Materials Science and Technology*. 2016. Vol. 32. No. 4. P. 320 – 327.
15. Самсонов Г.В., Винницкий И.М. Тугоплавкие соединения. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
16. Пацекин В.П., Рахимов К.З. Производство порошковой проволоки. – М.: Металлургия, 1979. – 80 с.
17. Геллер Ю.А. Инструментальные стали. – М.: Металлургия, 1975. – 584 с.
18. Технология электрической сварки металлов и сплавов плавлением / Под ред. Б.Е. Патона. – М.: Металлургия, 1974. – 768 с.
19. Козырев Н.А., Крюков Н.Е., Крюков Р.Е. и др. Технологические аспекты использования углеродфторсодержащей добавки при сварке под флюсом // *Сварочное производство*. 2015. № 4. С. 43 – 47.
20. Козырев Н.А., Крюков Р.Е., Крюков Н.Е. и др. Углеродсодержащие флюс-добавки для сварочных флюсов // *Сварочное производство*. 2016. № 5. С. 9 – 14.

Поступила в редакцию 23 января 2018 г.

После доработки 30 марта 2018 г.

Принята к публикации 16 апреля 2018 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. Vol. 62. No. 3, pp. 215–221.

TUNGSTEN RECOVERY FROM OXIDE DURING FLUX CORD WIRE SURFACING

N.A. Kozyrev, R.E. Kryukov, V.M. Shurupov, N.V. Kibko, L.P. Bashchenko

Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Kemerovo Region, Russia

Abstract. Influence of introduction of tungsten powder and tungsten concentrate into surfacing flux-cored wire on structure, structural components microhardness, hardness and wear of the surfacing layer has been studied. Flux cored tungsten-containing wires of H- and E-types according to the IIW classification were manufactured for surfacing in laboratory. Powders of silicon KR-1 (GOST 2169 – 69), manganese MR-0 (GOST 6008 – 82), chromium PKhA-1M (industrial standard TU 14-1-1474 – 75), vanadium VEL-1 (industrial standard TU 48-0533 – 71), nickel PNK-115 (GOST 9722 – 97), aluminum PAP-1 (GOST 5494 – 95), tungsten PVT (industrial standard TU 48-19-72 – 92) and iron powder PZhV-1 (GOST 9849 – 86) were used as fillers. In some wires tungsten concentrate KSh-4 (GOST 213 – 83) produced by “AIR” mining company” JSC was used instead of tungsten powder. Gas cleaning dust of aluminum production of the following chemical composition: 21.00 – 43.27 % Al_2O_3 ; 18 – 27 % F; 8 – 13 % Na_2O ; 0.4 – 6.0 % K_2O ; 0.7 – 2.1 % CaO ; 0.50 – 2.48 % SiO_2 ; 2.1 – 2.3 % Fe_2O_3 ; 12.5 – 28.2 % C_{gen} ; 0.03 – 0.90 % MnO %; 0.04 – 0.90 % MgO ; 0.09 – 0.46 % S; 0.10 – 0.18 % P (by weight) was used as a carbon-containing reducing agent. Wire with diameter of 5mm manufactured at laboratory installation ASAW 1250 tractor was used for surfacing. Surfacing modes were: $I_s = 400 – 450$ A; $U_d = 32 \div 36$ V; $V_s = 24 \div 30$ m/h. Surfacing was performed under a layer of AN-26S flux and flux made of silico-manganese slag; number of deposited layers – 5. Chemical composition of deposited metal was determined, metallographic analysis of deposited layer was carried out: size of the former austenite grain, size of martensite needles, degree of contamination by nonmetallic inclusions were stated and wear tests were carried out, hardness and microhardness were measured. The possibility in principal of using tungsten concentrate instead of tungsten powder in studied flux cored wires is shown, degree of tungsten extraction was calculated. For H-type flux-cored wire, introduction of tungsten concentrate instead of tungsten powder into the charge of wire does not increase contamination of de-

posited layers with nonmetallic inclusions and reduces size of the primary austenite grain. Use of tungsten concentrate in E-type flux-cored wire manufacturing helps to reduce size of the primary austenite grain and size of martensite needles, increasing microhardness of martensite in structure of deposited layer. Introduction of tungsten concentrate instead of tungsten powder into the composition of the charge of H-type wire provides a significant increase in hardness and wear resistance of deposited layer.

Keywords: wire, surfacing, analysis, structure, non-metallic inclusions, microhardness, hardness, abrasion rate.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-3-215-221

REFERENCES

1. Kirchgassner M., Badisch E., Franek F. Behavior of iron-based hardfacing alloys under abrasion and impact. *Wear Journal*. 2008, vol. 265, pp. 772–779.
2. Azzoni M. Directions and developments in the types of hard phases to be applied in abraze deposits against abrasion. *Weld International*. 2009, vol. 23, pp. 706–716.
3. Klimpel A., Dobrzanski L.A., Janicki D., Lisiecki A. Abrasion resistance of GMA metal cored wires surfaced deposits. *Materials Processing Technology*. 2005, vol. 164-165, pp. 1056–1061.
4. Wang Q., Li X. Effects of Nb, V, and W on microstructure and abrasion resistance of Fe–Cr–C hardfacing alloys. *Welding*. 2010, vol. 89, pp. 133–139.
5. Metlitskii V.A. Flux-cored wires for arc welding and surfacing of cast iron. *Welding International*. 2008, vol. 22, pp. 796–800.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. Filippov M.A., Shumyakov V.I., Balin S.A., Zhilin A.S., Lehchilo V.V., Rimer G.A. Structure and wear resistance of deposited al-

- loys based on metastable chromium-carbon austenite. *Welding International*. 2015, vol. 29, pp. 819–822.
10. 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*. 2014, vol. 30, no. 3, pp. 316–322.
 11. Lim S.C., Gupta M., Goh Y.S., Seow K.C. Wear resistant WC–Co composite hard coatings. *Surface Engineering*. 1997, vol. 13, no. 3, pp. 247–250.
 12. Zhuk Yu. Super-hard wear-resistant coating systems. *Materials Technology*. 1999, vol. 14, pp. 126–129.
 13. Hardell J., Yousfi A., Lund M., Pelcastre L., Prakash B. Abrasive wear behavior of hardened high strength boron steel. *Tribology – Materials, Surfaces & Interfaces*. 2014, vol. 8, no. 2, pp. 90–97.
 14. 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, no. 4, pp. 320–327.
 15. Samsonov G.V., Vinnitskii I.M. *Tugoplavkie soedineniya* [Refractory compounds]. Moscow: Metallurgiya, 1976, 560 p. (In Russ.).
 16. Patsekin V.P., Rakhimov K.Z. *Proizvodstvo poroshkovoï provoloki* [Cored wire production]. Moscow: Metallurgiya, 1979, 80 p. (In Russ.).
 17. Geller Yu.A. *Instrumental'nye stali* [Tool steel]. Moscow: Metallurgiya, 1975, 584 p. (In Russ.).
 18. *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.).
 19. Kozyrev N.A., Kryukov N.E., Kryukov R.E., Igushev V.F., Koval'skii I.N. Technological aspects of carbon-fluorine-containing additives application in submerged arc welding. *Svarochnoe proizvodstvo*. 2015, no. 4, pp. 43–47. (In Russ.).
 20. Kozyrev N.A., Kryukov R.E., Kryukov N.E., Koval'skii I.N., Bendre Yu.V. Carbon flux additives for welding fluxes. *Svarochnoe proizvodstvo*. 2016, no. 5, pp. 9–14. (In Russ.).
- Acknowledgements.** The work was performed on the equipment of the CCP “Materials Science” of SibSIU.
- Information about the authors:**
- N.A. Kozyrev**, Dr Sci. (Eng), Professor, Head of the Chair “Materials, Foundry and Welding Production” (kozyrev_na@mtsp.sibsiu.ru)
- R.E. Kryukov**, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair “Materials, Foundry and Welding Production” (rek_nzrmk@mail.ru)
- V.M. Shurupov**, Post Graduate Student of the Chair “Materials, Foundry and Welding Production” (grand1966@yandex.ru)
- N.V. Kibko**, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair “Materials, Foundry and Welding Production” (krivicheva_nv@mail.ru)
- L.P. Bashchenko**, Cand. Sci. (Eng.), Senior Lecturer of the Chair “Thermal Power and Ecology” (luda.baschenko@gmail.com)
- Received January 23, 2018
Revised March 30, 2018
Accepted April 16, 2018

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ РАСПЛАВА ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ЛИТЕЙНЫХ ОТХОДОВ ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА

Тягунов А.Г., к.т.н., заведующий кафедрой полиграфии и веб-дизайна

Барышев Е.Е., д.т.н., заведующий кафедрой безопасности
жизнедеятельности (e.e.baryshev@urfu.ru)

Тягунов Г.В., д.т.н., профессор кафедры безопасности жизнедеятельности

Костина Т.К., к.т.н., доцент кафедры физики

Шмакова К.Ю., к.т.н., доцент кафедры физики

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина
(620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 28)

Аннотация. В настоящее время при производстве металлургических сплавов все больше используются металлургические отходы. Накапливание объема и повышение возраста возврата влияет на загрязненность шихты нежелательными элементами и неметаллическими включениями, что неизбежно приводит к резкому ухудшению структуры и свойств отливки. Данное обстоятельство сказывается на характере политемпературных физических свойств расплава и, соответственно, необходимых температурно-временных параметрах плавки жаропрочного сплава. В работе изучены температурные зависимости удельного электросопротивления, кинематической вязкости и поверхностного натяжения жидких жаропрочных композиций на основе системы Ni–Nb–Cr–Mo. Для сплава ЭП902 установлены критические температуры, нагрев до которых приводит к необратимым интенсивным изменениям в направлении улучшения состояния расплава. Обнаружена взаимосвязь между количеством литейных отходов в шихте с видом и особенностями температурных зависимостей физико-химических свойств расплава. Показано, что увеличение количества литейных отходов при переплаве приводит к повышению критических температур. Изучено влияние состояния расплава на процесс кристаллизации и структуру твердого металла. Процесс затвердевания сплава ЭП902 исследован методом дифференциального термического анализа. Показано, что процесс кристаллизации начинается с выделения твердого раствора на основе γ -фазы, а завершается формированием эвтектики на основе интерметаллида Ni_3Nb . Нагрев расплава выше критических температур приводит к увеличению переохлаждения и практически не влияет на эвтектическую температуру. На основании результатов изучения физико-химических свойств жидкого металла и процесса его кристаллизации предложены режимы высокотемпературной обработки расплава, которые позволяют существенно улучшить качество отливок из жаропрочных сплавов типа ЭП902, содержащих значительное количество литейных техногенных отходов в шихте. Осуществлены механические испытания образцов опытных плавов, проведенных по оптимальному режиму высокотемпературной обработки расплава (ВТОР). Применение ВТОР для плавов с 50 %-ным содержанием литейных отходов в шихте позволило получить у отливок уровень прочностных и пластических свойств, превосходящий технические условия, а также стабилизировать их значения от плавки к плавке.

Ключевые слова: жидкий металл, физико-химические свойства, температурные зависимости, структура, кристаллизация, шихта, литейные отходы, обработка расплава, качество металла.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-3-222-227

Многолетний опыт металлургического производства свидетельствует, что одним из важнейших резервов уменьшения структурной и химической неоднородности литого металла, повышения качества металлопродукции электросталеплавильного производства является совершенствование технологии процесса выплавки и получение равновесного, максимально однородного расплава перед кристаллизацией [1–3]. Это подтверждают и экспериментальные исследования строения и свойств промышленных металлических расплавов. В зависимости от температуры нагрева, жидкий металл может находиться в неравновесном и равновесном состояниях, что сказывается на его строении и свойствах как в жидком, так и закристаллизованном состоянии [1–6]. Однако в настоящее время в большинстве

случаев кристаллизация промышленного металла происходит из неравновесного состояния, что усиливает химическую и физическую неоднородность твердого металла, снижает его служебные характеристики, приводит к значительным отклонениям качества от плавки к плавке.

Существуют разные способы перевода расплава в равновесие: электромагнитное перемешивание, воздействие ультразвуком, высокочастотные и низкочастотные механические колебания и т. п. [1–3]. Наиболее доступным способом получения равновесного расплава служит тепловое воздействие, названное высокотемпературной обработкой расплавов [2].

Поскольку процесс перехода системы в состояние равновесия в результате ее нагрева происходит немо-

нотонно и сильно ускоряется при достижении критических температур, нагрев металла до этих температур является главной особенностью новых прогрессивных технологий. При охлаждении подготовленного таким образом жидкого металла, его исходная (неравновесная) структура не восстанавливается, т. е. перед кристаллизацией строение расплава оказывается равновесным или близким к нему и существенно отличается от исходного.

По мере использования сплавов в промышленности и увеличения объема их выплавки, в производстве все больше используются металлургические отходы. Существует много различных способов переработки отходов литейного производства [7 – 18]. К ним относятся химическая экстракция легирующих элементов из никелевой матрицы [7, 8], переплав на металлургических предприятиях [9 – 11], применение специальных переплавов [12], регламентированное использование некоторой части возврата при литье заготовок [13 – 18]. Накапливание объема и повышение возраста возврата влияет на загрязненность шихты нежелательными элементами и неметаллическими включениями. Это неизбежно приводит к некоторому, а иногда и резкому ухудшению структуры и свойств отливки [3, 14, 15], должно сказаться на характере политерм физических свойств расплава и, соответственно, необходимых температурно-временных параметрах плавки жаропрочного сплава.

Сплав ЭП902 является среднелегированной жаропрочной композицией на никелевой основе. Особенности легирования сплава (наличие 6 – 7 % Nb, 0,5 – 1,2 % Al, отсутствие в сплаве титана) позволяют получать детали плавкой в открытых индукционных печах [19].

Исследованы политермы кинематической вязкости, плотности и поверхностного натяжения жидкого металла. Анализ политерм изученных свойств позволил установить следующее.

Температурная зависимость кинематической вязкости при нагреве до аномальной температуры $t_{ан}$ подчиняется классическому экспоненциальному закону (рис. 1). В этом случае политермы нагрева и охлаждения совпадают. При достижении температуры выше $t_{ан}$ на политерме обнаруживается скачок абсолютных значений ν , заканчивающийся при критической температуре t_k . Последующее охлаждение приводит к гистерезису политерм вязкости $\Delta\nu$. Величина несовпадения политерм нагрева и охлаждения $\Delta\nu$ не изменяется при нагреве до 1800 °С, что свидетельствует о перестройке структуры ближнего порядка расплава в интервале температур $t_{ан} - t_k$.

Политермы удельного электросопротивления сплава ЭП902 (см. рис. 1) в целом характерны для класса жаропрочных сплавов. При нагреве до определенной температуры $t_{ан}$ происходит резкое увеличение значения ρ , которое достигает максимального уровня при

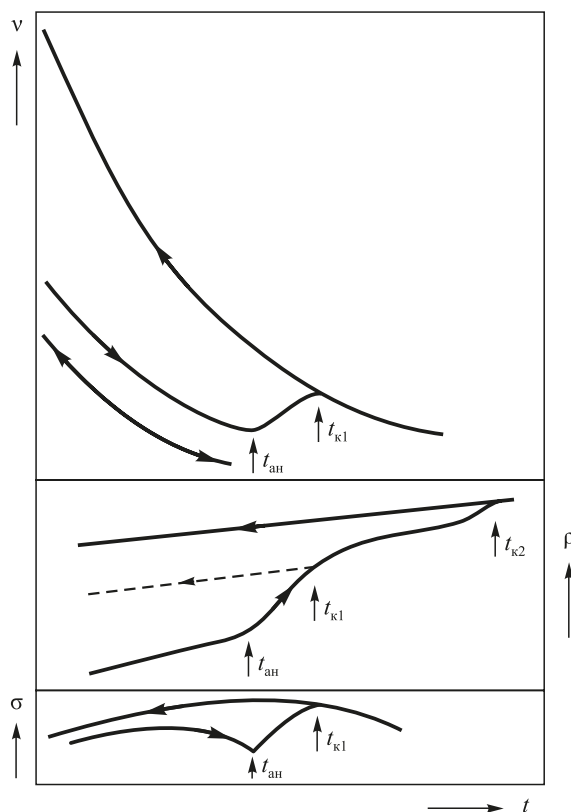


Рис. 1. Характер температурных зависимостей кинематической вязкости ν , удельного электросопротивления ρ и поверхностного натяжения σ сплава ЭП902

Fig. 1. Character of the temperature dependences of kinematic viscosity ν , the electrical resistivity ρ and surface tension σ of EP902 alloy

критической температуре. Дальнейший нагрев характеризуется лишь небольшим изменением термического коэффициента dp/dt , а при охлаждении появляется гистерезис политерм.

Исследование поверхностного натяжения (см. рис. 1) показало, что аномальное изменение структуры происходит в температурном интервале, установленном при изучении политерм ρ и ν . На температурной зависимости наблюдается изменение коэффициента термического расширения, а также гистерезис политерм.

В целом обнаруженные аномальные изменения физических свойств обусловлены интенсивным разрушением неравновесных атомных ассоциаций, наследуемых расплавом от шихтовых материалов, и свидетельствуют о переходе жидкого металла в равновесное состояние [2, 3, 19, 20].

На основании данных об аномальных температурных интервалах и продолжительности изотермических выдержек при них разработаны три варианта режимов высокотемпературной обработки расплава. В процессе освоения технологии учитывали особенности производства сплавов в открытых индукционных печах, в частности такие факторы, как наведение шлака после расплавления шихты, ввод раскислителей по ходу плавки, разливка из печи через промежуточный чайниковый

Таблица 1

Влияние условий выплавки на механические свойства сплава ЭП902 при разных температурах

Table 1. Influence of the melting conditions on mechanical properties of EP902 alloy at different temperatures

Температура испытаний, °С	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %	a_k , Дж/см ²
Режим традиционной технологии выплавки					
20	845	720	6,9	12,7	4,20
700	750	708	4,5	10,5	3,10
Режим опытной технологии выплавки					
20	916	779	10,6	19,4	4,90
700	798	687	5,0	13,4	4,05

ковш в предварительно прокаленные формы, состояние футеровки печи и ковша, качество материалов тигля и формы, температурный контроль по ходу плавки, а также использование в шихте до 50 % возврата собственного производства.

Введение в шихту при плавке сплава ЭП902 отходов собственного производства показало, что значения критических температур зависят от их количества. Так, с увеличением доли отходов до 50 % критическая температура возрастает на 40 – 50 °С.

Изучено влияние состояния расплава на процесс кристаллизации и структуру твердого металла. Процесс затвердевания сплава ЭП902 исследован методом дифференциального термического анализа. Кристаллизация сплава начинается с выделения кристаллов твердого никелевого раствора на основе γ -фазы. При последующем охлаждении начинает выделяться двойная эвтектика на основе γ - и γ' -фаз. Для сплава ЭП902 γ' -фаза имеет состав Ni_3Nb . На последних стадиях кристаллизации выделяются тройная и более сложные эвтектики. Несколько ниже температуры солидус из γ -твердого раствора выделяются мелкодисперсные частицы вторичной γ' -фазы игольчатой морфологии.

Многочисленные плавки, проведенные с учетом перечисленных технологических факторов и режимов высокотемпературной обработки расплава (ВТОР), показали возможность получения сплава ЭП902, соответствующего по качеству требованиям технических условий. Результаты механических испытаний образцов опытных плавов сплава ЭП902, проведенных по оптимальному режиму ВТОР, приведены в табл. 1. При этом измельчается зерно (рис. 2), достигается благоприятная микроструктура, а также некоторое повышение уровня прочностных характеристик при комнатной и рабочей температурах, играющих важную роль при производстве металлоизделий, например стальных труб и листов [21 – 30].

Исследования показали, что основной причиной низкой пластичности и ударной вязкости, а также нестабильности свойств сплава от плавки к плавке является наличие литейных дефектов, наблюдаемых на изломах испытанных образцов.

С целью выявления природы таких дефектов на сканирующем микроскопе выполнен поэлементный микроанализ дефектных участков излома. В отличие от химического состава матрицы сплава, обнаружено большое количество титана в дефектной области, а также вольфрам, никель и хром. Отсутствие элементов, входящих в состав раскислителей и шлака, а именно кальция, церия и магния, позволяет сделать вывод о том, что технологический процесс выплавки в открытой индукционной печи и литья не вносит существенного вклада в образование дефектов.

Однако поэтапный анализ всего производственного процесса показал возможный путь появления в сплаве титана, не входящего в марочный состав. Использование в шихте неконтролируемого металлолома, а затем накопление титана от плавки к плавке за счет возврата собственного производства в виде обрезки прибыльной части привело к образованию труднорастворимых соединений с участием титана и ухудшению качества литья.

Разрушение труднорастворимых соединений происходит, по данным изучения температурных зависимостей физических свойств расплава, при второй критической температуре, близкой к 1850 °С [2]. Нагрев

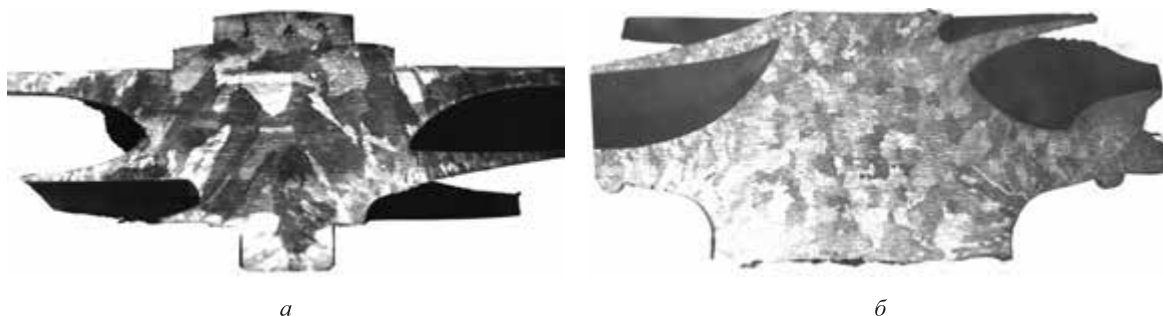


Рис. 2. Макроструктура отливок из сплава ЭП902, полученных по традиционной (а) и опытной (б) технологии

Fig. 2. Macrostructure of the castings made of EP902 alloy obtained using the traditional (a) and experimental (b) technologies

расплава до такой температуры на многих производствах либо технически неосуществим, либо экономически исключительно нецелесообразен.

Учитывая, что структурные изменения основы сплава ЭП902, т. е. легированного γ -твердого раствора, осуществляется в интервале температур $t_{\text{ан}} - t_{\text{кл}}$ ($\sim 1650 - 1700$ °C), рекомендуемый нагрев по оптимальной технологии ВТОР не должен превышать этих значений.

При проведении опытных плавов замечено измельчение сложных дефектных образований, при этом за счет индукционного перемешивания расплава наблюдается их более равномерное распределение в литом металле.

Исследования структуры изломов и их поэлементный микроанализ показали, что в образцах опытной технологии присутствуют лишь единичные и небольшие по размерам дефектные области, содержащие титан, либо они отсутствуют, но только в плавках, не содержащих титан в шихте.

Результаты механических испытаний образцов опытных плавов, проведенных по оптимальному режиму ВТОР, приведены в табл. 2. Анализ таблицы позволяет сделать вывод о том, что опытная технология приводит к существенному повышению уровня свойств относительно регламентируемых значений.

Таким образом, оптимизация режимов высокотемпературной обработки при выплавке сплава ЭП902 позволяет значительно уменьшить дефектность литого металла, повысить и стабилизировать уровень механических свойств, а также стабилизировать их значения от плавки к плавке.

Выводы. Предложены мероприятия по использованию техногенных металлургических отходов при про-

изводстве высококачественных прецизионных сплавов. Для этого изучены температурные зависимости физических свойств жидких жаропрочных композиций на основе системы Ni–Nb–Cr–Mo. Для сплава ЭП902 установлены критические температуры, нагрев до которых приводит к необратимым интенсивным изменениям в направлении улучшения состояния расплава. Обнаружена взаимосвязь между количеством литейных отходов в шихте с видом и особенностями температурных зависимостей физико-химических свойств расплава. С возрастанием количества отходов повышаются критические температуры, свидетельствующие о переходе расплава в равновесное состояние. Использование высокотемпературной обработки расплава позволяет существенно улучшить качество отливок из жаропрочных сплавов типа ЭП902, содержащих значительное количество литейных техногенных отходов в шихте.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Еланский Г.Н., Еланский Д.Г. Строение и свойства металлических расплавов. – М.: МГММИ, 2006. – 228 с.
2. Тягунов Г.В., Барышев Е.Е., Цепелев В.С. Жидкие металлы. Стали и сплавы. – Екатеринбург: УрФУ, 2016. – 358 с.
3. Барышев Е.Е., Тягунов А.Г., Степанова Н.Н. Влияние структуры расплава на свойства жаропрочных сплавов в твердом состоянии. – Екатеринбург: УрО РАН, 2010. – 199 с.
4. Yin F.S., Sun X.F., Guan H.R., Hu Z.Q. Effect of thermal history on liquid structure of cast nickel-base superalloy M963 // Journal of Alloys and Compounds. 2004. Vol. 364. P. 225 – 228.
5. Gao Z., Hu R., Zhang T. etc. Structure transitions near liquidus and the nucleation of undercooled melt of Ni-Cr-W superalloy // Physica B. 2014. Vol. 454. No. 1. P. 8 – 14.
6. Liu L., Zhen B.L., Banerji A. etc. Effect of melt homogenisation temperature on the cast structure of IN 738 superalloy // Scripta Metallurgica et Materialia. 1994. Vol. 30. P. 593 – 598.
7. DeBarbadillo J.J. Nickel-base superalloys; physical metallurgy of recycling // Metallurgical Transaction A. 1983. Vol. 14. No. 2. P. 329 – 341.
8. Srivastava R.R., Kim M.-S., Lee J.-C. etc. Resource recycling of superalloys and hydrometallurgical challenges // Journal of Materials Science. 2014. Vol. 49. No. 14. P. 4671 – 4686.
9. Sidorov V.V., Rigin V.E., Goryunov A.V., Kablo D.E. Highly efficient technologies and modern equipment for obtaining semifinished products made of heat-resistant foundry alloys for use as charge materials // Metallurgist. 2012. Vol. 56. No. 5–6. P. 329 – 335.
10. Sidorov V.V., Rigin V.E., Goryunov A.V., Min P.G. Processing superalloy foundry waste generated at engine building and repair plants: Experience of the all-russia research institute of aviation materials // Metallurgist. 2014. Vol. 58. No. 1–2. P. 69 – 74.
11. Sidorov V.V., Rigin V.E., Goryunov A.V., Min P.G. Resources-saving technology for recycling of grade waste products cast from superalloys // Metallurgist. 2014. Vol. 58. No. 5–6. P. 360 – 366.
12. Prasad V.V.S., Rao A.S., Prakash U. etc. Recycling of superalloy scrap through electro slag remelting // ISIJ International. 1996. Vol. 36. No. 12. P. 1459 – 1464.
13. Yu J.J., Sun X.F., Lou J.X. etc. Recycled Applications of a single crystal superalloy // Advanced Materials Research. 2011. Vol. 239–242. P. 1422 – 1427.
14. Rahimi R., Ahmadi M.N. Recycling of reverted IN738LC with references to mechanical properties and control of chemical composition // TMS Annual Meeting. 2012. P. 417 – 424.

Таблица 2

Влияние условий выплавки и количества литейных отходов в шихте на механические свойства сплава ЭП902

Table 2. Influence of melting conditions and the amount of foundry waste in charge on the mechanical properties of EP902 alloy

Количество литейных отходов в шихте, %	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %	a_k , Дж/см ²
Режим традиционной технологии выплавки					
0	845	720	6,9	12,7	4,2
50	750	708	4,5	10,5	1,1
Режим опытной технологии выплавки					
0	916	779	10,6	19,4	4,9
50	860	687	8,8	17,4	4,1
Требования технических условий					
–	800	600	8	15	3,0

15. Utada S., Joh Y., Osawa M. etc. High temperature properties of a single crystal superalloy PWA1484 directly recycled after turbine blade use // *Superalloys 2016: Proceedings of the 13th International Symposium of Superalloys*. 2016. Vol. 2016. P. 589 – 599.
16. Utada S., Joh Y., Osawa M. etc. Direct recycle of used single crystal superalloy turbine blades // *Proceedings of the International Gas Turbine Congress*. Tokyo. 2015. P. 1039 – 1043.
17. Man Y.-L., Wang Y.-F., Yu X.-F. etc. Effects of reverts on initial melting temperature and stress-rupture life of K417G superalloy // *Zhuzao/Foundry*. 2015. Vol. 64. No. 3. P. 251 – 255.
18. Yang Y.H., Yu J.J., Sun X.F. etc. Effect of revert addition on microstructure and mechanical properties of M951 Ni-base superalloy // *Materials Science and Engineering: A*. 2012. Vol. 532. P. 6 – 12.
19. Tyagunov A.G., Baryshev E.E., V'yukhin V.V. etc. Increasing the quality of the EP902 alloy using its properties in the liquid and solid states // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2014. Vol. 12. P. 992 – 994.
20. Dong J., Qu W., Wang D. etc. Effect of temperature of melt superheat treatment on microstructure and mechanical properties of recycled Ni-base superalloy K417 // *Rare Metal Materials and Engineering*. 2010. Vol. 39. No. 8. P. 1480 – 1483.
21. Шинкин В.Н. Расчет кривизны стального листа при правке на восьмироликовой машине // *Черные металлы*. 2017. №. 2. С. 46 – 50.
22. Шинкин В.Н. Расчет изгибающих моментов стального листа и реакций опор рабочих роликов при правке на восьмироликовой машине // *Черные металлы*. 2017. №. 4. С. 49 – 53.
23. Шинкин В.Н. Расчет параметров листогибочных несимметричных трехвалковых вальцов при производстве стальных труб // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2017. Т. 60. № 4. С. 285 – 291.
24. Шинкин В.Н. Разрушение стальных труб большого диаметра при дефекте раскатной пригар // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2017. Т. 60. № 6. С. 436 – 442.
25. Шинкин В.Н. Упрощенный метод расчета изгибающих моментов стального листа и реакций рабочих роликов в многороликовой правильной машине // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2017. Т. 60. № 10. С. 777 – 784.
26. Shinkin V.N. Calculation of technological parameters of O-forming press for manufacture of large-diameter steel pipes // *CIS Iron and Steel Review*. 2017. Vol. 13. P. 33 – 37.
27. Shinkin V.N. Mathematical model of technological parameters' calculation of flanging press and the formation criterion of corrugation defect of steel sheet's edge // *CIS Iron and Steel Review*. 2017. Vol. 13. P. 44 – 47.
28. Тягунов А.Г., Барышев Е.Е., Тягунов Г.В. и др. Систематизация политем физических свойств металлических расплавов // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2017. Т. 60. № 4. С. 310 – 317.
29. Тягунов А.Г., Выюхин В.В., Тягунов Г.В. и др. Влияние концентрации хрома на процесс структурообразования жидких хромоникелевых сплавов // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2016. Т. 59. № 8. С. 565 – 570.
30. Тягунов А.Г., Барышев Е.Е., Тягунов Г.В., Михайлов В.Б. Эффективная технология производства жаропрочных сплавов ЭП220 и ЭП929 с использованием высокотемпературной обработки расплава // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2013. Т. 56. № 9. С. 26 – 29.

Поступила в редакцию 11 декабря 2017 г.
После доработки 18 января 2018 г.
Принята к публикации 21 февраля 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. VOL. 62. NO. 3, pp. 222–227.

USING MELT HIGH-TEMPERATURE TREATMENT FOR PROCESSING FOUNDRY WASTES OF HEAT-RESISTANT ALLOY

*A.G. Tyagunov, E.E. Baryshev, G.V. Tyagunov, T.K. Kostina,
K.Yu. Shmakova*

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

Abstract. At present time, metallurgical wastes are used in metallurgical alloys production more and more. The volume accumulation and increase of return age effect on charge pollution by undesirable elements and nonmetallic inclusions. As a result, structure and properties of the casting inevitably get worse. This circumstance must influence on polytherm's character of physical properties of the melt, necessary temperature and time parameters of the heat-resistant alloy's melting accordingly. We have researched the temperature dependences of electrical resistance and kinematic viscosity of liquid heat-resistant composites based on Ni–Nb–Cr–Mo systems. The critical temperatures were determined for the EP902 alloy. Heating up to these temperatures leads to irreversible changes in direction of the melt improving. Interaction was found between the amount of foundry waste and features of temperature dependences of the melt physico-chemical properties. An increase in the amount of foundry waste using in remelting results in the critical temperatures increasing. Influence of the melt conditions on crystallization process and on the structure of hard metal has been studied. The process of alloy EP902 solidification was researched by differential thermal analysis method. It has shown that the crystallization process starts with extraction of solid solution on the base of γ -phases and ends with forming of the eutectic based on the Ni_3Nb intermetallic compound. Heating of the melt over the critical temperature leads to an increase of supercooling and does not effect on the eutectic temperature. The processing mode of the high temperature melt treatment was proposed based on the research results of physico-chemical properties

of the liquid metal and process of the melt crystallization. It allows obtaining the highest quality of casting of heat-resistant EP902 alloy, which contains significant amount of foundry waste in the charge. The mechanical tests were implemented for experimental samples melted out by the optimal mode of high-temperature melt treatment (HTTM). Application of HTTM for the melts, contained 50 % of foundry waste in charge, allows obtaining the level of strength and plastic properties exceeding the technical requirements, stabilizing and combining it from melt to melt.

Keywords: liquid metal, physico-chemical properties, temperature dependence, structure, crystallization, charge, foundry wastes, melt treatment, metal quality.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-3-222-227

REFERENCES

1. Elanskii G.N., Elanskii D.G. *Stroenie i svoystva metallicheskih rasplavov* [Structure and properties of metallic melts]. Moscow: MGVI, 2006, 228 p. (In Russ.).
2. Tyagunov G.V., Baryshev E.E., Tsepelev V.S. *Zhidkie metally. Stali i splavy* [Liquid metals. Steels and alloys]. Ekaterinburg: UrFU, 2016, 358 p. (In Russ.).
3. Baryshev E.E., Tyagunov A.G., Stepanova N.N. *Vliyanie struktury raspлава na svoystva zharoprochnykh splavov v tverdom sostoyanii* [Influence of the melt structure on properties of heat-resistance alloys in solid state]. Ekaterinburg: UrO RAN, 2010, 199 p. (In Russ.).
4. Yin F.S., Sun X.F., Guan H.R., Hu Z.Q. Effect of thermal history on liquid structure of cast nickel-base superalloy M963. *Journal of Alloys and Compounds*. 2004, vol. 364, pp. 225–228.

5. Gao Z., Hu R., Zhang T., Wang J., Li J. Structure transitions near liquidus and the nucleation of undercooled melt of Ni-Cr-W superalloy. *Physica B*. 2014, vol. 454, no. 1, pp. 8–14.
6. Liu L., Zhen B.L., Banerji A., Reif W., Sommer F. Effect of melt homogenisation temperature on the cast structure of IN 738 superalloy. *Scripta Metallurgica et Materialia*. 1994, vol. 30, pp. 593–598.
7. DeBarbadillo J.J. Nickel-base superalloys; physical metallurgy of recycling. *Metallurgical Transaction A*. 1983, vol. 14, no. 2, pp. 329–341.
8. Srivastava R.R., Kim M.-S., Lee J.-C., Jha M.K., Kim B.-S. Resource recycling of superalloys and hydrometallurgical challenges. *Journal of Materials Science*. 2014, vol. 49, no. 14, pp. 4671–4686.
9. Sidorov V.V., Rigin V.E., Goryunov A.V., Kablo D.E. Highly efficient technologies and modern equipment for obtaining semi-finished products made of heat-resistant foundry alloys for use as charge materials. *Metallurgist*. 2012, vol. 56, no. 5–6, pp. 329–335.
10. Sidorov V.V., Rigin V.E., Goryunov A.V., Min P.G. Processing superalloy foundry waste generated at engine building and repair plants: Experience of the all-russia research institute of aviation materials. *Metallurgist*. 2014, vol. 58, no. 1–2, pp. 69–74.
11. Sidorov V.V., Rigin V.E., Goryunov A.V., Min P.G. Resource-saving technology for recycling of grade waste products cast from superalloys. *Metallurgist*. 2014, vol. 58, no. 5–6, pp. 360–366.
12. Prasad V.V.S., Rao A.S., Prakash U., Rao V.R., Rao P.K., Gupt K.M. Recycling of superalloy scrap through electro slag remelting. *ISIJ International*. 1996, vol. 36, no. 12, pp. 1459–1464.
13. Yu J.J., Sun X.F., Lou J.X., Lang H.X., Guan H.R., Hu Z.Q. Recycled Applications of a single crystal superalloy. *Advanced Materials Research*. 2011, vol. 239–242, pp. 1422–1427.
14. Rahimi R., Ahmadi M.N. Recycling of reverted IN738LC with references to mechanical properties and control of chemical composition. *TMS Annual Meeting*. 2012, pp. 417–424.
15. Utada S., Joh Y., Osawa M., Yokokawa T., Kobayashi T., Kawagishi K., Suzuki S., Harada H. High temperature properties of a single crystal superalloy PWA1484 directly recycled after turbine blade use. *Superalloys 2016: Proceedings of the 13th International Symposium of Superalloys*. 2016, vol. 2016, pp. 589–599.
16. Utada S., Joh Y., Osawa M., Yokokawa T., Kobayashi T., Kawagishi K., Suzuki S., Harada H. Direct recycle of used single crystal superalloy turbine blades. *Proceedings of the International Gas Turbine Congress. Tokyo*. 2015, pp. 1039–1043.
17. Man Y.-L., Wang Y.-F., Yu X.-F., Ni W., Wang X.-Y., Yang G. Effects of reverts on initial melting temperature and stress-rupture life of K417G superalloy. *Zhuzao/Foundry*. 2015, vol. 64, no. 3, pp. 251–255.
18. Yang Y.H., Yu J.J., Sun X.F., Jin T., Guan H.R., Hu Z.Q. Effect of revert addition on microstructure and mechanical properties of M951 Ni-base superalloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2012, vol. 532, pp. 6–12.
19. Tyagunov A.G., Baryshev E.E., V'yukhin V.V., Kostina T.K., Kolotukhin E.V. Increasing the quality of the EP902 alloy using its properties in the liquid and solid states. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2014, vol. 12, pp. 992–994.
20. Dong J., Qu W., Wang D., Lou L., Yang K., Sun X. Effect of temperature of melt superheat treatment on microstructure and mechanical properties of recycled Ni-base superalloy K417. *Rare Metal Materials and Engineering*. 2010, vol. 39, no. 8, pp. 1480–1483.
21. Shinkin V.N. Calculation of steel sheet's curvature for its flattening in the eight-roller straightening machine. *Chernye Metally*. 2017, no. 2, pp. 46–50.
22. Shinkin V.N. Calculation of bending moments of steel sheet and support reactions under flattening on the eight-roller straightening machine. *Chernye Metally*. 2017, no. 4, pp. 49–53.
23. Shinkin V.N. Calculation of parameters of the asymmetrical three-roller sheet-bending rolls in steel pipes production. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017, vol. 60, no. 4, pp. 285–291. (In Russ.)
24. Shinkin V.N. Destruction of large-diameter steel pipes at rolled burnt on defect. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017, vol. 60, no. 6, pp. 436–442. (In Russ.)
25. Shinkin V.N. Simplified method for calculation of bending moments of steel sheet and reactions of working rollers in multiroll straightening machine. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017, vol. 60, no. 10, pp. 777–784. (In Russ.)
26. Shinkin V.N. Calculation of technological parameters of O-forming press for manufacture of large-diameter steel pipes. *CIS Iron and Steel Review*. 2017, vol. 13, pp. 33–37.
27. Shinkin V.N. Mathematical model of technological parameters' calculation of flanging press and the formation criterion of corrugation defect of steel sheet's edge. *CIS Iron and Steel Review*. 2017, vol. 13, pp. 44–47.
28. Tyagunov A.G., Baryshev E.E., Tyagunov G.V., Mushnikov V.S., Tsepelev V.S. Systematization of physical properties polytherms of metallic melts. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017, vol. 60, no. 4, pp. 310–317. (In Russ.)
29. Tyagunov A.G., V'yukhin V.V., Tyagunov G.V., Baryshev E.E., Akshentsev Y.N. Effect of chromium concentration on the structure formation process of liquid chrome-nickel alloys. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2016, vol. 59, no. 8, pp. 565–570. (In Russ.)
30. Tyagunov A.G., Baryshev E.E., Tyagunov G.V., Mikhailov V.B. Efficient technology of superalloys EP220 and EP929 production using high-temperature melt preparing. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2013, vol. 56, no. 9, pp. 26–29. (In Russ.)

Information about the authors:

A.G. Tyagunov, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor, Head of the Chair of Printing and Web-Design

E.E. Baryshev, Dr. Sci. (Eng.), Assist. Professor, Leading Researcher, Head of the Chair of Life Safety (e.e.baryshev@urfu.ru)

G.V. Tyagunov, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Life Safety

T.K. Kostina, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair of Physics

K.Yu. Shmakova, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair of Physics

Received December 11, 2017

Revised January 18, 2018

Accepted February 21, 2019

УДК 669.24*71 (539.4.015+539.736)

ЖАРОПРОЧНОСТЬ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА С СОТОВОЙ СТРУКТУРОЙ НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА Ni_3Al

Беломытцев М.Ю.¹, д.т.н., профессор кафедры металловедения

и физики прочности (myubelom@yandex.ru)

Фунг Туан Ань², к.т.н., доцент, заведующий лабораторией (anh7676@yandex.ru)

¹ **Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»**

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

² **Вьетнамский государственный технический университет им. Ле Куй Дона**

(Республика Вьетнам, Ханой, ул. Хоанг Куок Вьет, 236)

Аннотация. Методом порошковой металлургии получены материалы в виде однофазного сплава на основе Ni_3Al и в виде композиционного материала ($\text{Ni}_3\text{Al} + \text{W}$) с сотовой структурой на его основе. Структурной единицей композиционного материала являлась гранула (зерно) округлой формы средним размером 25 мкм из никелевого сплава, на которую методом химического газофазного осаждения было нанесено сплошное вольфрамовое покрытие толщиной ~0,4 мкм. Испытаниями на сжатие при комнатной температуре показано, что предел текучести композиционного материала ($\text{Ni}_3\text{Al} + \text{W}$) с сотовой структурой при температурах 20 – 1000 °С выше, чем однофазного сплава на основе Ni_3Al (до 1,7 раз), но при более высокой температуре испытания предел текучести композиционного материала сравнивается с пределом текучести никелевого сплава. Так же ведет себя и удельный (нормированный на плотность 7,8 г/см³ для сплава и 9,5 г/см³ для композита) предел текучести. При температуре 1300 °С однофазный сплав на основе Ni_3Al обнаруживает твердо-жидкое поведение при сжатии. Проведены испытания на ползучесть при сжатии в вакууме при температурах 1000 – 1200 °С. С применением парного и параметрического методов математического анализа процессов ползучести по Холломону получены регрессионные уравнения связи скорости ползучести, напряжения и температуры испытания. Рассчитаны пределы ползучести по заданным допускам на скорость установившейся ползучести и обратные им величины. Показано, что при всех температурах испытания композиционный материал обладает меньшей скоростью ползучести (до 7 раз) и более высокими пределами ползучести (до 2,5 раз), чем никелевый сплав, на основе которого он сконструирован. Определены энергии активации ползучести исследованных материалов при использовании экспоненциального закона связи экспериментальных величин. Найденная энергия активации ползучести для никелевого сплава близка к значениям энергии активации самодиффузии никеля в Ni_3Al и материалах на основе (230 ÷ 310 кДж/моль), а для композита – к энергии активации самодиффузии вольфрама (503 кДж/моль).

Ключевые слова: интерметаллид Ni_3Al , композиционный материал с сотовой структурой, испытание на сжатие, предел текучести, ползучесть, пределы ползучести, энергия активации, регрессионный анализ ползучести.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-3-228-234

Развитие металловедения жаропрочных материалов идет по пути создания как собственно жаропрочных сплавов, так и жаропрочных композиционных материалов. Одним из вариантов получения высокой жаропрочности является создание композиционных материалов с сотовой структурой [1], где элементами строения являются интерметаллид никеля NiAl в форме зерен (основа материала) и тугоплавкие металлы (молибден, вольфрам) в форме сплошной оболочки, покрывающей зерна NiAl . В такой композиции абсолютные недостатки обоих компонентов (низкая пластичность и вязкость химического соединения – интерметаллида NiAl [2] и нулевая окалинстойкость тугоплавкого металла – вольфрама) взаимно улучшаются: композит с сотовой структурой обладает повышенной вязкостью разрушения при комнатной температуре и значительной окалинстойкостью при 1000 – 1200 °С [3 – 4].

В предлагаемой работе подобный принцип структурного конструирования композитов применен к более

пластичному (хотя и менее жаропрочному) интерметаллиду Ni_3Al [5]. Исследование структуры и высокотемпературных свойств этого материала – предмет настоящей работы.

Композиционный материал получали методами порошковой металлургии. Структурной единицей композиционного материала являлась гранула (зерно) округлой формы средним размером 25 мкм из никелевого сплава, на которую методом химического газофазного осаждения было нанесено сплошное вольфрамовое покрытие толщиной ~0,4 мкм по методике, описанной в работе [6]¹. При выборе основы никелевого сплава ориентировались на химический состав сплава «нимовал», показавшего по данным авторов [7 – 9] хорошее сочетание жаропрочности и сопротивления высокотемпературному окислению. Химические составы прототипа никелевого сплава, собственно никелевого сплава, используемого в этой работе, и полученного композиционного материала на его основе представлены в табл. 1.

¹ Нанесение покрытия осуществлялось Ермиловым А.Г.

Химический состав исследуемых материалов

Table 1. Chemical composition of the studied materials

Материал	Содержание легирующих элементов, % (по массе)						
	C	Mo	W	Fe	Al	Ni (основа)	Другие
Ni ₃ Al	0,01	5	16,3	1,3	5	72,4	–
Ni ₃ Al + W	0,08	3	43	0,5	4,5	48,9	–
«Нимовал»	0,002 – 0,013	10,8 – 10,3	11,3 – 11,0	–	6,00 – 6,18	69 – 71	Mn = 0,01 – 0,10; Si = 0,01 – 0,10; Y = 0,01

Рентгенофазовый анализ как исходных порошков, так и компактов фиксировал присутствие либо упорядоченной ГЦК-фазы (Ni₃Al) в исходном материале, либо одновременное присутствие упорядоченной ГЦК-фазы (Ni₃Al) и ОЦК-фазы (W) в композите². Порошок с нанесенным слоем вольфрама подвергался прессованию по методике получения синтетических алмазов [1]³. Размер компактов цилиндрического вида: диаметр 4,5 мм, высота 5 мм. Пористость материала, измеренная на металлографических шлифах, составляла 1,2 – 2,4 % об. По такой же методике получали и компакты из порошка никелевого сплава, не подвергавшегося покрытию слоем вольфрама. Структура материалов приведена на рис. 1. На образцах проводились механические испытания на сжатие для определения предела текучести на воздухе при температурах 20 – 1300 °С и испытания на ползучесть в вакууме 10⁻³ мм рт. ст. при температурах 1000 – 1200 °С по методике, представленной в работе [10] длительностью до 10 ч для определения скорости ползучести и пределов ползучести по методике, описанной в работе [11].

В табл. 2 представлены результаты испытаний на сжатие. Из них следует, что предел текучести композиционного материала (Ni₃Al + W) при температурах 20 – 1000 °С выше, чем однофазного сплава на основе Ni₃Al (до 1,7 раз). Однако при более высокой температуре испытания предел текучести композиционного материала сравнивается с пределом текучести никелевого сплава (рис. 2, а). Так же ведет себя и удельный (нормированный на плотность 7,8 г/см³ для сплава и 9,5 г/см³ для композита) предел текучести (рис. 2, б). При 1300 °С сплав на основе Ni₃Al обладает нулевой прочностью и по внешнему проявлению при нагружении находится в области твердо-жидкого состояния, но с сохранением макроформы образца при отсутствии нагрузки.

По экспериментальным первичным кривым ползучести (в координатах «укорочение образца – время испытания») определяли деформацию на линейной стадии [12 – 14]. На основании этих данных рассчитывали

скорость установившейся ползучести $\dot{\epsilon}$. Графическими результатами анализа ползучести являлись зависимости скорости установившейся ползучести от напряжения. На рис. 3 приведены результаты испытания на ползучесть в координатах $\log(\dot{\epsilon}) - \log(\sigma)$. Аналитическими выражениями, описывающими процесс ползучести, являлись линейные уравнения парных связей скорости ползучести с напряжением (в двойных логарифмических координатах вида $\log(\dot{\epsilon}) = a_E + b_E \cdot \log(\sigma)$).

Данные табл. 3 и рис. 3 показывают, что композиционный материал обладает меньшей скоростью ползучести (до 7 раз) и более высокими пределами ползучести

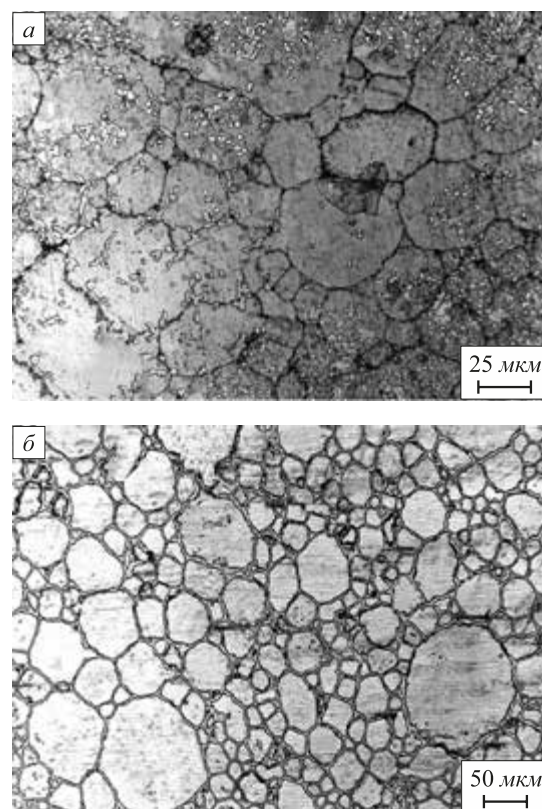


Рис. 1. Микроструктура сплава на основе Ni₃Al (а) и композиционного материала с сотовой структурой Ni₃Al + W (б)

Fig. 1. Microstructure of the alloy based on Ni₃Al (a) and composite material with cell structure Ni₃Al + W (b)

² Рентгеновский анализ проведен Козловым Д.А.

³ Прессование проведено Лаптевым А.И.

Таблица 2

Значения пределов текучести $\sigma_{0,2}$, МПа исследуемых материалов

Table 2. Values of yield stress $\sigma_{0,2}$ (in MPa) of the studied materials under study

$T, ^\circ\text{C}$	Никелевый сплав	Композиционный материал
20	674 ± 59	1152
750	$294 \pm 29,4$	—
800	—	392 ± 49
1000	$123,5 \pm 19,6$	$198 \pm 15,7$
1100	$80,4 \pm 6,9$	$87,2 \pm 6,9$
1200	$42,1 \pm 2,9$	$48 \pm 2,9$
1300	0**	*

* Испытание при этой температуре не проводили.

** Поведение под нагрузкой, характерное для твердого жидкого состояния с нулевой прочностью при сжатии

чести (до 2,5 раз), чем никелевый сплав, на основе которого он сконструирован, при всех температурах испытания.

Определенным неудобством приведенного выше анализа является то, что расчет характеристик ползучести по уравнениям парных зависимостей можно проводить только при тех температурах, при которых проходили испытания и для которых получены уравнения (хотя сами эти уравнения и позволяют обеспечить самую высокую точность прогноза). Расширение прогностических возможностей математического анализа заключается в нахождении уравнений связи всех трех

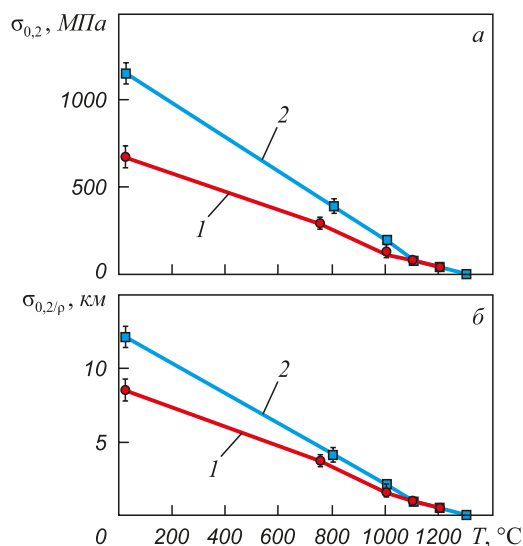


Рис. 2. Температурные зависимости пределов текучести (a – относительных, b – удельных) исследованных материалов: 1 – сплав на основе Ni_3Al ; 2 – композиционный материал $\text{Ni}_3\text{Al} + \text{W}$

Fig. 2. Temperature dependences of the yield strength (a – relative, b – specific) of studied materials: 1 – alloy based on Ni_3Al ; 2 – composite material $\text{Ni}_3\text{Al} + \text{W}$

переменных – температуры, скорости ползучести и напряжения. Широко известны и применяются два типа таких зависимостей – экспоненциальная «по Аррениусу» вида $y = B \exp\left(\pm \frac{Q + D}{RT}\right)$ и параметрическая «по Холломону», в которой связь параметра Холломона $P = \frac{T}{1000} [C_H \pm \log(D)]$ и искомой функции чаще всего представляют в линейной форме вида $\log(y) = aP + b$. Для примера, под y можно принимать скорость ползучести; под D – напряжение; под T – абсолютную температуру; Q , R , C_H , a , b – константы физические, экспериментально определяемые или постулируемые. Форма связи функции и параметра Холломона находится по экспериментальной зависимости анализируемых величин. [15 – 16].

Анализ закономерностей ползучести по аррениусовской зависимости позволяет находить энергию активации процесса ползучести, но требует использования не только экспериментально зафиксированных двух независимых переменных (например, обратной температуры и напряжения), но и производных от них комбинаций (например, произведения напряжения на обратную температуру). В то же время, анализ по Холломону более прост в применении (независимых переменных – две), но требует определения (или постулирования) значения константы Холломона (в частом случае метода Холломона, методе Ларсена-Миллера, эта константа всегда принимается равной 20). Точность аппроксимации по Аррениусу и по Холломону примерно одинакова.

В данной работе проведен поиск регрессионной модели по Холломону для двух видов зависимостей: скорости ползучести от напряжения и температу-

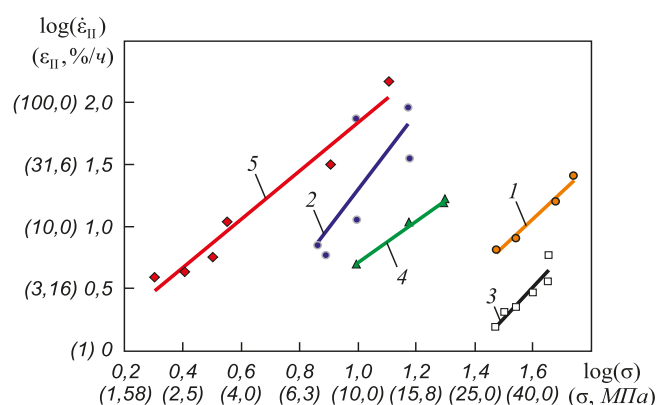


Рис. 3. Зависимость скорости ползучести от напряжения в двойных логарифмических координатах для сплава на основе Ni_3Al (1, 2) и композита $\text{Ni}_3\text{Al} + \text{W}$ (3 – 5) при 1000 °C (1, 3), 1100 °C (2, 4) и 1200 °C (5). Точки на графике – эксперимент, линии – аппроксимации

Fig. 3. Dependence of creep rate on the strength in double logarithmic coordinates for the alloy based on Ni_3Al (1, 2) and composite $\text{Ni}_3\text{Al} + \text{W}$ (3 – 5) at 1000 °C (1, 3), 1100 °C (2, 4) and 1200 °C (5). Points on the graph – experiment, lines – approximations

Пределы ползучести и скорости ползучести исследованных материалов

Table 3. Ultimate strength of creep and creep rate of the studied materials

Материал	T, °C	Анализируемые характеристики			
		заданный уровень напряжения, МПа	рассчитанная скорость ползучести, %/ч	заданная скорость ползучести, %/ч	рассчитанный предел ползучести, МПа
Никелевый сплав	1000	30,0	6,1	1	13,6
		35,0	8,7	3	22,1
		40,0	11,7	6	30,0
		45,0	15,2	10	37,4
	1100	7,5	8,0	3	7,0
		10,0	19,5	10	8,9
		12,5	38,8	30	11,1
		15,0	68,2	—	—
	1200*	1,5	4,8	3	1,5
		2,0	11,2	10	1,9
		2,5	21,9	20	2,0
		3,0	38,1	30	2,6
Композит с сотовой структурой	1000	30,0	1,6	1	26,4
		35,0	2,4	3	38,3
		40,0	3,3	6	48,5
		45,0	4,5	10	57,7
	1100	7,5	3,1	3	7,4
		10,0	5,1	10	15,0
		12,5	7,4	30	28,5
		15,0	10,1	—	—
	1200	2,5	4,7	3	2,0
		5,0	18,5	10	3,7
		7,5	41,0	20	5,2
		10,0	72,0	30	6,3
		12,5	111,6	—	—

* Прогноз по уравнениям Холломоны.

ры (далее зависимости такого вида будут называться прямыми) и напряжения от температуры и скорости ползучести (таким зависимостям присвоено название обратных). Последовательность анализа по Холломону двухэтапна: на первом этапе проводится расчет соответствующих параметров Холломоны, а на втором ищется форма математической связи рассчитанных параметров Холломоны с анализируемой зависимой переменной. Так, для прямой зависимости на первом этапе рассчитываются параметры Холломоны по формуле $P_E = \frac{T}{1000} [C_E + \log(\sigma)]$, а на втором ищутся коэффициенты линейного уравнения связи $\log(\dot{\epsilon}) = a_E + b_E \log(\sigma)$. Линейная форма связи зависимой переменной с параметром Холломоны наблюдалась во всех анализах, проведенных в данной работе. Константу Холломоны

всегда находили численным методом, варьируя ее значения от -100 до $+100$, рассчитанные по признаку минимума суммы квадратов разности и соответствующих экспериментальных значений зависимой переменной (для рассмотренного выше примера – разницы между вычисленными и измеренными в опытах логарифмами скоростей ползучести). Полученные уравнения связи (прямые и обратные) для обоих материалов (сплава и композита) приведены в табл. 4.

Полученные уравнения (см. табл. 4) использованы для расчета прогнозных характеристик ползучести для сплава на основе Ni_3Al при $1200^\circ C$ (испытание при этой температуре для данного материала не делали).

Наличие данных испытаний на ползучесть при разных температурах позволило определить кажущуюся энергию активации процесса. Для этого использована

Уравнения связи экспериментальных величин

Table 4. Equations of the connection between experimental quantities

Вид зависимости	Анализируемый материал	
	сплав на основе Ni ₃ Al	композит Ni ₃ Al+W
Прямая	$\log(\dot{\epsilon}) = -23,907 + 2,041 \frac{T}{1000} [8 + \log(\sigma)]$	$\log(\dot{\epsilon}) = -15,806 + 1,333 \frac{T}{1000} [8 + \log(\sigma)]$
Обратная	$\log(\sigma) = 9,924 - 0,172 \frac{T}{1000} [39 - \log(\dot{\epsilon})]$	$\log(\sigma) = 9,697 - 0,326 \frac{T}{1000} [20 - \log(\dot{\epsilon})]$

экспоненциальная зависимость скорости ползучести от температуры и напряжения в виде [17, 18]

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n \exp\left(-\frac{Q + \log(\sigma)}{RT}\right),$$

которая после логарифмирования приводится к линейному виду

$$\log(\dot{\epsilon}) = \log(A) - \frac{Q}{RT} \log(e) - \log(\sigma) \frac{\log(e)}{RT}.$$

Второе слагаемое в этом выражении содержит значение энергии активации. Коэффициенты такого уравнения могут быть найдены с помощью какой-либо стандартной расчетной программы типа Mathcad, Statistica, Excel и т. п. Энергии активации процесса ползучести, найденные в данном исследовании, составили 240 600 Дж/моль для сплава на основе Ni₃Al и 502 600 Дж/моль для композита Ni₃Al + W. Значение энергии активации для никелевого сплава близко к значениям энергии активации самодиффузии никеля в Ni₃Al и материалах на его основе (230 ÷ 310 кДж/моль) [19 – 21], а для композита – к энергии активации самодиффузии вольфрама (503 кДж/моль) [22]. Похожая картина наблюдалась и для материалов с таким же строением, но на основе интерметаллида NiAl. Энергия активации ползучести собственно соединения NiAl равнялась 267 750 кДж/моль и была близка к энергии активации объемной самодиффузии компонентов в этом соединении (180 – 260 кДж/моль по данным [23 – 25]), а энергия активации композиционного материала с сотовой структурой на его основе – 560 кДж/моль.

Выводы. Предел текучести композиционного материала (Ni₃Al + W) с сотовой структурой при температурах 20 – 1000 °С выше, чем однофазного сплава на основе Ni₃Al (до 1,7 раз), но при более высокой температуре испытания предел текучести композиционного материала сравнивается с пределом текучести никелевого сплава.

При всех температурах испытания композиционный материал обладает меньшей скоростью ползучести (до 7 раз) и более высокими пределами ползучести

(до 2,5 раз), чем никелевый сплав, на основе которого он сконструирован.

Энергия активации ползучести для никелевого сплава близка к значениям энергии активации самодиффузии никеля в Ni₃Al и материалах на основе (230 ÷ 310 кДж/моль), а для композита – к энергии активации самодиффузии вольфрама (503 кДж/моль).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Беломятцев М.Ю., Штрель М.А., Медведев В.В. и др. Структура и свойства композиционных материалов с сотовой структурой на основе интерметаллида NiAl // Изв. вуз. Черная металлургия. 2006. № 1. С. 40 – 44.
2. Kimura Y., Pope D.P. Ductility and toughness in intermetallics // Intermetallics. 1998. Vol. 6. No. 6. P. 567 – 571.
3. Беломятцев М.Ю., Моляров А.В., Арсенкин А.М. Трещиностойкость композитов системы NiAl – W(W + Mo) с сотовой структурой // Изв. вуз. Черная металлургия. 2010. № 9. С. 41 – 44.
4. Беломятцев М.Ю., Козлов Д.А., Еремин А.В. Воздействие внешней среды и температуры на структуру, фазовый состав и механические свойства интерметаллида NiAl и материалов на его основе. Сообщение 2. Взаимодействие материалов с кислородом и азотом // Изв. вуз. Черная металлургия. 2011. № 9. С. 32 – 38.
5. Каблов Е.Н., Бунтушкин В.П., Поварова К.Б. и др. Малолегированные легкие жаропрочные высокотемпературные материалы на основе интерметаллида Ni₃Al // Металлы. 1999. № 1. С. 58 – 65.
6. Ермилов А.Г. Металлизация термоциклированием. – М., Саранск: Тип. «Красный Октябрь», 2006. – 256 с.
7. Ohno T., Watanabe R., Nonomura T. Development of a die material for isothermal forging of superalloys in air // Transactions ISIJ. 1987. Vol. 27. No. 1. P. 34 – 41.
8. Ohno T., Watanabe R., Fukui T., Tanaka K. Isothermal forging of Waspaloy in air with a new die material // Transactions ISIJ. 1988. Vol. 28. No. 11. P. 958 – 964.
9. Tabaru T., Hanada S. High temperature strength of Ni₃Al-base alloys // Intermetallics. 1998. Vol. 6. No. 7 – 8. P. 735 – 739.
10. Беломятцев М.Ю. Высокотемпературные испытания малых образцов интерметаллидов на сжатие // Изв. вуз. Черная металлургия. 2000. № 11. С. 42 – 44.
11. Беломятцев М.Ю., Ераносов Я.В., Чертов С.С. Испытания микрообразцов на кратковременную ползучесть при сжатии // Изв. вуз. Черная металлургия. 2005. № 3. С. 46 – 50.
12. Розенберг В.М. Основы жаропрочности металлических материалов. – М.: Металлургия, 1973. – 328 с.
13. Золоторевский В.С. Механические свойства металлов. – М.: МИСиС, 1998. – 400 с.

14. Бернштейн М.Л., Займовский В.А. Механические свойства металлов. – М.: Металлургия, 1979. – 496 с.
15. Химушин Ф.Ф. Жаропрочные стали и сплавы. – М.: Металлургия, 1969. – 752 с.
16. Шлякман Б.М., Ямпольский О.Н., Ратушев Д.В. Один способ определения константы C в параметре Холломоны // Металловедение и термическая обработка металлов. 2010. № 9. С. 48 – 51.
17. Гарофало Ф. Законы ползучести и длительной прочности металлов и сплавов / Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1968. – 304 с.
18. Чадек Й. Ползучесть металлических материалов / Пер. с чешск. – М.: Мир, 1987. – 304 с.
19. Bokstein B.S., Bokstein S.Z., Spitsberg I.T. Ni self-diffusion in alloyed Ni_3Al // *Intermetallics*. 1996. Vol. 4. No. 7. P. 517 – 523.
20. Frank S., Rüsing J., Herzig Chr. Grain boundary self-diffusion of ^{63}Ni in pure boron-doped Ni_3Al // *Intermetallics*. 1996. Vol. 8. No. 7. P. 601 – 611.
21. Базылева О.А., Поварова К.Б., Казанская Н.К., Дроздов А.А. Редкоземельные металлы в сплавах на основе алюминидов никеля. III. Структура и свойства многокомпонентных сплавов на основе Ni_3Al // *Металлы*. 2009. № 2. С. 69 – 75.
22. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. – М.: Металлургия, 1978. – 348 с.
23. Miracle D.B. The physical and mechanical properties of $NiAl$ // *Acta Metallurgica et Materialia*. 1993. Vol. 41. No. 3. P. 949 – 985.
24. Поварова К.Б., Банных О.А. Принципы создания сплавов на основе интерметаллидов. Ч. I // *Материаловедение*. 1999. № 2. С. 27 – 33.
25. Поварова К.Б., Банных О.А. Принципы создания сплавов на основе интерметаллидов. Ч. II // *Материаловедение*. 1999. № 3. С. 29 – 37.

Поступила в редакцию 19 марта 2018 г.

После доработки 2 апреля 2018 г.

Принята к публикации 21 февраля 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. Vol. 62. No. 3, pp. 228–234.

HIGH TEMPERATURE STRENGTH OF COMPOSITE MATERIAL WITH CELL STRUCTURE ON THE BASIS OF Ni_3Al INTERMETALLIDIDE

M.Yu. Belomyttsev¹, Fung Tuan An²

REFERENCES

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

² Le Quy Don University of Science and Technology, Hanoi, Vietnam

Abstract. The powder metallurgy method was used to obtain materials in the form of a single-phase alloy based on Ni_3Al and in the form of composite material ($Ni_3Al + W$) with cell structure based on it. The structural unit of the composite material was a round granule (grain) with average size of 25 μm from nickel alloy, on which the continuous tungsten coating with thickness of $\sim 0.4 \mu m$ was deposited by chemical vapor deposition. Compression tests at room temperature have shown that the yield stress of composite material ($Ni_3Al + W$) with cell structure at temperatures of 20 – 1000 °C is higher than of single-phase Ni_3Al -based alloy (up to 1.7 times), but at higher test temperature the yield strength of the composite is compared with the yield strength of the nickel alloy. The specific yield strength (that is, normalized for the density of 7.8 g/cm³ for the alloy and of 9.5 g/cm³ for the composite) behaves similarly. At the temperature of 1300 °C, single-phase Ni_3Al -based alloy exhibits solid-liquid behavior under compression. Creep tests were carried out for compression under vacuum at temperatures of 1000 – 1200 °C. Using the pair and parametric methods of mathematical analysis of creep processes according to Hollomon, regression equations of creep rate, stress and temperature of the test were obtained. The ultimate strength of creep for the given tolerances for steady-state creep rate and inverse values were calculated. It is shown that at all test temperatures the composite material has lower creep rate (up to 7 times) and higher ultimate strength of creep (up to 2.5 times) than the nickel alloy on which it is based. Creep activation energies of the materials studied are determined using the exponential law of coupling of experimental values. The creep activation energy for the nickel alloy found is close to the activation energy of nickel self-diffusion in Ni_3Al and materials based on it (230 ÷ 310 kJ/mol), and for the composite – to self-diffusion activation energy of tungsten (503 kJ/mol).

Keywords: Ni_3Al intermetallide, composite material, cell structure, compression test, yield strength, creep, ultimate strength of creep, activation energy, creep regression analysis.

1. Belomyttsev M.Yu., Shtremel' M.A., Medvedev V.V., Mochalov B.V., Chernukha L.G. Structure and properties of composite materials with cell structure based on $NiAl$ intermetallide. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2006, no. 1, pp. 40–44. (In Russ.).
2. Kimura Y., Pope D.P. Ductility and toughness in intermetallics. *Intermetallics*. 1998, vol. 6, no. 6, pp. 567–571.
3. Belomyttsev M.Yu., Molyarov A.V., Arsenkin A.M. Crack resistance structure composites of honeycombed $NiAl-W(W + Mo)$ -system. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2010, no. 9, pp. 41–44. (In Russ.).
4. Belomyttsev M.Yu., Kozlov D.A., Eremin A.V. Effects of environmental and temperature on structure, phase composition and mechanical properties of intermetallics and $NiAl$ -based materials. Message 2. Interacting of materials with oxygen and nitrogen. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2011, no. 9, pp. 32–38. (In Russ.).
5. Kablov E.N., Buntushkin V.P., Povarova K.B., Bazyleva O.A., Morozova G.I., Kazanskaya N.K. Light low-alloy high-temperature materials based on the intermetallide Ni_3Al . *Russian Metallurgy (Metally)*. 1999, no. 1, pp. 69–75.
6. Ermilov A.G. *Metallizatsiya termotsiklirvaniem* [Metallization by thermocycling]. Moscow, Saransk: Tip. “Kras. Okt.”, 2006, 256 p. (In Russ.).
7. Ohno T., Watanabe R., Nonomura T. Development of a die material for isothermal forging of superalloys in air. *Transactions ISIJ*. 1987, vol. 27, no. 1, pp. 34–41.
8. Ohno T., Watanabe R., Fukui T., Tanaka K. Isothermal forging of Waspaloy in air with a new die material. *Transactions ISIJ*. 1988, vol. 28, no. 11, pp. 958–964.
9. Tabaru T., Hanada S. High temperature strength of Ni_3Al -base alloys. *Intermetallics*. 1998, vol. 6, no. 7–8, pp. 735–739.
10. Belomyttsev M.Yu. High-temperature tests of intermetallides small samples on compression. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2000, no. 11, pp. 42–44. (In Russ.).
11. Belomyttsev M.Yu., Eranosov Ya.V., Chertov S.S. Tests of micro-samples for short-term creep under compression. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2005, no. 3, pp. 46–50. (In Russ.).
12. Rozenberg V.M. Rozenberg V.M. *Osnovy zharoprochnosti metallicheskikh materialov* [Fundamentals of high-temperature strength of metallic materials]. Moscow: Metallurgiya, 1973, 328 p. (In Russ.).
13. Zolotarevskii V.S. *Mekhanicheskie svoystva metallov* [Mechanical properties of metals]. Moscow: MISiS, 1998, 400 p. (In Russ.).

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-3-228-234

14. Bernshtein M.L., Zaimovskii V.A. *Mekhanicheskie svoistva metallov* [Mechanical properties of metals]. Moscow: Metallurgiya, 1979, 496 p. (In Russ.).
15. Khimushin F.F. *Zharoprochnye stali i splavy* [Heat-resistant steels and alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1969, 752 p. (In Russ.).
16. Shlyakman B.M., Yampol'skii O.N., Ratushev D.V. A method for determining constant C in the Hollomon parameter. *Metal Science and Heat Treatment*. 2011, vol. 52, no. 9-10, pp. 451–453.
17. Garofalo F. *Fundamentals of Creep and Creep-rupture in metals*. New York and London, 1965. (Russ.ed.: Garofalo F. *Zakony polzuchesti i dlitel'noi prochnosti metallov i splavov*. Moscow: Metallurgiya, 1968, 304 p.).
18. Čadek Josef. *Creep in metallic materials*. Prague: Academia, 1988, 372 p. (Russ.ed.: Čadek J. *Polzuchest' metallicheskih materialov*. Moscow: Mir, 1987, 304 p.).
19. Bokstein B.S., Bokstein S.Z., Spitsberg I.T. Ni self-diffusion in alloyed Ni₃Al. *Intermetallics*. 1996, vol. 4, no. 7, pp. 517–523.
20. Frank S., Rüsing J., Herzig Chr. Grain boundary self-diffusion of ⁶³Ni in pure boron-doped Ni₃Al. *Intermetallics*. 1996, vol. 8, no. 7, pp. 601–611.
21. Bazyleva O.A., Povarova K.B., Kazanskaya N.K., Drozdov A.A. Rare-earth metals in nickel aluminide-based alloys: III. Structure and properties of multicomponent Ni₃Al-based alloys. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2009, no. 2, pp. 154–159.
22. Bokstein B.S. *Diffuziya v metallakh* [Diffusion in metals]. Moscow: Metallurgiya, 1978, 348 p. (In Russ.).
23. Miracle D.B. The physical and mechanical properties of NiAl. *Acta Metallurgica et Materialia*. 1993, vol. 41, no. 3, pp. 949–985.
24. Povarova K.B., Bannykh O.A. Principles of creating alloys based on intermetallics. Part I. *Materialovedenie*. 1999, no. 2, pp. 27–33. (In Russ.).
25. Povarova K.B., Bannykh O.A. Principles of creating alloys based on intermetallics. Part II. *Materialovedenie*. 1999, no. 3, pp. 29–37. (In Russ.).

Information about the authors:

M.Yu. Belomytsev, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair “Metallography and Physics of Strength” (myubelom@yandex.ru)
Fung Tuan An, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor, Head of the Laboratory (anh7676@yandex.ru)

Received March 19, 2018

Revised April 2, 2018

Accepted February 21, 2019

УДК 621.7.044: 669.14: 620.18

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПАДА ПЕРЕОХЛАЖДЕННОГО АУСТЕНИТА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ ТРУБНОЙ СТАЛИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСА GLEEBLE 3500*

Полецков П.П., д.т.н., профессор кафедры технологий обработки материалов

Денисов С.В., д.т.н., профессор кафедры технологий обработки материалов

Никитенко О.А., к.т.н., инженер-исследователь, научный сотрудник

научно-исследовательского сектора (olganikitenko@list.ru)

Чукин Д.М., младший научный сотрудник научно-исследовательского сектора

Гущина М.С., магистрант кафедры технологий обработки материалов

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

Аннотация. Одним из эффективных направлений, способствующих переходу от феррито-перлитной структуры к бейнитной и, следовательно, обеспечивающих повышение прочностных свойств низкоуглеродистых легированных сталей, является применение контролируемой прокатки. Обзор литературных источников показал, что на современном этапе развития науки до сих пор отсутствуют детальные исследования, на основании которых можно делать выводы о влиянии особенностей строения бейнита, обеспечивающего оптимальные свойства низкоуглеродистых легированных сталей. Для определения температурно-временных параметров и режимов проведения обработки с целью получения таких структур весьма целесообразным является установление влияния скорости охлаждения на структуру и свойства рассматриваемой группы стали. В настоящей работе исследованы особенности распада переохлажденного аустенита низкоуглеродистой комплексно-легированной трубной стали, содержащей 0,062 % C; 1,80 % Mn; 0,120 % Mo; 0,032 % Cr; 0,90 % Ni и прочие элементы (Al, Cu, V, Nb, Ti). Определены режимы обработки, обеспечивающие получение бейнитных структур с повышенными прочностными характеристиками в стали исследуемого состава. Установлено, что при малых скоростях охлаждения, не превышающих 6 °C/с, в микроструктуре, помимо феррита, формируется зернистый (или глобулярный) бейнит, состоящий из бейнитной α -фазы и «островков» мартенситно-аустенитной составляющей размером 1 – 6 мкм. При скорости охлаждения 6 °C/с происходит переход к реечному бейниту, по границам реек которого располагаются карбиды и остаточный аустенит. При скоростях охлаждения более 16 °C/с бейнит имеет пакетно-реечное строение. В диапазоне скоростей охлаждения от 50 до 150 °C/с средняя ширина реек бейнитной α -фазы уменьшается с 2,24 до 1,32 мкм.

Ключевые слова: низкоуглеродистая комплексно-легированная трубная сталь, термокинетическая диаграмма распада переохлажденного аустенита, исследовательский комплекс Gleeble 3500, dilatометрия, скорость охлаждения, бейнит, твердость.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-3-235-240

ВВЕДЕНИЕ

Широкое применение в трубной промышленности нашли низкоуглеродистые легированные стали с феррито-перлитной структурой. Мировой опыт научных исследований показал, что при такой микроструктуре в низкоуглеродистой трубной стали невозможно достичь прочностных свойств, превышающих класс прочности K60 (X70) в сочетании с требуемыми пластическими характеристиками, хладостойкостью и свариваемостью. Необходимы структуры совершенно другого типа. Одним из эффективных и современных направлений, обеспечивающих получение трубных сталей с повышенными характеристиками прочности, является переход от феррито-перлитной структуры к бей-

нитной [1 – 3]. Высокие показатели прочности такой структуры в низкоуглеродистых сталях достигаются за счет формирования кристаллов α -фазы, обладающих повышенной плотностью дефектов кристаллического строения [3 – 5]. Оптимальная структура с бейнитной α -фазой может быть получена лишь при правильном подборе условий охлаждения в температурном интервале протекания фазовых превращений [5 – 9].

В научных трудах [3, 10] показано, что применение ускоренного охлаждения обеспечивает повышение прочностных свойств для сталей простого состава на 40 – 50 Н/мм², а для легированных сталей на 80 – 100 Н/мм² и, кроме того, позволяет устранить полосчатость структуры и снизить анизотропию свойств. Выявлено, что свойства стали, в структуре которой присутствует бейнит, определяются типом самого бейнита и зависят не только от количества, но и от его морфологических особенностей. Следует отметить, что большой научный вклад в этой области внесли труды

* Работа проведена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках реализации комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства, выполняемого с участием российского высшего учебного заведения (договор 03.G25.31.0235).

М.Л. Бернштейна [11], В.М. Счастливецова [12 – 14], Л.И. Эфрона [5, 10], М.А. Смирнова [4, 15], Ю.И. Матросова [16], Ю.Д. Морозова [5, 16 – 17] и других ученых. Однако, несмотря на большой мировой опыт проведенных исследований, следует подчеркнуть, что до сих пор не существуют достаточно надежные подходы к выбору той или иной бейнитной структуры, позволяющей иметь не только повышенные прочностные свойства, но и достаточно высокие вязко-пластические характеристики. Кроме того, отсутствует однозначная система классификации и точное толкование морфологических особенностей бейнитных структур, которые наблюдаются при ускоренном охлаждении в низкоуглеродистых легированных сталях, а также их влияние на свойства. Для одной и той же структуры часто используются разные термины и, наоборот, один и тот же термин может обозначать разные структуры.

На основании вышеизложенного была поставлена цель работы: исследование влияния температурно-временных параметров на структуру, фазовые превращения и особенности строения бейнитной составляющей.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Лабораторные эксперименты по выплавке, прокатке, а также металлографические, dilatометрические исследования и испытания механических свойств опытных образцов трубной стали, содержащей 0,062 % C; 1,80 % Mn; 0,12 % Mo; 0,032 % Cr; 0,90 % Ni и прочие элементы (Ti, Nb, V, Al, Cu) выполнены в ООО «ИЦ Термомодеформ-МГТУ» и ЦКП НИИ «Наносталей» (г. Магнитогорск).

С целью установления особенностей распада переохлажденного аустенита образцы нагревали до температуры 1000 °C с применением комплекса Gleeble 3500, осуществляли выдержку в течение 15 мин, а затем охлаждали со скоростями 0,05; 0,1; 0,5; 1; 4; 6; 8; 16; 22; 50; 75 и 150 °C/c.

На основании полученных dilatометрических кривых зависимости изменения диаметра образца от температуры с использованием модуля Pocket Jaw на комплексе Gleeble 3500 по перегибам определяли критические точки стали указанного состава.

Травление образцов осуществляли методом опускания полированной поверхности в ванну с 4 %-ным раствором HNO_3 .

С целью установления особенностей формирования микроструктуры был использован оптический микроскоп Axio Observer с применением системы компьютерной программы анализа изображений Thixomet PRO [18], а также растровый электронный микроскоп (РЭМ) JSM 6490 LV.

Твердость HV_1 определяли в соответствии с ГОСТ 9450-60 на твердомеоре Buchler Mikromet методом вдавливания алмазной пирамидки.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изображения микроструктуры образцов исследуемой стали после охлаждения с различными скоростями, полученные с помощью оптического микроскопа, представлены на рис. 1.

Установлено, что при малых скоростях охлаждения от 0,05 до 0,5 °C/c наблюдается преимущественно феррито-бейнитная структура с темными составляющими (рис. 1, а – в), которые по показаниям РЭМ представляют собой участки перлита (П) (рис. 2, а), участки мартенситно-аустенитной составляющей (МА) и «островки второй фазы» смешанного типа, состоящие из перлита и МА-составляющей (П + МА) (рис. 2, б).

При этом перлит не имеет четко выраженного чередования пластин цементита и феррита. Пластин цементита имеют различную толщину, могут быть изогнуты и разделены на отдельные части. Такой перлит в низкоуглеродистых сталях классифицируют как выродившийся [1, 4, 15].

При скоростях охлаждения выше 0,5 °C/c перлитное превращение практически полностью подавляется и во всем исследуемом интервале скоростей формируется преимущественно бейнитная структура различной морфологии (рис. 1, в – д).

С помощью электронно-микроскопического анализа удалось установить особенности строения бейнита при различных скоростях охлаждения (рис. 3).

При скоростях охлаждения в диапазоне от 0,05 до 6 °C/c помимо феррита в структуре образуется бейнит, состоящий из бейнитной α -фазы «островков» МА-составляющей размером 1 – 6 мкм (рис. 3, а). Такой бейнит классифицируют как зернистый или глобулярный [15, 20]. Аналогичная структура бейнита была обнаружена в работе [21]. По одним литературным данным зернистый (глобулярный) бейнит образуется лишь при непрерывном охлаждении [22], по другим может возникать и в изотермических условиях [15]. Но во всех случаях формирование такого бейнита происходит в верхней части температурного интервала промежуточного превращения.

В данном случае это, очевидно, интервал от 700 до 500 °C. На сегодняшний день не имеется четкого объяснения механизма возникновения такого бейнита. Отмечается, что в условиях непрерывного охлаждения пластинчатые кристаллы бейнитной α -фазы разрастаются и «грубеют», а лишь потом принимают форму, близкую к равноосной [21 – 22]. По другим литературным источникам высказывается предложение, что кристаллы глобулярного бейнита растут по диффузионно-контролируемому ступенчатому механизму [15]. Бейнитная α -фаза при своем росте захватывает островки с непревращенным аустенитом с повышенным содержанием углерода, что приводит к беспорядочному расположению вторичных фаз (карбидов) внутри глобулярных кристаллов, образующихся при окончательном охлаждении. В этом же диапазоне охлаждения обнаруживается

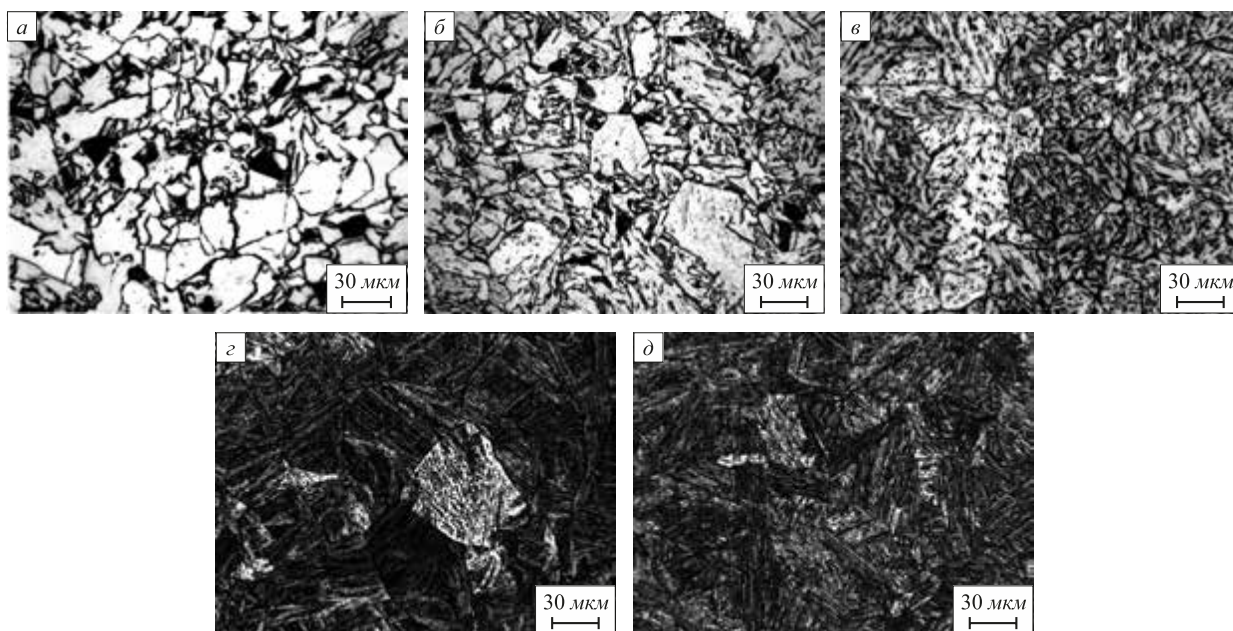


Рис. 1. Микроструктура исследуемой стали после охлаждения со скоростью, °C/s: 0,05 (а), 0,1 (б), 0,5 (в), 8 (г) и 75 (д), $\times 500$

Fig. 1. Microstructure of the investigated steel after cooling at different rates at °C/s: 0.05 (a), 0.1 (б), 0.5 (в), 8 (г) and 75 (д), $\times 500$

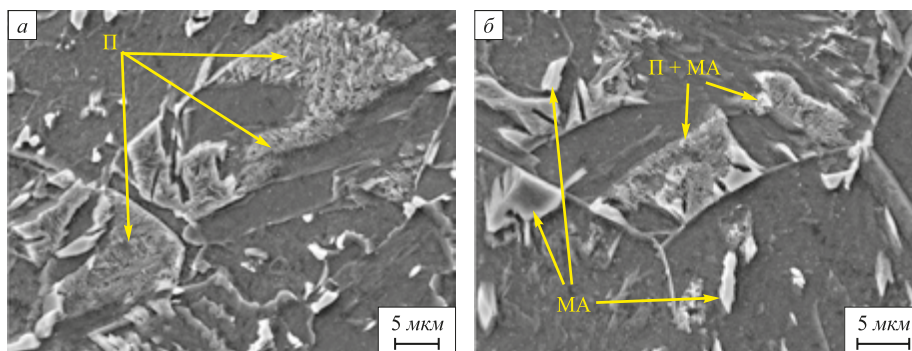


Рис. 2. Характерная микроструктура исследуемой стали после охлаждения со скоростями 0,05 – 0,5 °C/s: строение перлита (П), $\times 2500$ (а), участки мартенситно-аустенитной составляющей (МА) и «островки второй фазы» смешанного типа (П+МА), $\times 3000$ (б)

Fig. 2. Typical microstructure of the investigated steel after cooling with 0.05 – 0.5 °C/s rate: structure of perlite (П), $\times 2500$ (a), areas of martensitic-austenitic component (МА) and “areas of the second phase” mixed type (П + МА), $\times 3000$ (б)

бейнит, имеющий вытянутую игольчатую форму, который, согласно классификации, предложенной М.А. Смирновым [4, 15], называют игольчатым (рис. 3, б – в). Установлено, что кристаллы бейнитной α -фазы расположены преимущественно параллельно (рис. 3, б), но могут быть ориентированы и хаотично (рис. 3, в).

В работах зарубежных авторов [21 – 22] указывается, что зернистый и игольчатый бейнит появляются в одном температурном интервале, однако зернистый бейнит возникает при более медленном охлаждении, чем игольчатый.

В интервале 6 – 16 °C/s уменьшается ширина рек, наблюдается их более выраженная организация в пакеты, таким образом формируется так называемый реечный бейнит (рис. 3, г, д). Границы рек декорированы

мелкими частицами «вторых», которые, скорее всего, являются карбидами и остаточным аустенитом.

При скорости охлаждения более 16 °C/s изменяется вид реечного бейнита – он становится пакетно-реечным (рис. 3, е) [19]. С увеличением скорости охлаждения от 50 до 150 °C/s средняя ширина рек бейнитной α -фазы уменьшается с 2,22 до 1,34 мкм.

После охлаждения со скоростью 0,05 °C/s твердость образца составила 201 НВ. Такое невысокое значение твердости объясняется присутствием феррита, перлита и небольшого количества бейнита. По мере увеличения скорости охлаждения увеличивается доля бейнита и, соответственно, возрастает твердость.

На основании проведенного комплекса металлографических исследований и дилатометрического анализа

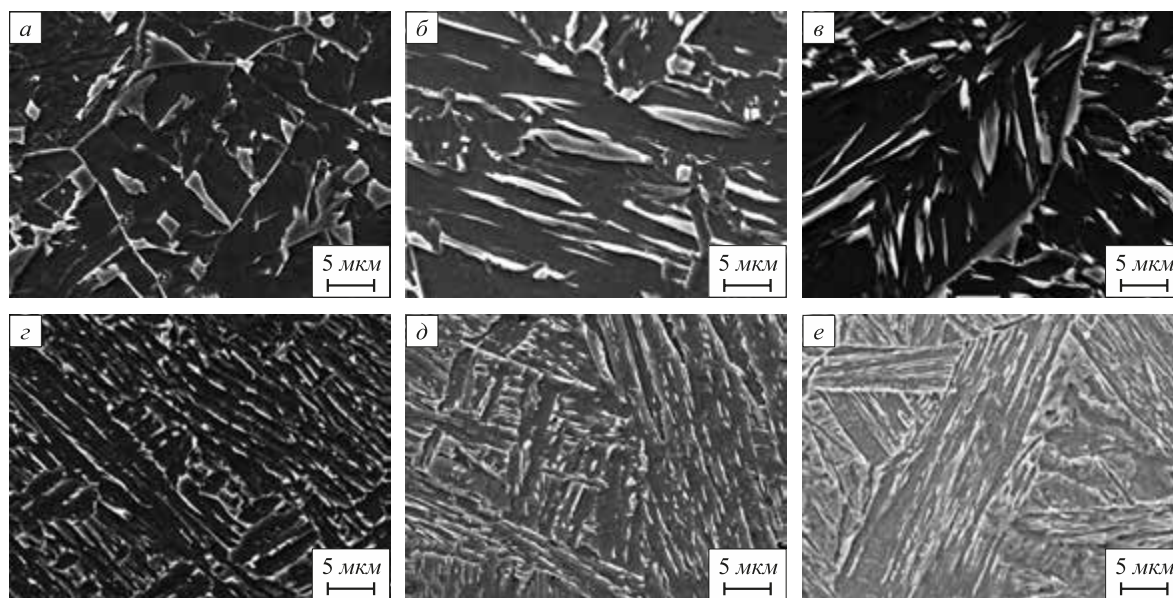


Рис. 3. Морфология бейнита в стали после охлаждения со скоростью, °C/с:
0,1 (а); 0,5 (б); 4 (в); 6 (г); 16 (д); 75 (е), ×3000

Fig. 3. Morphology of bainite in steel after cooling at different rates at °C/s:
0.1 (a); 0.5 (b); 4 (c); 6 (d); 16 (d); 75 (e), ×3000

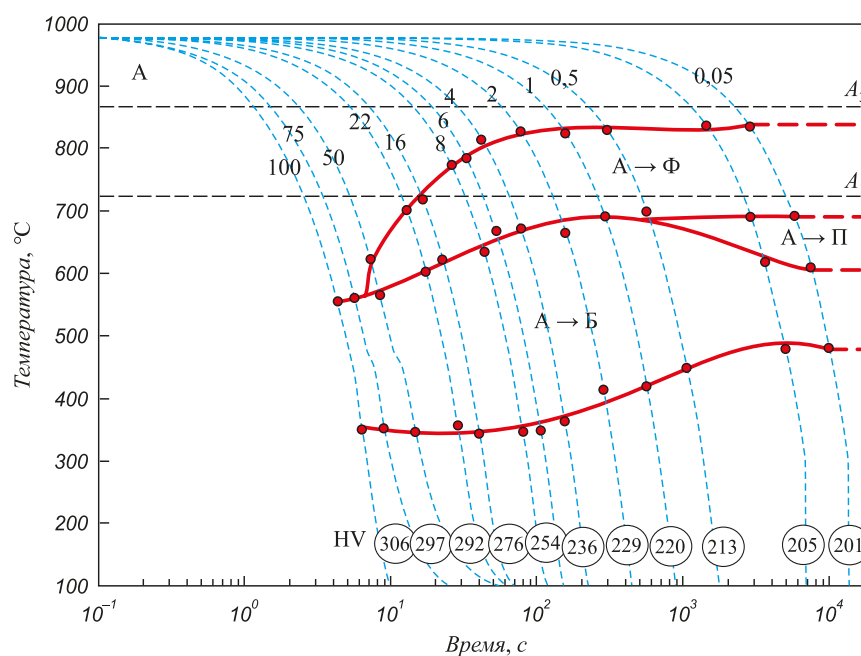


Рис. 4. Термокинетическая диаграмма распада переохлажденного аустенита трубной стали, содержащей 0,062 % C; 1,80 % Mn; 0,12 % Mo; 0,032 % Cr; 0,90 % Ni и прочие элементы (Ti, Nb, V, Al, Cu)

Fig. 4. CCT diagram of decay of supercooled austenite pipe steel with
0.062 % C; 1.80 % Mn; 0.12 % Mo; 0.032 % Cr; 0.90 % Ni and other elements (Ti, Nb, V, Al, Cu)

была построена термокинетическая диаграмма распада переохлажденного аустенита стали указанного состава (рис. 4).

Распад переохлажденного аустенита при охлаждении со скоростью от 1 до 50 °C/с начинается с выделения по диффузионному механизму при температурах 730 – 720 °C избыточного феррита.

По мере увеличения скорости охлаждения температура начала выделения феррита понижается и при 50 °C/с его выделение подавлено полностью.

При скоростях охлаждения от 0,05 и до 0,5 °C/с по диффузионному механизму формируется и перлит. Превращение начинается при температуре около 700 °C и заканчивается при температуре около 680 °C.

При скорости охлаждения, превышающей 0,5 °C/с, распад аустенита с выделением перлита подавляется полностью.

Бейнитное превращение реализуется во всем рассматриваемом интервале скоростей охлаждения от 0,05 до 150 °C/с. Однако промежуточное (бейнитное) превращение в стали не идет до конца. Частично не превращенный аустенит остается между кристаллами бейнитной α -фазы при охлаждении вплоть до комнатной температуры и может претерпевать мартенситное превращение. Однако в данном исследовании дилатометрическими испытаниями не было зафиксировано заметного увеличения объема образца и, соответственно, мартенситной точки превращения.

Выводы

С использованием исследовательского комплекса Gleeble 3500 установлены закономерности структурно-фазовых превращений при различной скорости охлаждения в стали, содержащей 0,062 % C; 1,80 % Mn; 0,12 % Mo; 0,032 % Cr; 0,90 % Ni и прочие элементы (Al, Cu, V, Nb, Ti). Определены морфологические особенности бейнитной составляющей, формирующейся при скоростях охлаждения от 0,05 до 100 °C/с. Построенная термокинетическая диаграмма является новой, она отсутствует в известных справочниках и необходима при выборе режимов термической и термомеханической обработки стали указанного состава.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пышминцев И.Ю., Фарбер В.М. Методы упрочнения трубных сталей // *Сталь*. 2005. № 7. С. 67 – 74.
2. Thompson S.W., Colvin D.J., Krauss G. Continuous cooling transformations and microstructure in low-carbon high-strength low-alloy plate steel // *Met. Trans.* 1990. Vol. 21A. No. 4. P. 1493 – 1507.
3. Bramfitt B.L., Speer J.G. A perspective on the morphology of bainite // *Met. Trans.* 1990. Vol. 21A. No. 4. P. 817 – 829.
4. Смирнов М.А., Пышминцев И.Ю., Борякова А.Н. Влияние скорости охлаждения на свойства низкоуглеродистой трубной стали // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия»*. 2007. Вып. 9. № 21(93). С. 15 – 18.
5. Эфрон Л.И., Ильинский В.И., Голованов А.В., Морозов Ю.Д. Металловедческие основы получения хладостойких трубных сталей путем высокотемпературной контролируемой прокатки // *Сталь*. 2003. № 6. С. 69 – 72.
6. Krauss G., Thompson S.W. Ferritic microstructures in continuously cooled low-and ultralow carbon steels // *ISI International*. 1995. Vol. 35. No. 8. P. 937 – 945.
7. Копцева Н.В., Чукин Д.М., Ефимова Ю.Ю. и др. Исследование влияния скорости охлаждения на формирование структуры ка-
8. Чукин М.В., Полецков П.П., Копцева Н.В. и др. Структурно-фазовые превращения при непрерывном охлаждении высокопрочных среднеуглеродистых комплексно-легированных низкоуглеродистых сталей // *Теория и технология металлургического производства*. 2016. № 1 (18). С. 57 – 62.
9. Чукин М.В., Салганик В.М., Полецков П.П. и др. Основные виды и области применения стратегического высокопрочного листового проката // *Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова*. 2014. № 4. С. 41 – 44.
10. Эфрон Л.И. Формирование структуры и механических свойств конструкционных сталей при термомеханической обработке в потоке прокатного стана // *Сталь*. 1995. № 8. С. 57 – 64.
11. Бернштейн М.Л., Займовский В.А., Капуткина Л.М. Термомеханическая обработка стали. – М.: Металлургия, 1983. – 480 с.
12. Счастливцев В.М., Копцева Н.В., Артемова Т.В. Электронно-микроскопическое исследование структуры мартенсита в малоуглеродистых сплавах железа // *Физика металлов и материаловедение*. 1976. Т. 41. № 6. С. 1251 – 1260.
13. Садовский В.Д., Фокина Е.А., Счастливцев В.М. Остаточный аустенит в закаленной стали. – М.: Наука, 1986. – 111с.
14. Родионов Д.П., Счастливцев В.М., Степанова Н.Н., Смирнов Л.В. Форма мартенситных кристаллов в пакетном (реечном) мартенсите // *Физика металлов и материаловедение*. 1986. Т. 61. № 1. С. 115 – 120.
15. Смирнов М.А., Пышминцев И.Ю., Борякова А.Н. Классификация микроструктур низкоуглеродистых трубных сталей // *Металлург*. 2010. № 7. С. 45 – 51.
16. Эфрон Л.И., Ильинский В.И., Морозов Ю.Д., Голованов А.В. Разработка и промышленное опробование трубной стали повышенной прочности и хладостойкости с преимущественно бейнитной структурой // *Сталь*. 2003. № 9. С. 83 – 87.
17. Матросов Ю.И. Разработка принципов микролегирования и режимов контролируемой прокатки малоуглеродистых сталей для труб магистральных газопроводов: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. – М., 1982. – 42 с.
18. Koptseva N.V., Chukin M.V., Nikitenko O.A. Use of the Thixomet pro software for quantitative analysis of the ultrafine-grain structure of low-and medium-carbon steels subjected to equal channel angular pressing // *Metal Science and Heat Treatment*. 2012. Vol. 54. No. 7 – 8. P. 387 – 392.
19. Bhadeshia H.K. Bainite in steels. 2nd ed. – London: Ins. of Materials, 2001. – 454 p.
20. Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю., Счастливцев В.М., Яковлева И.Л. Кинетика образования бейнита и пакетного мартенсита. I. Учет структуры пакета // *Физика металлов и материаловедение*. 2000. Т. 90. № 5. С. 55 – 65.
21. Свищенко В.В., Чепрасов Д.П., Ивановский А.А., Филатов Ю.А. Особенности фазового состава продуктов промежуточного превращения в стали 24X2HAc // *Ползуновский Вестник*. 2005. № 2. Часть 2. С. 95 – 97.
22. ASM Handbook. Vol. 9: Metallography and Microstructures. – ASM Int, 2004. – 1184 p.

Поступила в редакцию 31 июля 2017 г.

После доработки 7 февраля 2019 г.

Принята к публикации 21 февраля 2019 г.

DECAY OF SUPERCOOLED AUSTENITE OF LOW-CARBON PIPE STEEL WITH THE USE OF GLEEBLE 3500 COMPLEX

P.P. Poletskov, S.V. Denisov, O.A. Nikitenko, D.M. Chukin, M.S. Gushchina

Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Chelyabinsk Region, Russia

Abstract. The promising direction in improving the strength properties of low-carbon steels is the use of controlled rolling providing formation of structures with prevalence of a bainite component. Analysis of the references has shown that now there are no detailed researches which allow to approve what morphological type of bainite provides the most optimal properties. In this regard in the present work the influence of cooling rate on the structure, properties, and structural-phase transformations of low-carbon complex-alloyed pipe steel containing 0.062 % C; 1.80 % Mn; 0.12 % Mo; 0.032 % Cr, 0.90 % Ni and other elements (Al, Cu, V, Nb, Ti) was studied. The dilatometric method was used to construct the CCT diagram of the decay of supercooled austenite of low-carbon complex-alloyed pipe steel. The qualitative and quantitative analysis of microstructure was carried out and hardness after various speeds of cooling was determined. There were identified the cooling rates providing bainite structures and increase in the strength properties of steel with specified composition. At a cooling rate since 0.05 to 6 °C/s, along with ferrite, a globular bainite is formed in the microstructure, consisting of bainitic α -phase and "islands" of martensite-austenite component ranging in size from 1 – 6 μm . At a cooling rate of 6 °C/s, conversion to reed bainite is observed, along with the borders of which the carbides and residual austenite are located. At cooling rates of more than 16 °C/s, bainite becomes bag-rack. With an increase in cooling rate from 50 to 150 °C/s, the average width of the bainite α -phase rails decreases from 2.22 to 1.32 μm .

Keywords: low-carbon complex pipe steel, CCT diagram, research complex Gleeble 3500, dilatometry, cooling rate, bainite, hardness.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-3-228-240

REFERENCES

- Pyshmintsev I.Yu., Farber V.M. Strengthening pipe steel. *Steel in Translation*. 2005, vol. 35, no. 7, pp. 47–56.
- Thompson S.W., Colvin D.J., Krauss G. Continuous cooling transformations and microstructure in low-carbon high-strength low-alloy plate steel. *Met. Trans.* 1990, vol. 21 A, no. 4, pp. 1493–1507.
- Bramfitt B.L., Speer J.G. A perspective on the morphology of bainite. *Met. Trans.* 1990, vol. 21 A, no. 4, pp. 817–829.
- Smirnov M.A., Pyshmintsev I.Yu., Boryakova A.N. Effect of cooling rate on the properties of low-carbon pipe steel. *Vestnik YuUrGU*. 2007, Issue 9, no. 21 (93), pp. 15–18. (In Russ.).
- Efron L.I., Il'inskii V.I., Golovanov A.V., Morozov Yu.D. Production of cold-resistant tube steels by controlled high-temperature rolling. *Steel in Translation*. 2003, vol. 33, no. 6, pp. 60–65.
- Krauss G., Thompson S.W. Ferritic microstructures in continuously cooled low-and ultralow carbon steels. *ISIJ International*. 1995, vol. 35, no. 8, pp. 937–945.
- Koptseva N.V., Chukin D.M., Efimova Yu.Yu., Nikitenko O.A., Ishimov A.S. Investigation of influence of cooling rate on the formation of wire rod structure from 80R steel for the production of high-strength reinforcement. *Chernye metally*. 2014, no. 2, pp. 23–31. (In Russ.).
- Chukin M.V., Poletskov P.P., Koptseva N.V., Baryshnikov M.P., Efimova Yu.Yu., Nikitenko O.A., Ishimov A.S., Gushchina M.S., Berezhnaya G.A. Structural-phase transformations during continuous cooling of high-strength medium-carbon complex-alloyed low-blazed steels. *Teoriya i tekhnologiya metallurgicheskogo proizvodstva*. 2016, no. 1(18), pp. 57–62. (In Russ.).
- Chukin M.V., Salganik V.M., Poletskov P.P., Denisov S.V., Kuznetsova A.S., Berezhnaya G.A., Gushchina M.S. Main types and applications of strategic high-strength sheet metal. *Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. G.I. Nosova*. 2014, no. 4, pp. 41–44. (In Russ.).
- Efron L. I. Formation of structures and mechanical properties of constructional steels during thermomechanical treatment in flow of the rolling mill. *Stal'*. 1995, no. 8, pp. 57–64. (In Russ.).
- Bernshteyn M.L., Zaimovskii V.A., Kaputkina L.M. *Termomekhanicheskaya obrabotka stali* [Thermomechanical treatment of steel]. Moscow: Metallurgiya, 1983, 480 p. (In Russ.).
- Schastlivtsev V.M., Koptseva N.V., Artemova T.V. Electron microscopic investigation of the martensite structure in low-carbon iron alloys. *Physics of Metals and Metallography*. 1976, vol. 41, no. 6, pp. 109–118.
- Sadovskii V.D., Fokina E.A., Schastlivtsev V.M. *Ostatochnyi austenit v zakalennom stali* [Residual austenite in hardened steel]. Moscow: Nauka, 1986, 111 p. (In Russ.).
- Rodionov D.P., Schastlivtsev V.M., Stepanova N.N., Smirnov L.V. Shape of the martensite crystals in packet (lath) martensite. *Physics of Metals and Metallography*. 1986, vol. 61, no. 1, pp. 109–114.
- Smirnov M.A., Pyshmintsev I.Yu., Boryakova A.N. Classification of low-carbon pipe steel microstructures. *Metallurgist*. 2010, vol. 54, no. 7-8, pp. 444–454.
- Efron L.I., Il'inskii V.I., Morozov I.D., Golovanov A.V. Tube steel of increased strength and low-temperature stability with predominantly bainite structure. *Steel in Translation*. 2003, vol. 33, no. 9, pp. 66–72.
- Matrosov Yu.I. *Razrabotka printsipov mikrolegirovaniya i rezhimov kontroliruemoi prokatki maloperlitnykh staley dlya trub magistral'nykh gazoprovodov: avtoref. diss. doktora tekhn. nauk*. [Development of the principles of micro alloying and controlled rolling modes for low-perlite steels for main gas pipelines: Extended Abstract of Dr. Sci. Diss.]. Moscow: 1982, 42 p. (In Russ.).
- Koptseva N.V., Chukin M.V., Nikitenko O.A. Use of the Thixomet pro software for quantitative analysis of the ultrafine-grain structure of low-and medium-carbon steels subjected to equal channel angular pressing. *Metal Science and Heat Treatment*. 2012, vol. 54, no. 7-8, pp. 387–392.
- Bhadeshia H.K. *Bainite in steels*. 2nd ed. London: Ins. of Materials, 2001, 454 p.
- Mirzaev D.A., Okishev K.Yu., Schastlivtsev V.M., Yakovleva I.L. Kinetics of the formation of bainite and packet martensite: I. Effect of the structure of packets. *Physics of Metals and Metallography*. 2000, vol. 90, no. 5, pp. 471–480.
- Svishchenko V.V. Features of phase composition of intermediates in steel 24Kh2NACH. *Polzunovskii Vestnik*. 2005, no. 2, Part 2, pp. 95–97. (In Russ.).
- ASM Handbook. Vol. 9: Metallography and Microstructures*. ASM Int., 2004, 1184 p.

Funding. The work was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation as part of a comprehensive project to create high-tech production, carried out with the participation of the Russian higher education institution (contract 03.G25.31.0235).

Information about the authors:

P.P. Poletskov, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair "Materials Processing Technologies"

S.V. Denisov, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair "Materials Processing Technologies"

O.A. Nikitenko, Cand. Sci. (Eng.), Research Engineer, Research Associate of Scientific Research Sector (olganikitenko@list.ru)

D.M. Chukin, Junior Researcher of Scientific Research Sector

M.S. Gushchina, MA Student of the Chair "Materials Processing Technologies"

Received July 31, 2017

Revised February 7, 2019

Accepted February 21, 2019

УДК 669.014

ВЛИЯНИЕ КРЕМНИЯ НА РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВАХ Ni–Co–Cr

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 влияния кремния на растворимость кислорода в расплавах системы Ni–Co–Cr при 1873 К. Кремний в расплавах системы Ni–Co–Cr при малых его содержаниях практически не влияет на концентрацию кислорода, которая определяется содержанием хрома. При более высоком содержании кремния, после смены механизма процесса взаимодействия хрома и кремния с кислородом, когда уже кремний определяет растворимость кислорода в расплаве, концентрация кислорода снижается. Однако раскислительная способность кремния в расплавах системы Ni–Co–Cr при повышенных его содержаниях значительно ниже, чем в расплавах системы Ni–Co.

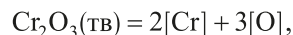
Ключевые слова: система Ni–Co–Cr, расплавы, кремний, кислород, растворимость.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-3-241-245

В современной технике нашли широкое применение сплавы системы Ni–Co–Cr в качестве жаропрочных. Одной из вредных примесей в них является кислород. Присутствие кислорода приводит к снижению физико-механических и служебных свойств сплавов. При их выплавке в качестве раскислителя и легирующего элемента используют кремний [1–3]. Изучение физико-химических свойств растворов кислорода в расплавах системы Ni–Co–Cr–Si имеет не только теоретическое, но существенное практическое значение, поскольку дает возможность оптимизировать процессы получения этих сплавов. Наличие данных о термодинамике растворов кислорода в жидких никеле и кобальте [4, 5] позволяет оценить влияние хрома и кремния на растворимость кислорода в расплавах системы Ni–Co–Cr–Si.

Из компонентов основы сплава хром обладает значительно большим сродством к кислороду, чем никель и кобальт [6]. В расплавах системы Ni–Co–Cr при содержании хрома выше 0,01–0,16 % (в зависимости от содержания кобальта) продуктом реакции взаимодействия хрома с кислородом является оксид Cr₂O₃ [7]. Поскольку растворимость кислорода в расплаве контролирует хром, то при содержании хрома больше ~0,2 % оксидная фаза над расплавом системы Ni–Co–Cr насыщена по отношению к Cr₂O₃ и содержит только оксид хрома.

Взаимодействие хрома и кислорода в расплаве может быть описано реакцией



$$K_{\text{Cr}} = \frac{([\% \text{Cr}] f_{\text{Cr}})^2 ([\% \text{O}] f_{\text{O}})^3}{a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}}. \quad (1)$$

Концентрацию кислорода, равновесную с заданным содержанием хрома в расплаве, для реакции (1) можно рассчитать по уравнению

$$\begin{aligned} \lg [\% \text{O}]_{\text{Cr}} = \frac{1}{3} \{ & \lg K_{\text{Cr}} + \lg a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 2 \lg [\% \text{Cr}] - \\ & - [2e_{\text{Cr}}^{\text{Cr}} + 3e_{\text{O}}^{\text{Cr}}] [\% \text{Cr}] - [3e_{\text{O}}^{\text{O}} + 2e_{\text{Cr}}^{\text{O}}] [\% \text{O}] - \\ & - 3r_{\text{O}}^{\text{Cr}} [\% \text{Cr}]^2 \}, \end{aligned} \quad (2)$$

где e_i^j – параметр взаимодействия первого порядка, а r_i^j – параметр взаимодействия второго порядка при выражении концентрации компонентов в массовых процентах. Поскольку оксид Cr₂O₃ при 1873 К твердый ($T_{\text{пл}} = 2603 \text{ К}$ [8]), $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 1$, принимаем в качестве стандартного состояния чистый твердый компонент оксид хрома при температуре расплава.

Величину $[\% \text{O}]$ в правой части уравнения (2) можно выразить через отношение $\left(\frac{K_{\text{Cr}}}{[\% \text{Cr}]^2 f_{\text{Cr}}^2 f_{\text{O}}^3} \right)^{1/3}$.

При $[\% \text{O}] \rightarrow 0$ коэффициент активности $f_{\text{O}} \rightarrow 1$. В связи с малостью величины $[\% \text{O}]$ можно принять $\frac{K_{\text{Cr}}}{[\% \text{Cr}]^2 f_{\text{Cr}}^2 f_{\text{O}}^3} \approx \frac{K_{\text{Cr}}}{[\% \text{Cr}]^2 f_{\text{Cr}}^2}$. Такая замена не вносит за-

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

метной погрешности в расчеты [6]. Тогда уравнение (2) примет вид:

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Cr}} = \frac{1}{3} \left\{ \lg K_{\text{Cr}} - 2 \lg[\% \text{Cr}] - \right. \\ \left. - [2e_{\text{Cr}}^{\text{Cr}} + 3e_{\text{O}}^{\text{Cr}}][\% \text{Cr}] - [3e_{\text{O}}^{\text{O}} + 2e_{\text{Cr}}^{\text{O}}] \times \right. \\ \left. \times \left(\frac{K_{\text{Cr}}}{[\% \text{Cr}]^2 f_{\text{Cr}}^2} \right)^{1/3} - 3r_{\text{O}}^{\text{Cr}} [\% \text{Cr}]^2 \right\}. \quad (2a)$$

В сплавах системы Ni–Co–Cr, содержащих кремний, растворимость кислорода в расплаве контролируют хром и кремний. Кремний обладает значительно большим сродством к кислороду, чем хром [6]. Однако при весьма низких содержаниях кремния в расплавах хром при высоких его содержаниях является более сильным раскислителем. Принимаем, что в этом случае оксидная фаза насыщена по отношению к оксиду хрома и содержит только оксид Cr_2O_3 , хотя в действительности в оксидной фазе может присутствовать в том или ином количестве оксид кремния SiO_2 . Данное допущение не оказывает заметного влияния на результаты расчета. Такой подход обоснован и описан в работе [6].

Концентрацию кислорода в расплаве, равновесную с хромом и кремнием в случае весьма низких содержаниях кремния, можно рассчитать по уравнению

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Cr+Si}} = \frac{1}{3} \left\{ \lg K_{\text{Cr}} - 2 \lg[\% \text{Cr}] - \right. \\ \left. - [2e_{\text{Cr}}^{\text{Cr}} + 3e_{\text{O}}^{\text{Cr}}][\% \text{Cr}] - [2e_{\text{Cr}}^{\text{Si}} + 3e_{\text{O}}^{\text{Si}}][\% \text{Si}] - \right. \\ \left. - [3e_{\text{O}}^{\text{O}} + 2e_{\text{Cr}}^{\text{O}}] \left(\frac{K_{\text{Cr}}}{[\% \text{Cr}]^2 f_{\text{Cr}}^2} \right)^{1/3} - 3r_{\text{O}}^{\text{Cr}} [\% \text{Cr}]^2 \right\} = \\ = \lg[\% \text{O}]_{\text{Cr}} - \left[\frac{2}{3} e_{\text{Cr}}^{\text{Si}} + e_{\text{O}}^{\text{Si}} \right] [\% \text{Si}]. \quad (3)$$

Продуктом реакции при раскислении кремнием расплавов Ni–Co–Cr при более высоких его содержаниях в расплаве, когда уже он является более сильным раскислителем, является оксид SiO_2 [9]. Взаимодействие кремния с кислородом описывается реакцией

$$\text{SiO}_2(\text{тв}) = [\text{Si}] + 2[\text{O}], \\ K_{\text{Si}} = \frac{([\% \text{Si}] f_{\text{Si}})([\% \text{O}] f_{\text{O}})^2}{a_{\text{SiO}_2}}. \quad (4)$$

Концентрация кислорода, равновесная с заданным содержанием кремния, может быть рассчитана по уравнению

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

Поскольку оксид SiO_2 при 1873 К твердый ($T_{\text{пл}} = 1999 \text{ К}$ [10]), $a_{\text{SiO}_2} = 1$, принимаем в качестве стандартного состояния чистый твердый компонент оксид кремния при температуре расплава.

Смена механизма реакции раскисления происходит в условной точке при содержании кремния, определяемом уравнениями (3) и (5). Такой подход носит, естественно, формальный характер, так как смена механизма процесса раскисления происходит в некотором интервале содержаниях кремния. Принимаем, что после этой условной точки оксидная фаза насыщена по отношению к оксиду кремния и содержит только оксид SiO_2 , хотя в действительности в зависимости от содержания кремния в расплаве в оксидной фазе может присутствовать в том или ином количестве оксид хрома. Данное допущение не оказывает заметного влияния на результаты расчета, как это обосновано и описано в работе [6].

Для расплавов системы Ni–Co–Cr из всего многообразия их составов можно выделить три наиболее часто встречающихся состава основы сплавов: Ni – 10 % Co – 10 % Cr; Ni – 15 % Co – 15 % Cr и Ni – 20 % Co – 20 % Cr [1 – 3]. Рассмотрим зависимость растворимости кислорода в этих сплавах от содержания хрома и кремния. Значения констант равновесия реакции раскисления хромом и кремнием никель-кобальтовых сплавов, содержащих 10, 15 и 20 % Co, а также значения параметров взаимодействия, характеризующие растворы кислорода в этих расплавах, приведены в таблице. Данные для сплавов Ni – 10 % Co, Ni – 15 % Co и Ni – 20 % Co рассчитаны по методике, описанной в работе [15].

В расплавах Ni – 10 % Co, Ni – 15 % Co и Ni – 20 % Co при 1873 К растворимость кислорода составляет 0,51; 0,48 и 0,44 % соответственно [15]. Равновесная концентрация кислорода в расплавах Ni – 10 % Co – 10 % Cr, Ni – 15 % Co – 15 % Cr и Ni – 20 % Co – 20 % Cr, рассчитанная по уравнению (2a) с учетом значений величины константы равновесия реакции (1) и параметров взаимодействия (см. таблицу), составляет:

– для сплава Ni – 10 % Co – 10 % Cr

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Cr}} = -2,545 - \frac{2}{3} \lg[\% \text{Cr}] + 0,137[\% \text{Cr}] + \\ + \frac{9,020 \cdot 10^{-4}}{[\% \text{Cr}]^{2/3}} - 2,176 \cdot 10^{-3} [\% \text{Cr}]^2 = -2,058, \\ [\text{O}] = 0,875 \cdot 10^{-2} \%;$$

Значения констант равновесия реакций раскисления расплавов Ni – 10 % Co, Ni – 15 % Co, Ni – 20 % Co и параметров взаимодействия при 1873 К

Table 1. Equilibrium constants for deoxidation reactions of Ni – 10 % Co; Ni – 15 % Co, Ni – 20 % Co melts and interaction parameters at 1873 K

Параметр (оксид)	Ni	Ni – 10 % Co	Ni – 15 % Co	Ni – 20 % Co	Co
$\lg K_{Cr} (Cr_2O_3)$	–7,753 [7]	–7,634	–7,577	–7,522	–7,029 [7]
$\lg K_{Si} (SiO_2)$	–6,563 [9]	–6,489	–6,464	–6,446	–6,435 [9]
e_O^O	0 [4]	0	0	0	0 [5]
e_{Cr}^{Cr}	0,0083 [4]	0,0075	0,0071	0,0067	0 [5]
e_O^{Cr}	–0,150 [11]	–0,142	–0,138	–0,134	–0,07 [5]
e_{Cr}^O	–0,500 [11]	–0,474	–0,461	–0,448	–0,24 [5]
e_{Si}^{Si}	0,190 [12]	0,176	0,169	0,162	0,05 [5]
e_{Cr}^{Si}	0,0154 [13]	0,0156	0,0157	0,0158	0,0176 [14]
e_{Si}^{Cr}	0,0103 [13]	0,0104	0,0105	0,0105	0,0115 [14]
e_O^{Si}	–0,065 [12]	–0,079	–0,086	–0,093	–0,206 [6]
e_{Si}^O	–0,110 [12]	–0,135	–0,148	–0,161	–0,365 [6]
r_O^{Cr}	$2,415 \cdot 10^{-3}$ [11]	$2,176 \cdot 10^{-3}$	$2,057 \cdot 10^{-3}$	$1,937 \cdot 10^{-3}$	0 [5]

– для сплава Ni – 15 % Co – 15 % Cr

$$\lg[\% O]_{Cr} = -2,526 - \frac{2}{3} \lg[\% Cr] + 0,133[\% Cr] + \frac{9,165 \cdot 10^{-4}}{[\% Cr]^{2/3}} - 2,057 \cdot 10^{-3} [\% Cr]^2 = -1,772,$$

$$[O] = 1,691 \cdot 10^{-2} \%;$$

– для сплава Ni – 20 % Co – 20 % Cr

$$\lg[\% O]_{Cr} = -2,508 - \frac{2}{3} \lg[\% Cr] + 0,130[\% Cr] + \frac{9,290 \cdot 10^{-4}}{[\% Cr]^{2/3}} - 1,937 \cdot 10^{-3} [\% Cr]^2 = -1,556,$$

$$[O] = 2,778 \cdot 10^{-2} \%;$$

При раскислении расплавов Ni – 10 % Co – 10 % Cr, Ni – 15 % Co – 15 % Cr и Ni – 20 % Co – 20 % Cr кремнием при весьма низких его содержаниях, когда хром является более сильным раскислителем, концентрацию кислорода, равновесную с заданным содержанием хрома и кремния, можно рассчитать по уравнению (3). С учетом значений параметров взаимодействия (см. таблицу) уравнение (3) примет вид:

– для сплава Ni – 10 % Co – 10 % Cr

$$\lg[\% O]_{Cr+Si} = -2,058 + 0,069[\% Si];$$

– для сплава Ni – 15 % Co – 15 % Cr

$$\lg[\% O]_{Cr+Si} = -1,772 + 0,076[\% Si];$$

– для сплава Ni – 20 % Co – 20 % Cr

$$\lg[\% O]_{Cr+Si} = -1,556 + 0,082[\% Si].$$

При более высоких содержаниях кремния в расплаве, когда уже он является более сильным раскислителем, концентрацию кислорода, равновесную с заданным содержанием кремния и хрома, в зависимости от содержания кремния можно рассчитать по уравнению (5). С учетом величины константы равновесия реакции раскисления кремнием и параметров взаимодействия (см. таблицу) уравнение (5) примет вид:

– для сплава Ni – 10 % Co – 10 % Cr

$$\lg[\% O]_{Si+Cr} = -2,094 - \frac{1}{2} \lg[\% Si] - 0,009[\% Si] + \frac{0,385 \cdot 10^{-4}}{[\% Si]^{1/2}};$$

– для сплава Ni – 15 % Co – 15 % Cr

$$\lg[\% O]_{Si+Cr} = -1,702 - \frac{1}{2} \lg[\% Si] + 0,0014[\% Si] + \frac{0,434 \cdot 10^{-4}}{[\% Si]^{1/2}};$$

– для сплава Ni – 20 % Co – 20 % Cr

$$\lg[\% O]_{Si+Cr} = -1,421 - \frac{1}{2} \lg[\% Si] + 0,012[\% Si] + \frac{0,481 \cdot 10^{-4}}{[\% Si]^{1/2}}.$$

Решая совместно уравнения (3) и (5), можно определить содержание кремния [% Si]*, при котором происходит смена механизма реакции раскисления:

- для сплава Ni – 10 % Co – 10 % Cr [% Si]* = 0,85 %;
- для сплава Ni – 15 % Co – 15 % Cr [% Si]* = 1,38 %;
- для сплава Ni – 20 % Co – 20 % Cr [% Si]* = 1,86 %.

Рассчитанные по уравнениям (3) и (5) равновесные концентрации кислорода в расплавах Ni – 10 % Co – 10 % Cr, Ni – 15 % Co – 15 % Cr и Ni – 20 % Co – 20 % Cr при 1873 К приведены на рисунке в сравнении с данными о растворимости кислорода в расплавах систем Ni–Co [15] и Ni–Co–Si [9]. Растворимость кислорода в расплавах систем Ni–Co и Ni–Co–Cr показана штриховыми линиями. Зависимость концентрации кислорода от содержания кремния для сплавов Ni – 10 % Co, Ni – 15 % Co и Ni – 20 % Co при 1873 К может быть описана уравнениями [9]:

$$\begin{aligned} \lg[\% \text{O}]_{\text{Ni} - 10 \% \text{Co}} &= -3,245 - \frac{1}{2} \lg[\% \text{Si}] - \\ &- 0,009[\% \text{Si}] + \frac{0,385 \cdot 10^{-4}}{[\% \text{Si}]^{1/2}}; \\ \lg[\% \text{O}]_{\text{Ni} - 15 \% \text{Co}} &= -3,232 - \frac{1}{2} \lg[\% \text{Si}] + \\ &+ 0,0014[\% \text{Si}] + \frac{0,434 \cdot 10^{-4}}{[\% \text{Si}]^{1/2}}; \\ \lg[\% \text{O}]_{\text{Ni} - 20 \% \text{Co}} &= -3,223 - \frac{1}{2} \lg[\% \text{Si}] + \\ &+ 0,012[\% \text{Si}] + \frac{0,481 \cdot 10^{-4}}{[\% \text{Si}]^{1/2}}. \end{aligned}$$

Как видно из приведенных на рисунке данных, кремний при малых содержаниях практически не влияет на концентрацию кислорода в расплавах системы Ni–Co–Cr. Дальнейшее повышение содержания кремния выше 0,85 – 1,86 % (в зависимости от состава сплава) приводит к снижению концентрации кислорода в расплаве. Однако раскислительная способность кремния в расплавах системы Ni–Co–Cr значительно ниже, чем в расплавах системы Ni–Co. Это можно объяснить тем, что хром при высоком его содержании, как это имеет место в изучаемых сплавах, существенно понижает активность кислорода в расплаве и в гораздо меньшей степени повышает активность кремния (см. таблицу). Поскольку раскислительная способность кремния в никеле выше, чем в кобальте, то смена механизма реакции раскисления происходит при более высоких содержаниях кремния с ростом содержания кобальта в расплавах.

Полученные результаты позволяют заключить, что кремний в расплавах системы Ni–Co–Cr даже при повышенных его содержаниях является слабым раскислителем.

Выводы. Кремний в расплавах системы Ni–Co–Cr при малых его содержаниях практически не влияет на

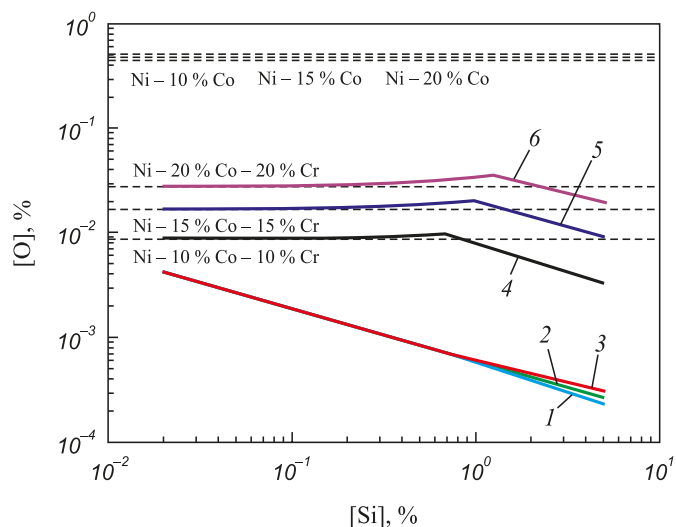


Рис. 1. Зависимость концентрации кислорода от содержания кремния в расплавах
Ni – 10 % Co – Si (1), Ni – 15 % Co – Si (2), Ni – 20 % Co – Si (3),
Ni – 10 % Co – 10 % Cr – Si (4), Ni – 15 % Co – 15 % Cr – Si (5)
и Ni – 20 % Co – 20 % Cr – Si (6) при 1873 К

Fig. 1. Dependence of oxygen concentration on silicon content in
Ni – 10 % Co – Si (1), Ni – 15 % Co – Si (2), Ni – 20 % Co – Si (3),
Ni – 10 % Co – 10 % Cr – Si (4), Ni – 15 % Co – 15 % Cr – Si (5)
and Ni – 20 % Co – 20 % Cr – Si (6) melts at 1873 K

концентрацию кислорода, которая определяется содержанием хрома. При более высоком содержании кремния, после смены механизма процесса взаимодействия хрома и кремния с кислородом, когда уже кремний определяет растворимость кислорода в расплаве, концентрация кислорода снижается. Однако раскислительная способность кремния в расплавах системы Ni–Co–Cr при повышенных его содержаниях значительно ниже, чем в расплавах системы Ni–Co.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Каблов Е.Н., Светлов И.Л., Петрушин Н.В. Никелевые жаропрочные сплавы для литья лопаток с направленной и монокристаллической структурой. Часть 1 // Материаловедение. 1997. № 4. С. 32 – 39.
2. Reed R.C. The Superalloys. Fundamentals and Applications. Cambridge: University Press, 2006. – 372 p.
3. Логунов А.В., Шмотин Ю.Н. Современные жаропрочные никелевые сплавы для дисков газовых турбин (материалы и технологии). – М.: Наука и технологии, 2013. – 264 с.
4. 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.
5. Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of dilute liquid cobalt alloys // Canadian Metallurgical quarterly. 1976. Vol. 15. No. 2. P. 123 – 127.
6. Куликов И.С. Раскисление металлов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.
7. Александров А.А., Дашевский В.Я. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Ni-Co, содержащих хром // Металлы. 2016. № 4. С. 71 – 78.
8. Лякишев Н.П., Гасик М.И. Металлургия хрома. – М.: ЭЛИЗ, 1999. – 582 с.

9. Александров А.А., Дашевский В.Я. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Ni–Co, содержащих кремний // Изв. вуз. Черная металлургия. 2019. Т. 62. № 2. С. 163 – 166.
10. Лякишев Н.П., Гасик М.И. Физикохимия и технология электроферросплавов. – М.: ЭЛИЗ, 2005. – 448 с.
11. Дашевский В.Я., Григорович К.В., Красовский П.В. и др. Термодинамика растворов кислорода в расплавах Ni–Cr // Доклады академии наук. 1998. Т. 359. № 2. С. 212 – 213.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. 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.

Поступила в редакцию 30 ноября 2018 г.

После доработки 30 ноября 2018 г.

Принята к публикации 29 января 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. Vol. 62. No. 3, pp. 241–245.

EFFECT OF SILICON ON THE OXYGEN SOLUBILITY IN Ni–Co–Cr MELTS

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

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

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

Abstract. Thermodynamic analysis of the effect of silicon on the solubility of oxygen in Ni–Co–Cr melts has been carried out at 1873 K. Silicon at low contents practically does not affect the concentration of oxygen in Ni–Co–Cr melts, which is determined by the chromium content. With a higher content of silicon after changing the interaction mechanism of chromium and silicon with oxygen, when silicon already determines the solubility of oxygen in the melt, the oxygen concentration decreases. However, the deoxidizing ability of silicon at elevated contents in Ni–Co–Cr melts is much lower than in Ni–Co melts.

Keywords: Ni–Co–Cr system, melts, silicon, oxygen, solubility.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-3-241-245

REFERENCES

1. Kablov E.N., Svetlov I.L., Petrushin N.V. Nickel superalloys for casting blades with directional and single-crystal structure. Part I. *Materialovedenie*. 1997, no. 4, pp. 32–39. (In Russ.).
2. Reed R.C. *The Superalloys. Fundamentals and Applications*. Cambridge: University Press, 2006, 372 p.
3. 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.).
4. 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.
5. Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of dilute liquid cobalt alloys. *Canadian Metallurgical quarterly*. 1976, vol. 15, no. 2, pp. 123–127.
6. Kulikov I.S. *Raskislenie metallov* [Deoxidation of metals]. Moscow: Metallurgiya, 1975, 504 p. (In Russ.).
7. 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.
8. Lyakishev N.P., Gasik M.I. *Metallurgiya khroma* [Metallurgy of chromium]. Moscow: ELIZ, 1999, 582 p. (In Russ.).
9. Aleksandrov A.A., Dashevskii V.Ya. Thermodynamics of the oxygen solutions in the silicon-containing Ni–Co melts. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019, vol. 62, no. 2, pp. (In Russ.).
10. Lyakishev H.P., Gasik M.I. *Fizikohimiya i tekhnologiya elektroferrosplavov* [Physicochemistry and technology of electroferroalloys]. Moscow: ELIZ, 2005, 448 p. (In Russ.).
11. Dashevskii V.Ya., Grigorovich K.V., Krasovskii P.V., Makarova N.N., Kashin V.I. Thermodynamics of oxygen solution in Ni–Cr melts. *Doklady Akademii Nauk*. 1998, vol. 359, no. 2, pp. 212–213. (In Russ.).
12. 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.
13. 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.).
14. 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.).
15. 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.).

Funding. This work was carried out according to 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 November 30, 2018

Accepted January 29, 2019

УДК 669.162

ВОЗДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА СОДЕРЖАНИЕ ГАЗОВ В ЧУГУНЕ

*Грачев В.А., член-корреспондент РАН, д.т.н., профессор,
главный научный сотрудник (grachev@niipe.com)*

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
(119991, Россия, Москва, Ленинский пр., 31)

Аннотация. Экспериментально установлено влияние электрического поля на содержание газов в чугуне на основе электрохимических исследований в системе жидкий чугун – шлак – газовая фаза. Автором проведены исследования, имеющие своей конечной целью получение экономнолегированного никелем чугуна, не уступающего по своим механическим и эксплуатационным характеристикам чугуну типа «нирезист». С этой целью исследованы аустенитные чугуны, предварительно выплавленные в индукционной печи с электрокорундовой футеровкой. Приготовленные из полученного чугуна специальные образцы были подвергнуты дальнейшей обработке электрическим полем с целью изучения влияния статического электрического поля на фиксацию атомарного азота в сплаве и, в конечном итоге, на структуру металлической матрицы. Как следует из полученных данных, этот эффект можно усилить приложением электрического поля, причем наложение отрицательного заряда на металл оказывается более эффективным, хотя и при аноде – металле происходит некоторое «удержание» азота в чугуне. Это можно объяснить тем, что в первоначальный момент времени между подвижным (свободным) электродом и поверхностью расплава существует стационарное электрическое поле, в котором заряженные частицы неподвижны в данной системе отчета, что фиксируется включенными в схему амперметрами как отсутствие тока. Наложение статического электрического поля способствует удержанию азота в чугуне. При 8 – 9 % Ni, как показали дальнейшие опыты, необходимо приложить значительное напряжение, чтобы это влияние проявилось. Исследования показали, что вопрос о стабилизации аустенита азотом в чугуне не так прост и, видимо, влияние поля при введении азотированного феррохрома сказывается на разложении нитридов, перезарядке ионов азота и неравновесных условиях их диффузии и выхода в газовую фазу. Это подтверждается большим разбросом в анализах азота. Некоторые образцы содержали 0,04 – 0,05 % N (с введением азотированного феррохрома и «минусом» на металле), но большинство анализов показывают более низкие значения. Для литейного производства представляет также интерес раскисление электрохимическими методами таких сплавов, которые трудно раскислить другими методами, например, алюминиевый чугун. Алюминий является активным элементом, который при неблагоприятной раскладке массопотоков нелегко удалить даже кальцием. Это приводит к появлению в металле включений Al_2O_3 , имеющих плотность, близкую к расплаву, что осложняет их коагуляцию и всплывание. Было опробовано двойное раскисление. После выдержки расплава в течение 1 ч его ЭДС «вернулась» почти к исходному состоянию (0,8 В). Дальнейшее раскисление расплава в течение 15 мин снизило его окисленность в 3 раза по сравнению с начальным. Таким образом, в опытах доказана принципиальная возможность раскисления чугуна и целесообразность двойного раскисления. В итоге предложен способ воздействия электрическим полем на содержание газов в чугуне и способ практического применения электрохимического раскисления железоуглеродистых сплавов.

Ключевые слова: содержание газов в чугуне, воздействие электрическим полем, электрохимическое раскисление железоуглеродистых сплавов.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-3-246-251

ВВЕДЕНИЕ

Применение электрического поля при плавке чугуна с целью торможения или ускорения окислительно-восстановительных процессов было предложено автором в 1977 г. Однако этот способ не нашел практического применения, так как не было изучено влияние его на состав металла и не был установлен механизм процесса [1, 2].

Для чугуна изменение содержания азота может иметь существенное значение, так как он является элементом, стабилизирующим карбиды и, в частности, интересным является его применение для стабилизации аустенита в нержавеющей чугуне [3 – 5].

Учитывая сказанное, в Институте физической химии и электрохимии РАН автором проведены исследования, имеющие своей конечной целью получение экономнолегированного никелем чугуна, не уступающего

по своим механическим и эксплуатационным характеристикам чугуну типа «нирезист». Были исследованы аустенитные чугуны, предварительно выплавленные в индукционной печи с электрокорундовой футеровкой. Приготовленные из полученного чугуна специальные образцы подвергались дальнейшей обработке электрическим полем для изучения влияния статического электрического поля на фиксацию атомного азота в сплаве и, в конечном итоге, на структуру металлической матрицы.

С этой целью собиралась ячейка (рис. 1), состоящая из четырех элементов (алундовых трубок с внешним диаметром 14 мм). В своей нижней части элементы ячейки футерованы огнеупорной массой из окиси алюминия и изолированы друг от друга кварцевыми прокладками с целью создания автономности электрического поля в каждом элементе и исключения, таким образом, их взаимного влияния. Создание электростатических по-

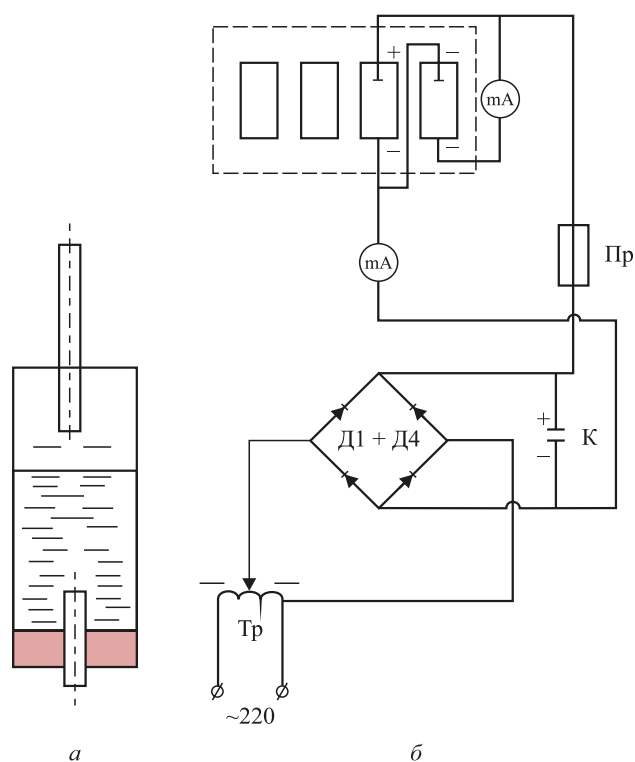


Рис. 1. Ячейка (а) и электрическая схема подключения четырех ячеек (б) для изучения влияния электрического поля на содержание N_2 в чугуна

Fig. 1. The cell (a) and electrical circuit connection diagram for four cells (b) to study the influence of electric field on N_2 content in the cast iron

лей определенной направленности и напряженности осуществлялось с помощью молибденовых электродов диаметром 0,5 мм и блока питания, содержащего регулятор напряжения. Подвод электродов к элементам ячейки осуществлялся также автономно с помощью кварцевых трубок таким образом, чтобы один из них (верхний в каждом элементе) был подвижным, позволяющим создать минимальный зазор между по-

верхностью расплава и самим электродом. Все четыре элемента ячейки содержали навески чугуна исходного состава. Доводка химического состава по хрому и азоту производилась металлическим хромом марки ХО и азотированным феррохромом марки ФХ400НА с содержанием 5,4 % азота. Два элемента ячейки использовались в качестве «свидетелей», один из них имел состав базового чугуна. Второй элемент дополнительно содержал в качестве шихты азотированный феррохром из расчета 0,05 % [N], что имело место и в двух других элементах ячейки, расплав в которых в процессе плавления, выдержки и кристаллизации был подвергнут воздействию электростатического поля противоположной полярности напряжением 240 – 250 В. Все указанные четыре элемента ячейки одновременно находились в высокотемпературной печи марки СУОЛ-0,45·2,5/1,5 М1, работающей в режиме нагрева до 1500 – 1520 °С. Далее производилась выдержка при этой температуре в течение одного часа и охлаждение расплава вместе с печью. Атмосфера аргона изолировала рабочее пространство печи от окружающей среды и исключала, таким образом, ее влияние на результаты эксперимента, предотвращая окисление электродов.

Наложение электрического поля осуществлялось по достижении расплавом температуры перестройки ОЦК-решетки α -Fe в ГЦК-решетку γ -Fe и электрическое напряжение снималось лишь после полной кристаллизации расплава. О фиксации ионов азота судили косвенно по структуре матрицы с использованием оптического микроскопа МИМ-8М и непосредственно по анализу на N_2 .

Анализ металлической основы экспериментальных чугунов показал (табл. 1) определенное влияние содержания азота на образование открытой γ -области железа.

Рассматривая полученные экспериментальные данные, можно сказать, что подтверждается возможность стабилизации аустенита азотом. Как следует из

Таблица 1

Влияние электрического поля на структурообразование легированного чугуна

Table 1. Effect of electric field on the alloyed cast iron structuring

Исходные данные		Химический состав, % (вес)								Структура матрицы
индекс плавки	условия опыта	C	Si	Mn	S	P	Ni	Cr	Cu	
043 ₁	Без ввода азотированного FeCr и наложения поля	2,63	1,69	0,74	0,02	0,012	8,90	1,30	5,0	Крупноигльчатый мартенсит
043 ₂	С вводом азотированного FeCr без наложения поля	2,70	1,73	0,74	0,02	0,012	9,00	1,32	5,1	Крупноигльчатый мартенсит + 20 – 30 % аустенита
043 ₃	С вводом азотированного FeCr и наложением «+» на металл	2,60	1,71	0,73	0,02	0,010	8,79	1,40	5,2	Крупноигльчатый мартенсит + 15 – 20 % аустенита
043 ₄	С вводом азотированного FeCr и наложением «-» на металл	2,65	1,70	0,75	0,02	0,013	8,81	1,3	5,1	Крупноигльчатый мартенсит + 60 – 70 % аустенита

полученных данных, этот эффект можно усилить приложением электрического поля, причем наложение отрицательного заряда на металл оказывается более эффективным, хотя и при аноде – металле происходит некоторое «удержание» азота в чугуна. Это можно объяснить тем, что в первоначальный момент времени между подвижным (свободным) электродом и поверхностью расплава существует стационарное электрическое поле, в котором заряженные частицы неподвижны в данной системе отчета, что фиксируется включенными в схему амперметрами как отсутствие тока. При данной схеме подключения разность потенциалов двух произвольных точек расплава равна нулю вследствие того, что омическое сопротивление массы металла достаточно мало и она является эквипотенциальным объемом. Поэтому движение катионов азота (N^+) в одном определенном направлении может быть осуществлено лишь под действием внутренних сил. Это имеет место при снижении температуры расплава, когда осуществляется переход железа из парамагнитного состояния в антиферромагнитное, что обусловлено распределением электронов с антипараллельными спинами в $3d$ -оболочках. Данный процесс сопровождается выделением энергии, превышающей величину, расходуемую на расширение объема при $\gamma \rightarrow \beta$ (α)-превращении, и поэтому суммарный тепловой эффект является положительной величиной. Образовавшейся таким образом ОЦК-структуре железа термодинамически невыгодно иметь в своих порах избыток катионов азота, что приводит к выделению части их и последующему всплыванию на поверхность расплава в силу разности удельных весов азота и чугуна, а также воздействия диффузион-

ных сил. Далее, если свободный электрод является анодом, то катионы азота, отталкиваясь от него, стремятся вновь разместиться в кристаллической решетке растворителя, создавая катионное «облако» в расплаве и затрудняя тем самым диффузию оставшихся в октаэдрических порах γ -Fe ионов азота. Исследования по газосодержанию [5 – 16] очень важны для получения качественных сплавов.

Наложение положительного электрического заряда на железоуглеродистый расплав не приводит к желаемому эффекту, поскольку катионы азота при выходе на поверхность раздела металл – газ начинают испытывать воздействие со стороны поля, стремясь преодолеть силы поверхностного натяжения и разрядиться на катоде. При этом происходит увеличение размера N^{3+} в 16 раз. Учитывая размеры диаметров N^{3+} и октаэдрической поры ГЦК-решетки γ -Fe, равных соответственно 0,76 и 1,06 Å, можно сделать вывод о невыполнении второго критерия растворимости. Удаление азота также затрудняется, так как он, разряжаясь, имеет большие размеры. Таким образом, наложение статического электрического поля способствует удержанию азота в чугуна. При 8 – 9 % Ni, как показали дальнейшие опыты, необходимо приложить значительное напряжение, чтобы это влияние проявилось. В табл. 2 приведены средние данные по 3 – 5 плавкам каждого состава и по трем образцам из каждой плавки на определение азота. Эти исследования показали, что вопрос о стабилизации аустенита азотом в чугуна не так прост. Видимо, влияние поля при введении азотированного феррохрома сказывается на разложении нитридов, перезарядке ионов азота и неравновесных условиях их диффузии и

Таблица 2

Влияние введения азотированного феррохрома и электрического поля на содержание азота и структуру никелевого чугуна

Table 2. Effect of the nitrogenous ferrochrome and electric field on the nitrogen content and nickel cast iron structure

Условия плавки	Содержание никеля, %	Содержание азота, %	Структура, % по площади		
			мартенсит	ледебурит	аустенит
Без поля, без введения азотированного феррохрома	8,1	0,0115	13,00	9,00	72,00
	9,1	0,0058	8,55	–	81,85
С введением азотированного феррохрома, без электрического поля	8,1	0,0186	9,15	5,00	81,85
	9,1	0,0127	–	7,00	87,00
	9,1	0,0140	–	5,48	89,32
С введением азотированного феррохрома, «плюс» на металле, $U = 400$ В	8,1	0,0190	9,80	3,00	87,20
	9,1	0,0176	–	6,20	85,80
То же, «минус» на металле	8,1	0,0190	12,00	5,00	77,00
	9,1	0,0150	–	4,90	87,85
То же, $U = 800$ В, «плюс» на металле	8,1	0,0243	10,35	4,75	79,90
То же, «минус» на металле	8,1	0,0255	11,25	4,35	79,55

выхода в газовую фазу. Это подтверждается большим разбросом в анализах азота. Некоторые образцы содержали 0,04 – 0,05 % N (с введением азотированного феррохрома и «минусом» на металле), но большинство анализов показали более низкие значения. Это подтверждается и последними публикациями по газосодержанию [8 – 15], но приведенные результаты получены впервые.

Высокотемпературные гальванические элементы с твердыми электролитами начали применять для раскисления расплавов и для увеличения их окисленности [2]. Для литейного производства представляет интерес раскисление электрохимическими методами таких сплавов, которые трудно раскислить другими методами, например, алюминиевый чугун. Алюминий является активным элементом, который при неблагоприятной раскладке массопотоков нелегко удалить даже кальцием. Это приводит к появлению в металле включений Al_2O_3 , имеющих плотность, близкую к расплаву, что осложняет их коагуляцию и всплывание.

С целью изучения раскисления чугуна была сконструирована ячейка (рис. 2, а), которая была подклю-

чена в электросхему, показанную на рис. 2, б. В тигле из чистой окиси циркония размещался образец чугуна с высверленными отверстиями для двух колпачков электрохимических ячеек из чистой окиси алюминия и токоподвода к металлу, выполненного из платины. Выбор тигля из ZrO_2 , а колпачков из Al_2O_3 , а не наоборот, объясняется тем, что при первых же опытах в тигле из Al_2O_3 он разложился в связи с резким нарушением равновесия между тиглем и металлом.

Опыты производили в электропечах сопротивления типа СУОЛ 1.1.7/15 МЗ с вертикальным расположением нагревателя. Чугун с 3,5 % С плавил непосредственно в тигле. Колпачки в расплаве были наполнены смесью из 30 % Cr и 70 % Cr_2O_3 . В качестве токоподвода использовали платиновую проволоку толщиной 0,5 мм, изолированную кварцевыми капиллярами. Один из колпачков служил для раскисления, а второй – для измерения активности кислорода в расплаве методом ЭДС. Раскисляющее напряжение 10,5 В получали от стабилизированного выпрямителя. Замеры ЭДС измерительной ячейки осуществляли компенсационным методом с использованием высокоомного потенциостата Р-355. Температуру процесса контролировали термопарами ПП-1 со вторичным прибором ЭПП-09 и поддерживали на уровне 1450 ± 10 °С. Атмосфера в печи окислительная, для предотвращения насыщения ванны металла кислородом с поверхности она была засыпана смесью серебристого графита с 30 % силикокальция. Это позволяло держать расплав в состоянии раскисленности обычными модификаторами.

Ток включали через один час после нагрева ячейки до температуры 1450 °С. Начальный ток при указанных условиях составлял 200 мА. В дальнейшем ток снижался и через 18 мин после начала опыта стабилизировался на значении 42 мА. Кривые изменения ЭДС измерительной ячейки представлены на рис. 3.

Принцип работы электрохимической ячейки для раскисления металла заключается в том, что из-за различия в химических потенциалах кислорода в ванне металла и в электроде сравнения на границах перегородки из твердого электролита возникает разность потенциалов. Приложение к полученному элементу внешнего напряжения, большего по величине, чем ЭДС высокотемпературного элемента, приводит к эффекту уменьшения концентрации кислорода в расплаве.

Из приведенных на рис. 3 данных видно, что по мере пропускания тока через раскисляющую цепь ЭДС в измерительной цепи значительно падает (кривая 2). Поскольку одновременно с электрохимическим раскислением могло протекать раскисление за счет Са, в опытах снималась «фоновая» кривая, т. е. ЭДС ячейки по измерительной цепи без пропускания тока через «раскисляющую цепь».

Установлено, что ЭДС в этом случае колеблется от 0,8 до 0,9 В, что соответствует исходной окисленности расплава. В пределах 15-минутного раскисления

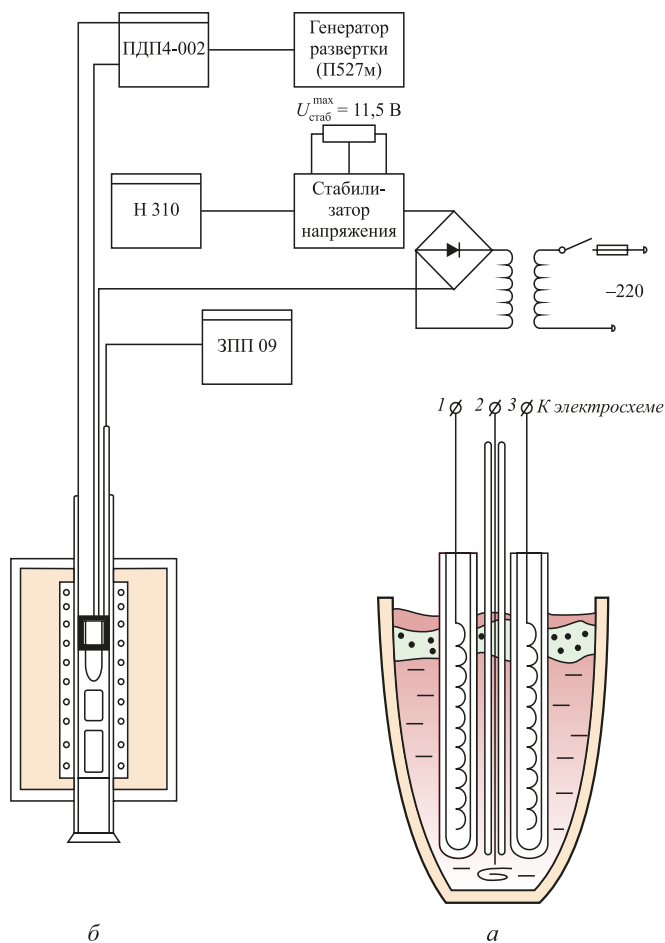


Рис. 2. Схема ячейки для электрохимического раскисления чугуна (а) и электросхема опытной установки (б)

Fig. 2. Scheme of the cell for electrochemical deoxidation of cast iron (а) and electrical circuit diagram of a pilot unit (б)

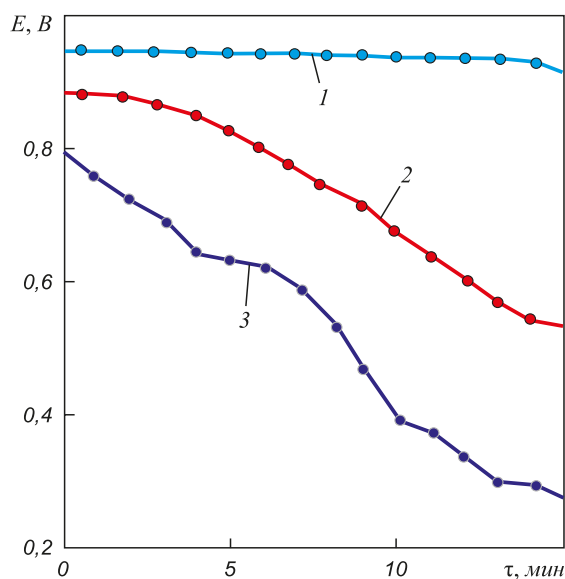


Рис. 3. Изменение окисленности расплава чугуна:
1 – «фоновая кривая»; 2 – однократное и 3 – двукратное раскисление

Fig. 3. Change of the cast iron melt oxidation:
1 – initial, 2 – single deoxidation, 3 – double deoxidation

изменение «фоновой» ЭДС показано на рис. 3 кривой 1. Пропускание раскисляющего тока в течение 15 мин (кривая 3) приводит к уменьшению окисленности вдвое. Дальнейшее раскисление малоэффективно. В процессе исследования было опробовано двойное раскисление. После выдержки расплава в течение 1 ч его ЭДС «вернулась» почти к исходному состоянию (0,8 В). Дальнейшее раскисление расплава в течение 15 мин снизило его окисленность в 3 раза по сравнению с начальным (кривая 3). Как известно [9 – 20], газосодержание оказывает серьезное влияние на структурообразование в чугуне.

Выводы. В опытах доказана принципиальная возможность раскисления чугуна и целесообразность двойного раскисления, что трудно достигнуть другими методами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. А. с. 249405. СССР. Способ плавки металла / В.А. Грачев, А.А. Черный и др. Бюл. изобр. 1969. № 25.
2. Грачев В.А. Физико-химические основы плавки чугуна. – М.: Ноосфера, ИФХЭ РАН, 2016. – 238 с.
3. Zhao-cai Wang, Zheng-gen Liu, Jue Tang. Analysis of gas thermodynamic utilization and reaction kinetic mechanism in shaft

- furnace // Journal of Iron and Steel Research, International. 2014. Vol. 2. No. 1. P. 16 – 23.
4. Liang L.K., Che Y.C., Yang H., Li X.W. Metallurgical thermodynamics and kinetics. Northeastern University of Technology Press: Shenyang, 1990. P. 86 – 90.
5. Bonalde A. Henriques A., Manrique M. Kinetic analysis of the iron oxide reduction using hydrogen-carbon monoxide mixtures as reducing agent // ISIJ International. 2005. Vol. 45. No. 9. P. 1255 – 1260.
6. Piotrowski K., Mondal K., Lorethova H. etc. Effect of gas composition on the kinetics of iron oxide reduction in a hydrogen production process // International Journal of Hydrogen Energy. 2005. Vol. 30. No. 15. P. 1543 – 1554.
7. Hu J.G. Development of gas-based shaft furnace direct reduction technology // Proceedings of the 5th Int. Congress on the Science and Technology of Ironmaking. – Shanghai: CSM Press, 2009. P. 1293 – 1296.
8. Liu Y., Zhang Z., Li G. etc. Effect of current on structure and macrosegregation in dual alloy ingot processed by electroslagremelting // Metals. 2017. No. 7(6). P. 185.
9. Huang X., Hu Z., Zhang Y. Effect of small amounts of nitrogen on properties of a Ni-based superalloy // Metallurgical and Materials Transactions A. 1999. Vol. 30. No. 7. P. 1755 – 1761.
10. Fang J. Non-blast furnace ironmaking process and theory. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002. P. 22 – 26.
11. Guo X.L., Yu J.B., Li X. F. etc. Effect of nitrogen content on the microstructure and mechanical properties of a cast nickel-base superalloy // Ironmaking & Steelmaking. 2018. No. 45(3). P. 215 – 223.
12. El-Geassy A.A., Shehata K.A., Ezz S.Y. Mechanism of iron oxide reduction with hydrogen/carbon monoxide mixtures // Trans. International Journal of Hydrogen Energy. 1977. Vol. 17. P. 629.
13. Selan M., Lehrhofer J., Friedrich K. etc. Sponge iron: economic, ecological, technical and process-specific aspects // Journal Power Sources. 1996. Vol. 61. No. 1 – 2. P. 247 – 253.
14. Kopfle J., Hunter R. Direct reduction's role in the world steel industry // Ironmak. Steelmak. 2008. Vol. 35. P. 254 – 259.
15. HYL Technologies Inc., HYL III Status and Trends. Monterrey, Mexico, 2005.
16. Midrex Technologies Inc., 2005 World Direct Reduction Statistics. Charlotte, USA. 2006.
17. Holloway Paul H., Vaidyanathan P.N. Characterization of Metals and Alloys (Materials Characterization Series). Momentum Press, 2009. – 310 p.
18. Hans Conrad. Enhanced phenomena in metals with electric and magnetic fields: I Electric fields // Materials Transactions. 2005. Vol. 46. No. 6. P. 1083 – 1087.
19. Riyad O. Hussein, Derek O. Northwood. Production of anti-corrosion coatings on light alloys (Al, Mg, Ti) by plasma-electrolytic oxidation (PEO) // Developments in Corrosion Protection. In Tech. 2014. P. 201 – 239.
20. Jun Wang, H. Conrad. Effect of electric field on solute solubility in Al alloys measured by Hardness // Materials Science and Technology. 2012. Vol. 28. No. 9 – 10. P. 1198 – 1201.

Поступила в редакцию 25 января 2017 г.
После доработки 12 февраля 2018 г.
Принята к публикации 25 ноября 2018 г.

EFFECT OF ELECTRIC FIELD ON GAS CONTENT OF CAST IRON

V.A. Grachev

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS
(IPCE RAS), Moscow, Russia

Abstract. The effect of electric field on the gas content of cast iron has been experimentally established on the basis of electrochemical studies in the system “liquid cast iron – slag – gas phase”. The author has carried out the studies aimed at obtaining cast iron sparingly alloyed with

nickel, equal to Ni-resist cast iron in its mechanical and performance characteristics. For this purpose, austenitic cast irons melted in induction furnace with electrocorundum lining have been studied. Samples prepared from the obtained cast iron have been subjected to further treatment with electric field in order to research the influence of static electric field on fixation of atomic nitrogen in the alloy, and ultimately, on the structure of metal matrix. According to the experimental data, the effect can be enhanced by application of electric field. The application of negative charge to metal appears to be more effective, although, in case of anode metal, certain “capture” of nitrogen in cast iron also occurs. This may be explained by the fact that, at the initial moment of time, there is a stationary electric field between the movable (free) electrode and surface of the melt, where the charged particles are stationary in this reference frame, which is registered as no current by amperemeters integrated in the circuit. The application of static electric field facilitates capture of nitrogen in cast iron. According to further experiments, at 8–9 % of Ni, it is necessary to apply significant voltage for the manifestation of this influence. The studies have shown that the issue of stabilizing austenite with nitrogen in cast iron was not so simple, and, apparently, the influence of the field in case of the introduction of nitrated ferrochrome affected decomposition of nitrides, recharging of nitrogen ions, and non-equilibrium conditions of their diffusion and transition to gaseous phase. It was confirmed by a wide variation of the results of nitrogen analyses. Some samples have shown 0.04–0.05 % of N (with the introduction of nitrated ferrochrome, and a “minus” applied to metal), but most analyses have indicated considerably lower values. For foundry industry, electrochemical deoxidation of alloys that are difficult to deoxidize by other methods, e.g. aluminum cast iron alloy, is of particular interest. Aluminum is an active element, which, in case of unfavorable arrangement of mass flows, is difficult to remove even using calcium. It leads to the emergence of Al_2O_3 inclusions in metal with the density close to melt, which complicates their coagulation and emulsion. A double deoxidation has been tried. After the melt’s exposure lasted for 1 hour, its EMF has almost “returned” to its initial state (0.8 V). The subsequent deoxidation of melt for 15 minutes facilitated three-fold decrease in oxidation degree as compared to the initial one. Thus, the possibility of electrochemical deoxidation of iron-carbon melts and expediency of double deoxidation have been experimentally proved. As a result, the method of applying electric field in order to change the gas content of cast iron, as well as the method of practical application of electrochemical deoxidation of iron-carbon alloys have been suggested.

Keywords: gas content of cast iron, electric field application, electrochemical deoxidation, iron-carbon alloy.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-3-240-251

REFERENCES

1. Grachev V.A., Chernyi A.A. etc. *Sposob plavki metalla* [Method of metal smelting]. Certificate of authorship USSR no. 249405. *Byulleten' izobretenii*. 1969, no. 25. (In Russ.).
2. Grachev V.A. *Fiziko-khimicheskie osnovy plavki chuguna* [Physical and chemical basics of cast iron smelting]. Moscow: Noosfera, IFKhE RAN, 2016, 238 p. (In Russ.).
3. Zhao-cai Wang, Zheng-gen Liu, Jue Tang. Analysis of gas thermodynamic utilization and reaction kinetic mechanism in shaft furnace. *Journal of Iron and Steel Research, International*. 2014, vol. 2, no. 1, pp. 16–23.
4. Liang L.K., Che Y.C., Yang H., Li X.W. *Metallurgical thermodynamics and kinetics*. Northeastern University of Technology Press: Shenyang, 1990, pp. 86–90.
5. Bonalde A., Henriques A., Manrique M. Kinetic analysis of the iron oxide reduction using hydrogen-carbon monoxide mixtures as reducing agent. *ISIJ International*. 2005, vol. 45, no. 9, pp. 1255–1260.
6. Piotrowski K., Mondal K., Lorethova H., Stonawski L., Szymański T., Wiltowski T. Effect of gas composition on the kinetics of iron oxide reduction in a hydrogen production process. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2005, vol. 30, no. 15, pp. 1543–1554.
7. Hu J.G. Development of gas-based shaft furnace direct reduction technology. In: *Proceedings of the 5th Int. Congress on the Science and Technology of Ironmaking*. Shanghai: CSM Press, 2009, pp. 1293–1296.
8. Liu Y., Zhang Z., Li G., Wang Q., Wang L., Li B. Effect of current on structure and macrosegregation in dual alloy ingot processed by electroslog remelting. *Metals*. 2017, no. 7(6), p. 185.
9. Huang X., Hu Z., Zhang Y. Effect of small amounts of nitrogen on properties of a Ni-based superalloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1999, vol. 30, no. 7, pp. 1755–1761.
10. Fang J. *Non-blast Furnace Ironmaking Process and Theory*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002, pp. 22–26.
11. Guo X.L., Yu J.B., Li X.F., Hou Y., Ren Z.M. Effect of nitrogen content on the microstructure and mechanical properties of a cast nickel-base superalloy. *Ironmaking & Steelmaking*. 2018, no. 45(3), pp. 215–223.
12. El-Geassy A.A., Shehata K.A., Ezz S.Y. Mechanism of iron oxide reduction with hydrogen/carbon monoxide mixtures. *Trans. International Journal of Hydrogen Energy*. 1977, vol. 17, p. 629.
13. Selan M., Lehrhofer J., Friedrich K., Kordesch K., Simader G. Sponge iron: economic, ecological, technical and process-specific aspects. *Journal Power Sources*. 1996, vol. 61, no. 1-2, pp. 247–253.
14. Kopfle J., Hunter R. Direct reduction’s role in the world steel industry. *Ironmak. Steelmak.* 2008, vol. 35, pp. 254–259.
15. *HYL Technologies Inc., HYL III Status and Trends*. Monterrey, Mexico, 2005.
16. *Midrex Technologies Inc., 2005 World Direct Reduction Statistics*. Charlotte, USA, 2006.
17. Holloway Paul H., Vaidyanathan P.N. *Characterization of Metals and Alloys (Materials Characterization Series)*. Momentum Press, 2009, 310 p.
18. Hans Conrad. Enhanced phenomena in metals with electric and magnetic fields: I Electric fields. *Materials Transactions*. 2005, vol. 46, no. 6, pp. 1083–1087.
19. Riyad O. Hussein, Derek O. Northwood. Production of anti-corrosion coatings on light alloys (Al, Mg, Ti) by plasma-electrolytic oxidation (PEO). In: *Developments in Corrosion Protection. InTech*, 2014, pp. 201–239.
20. Jun Wang, H. Conrad. Effect of electric field on solute solubility in Al alloys measured by Hardness. *Materials Science and Technology*. 2012, vol. 28, no. 9-10, pp. 1198–1201.

Information about the author:

V.A. Grachev, Corresponding Member of Russian Academy of Sciences (RAS), Dr. Sci. (Eng.), Professor, Chief Researcher
(eco.moskvitina@mail.ru)

Received January 25, 2017
Revised February 12, 2018
Accepted November 25, 2018

Над номером работали:

Леонтьев Л.И., главный редактор

Ивани Е.А., заместитель главного редактора

Потапова Е.Ю., заместитель главного редактора по развитию

Долицкая О.А., научный редактор

Расенец В.В., верстка, иллюстрации

Кузнецов А.А., системный администратор

Острогорская Г.Ю., менеджер по работе с клиентами

Подписано в печать 26.03.2019. Формат 60×90 ¹/₈. Бум. офсетная № 1.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 10,5. Заказ. 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

NITROGEN STEELS AND HIGH NITROGEN STEELS. INDUSTRIAL TECHNOLOGIES AND PROPERTIES

INOCULATION OF HIGH MANGANESE STEEL CASTINGS USING TITANIUM CARBONITRIDE

ON RING DEFORMATION BY INTERNAL PRESSURE

PRODUCTION OF NON-ROASTING PELLETS FROM THE WASTE OF SHABROVSKY TALCUM COMBINE

ON THE CALCULATION OF CONVECTIVE HEAT TRANSFER UNDER MUTUAL-ACTION OF A JET WITH LIMITING SURFACE

TUNGSTEN RECOVERY FROM OXIDE DURING FLUX CORD WIRE SURFACING

USING MELT HIGH-TEMPERATURE TREATMENT FOR PROCESSING FOUNDRY WASTES OF HEAT-RESISTANT ALLOY

HIGH TEMPERATURE STRENGTH OF COMPOSITE MATERIAL WITH CELL STRUCTURE ON THE BASIS OF Ni_3Al INTERMETALLIDIDE

DECAY OF SUPERCOOLED AUSTENITE OF LOW-CARBON PIPE STEEL WITH THE USE OF GLEEBLE 3500 COMPLEX

EFFECT OF SILICON ON THE OXYGEN SOLUBILITY IN Ni-Co-Cr MELTS

EFFECT OF ELECTRIC FIELD ON GAS CONTENT OF CAST IRON