ИЗВЕСТИЯ высших учебных заведений ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 60 Номер 5 2017



IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY

Vol. 60 No. 5 2017

Web: www.fermet.misis.ru

BBEC1198(9) ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

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

Заместитель главного редактора: ПРОТОПОПОВ Е.В. (Сибирский государственный индистриальный иниверситет, г. Новокузнеик)

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

Заместитель ответственного секретаря: БАЩЕНКО Л.П. (Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк)

Члены редакционной коллегии:

АЛЕШИН Н.П. (Российская Академия Наук. г. Москва) АСТАХОВ М.В. (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва) АШИХМИН Г.В. (ОАО «Институт Цветметобработка», г. Москва)

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) ДVБ А.В. (ЗАО «Наука и инновации», г. Москва) ЖУЧКОВ В.И. (Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург) ЗИНГЕР Р.Ф. (Институт Фридриха-Александра, Германия) ЗИНИГРАД М. (Институт Ариэля, Израиль)

ЗОЛОТУХИН В.И. (Тульский 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 иниверситет «МИСиС», г. Москва) НУРУМГАЛИЕВ А.Х. (Карагандинский государственный индустриальный университет, г. Караганда, Респиблика Казахстан) ОСТРОВСКИЙ О.И. (Университет Нового Южного Уэльса, Сидней, Австралия) ПОДГОРОДЕЦКИЙ Г.С., редактор раздела «Ресурсосбережение в черной металлургии» (Наииональный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва) ПЫШМИНЦЕВ И.Ю., редактор раздела «Инновации в металлургическом и лабораторном оборудовании, технологиях и материалах» (Российский наичноисследовательский институт трубной промышленности, г. Челябинск)

Учредители:



Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Сибирский государственный индустриальный университет

Настоящий номер журнала подготовлен к печати

Национальным исследовательским технологическим университетом «МИСиС»

Адреса редакции:

119049, Москва, Ленинский пр-т, д. 4 Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Тел./факс: (495) 638-44-11, (499) 236-14-27 E-mail: fermet.misis@mail.ru, ferrous@misis.ru www.fermet.misis.ru

654007, Новокузнецк, 7, Кемеровской обл., ул. Кирова, д. 42 Сибирский государственный индустриальный университет, 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» зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи и массовых коммуникаций ПИ № ФС77-35456

РАШЕВ Ц.В., редактор раздела «Стали особого назначения» (Академия наук Болгарии, Болгария) РУДСКОЙ А.И. (Санкт-Петербургский Политехнический Vниверситет 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» (Наииональный 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» (Наицональный исследовательский

технологический иниверситет «МИСиС». г. Москва) ЧУМАНОВ И.В. (Южно-Уральский государственный

университет, г. Челябинск)

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

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

ЮРЬЕВ А.Б. (ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК», г. Новокузнеик) ЮСУПОВ В.С. (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва)

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)

Executive secretary: POLULYAKH L.A. (National Research Technological University "MISIS", Moscow)

Deputy Executive secretary: BASHCHENKO L.P.

(Siberian State Industrial University, Novokuznetsk)

Editorial Board:

V.M. KOLOKOL'TSEV (Magnitogorsk State Technical N.P. ALESHIN (Russian Akademy of Sciences, Moscow) G.V. ASHIKHMIN (ISC "Institute University, Magnitogorsk) M.V. KOSTINA (Baikov Institute of Metallurgy and Tsvetmetobrabotka", Moscow) M.V. ASTAKHOV (National Research Technological Materials Science of RAS, Moscow) University "MISIS", Moscow) K.L. KOSYREV (JSC "NPO "TSNIITMash", 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 Moscow) Central Research Institute for Ferrous Metallurgy, Moscow) Germany) I.V. CHUMANOV (South Ural State Research University, Chelyabinsk) Volgograd) A.N. DMITRIEV (Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ural Federal University, Novokuznetsk) 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 Sidney, Australia) University "MISIS", Moscow) S.M. GORBATYUK (National Research Technological University "MISIS", Moscow) K.V. GRIGOROVICH, Editor of the section "Metallurgical Technologies" (Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS, Moscow) (Russian Research Institute of the Pipe Industry, V.E. GROMOV (Siberian State Industrial University,

Novokuznetsk)

A.G. KOLMAKOV (Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS, 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", H. LINN (Linn High Therm GmbH, Hirschbach, V.I. LYSAK (Volgograd State Technical University, L.P. MYSHLYAEV (Siberian State Industrial S.A. NIKULIN (National Research Technological University "MISIS", Moscow) A.KH. NURUMGALIEV (Karaganda State Industrial University, Karaganda, Republic of Kazakhstan) O.I. OSTROVSKI (University of New South Wales, 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 "Inovations in metallurgical industrial and laboratory equipment, technologies and materials"

Cheluahinsk) 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, Germanu)

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)

V.I. ZHUCHKOV (Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ural Federal University, Ekaterinburg)

M. ZINIGRAD (Ariel University, Israel) V.I. ZOLOTUKHIN (Tula State University, Tula)

Founders:



Siberian State Industrial University

This issue of the journal was prepared by National Research Technological University "MISIS"

Editorial Addresses:

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

National Research Technological University "MISIS"

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

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

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

Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2017. Том 60. № 5

СОДЕРЖАНИЕ

ЭКОЛОГИЯ И РАЦИОНАЛЬНОЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЕ

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

0 D 7

. . .

** **

Жучков В.И., Заякин О.В., Леонтьев Л.И., Сычев А.В., Кель И.Н.	
Физико-химические характеристики, получение и примене-	
ние комплексных борсодержащих ферросплавов	348
Керопян А.М., Герасимова А.А. Связь температуры в зоне кон-	
такта системы колесо-рельс с уклоном рельсового пути про-	
мышленного железнодорожного транспорта	355
Максимов А.Б., Гуляев М.В., Ерохина И.С. Влияние повреждае-	
мости низколегированных сталей на физико-механические	
свойства	364
Самусев С.В., Жигулев Г.П., Фадеев В.А. Расчет геометрических	
параметров кромок трубной заготовки по однорадиусным	
схемам по способу ЈСОЕ	369

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И АВТОМАТИЗАЦИЯ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

краткие сообщения

Александров А.А., Дашевский В.Я. Растворимость кислорода в расплавах системы Ni-Co-Cr, содержащих алюминий 416 Izvestiya VUZov. Chernaya Metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2017. Vol. 60. No. 5

CONTENTS

ECOLOGY AND RATIONAL USE OF NATURAL RESOURCES

METALLURGICAL TECHNOLOGIES

- S.V. Samusev, G.P. Zhigulev, V.A. Fadeev "JCOE" calculation of geometric parameters of pipe billet's edges by single-radial schemes ... 369

MATERIAL SCIENCE

PHYSICO-CHEMICAL BASICS OF METALLURGICAL PROCESSES

INFORMATION TECHNOLOGIES AND AUTOMATIC CONTROL IN FERROUS METALLURGY

SHORT REPORTS

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

29 апреля 2017 г. экспертным советом Scopus CSAB принято положительное решение о включении журнала «Известия высших учебных заведений. Черная металлургия» в международную реферативную базу данных Scopus с первого выпуска 2017 г.

Серьезная работа коллектива редакции журнала, проделанная в рамках реализации "Программы повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС», развитию собственных изданий, выведению их на международный уровень (индексации в базах WoS, Scopus)", начатая под руководством главного редактора Юлиана Семеновича Юсфина и продолженная под руководством академика Леонтьева Леопольда Игоревича, получила положительную оценку экспертов CSAB международной базы данных Scopus.

В заключении экспертной комиссии отмечены следующие аспекты:

Журнал придерживается убедительной редакционной политики.

Журнал публикует оригинальные материалы высокого качества, относящиеся к его области.

Журнал хорошо цитируется другими изданиями.

copus

Материалы журнала легко доступны через Интернет.

В связи с достаточно длительным периодом передачи журнала из экспертной системы в департамент обработки журнала в Scopus, первые публикации могут быть загружены в БД не ранее, чем через 3 месяца после даты о принятии решения. Проверку наличия статей первый год можно будет осуществлять поиском по ISSN 2410-2091 (Online) и названию журнала в Scopus Izvestiya – Ferrous Metallurgy.

Редакция



On April 29, 2017 the expert council of Scopus CSAB made a positive decision to include our journal into the international reference database Scopus from the first issue of 2017.

Serious work of the journal's editorial staff, carried out within the framework of the implementation of the MISiS Program for enhancing its competitiveness, the development of its own publications and their internationalization (indexation in the WoS, Scopus databases), started under the leadership of the editor-in-chief Julian Semenovich Yusfin and continued under the leadership of Academician Leopold Igorevich Leontiev, was positively evaluated by CSAB experts of the international Scopus database.

The conclusion of the expert commission noted the following aspects:

The journal maintains a convincing editorial policy.

The title publishes excellent content relevant to its field.

The title is well cited by other publications.

The journal is easily accessed online.

Due to a fairly long period of transfer of the journal from the expert system to the Scopus processing department, the first publications can be uploaded to the database not earlier than 3 months after the date of the decision. The availability of articles of the first year can be checked by searching on ISSN 2410-2091 (Online) and by the title of the journal in Scopus: **Izvestiya – Ferrous Metallurgy.**

ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2017. Том 60. № 5. С. 342 – 347. © 2017. Муравьева И.В., Бебешко Г.И.

УДК 669.162:543:546.13

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРА В ОБЪЕКТАХ ДОМЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

*Муравьева И.В.*¹, к.т.н., доцент кафедры сертификации и аналитического контроля (Iravm@bk.ru) Бебешко Г.И.², д.т.н., главный научный сотрудник

> ¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)
> ² АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» (119017, Россия, Москва, Б. Толмачевский пер., д. 5)

Аннотация. Получение черных металлов, добыча и переработка сырья относятся к экологически опасным производствам. Помимо выбросов газов в атмосферу и загрязнения водоемов, образуется много твердых отходов. Особую роль в доменных процессах играет хлор. Наличие соединений хлора в колошниковом газе приводит к коррозии трубопроводов, воздухонагревателей и фурм доменных печей. Поведение хлора в доменной печи определяет свойства агломерата во время технологического процесса восстановления. Контроль содержания минерального хлора в осадках на фильтрах и пылеулавливателях (в виде хлора, связанного с металлами) важен для оценки токсичности отходов, а также для оценки процесса производства. В практике определения хлора используют ряд физических методов анализа: атомноэмиссионная спектрометрия, масс-спектрометрия с индукционно связанной плазмой, методы нейтронно-активационного анализа. Однако наиболее широкое распространение получили химические методы: титриметрические, фотометрические, электрохимические, ионохроматографические. Разработка экспрессных и недорогих по стоимости методик определения хлора актуальна для анализа техногенных объектов, в том числе объектов металлургических производств. Объектами исследования в данной работе являлись пробы доменного шлака предприятия по производству чугуна ПАО «Тулачермет», а также пылеобразные отходы чугунолитейного предприятия ПАО «Косогорский металлургический завод». Выполнен предварительный анализ состава исследуемых проб рентгенофлуоресцентным методом. Рассмотрено мешающее влияние сопутствующих компонентов. Предложена селективная методика ионометрического определения хлора с использованием твердокристаллического хлоридселективного электрода. В работе использовано разложение пробы высокотемпературным спеканием со смесью Na,CO₃ и ZnO и последующее выщелачивание водой. Приведено описание данной методики. Правильность результатов анализа подтверждена методом варьирования навески (n = 10; t_{табл} = 2,26; P = 0,95), а также сопоставлением с результатами, полученными рентгенофлуоресцентным методом. Выполнена оценка показателей точности методики ионометрического определения хлора в объектах доменного производства. Рабочий интервал определяемых концентраций хлора составлял 0,037 – 1,340 % (по массе).

Ключевые слова: доменное производство, шлак, пылеобразные отходы, методики аналитического контроля, рентгенофлуоресцентный метод, хлоридселективный электрод, ионометрический метод определения хлора.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-5-342-347

Получение черных металлов, добыча и переработка сырья относятся к экологически опасным производствам. Помимо выбросов газов в атмосферу и загрязнения водоемов образуется много твердых отходов. Наиболее вредными являются канцерогенные вещества коксохимического процесса, доменные выбросы, газы и пыль при агломерировании руды, выбросы конвертерного и других плавильных агрегатов, шлаки всех металлургических переделов. Использование в металлургических процессах большого количества воды, изменение ее температуры, загрязнение в результате попадания в нее компонентов технологического процесса приводит к химическому и температурному нарушению режима принимающих водоемов и в конечном итоге – естественных источников водоснабжения [1].

Особую роль в доменных процессах играет хлор. Наличие соединений хлора в колошниковом газе приводит к коррозии трубопроводов, воздухонагревателей и фурм доменных печей [2]. Поведение хлора в доменной печи определяет свойства агломерата во время технологического процесса восстановления [3]. В настоящее время широко рассматриваются процессы утилизации хлорорганических пестицидов в доменной печи [4]. Контроль содержания хлора в осадках на фильтрах и пылеулавливателях (в виде хлора, связанного с металлами) важен для оценки токсичности отходов, а также для оценки процесса производства.

В связи с этим актуальна разработка экспрессных и недорогих по стоимости методик определения хлора в техногенных объектах, в том числе в объектах металлургических производств.

Для определения хлора в твердых неорганических материалах используют различные физические и химические методы анализа [5].

Возможности методов атомно-эмиссионной спектрометрии в отношении галогенов (хлор, бром, йод) ограничены. Аналитические линии галогенов характеризуются высокими энергиями возбуждения, и мощность индуктивно-связной плазмы оказывается недостаточной.

Новые возможности атомно-эмиссионной спектрометрии открываются при использовании современной системы регистрации спектров с программным компьютерным обеспечением. Такая система регистрации опробована при определении сотых долей процента хлора в горных породах [6].

В искусственно приготовленной смеси твердых отходов, содержащей соединения хлора и брома, эти галогены определяли после спекания проб со смесью NaCO, и ZnO при 560 °C [7]. Для хлора достигнут предел обнаружения 200 мг/кг.

Высокочувствительные методы нейтронно-активационного анализа, вследствие сложности аппаратурного оснащения, используются для определения хлора преимущественно в редко встречающихся объектах при недостаточном количестве исследуемой пробы (лунный грунт, метеориты) [8].

Наиболее широко в практике определения хлора используют химические методы анализа: титриметрические, фотометрические, электрохимические, ионохроматографические [5, 8, 9].

В настоящей работе использован ионометрический метод для определения хлора в пробах доменного шлака предприятия по производству чугуна ПАО «Тулачермет», а также в пылеобразных отходах чугунолитейного предприятия ПАО «Косогорский металлургический завод» (КМЗ).

Электрохимический метод ионометрии с использованием ионоселективных электродов отличается рядом преимуществ: простота техники выполнения измерений, невысокая стоимость измерительных приборов, экспрессность. Поскольку продолжительность анализа в основном определяется временем подготовки пробы, на само измерение тратится несколько минут.

В работе использовали твердокристаллический хлоридселективный электрод «Эком-Cl» фирмы «Эконикс» (Москва) и хлоридсеребряный электрод сравнения марки ЭВЛ-1МЗ.1. Контакт электрода сравнения с измерительным электродом осуществляли с помощью электролитического мостика, заполненного раствором азотнокислого калия концентрации 1 моль/дм³. Ионометрическим преобразователем служил микропроцессорный иономер «Эксперт 001» фирмы «Эконикс» (Москва), позволяющий производить автоматический расчет концентрации ионов.

На предварительном этапе исследования определяли общее содержание элементов методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Образцы шлака и пылеобразных отходов прессовали в «таблетку» и проводили рентгеновские исследования на спектрометре S8 TIGER. Расчет содержания элементов производили с помощью метода фундаментальных параметров по программе фирмы-изготовителя спектрометра.

Элементный состав образцов шлака и пылеобразных отходов, полученный методом рентгенофлуоресцентного анализа, приведен в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, в составе шлака и пылеобразных отходов присутствуют такие элементы, как кремний, кальций, алюминий, магний, железо, калий, натрий, хлор, сера и др.

Использование рентгенофлуоресцентного метода позволяет провести качественный и полуколичественный элементный анализ. Главной причиной, по которой невозможно использовать РФА для точного количественного определения элементного состава, в том числе

Таблица 1

	Соединение	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	SO3	K ₂ O
Доменный шлак Тулачермет	% (по массе)	38,07	36,65	4,82	4,52	1,15	0,73
	Соединение	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	WO ₃	MnO	Cl
	% (по массе)	0,40	0,31	0,22	0,13	0,06	0,04
	Соединение	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	S
Пыль КМЗ после ПУ	% (по массе)	47,39	8,48	7,39	3,21	1,84	0,46
	Соединение	K ₂ O	MnO	Cl	Na ₂ O		
	% (по массе)	0,98	0,70	0,36	0,27		
	Соединение	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O
Пыль КМЗ после СГО	% (по массе)	41,60	17,13	13,33	6,37	5,69	3,94
	Соединение	Cl	Na ₂ O	S	MnO	ZuO	
	% (по массе)	2,00	1,99	0,77	0,61	0,16	
Примечание: ПУ – пылеулавливатель: СГО – сухая газовая очистка							

Элементный состав образцов шлака и пылеобразных отходов, полученный методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре S8 TIGER

Table 1. Elemental composition of the samples of slag and dust wastes obtained
by x-ray fluorescence analysis spectrometer S8 TIGER

хлора, в данном случае является отсутствие адекватных стандартных образцов.

Хлоридселективный электрод не отличается высокой селективностью, для него потенциалопределяющим является следующий ряд ионов: Ag⁺, Cl⁻, S (II, IV), Br⁻, I⁻, CN⁻, OH⁻, а также Hg²⁺, NH₃, взаимодействующие с мембраной с образованием труднорастворимых или устойчивых комплексных соединений [10].

Наличие в составе проб металлов, перечисленных в табл. 1, не оказывает мешающего влияния на потенциал хлоридселективного электрода, однако косвенно указывает на присутствие минерального хлора в образцах.

Наибольшую чувствительность, существенно большую, чем к хлорид-иону, электрод проявляет к сульфид- и йодид-ионам. Однако сера в составе анализируемых образцов находится в форме элементной или сульфатной, а йодид-ион в виде йодат-иона. Эти формы серы и йода не вызывают отклика потенциала электрода.

Бром находится в отходах преимущественно в форме бромид-иона. Значение коэффициента селективности хлоридного электрода к бромид-иону составляет $K_{\rm Cl-Br} = 76$ [11]. По данным работы [12] в литосфере среднее содержание брома на два порядка ниже содержания хлора. Кроме того, в отличие от хлора, соединения брома не вводят в металлургические процессы. Эти факты дают основание полагать, бромид-ион не будет оказывать мешающего влияния.

Таким образом, в данном случае селективность потенциометрических измерений с хлоридселективным электродом обеспечивается исходным составом отходов. Поэтому основной задачей подготовки пробы к измерению является переведение хлора в раствор в виде хлорид-иона.

Для перевода хлора в раствор из твердых проб используют разложение пробы высокотемпературным спеканием с щелочным плавнем и последующее выщелачивание водой [13], окислительное разложение пробы растворами кислот [14], окислительное разложение раствором кислот с перманганатом калия ($H_2SO_4 + HF + KMnO_4$) и последующей газовой экстракцией элементного хлора [15, 16], а также пирогидролитическое разложение пробы при температуре 1000 °C [17, 18].

В данной работе использовано разложение пробы высокотемпературным спеканием с щелочным плавнем и последующее выщелачивание водой. Ход определения состоял в следующем.

Навеску анализируемой пробы помещали в фарфоровый тигель, добавляли 3 г смеси для спекания (одну весовую часть карбоната натрия Na₂CO₃ растирали с тремя весовыми частями оксида цинка ZnO), ставили в муфель, нагретый до 300 °C, поднимали температуру до 800 – 850 °C и выдерживали 15 мин. Спек выщелачивали кипящей водой (~30 см³) в стакан на 300 см³, ставили на горячую плитку, закрывали покровным стеклом,

кипятили 5 – 7 мин. В стакан емкостью 150 см³ фильтровали пробу через фильтр «синяя лента», предварительно смоченный кипящей водой. Осадок на фильтре несколько раз промывали горячей водой. К фильтрату добавляли две капли индикатора (α-динитрофенрл, 0,1 %-ный спиртовой раствор) и нейтрализовали азотной кислотой до обесцвечивания. Закрывали стакан покровным стеклом и кипятили раствор около 5 мин. Остывший раствор переводили в колбу на 100 см³. Параллельно вели анализ холостых проб и учитывали их содержание при расчете концентрации в пробе. Величину рН раствора контролировали с помощью стеклянного электрода (ЭСЛ-43-07).

Далее для измерения концентрации хлора в стакан вместимостью 50 см³ вносили пипеткой 20 см³ раствора пробы, 5 см³ раствора 1М KNO₃ (буфер, регулирующий общую ионную силу) и перемешивали. Погружали в полученный раствор хлоридселективный электрод, предварительно выдержанный в растворе KCl с концентрацией 10⁻³ моль/дм³, и контактный мостик от электрода сравнения.

Концентрацию хлора в пробе находили по градуировочному графику. Для градуирования электродной системы последовательно измеряли потенциал электродной пары (E) в градуировочных растворах хлорида калия (KCl) в порядке возрастания молярной концентрации хлорид-ионов от 10^{-4} до 10^{-1} моль/дм³ на фоне такого же буферного раствора, регулирующего ионную силу, как и в растворе пробы.

Для оценки правильности выбранной методики определения хлора в шлаке и пылеобразных отходах использовали метод варьирования навески. Результаты экспериментов приведены в табл. 2.

Как видно, при варьировании навесок практически не изменяются как массовое содержание хлора, так и границы погрешности определения, что свидетельствует о правильности методики. Кроме того, результаты, полученные данным методом (см. табл. 2), сопоставимы с результатами, полученными методом рентгенофлуоресцентного анализа (см. табл. 1)

Простое и экспрессное выполнение определения по данной методике позволяет рекомендовать ее для контроля содержания хлора в объектах доменного про-изводства.

Метрологические характеристики методики ионометрического определения хлора в шлаке и пылеобразных отходах, рассчитанные в соответствии с требованиями РМГ 61-2010 [19], приведены в табл. 3.

Таким образом, подтверждена возможность и перспективность определения хлора в твердых отходах доменного производства в интервале содержаний 0,037 – 1,340 % с помощью ионометрического метода. Данная методика основана на разложении проб высокотемпературным спеканием с щелочным плавнем и последующим выщелачиванием водой. Ее отличием является экспрессность и простота исполнения. В соот-

Таблица 2

Проверка правильности результатов ионометрического определения хлора методом варьирования навески (*n* = 10; *t*_{табл} = 2,26; *P* = 0,95)

Table 2. Validation of results of ionometric determination of chlorine by the method of sample variation (n = 10; $t_{tabl} = 2.26$; P = 0.95)

Образец	Навеска, г	Найдено, массовая доля хлора $(x_{\rm cp} \pm \Delta), \%$
Доменный шлак Тулачермет	$0,7000 \pm 0,0005$ 0.8000 ± 0.0005	$0,038 \pm 0,006$ 0.037 ± 0.007
Пыль КМЗ после ПУ	$0,5000 \pm 0,0005 \\ 0,5500 \pm 0,0005 \\ 0,6000 \pm 0,0005 \\ 0,6000 \pm 0,0005 \\ 0,6000 \pm 0,0005 \\ 0$	$0,28 \pm 0,032 \\ 0,31 \pm 0,035 \\ 0,29 \pm 0,030$
Пыль КМЗ после СГО	$\begin{array}{c} 0,2000 \pm 0,0005 \\ 0,2000 \pm 0,0005 \\ 0,2500 \pm 0,0005 \\ 0,3000 \pm 0,0005 \end{array}$	$ \begin{array}{r} 0,22 \pm 0,030 \\ 1,38 \pm 0,12 \\ 1,31 \pm 0,12 \\ 1,34 \pm 0,11 \\ \end{array} $

Таблица 3

Метрологические характеристики методики ионометрического определения хлора в пылеобразных отходах (n = 10; P = 0.95) Table 3. Metrological characteristics of the methodology of ionometric chloride determination in dust waste (n = 10; P = 0.95)

05	M	Значени	я характеристик в	% (отн.)
Образец	Массовая доля хлора, %	S _r	SI _(TC)	$\pm\Delta$
Доменный шлак Тулачермет	0,037	7,0	9,7	19
Пыль КМЗ после ПУ	0,29	4,0	5,6	11
Пыль КМЗ после СГО	1,34	3,0	4,6	9

Примечание: S_r – относительное стандартное отклонение повторяемости, % (отн.); $SI_{(TC)}$ – относительное стандартное отклонение промежуточной прецизионности, % (отн.); $\pm \Delta$ – границы, в которых с вероятностью P = 0.95 находится относительная погрешность результатов измерений, % (отн.).

ветствии со стандартом РМГ 61-2010 оценены сходимость и воспроизводимость методики. Правильность подтверждена методом варьирования навески, а также сопоставлением с результатами рентгенофлуоресцентного анализа.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Акинин Н.И. Промышленная экология: принципы, подходы, технические решения. – Долгопрудный: Изд. дом «Интеллект», 2011. – 312 с.
- Бартуш Х., Хаук Т., Грабиц Х.-Г. Баланс и поведение хлора в процессе доменной плавки на заводе Huttenwerke Krupp Mannesmann // Черные металлы. 2014. № 6. С. 45 – 48.
- Lectard E., Hess E., Lin R. Behaviour of chlorine and alkalis in the blast furnace and effect on sinter properties during reduction // La Revue de Metallurgie Janvier. 2004. Vol. 101. Issue 1. P. 31 – 38.
- Вдовыдченко Н.В., Дурова Л.Е., Петелин А.Л. и др. Анализ процессов утилизации хлорорганических пестицидов в доменной печи // Изв. вуз. Черная металлургия. 2012. № 5. С. 3 – 7.
- Бебешко Г.И., Карпов Ю.А. Современные методы определения хлора в неорганических веществах (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 11. С. 3 – 10.
- Савинова Е.Н., Сукач Ю. С., Колосов Г.М., Тюрин Д.А. Новые возможности атомно-эмиссионной спектрометрии для опреде-

ления трудновозбудимых элементов // Журнал аналитической химии. 2015. Т. 70. № 5. С. 502 – 509.

- Österlund H., Rodushkin I., Ylinenjärvi K., Baxter D.C. Determination of total chlorine and bromine in solid wastes by sintering and inductively coupled plasma-sector field mass spectrometry // Waste Management. 2009. Vol. 29. No. 4. P. 1258 1264.
- Фрумина Н.С., Лисенко Н.Ф., Чернова М.А. Аналитическая химия элементов. Хлор. – М.: Наука, 1983. – 199 с.
- Вихарев А.А., Зуйкова С.А., Чемерис Н.А., Домина Н.Г. Нефелометрический и турбидиметрический анализ. http://www. chem-astu.ru/chair/study/PCMA/r1_4_1.htm (дата обращения 22.03.2011).
- Морф В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт. – М.: Мир, 1985. – 290 с.
- Bebeshko G.I. Use of purbe diagrams in prediction of optimum conditions of seperation and determination of halogens in natural objects using ionometry // Inorganic Materials. 2009. Vol. 45. No. 14. P. 1548 – 1554.
- **12.** Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. М.: Недра, 1996. Т. 3. С. 295 306.
- Бебешко Г. И., Нестерина Е.М. Ионометрическое определение хлора в горных породах и почвах // Журнал аналитической химии. 1994. Т. 49. № 6. С. 645 – 647.
- Бебешко Г.И., Муравьева И.В., Чемлева Т.А., Филичкина В.А. Контроль минерального хлора в пылеобразных отходах при

производстве ферроникеля // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 2. С. 21 – 25.

- Aruscavage P. J., Cambell E.Y. An ion-selective electrode method for determination of chlorine in geological materials // Talanta. 1983. Vol. 30. No. 10. P. 745 – 749.
- Elsheimer H.N. Application of an ion-selective electrode method for the determination of chlorine in 41 international geochemical reference materials // Geostand. Newslett. 1987. Vol. 11. No. 1. P. 115 – 122.
- Wunderlich E. ZurBestimmung von Chlorid in Zinkkonzentraten // Erzmetall. 1981. Vol. 34. No. 11. P. 580 – 582.
- Столярова И.А., Филатова М.П., Потапова С.В. Ионометрическое определение фтора и хлора с пирогидролитическим разложением пробы. Инструкция НСАМ 193-Х. – М.: ВИМС, 1982. – 12 с.
- 19. РМГ 61-2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. – М.: Стандартинформ, 2012.

Поступила 1 июля 2016 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2017. VOL. 60. No. 5, pp. 342-347.

DETERMINATION OF CHLORINE IN FEATURES OF BLAST FURNACE

I.V. Murav'eva¹, G.I. Bebeshko²

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

² Federal State Research and Design Institute of Rare Metal Industry, Moscow, Russia

- Abstract. Production of ferrous metals, extraction and processing of raw materials are environmentally hazardous industries. In addition to emissions of gases into the atmosphere and pollution of water bodies a lot of solid waste is formed. Chlorine plays a special role in blast furnace processes. The presence of chlorine compounds in the blast furnace gas leads to corrosion of pipelines, air heaters and tuyeres of blast furnaces. Behavior of chlorine in blast furnace determines the properties of the agglomerate during the technological process of recovery. Monitoring the mineral chlorine in the sediments on the filters and dust collectors (in the form of chlorine associated with the metals) are important for estimating the toxicity of waste, as well as for evaluating the production process. In the practice of chlorine determination, a number of physical methods of analysis are used: AES, ICP-MS, neutron activation analysis methods. But chemical methods: titrimetric, photometric, electrochemical, inframetrics are the most widespread. The development of rapid and inexpensive methods for determining chlorine is relevant for the analysis of technological objects, including the objects of metallurgical production. The objects of research in this work were the samples of blast furnace slag enterprises for the production of cast iron of JSC «Tulachermet», as well as the dusty waste of the iron foundry of JSC «Kosogorsky metallurgical plant». A preliminary analysis of the composition of investigated samples was performed by X-ray fluorescent method. The interfering effect of the accompanying components was discussed. A selective method for ionometric determination of chlorine was proposed using a hard-crystalline chloride-selective electrode. The sample was decomposed by high-temperature sintering with a mixture of Na₂CO₃ and ZnO and subsequent leaching with water. The description of the research method was given. The trueness of the analysis results was confirmed by the method of variation of the sample's mass (n = 10;t = 2.26; P = 0.95), and also by comparison with the results obtained by the X-ray fluorescent method. The estimation of accuracy indicators of the method of ionometric chlorine determination in the objects of blast furnace production was performed. The working interval of the determined chlorine concentrations was 0.037 - 1.340 % by mass.
- *Keywords*: blast furnace, slag, waste powder, methods of analytical control, x-ray fluorescence method, chloride-selective electrode, ionometric method for the determination of chlorine.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-5-342-347

REFERENCES

1. Akinin N.I. Promyshlennaya ekologiya: printsipy, podkhody, tekhnicheskie resheniya [Industrial ecology: principles, approaches, technical decisions]. Dolgoprudnyi: Izd. dom "Intellekt", 2011, 312 p. (In Russ.).

- Bartush Kh., Khauk T., Grabits Kh.-G. Balance and behavior of chlorine in the blast furnace process at the Huttenwerke Krupp Mannesmann plant. *Chernye metally*. 2014, no. 6, pp. 45–48. (In Russ.).
- **3.** Lectard E., Hess E., Lin R. Behaviour of chlorine and alkalis in the blast furnace and effect on sinter properties during reduction. *La Revue de Metallurgie Janvier*. 2004, vol. 101, Issue 1, pp. 31–38.
- Vdovydchenko N.V., Durova L.E., Petelin A.L., Yusfin Yu.S., Travyanov A.Ya., Podgorodetskii G.S. Analysis of organic-chlorine pesticides recovery processes in blast furnace. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy.* 2012, no. 5, pp. 3–7. (In Russ.).
- Bebeshko G.I., KarpovYu.A. Current methods of determination of chlorine in inorganic substances (overview). *Inorganic Materials*. 2012, vol. 48, no. 15, pp. 1341–1348.
- Savinova E.N., Sukach Yu.S., Kolosov G.M., Tyurin D.A.New possibilities of atomic emission spectrometry for the determination of elements with high excitation energies. *Journal of Analytical Chemistry*. 2015, vol. 70, no. 5, pp. 578–585.
- Österlund H., Rodushkin I., Ylinenjärvi K., Baxter D.C. Determination of total chlorine and bromine in solid wastes by sintering and inductively coupled plasma-sector field mass spectrometry. *Waste Management*. 2009, vol. 29, no. 4, pp. 1258–1264.
- Frumina N. S., Lisenko N. F., Chernova M. A. Analiticheskaya khimiya elementov. Khlor [Analytical chemistry of elements. Chlorine]. Moscow: Nauka 1983, 199 p. (In Russ.).
- Vikharev A.A., Zuikova S.A., Chemeris N.A., Domina N.G. Nefelometricheskii i turbidimetricheskii analiz [Nephelometric and turbidimetric analysis]. Available at URL: http://www.chem-astu.ru/ chair/study/PCMA/r1_4_1.htm (Accessed 22.03.2011). (In Russ.).
- Morf W.E. The principles of ion-selective electrodes and of membrane transport. Budapest: Akadémiai Kiadó, 1981. (Russ.ed.: Morf W. Printsipy raboty ionoselektivnykh elektrodov i membrannyi transport. Moscow: Mir, 1985, 290 p.).
- Bebeshko G.I. Use of purbe diagrams in prediction of optimum conditions of seperation and determination of halogens in natural objects using ionometry. *Inorganic Materials*. 2009, vol. 45, no. 14, pp. 1548–1554.
- **12.** Ivanov V.V. *Ekologicheskaya geokhimiya elementov* [Ecological geochemistry of elements]. Moscow: Nedra, 1996, vol. 3, pp. 295–306. (In Russ.).
- Bebeshko G. I., Nesterina E. M. Ionometric determination of chlorine in rocks and soils. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 1994, vol. 49, no. 6, pp. 645–647. (In Russ.).
- Bebeshko G.I., Murav'eva I.V., Chemleva T.A., Filichkina V.A. Control of mineral chlorine in dust waste atferronickel production. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov.* 2014, vol. 80, no. 2, pp. 21–25. (In Russ.).
- **15.** Aruscavage P. J., Cambell E. Y. An ion-selective electrode method for determination of chlorine in geological materials. *Talanta*. 1983, vol. 30, no. 10, pp. 745–749.

- Elsheimer H.N. Application of an ion-selective electrode method for the determination of chlorine in 41 International geochemical reference materials. *Geostand. Newslett.* 1987, vol. 11, no. 1, pp. 115–122
- 17. Wunderlich E. Zur Bestimmung von Chlorid in Zinkkonzentraten. *Erzmetall.* 1981, vol. 34, no. 11, pp. 580–582.
- Stolyarova I.A., Filatova M.P., Potapova S.V. *Ionometricheskoe* opredelenie ftora i khlora s pirogidroliticheskim razlozheniem proby. *Instruktsiya NSAM 193-Kh* [Ionometric determination of fluorine and chlorinewithpyrohydrolysis decomposition of the sample. Instruction No. 193-Kh]. Moscow: VIMS, 1982, 12 p. (In Russ.).
- 19. RMG 61-2010 Gosudarstvennaya sistema obespecheniya edinstva izmerenii. Pokazateli tochnosti, pravil'nosti, pretsizionnosti meto-

dik kolichestvennogo khimicheskogo analiza. Metody otsenki [RMG 61-2010 State system for ensuring the uniformity of measurements. Indicators of accuracy, trueness, precision methods of quantitative chemical analysis.Methods of evaluation]. Moscow: Standartinform, 2012. (In Russ.).

Information about the authors:

I.V. Murav'eva, *Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair of Certification and Analytical Control* (Iravm@bk.ru) *G.I. Bebeshko*, *Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher*

Received July 1, 2016

ISSN: 0368–0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2017. Том 60. № 5. С. 348 – 354. © 2017. Жучков В.И., Заякин О.В., Леонтьев Л.И., Сычев А.В., Кель И.Н.

УДК 669.168

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ БОРСОДЕРЖАЩИХ ФЕРРОСПЛАВОВ^{*}

Жучков В.И.¹, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник группы советника РАН Заякин О.В.¹, к.т.н., старший научный сотрудник Леонтьев Л.И.^{2, 3, 4}, академик РАН, советник, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник Сычев А.В.¹, к.т.н., старший научный сотрудник (ntm2000@mail.ru)

Кель И.Н.¹, младший научный сотрудник

¹Институт металлургии УрО РАН

(620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101) ² Президиум РАН (119991, Россия, Москва, Ленинский пр., 32а) ³ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119334, Россия, Москва, Ленинский пр., 49) ⁴ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

Аннотация. Приведены данные по целесообразности получения и применения комплексных ферросплавов с точки зрения технологии их изготовления, применяемого сырья и взаимодействия со сталью. Обоснована необходимость получения комплексных ферросплавов с бором, показаны основные принципы определения их рационального состава. На основе изучения физико-химических свойств сплавов и особенностей их взаимодействия с обрабатываемым расплавом определены основные составы комплексных борсодержащих ферросплавов – ферросиликомарганецбора, ферросиликобора, ферросиликомарганецхромбора. Проведено сравнение характеристик (температур плавления, плотности, времени плавления ферросплава в жидкой стали и др.) комплексных борсодержащих ферросплавов с наиболее применяемым ферробором, показаны преимущества комплексных сплавов. Отмечено, что в составе комплексного борсодержащего ферросплава (КБФ) следует иметь активные элементы (Si, Al, Ti), способствующие связыванию кислорода и азота стального расплава в прочные соединения, предотвращающие их взаимодействие с бором. Содержание бора в ферросплаве рекомендовано от 0,7 до 2 %, что позволяет увеличить количество присаживаемого в сталь КБФ и, как следствие, повысить надежность и стабильность усвоения бора. Изучение окисления борсодержащих сплавов показало, что при повышенной температуре (1430 – 1570 °C) ферросиликобор окисляется значительно меньше (в 4 – 7 раз), чем ферробор. Приведены данные о промышленной технологии получения и применения ферросиликобора при выплавке борсодержащей стали в условиях сталеплавильного цеха. Изучен коэффициент усвоения бора из комплексных сплавов при микролегировании стали. Использование ферросиликобора обеспечило без изменения существующей технологической схемы раскисления металла ферросилицием высокую степень усвоения бора в пределах 77,8 – 96,3 % (в среднем 86,6 %). При концентрации бора в металле на установке внепечной обработки стали 0,0021 – 0,0027 %, содержание его в металле на разливке составляет не менее 0,0020 %. Установлено, что ввод бора в металл комплексным сплавом ферросиликомарганецбора увеличивает степень его усвоения по сравнению с использованием ферробора в 1,6 раза (в среднем с 48 до 77 %).

Ключевые слова: бор, комплексные ферросплавы, микролегирование стали бором, свойства ферросплавов.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-5-348-354

Основным видом продукции ферросплавных заводов являются стандартные ферросплавы, которые часто не обладают необходимыми служебными характеристиками для обработки металла в ковше, а развивающаяся прогрессивная технология сталеплавильного производства вынуждена приспосабливаться к существующему сортаменту ферросплавов, стандарты на которые не обновлялись более 50 лет. Это ведет к усложнению технологии, снижению производительности сталеплавильного производства и качества продукции.

В связи с этим необходима организация производства эффективных ферросплавов нового поколения, пригодных для новых процессов развивающихся областей черной и цветной металлургии. К ним, в первую очередь, относятся так называемые комплексные или многокомпонентные ферросплавы, содержащие, кроме железа, два и более функциональных элемента.

Комплексные ферросплавы следует создавать в наиболее благоприятных сочетаниях компонентов, способствующих эффективному воздействию на железоуглеродистый расплав при высокой степени усвоения в нем полезных элементов. Подбором целевых и сопутствующих компонентов сплава можно определить его рациональный состав, обеспечивающий высокое и стабильное усвоение полезных элементов, быстрое растворение и равномерное их распределение в объеме расплава [1].

Следует отметить, что для получения комплексных ферросплавов можно применять менее качественное

^{*} Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-19-10435).

рудное сырье, чем для выплавки стандартных сплавов, например некондиционные материалы, отходы производства, бедные и комплексные руды. Это связано с тем, что эти сплавы отличаются низким содержанием ведущих элементов по сравнению с составом стандартных сплавов (10 - 40 и 60 - 90 % соответственно). Благодаря низкой цене нетрадиционного сырья, возможностям его использования и утилизации, стоимость комплексных сплавов будет ниже, появится новая сырьевая база ферросплавного производства.

Практика производства комплексных сплавов показала, что благодаря более гибкому регулированию технологическими параметрами процесса их выплавки, например составом и температурой плавления шлака, размягчением и электросопротивлением шихты, удается получить сплавы в плавильных агрегатах с более высокими технико-экономическими показателями, а также в ковше при выпуске металла [2]. Кроме того, эти сплавы можно получать методом суспензионной разливки [3]. Последний заключается во вводе в жидкий ферросплав, находящийся в мульде во время разливки, материала другого состава, который, растворившись, изменяет состав первоначально разливаемого металла.

Негативной стороной комплексных ферросплавов является утрата их универсализма из-за увеличения в них количества компонентов. В то же время применение комплексных сплавов позволяет снизить число присаживаемых в расплав марок ферросплавов.

Для определения характеристик и рационального состава комплексных ферросплавов в ИМЕТ УрО РАН была разработана и использована комплексная схема, включающая определение рационального соотношения элементов на основе изучения физико-химических свойств сплавов и особенностей их взаимодействия с обрабатываемым расплавом [1, 2]. Были разработаны, получены и успешно применены при обработке стали новые комплексные ферросплавы с ванадием (систем Fe-V-Si-Ca), ниобием (Fe-Nb-Al-Ca), магнием (Mg-Si-Ca-Ba) и другими элементами [1].

В настоящей работе приведены результаты исследований по созданию комплексных ферросплавов с бором.

Бор является уникальным микролегирующим элементом, воздействующим на свойства стали в супермалых концентрациях (тысячных долях процента). Микролегирование стали бором является одним из перспективных направлений повышения качества металлопроката. В современной металлургии наметилась тенденция расширения сортамента и увеличения объема производства борсодержащих сталей. Этот рост наблюдается как при выплавке высокопрочных и износостойких сталей, так и при производстве сравнительно новых трубных сталей высокого качества прочности, низкоуглеродистых марок стали для глубокой вытяжки и высокопрочных мартенситных сталей для изготовления узлов автомобилей [4 – 12]. Влияние бора как легирующего элемента связывают с образованием в стали нитридов (BN) и боридов железа (Fe₂B и FeB) [13, 14]. При повышенном остаточном содержании бора (>0,01 %) в стали ее качество ухудшается из-за выделения по границам зерен боридов железа. Количество вводимого бора зависит от марки стали, ее раскисленности, состава борсодержащего ферросплава и т.д. [15, 16]. Границы содержания бора в стали указываются от 0,0005 до 0,01 %, но большинство авторов считают оптимальной концентрацией 0,001 – 0,003 %. Бор вводят в сталь в основном в виде ферробора с 17 – 20 % В (ФБ17, ФБ20), а также различными комплексными ферросплавами.

При определении рационального состава борсодержащих ферросплавов учитывались следующие положения:

 в составе комплексного борсодержащего ферросплава (КБФ) следует иметь активные элементы (Si, Al, Ti), способствующие связыванию кислорода и азота стального расплава в прочные соединения, предотвращающие их взаимодействие с бором;

– содержание бора в ферросплаве следует иметь от 0,7 до 2,0 %, что позволяет увеличить количество присаживаемого в сталь КБФ и, как следствие, повысить надежность и стабильность усвоения бора;

– основой КБФ целесообразно иметь ферросплавы большой (крупнотоннажной) группы (кремнистые, марганцевые и хромовые), что расширяет сферу применения КБФ и упрощает, удешевляет технологию их производства (например, применением метода смешения).

Были изучены и разработаны новые КБФ систем Fe-Si-B, Fe-Si-Mn-B и Fe-Si-Mn-Cr-B [1, 17].

Для сплавов системы Fe–Si–B определены значения температуры начала плавления ($T_{\rm H}$), плотность (ρ), тепловые эффекты растворения и продолжительность плавления (τ) ферросплавов в стали.

Плотность бора в зависимости от модификации колеблется от 2350 до 2460 кг/м³, температура плавления составляет 2180 °С. Поэтому высокое содержание бора делает сплав более легким и тугоплавким, а небольшие его добавки в сплав незначительно отражаются на этих свойствах. По данным работы [14], температура $T_{\rm H}$ для ферробора с 17 – 20 % В колеблется в пределах 1400 – 1550 °С. Добавка 1 % В к сплавам системы Fe-Si (45 – 75 % Si) повышает их $T_{\rm H}$ незначительно (на 20 – 40 °С). Дальнейшее увеличение содержания бора (>10 %) в сплавах продолжает повышать, а увеличение содержания кремния – понижать $T_{\rm H}$. Для КБФ с 45 % Si $T_{\rm H}$ = 1275 °С при 1 % В, для сплава с 75 % Si $T_{\rm H}$ = 1258 °С (1 % В).

Плотность ферробора с 17-20 % В составляет 5600 – 5800 кг/м³. Сплавы на основе 45 %-ного ферросилиция имеют $\rho = 5200 - 5500$, на основе 75 %-ного – $\rho = 3400 - 3820$ кг/м³ (при содержании 1 - 10 % В). Оптимальные значения плотности ферросплавов, вводимых в сталь, составляют 5000 – 7000 кг/м³ [1]. Изучение теплового эффекта взаимодействия борсодержащих ферросплавов с жидкой сталью показало, что повышение содержания бора для всех железо-кремнийсодержащих сплавов понижает тепловой эффект растворения ферросплавов в стали и делает его более эндотермичным, что приводит к увеличению охлаждения расплава.

Изучение окисления борсодержащих сплавов, значительно влияющего на степень усвоения бора сталью, показало, что при повышенной температуре (1430 – 1570 °C) ферросиликобор окисляется значительно меньше (в 4 – 7 раз), чем ферробор.

Для разработки технологии получения ферросиликобора в лабораторных условиях был изучен силикотермический процесс восстановления бора из бората кальция и колеманита, содержащих $36-40 \ {}^{\circ}B_2O_3$. В качестве восстановителя использовался кремний промышленного 65 %-ного ферросилиция [2]. Было показано, что при температуре $1600 - 1650 \ {}^{\circ}C$ и выдержке 10 мин степень перехода бора в сплав составляет $60 - 70 \ {}^{\circ}$.

Опытно-промышленные испытания технологии получения комплексного борсодержащего ферросплава на основе ферросилиция проводили в условиях ОАО «Серовский завод ферросплавов». В качестве борсодержащего материала использовали борат кальция, содержащий 35,6 % B_2O_3 , который задавали в ковш сразу после разливки металла предыдущего выпуска. Затем в ковш заливали металл из печи. Полученный ферросплав содержал 64 – 65 % Si, 0,6 – 0,85 % В, остальное – Fe.

В электросталеплавильном цехе ПАО «Северский трубный завод» проведены промышленные испытания технологии микролегирования бором трубных марок стали (стали Д, 32ХГМРА и 26ХГМРА) с использованием полученного ферросиликобора. Раскисление металла и микролегирование стали бором осуществляли одновременно в ковше ферросиликобором в процессе выпуска плавки из печи.

Использование ферросиликобора обеспечило без изменения существующей технологической схемы раскисления металла ферросилицием достаточно высокую степень усвоения бора, изменяющуюся в пределах 77,8 – 96,3 % (в среднем 86,6 %). При этом в течение всего времени внепечной обработки стали от момента раскисления металла в ковше на выпуске до завершения вакуумной обработки, а затем и разливки, сталь характеризовалась стабильным содержанием бора, концентрация которого на установке внепечной обработки стали (УВОС) составляет 0,0021 – 0,0027 %, что обеспечивает содержание в металле на разливке не менее 0,0020 % В. Опытный металл по механическим свойствам полностью удовлетворял требованиям технических условий.

Проведены исследования свойств комплексного сплава системы Fe-Si-Mn-B на основе стандартного ферросиликомарганца МнС17 [17] и эффективности его применения для обработки стали.

Изучены основные физико-химические характеристики комплексного борсодержащего ферросплава ферросиликомарганецбора (ФСМБ). Выбор состава этого сплава связан с наличием в нем кремния и марганца, которые присутствуют практически во всех марках стали, широким развитием производства ферросиликомарганца, простотой ввода бора в этот сплав и низкой стоимостью получаемых ферросплавов.

Показатели плотности и $T_{\rm H}$ ферросиликомарганца с бором и без бора марки MHC17 близки и находятся на уровне 6150 кг/м³ и 1190 °C соответственно. Это оптимальные показатели с точки зрения усвоения элементов ферросплава сталью.

Для оценки эффективности микролегирования стали бором с применением ферросплавов различного состава (табл. 1) изучены механические и структурные характеристики трубной стали 26ХМФА, выплавленной в лабораторных условиях по трем вариантам раскисления:

 с использованием борсодержащего ферросиликомарганца (ФСМБ) (табл. 2, п. *1*, *2*);

- с использованием ферробора и ферросиликомарганца марки МнС17 (табл. 2; п. *3*, *4*);

 раскислением металла ферросиликомарганцем марки МнС17 без ввода в сталь бора (табл. 2, п. 5).

Присадку ферросплавов осуществляли из расчета ввода в расплав одинакового количества марганца, кремния и получения в стали 0,002 – 0,004 % бора.

Установлено, что ввод бора в металл комплексным сплавом ФСМБ увеличивает степень его усвоения по сравнению с использованием ферробора в 1,6 раза (в среднем с 48 до 77 %). Полученные результаты совпадают с известными данными, характеризующими степень усвоения бора из ферробора (40 – 60 %) [11].

Таблица 1

Химический состав ферросплавов, %

Table 1. Chemical composition of ferroalloys, %

Материал	Mn	Si	Fe	С	Al	В
Ферросиликомарганец МнС17	61,15	16,0	10,07	1,5	_	_
Ферробор ФБ17	_	1,09	Ост	_	0,23	18,12
ФСМБ	68,7	15,74	10,94	1,6	_	0,5

Плариа	Феррос	плав, % масс	ы стали	Соде	ржание в ста	ли, %	Усвоение
Плавка	МнС17	ФСМБ	ФБ17	В	Mn	SI	бора, %
1	_	0,613	_	0,0035	0,727	0,449	82
2	0,61	0,397	_	0,0020	0,699	0,649	72
3	0,61	_	0,0247	0,0020	0,891	0,532	44
4	0,61	_	0,0161	0,0015	0,707	0,611	52
5	0,61	_	_	_	0,687	0,610	_

Показатели микролегирования стали бором

Повышенная степень усвоения бора связана, по-видимому, с высокой концентрацией элементов-раскислителей (Si и Mn) в локальной зоне плавления и растворения комплексного сплава ФСМБ, снижающей степень окисления бора.

Результаты механических испытаний опытных образцов стали, микролегированной бором, показали, что при близких значениях величин относительного удлинения их показатели по пределу прочности $\sigma_{\rm s}$, пределу текучести $\sigma_{0,2}$ и пределу упругости $\sigma_{\rm y}$ значительно выше, чем у образцов стали без бора (табл. 3). Причем образцы стали, микролегированной бором по варианту с использованием комплексного сплава ФСМБ (табл. 3, п. *1*, *2*), характеризуются по сравнению с вариантом использования ферробора и ферросиликомарганца (табл. 3, п. *3*, *4*) более высокими значениями прочностных характеристик.

Независимо от варианта раскисления, опытные образцы стали характеризуются невысоким уровнем загрязненности неметаллическими включениями. Представляет интерес применение бора, содержащегося в составе комплексных ферросплавов с хромом, марганцем и кремнием (табл. 4) [18].

Оценка влияния бора на величину плотности сплава показала, что увеличение бора в сплаве до 1,5 и 4,0 % незначительно снижает его плотность. Добавка бора до 1,5 % практически не влияет на температуру плавления сплава, а увеличение содержания бора до 4 % приводит к ее увеличению. При этом величины $T_{\rm n}$ и плотности комплексных сплавов с бором находятся в области оптимальных значений этих характеристик.

Расчет времени плавления (τ) ферросплавов, произведенный методом математического моделирования, для температуры 1600 °С и фракций от 1 до 50 мм показал, что τ у всех сплавов (табл. 4, сплавы 1-3) имеет низкие по величине и близкие между собой значения и составляет 0,11 – 0,12 с для фракции 1 мм; 4,1 – 4,3 с для фракции 10 мм и 48,8 – 54,0 с для фракции 90 мм, значительно снижаясь с уменьшением фракции сплавов.

Таблица З

Прочностные характеристики образцов стали

Tuble J. Suchet und a actuation of the steel sample	Table 3.	Strength	characteristics	of the	steel	sample
---	----------	----------	-----------------	--------	-------	--------

II*	Прочно	остные характеристики	**, МПа
Номер ооразца	σ _в	σ _{0,2}	σ_{y}
1	$\frac{647-665}{656}$	<u>569 - 588</u> 579	$\frac{569-588}{579}$
2	<u>678 - 680</u> 679	$\frac{614-637}{626}$	<u>579 - 607</u> 593
3	<u>614 - 664</u> 639	$\frac{614-646}{630}$	<u>557 - 593</u> 575
4	$\frac{608-655}{632}$	$\frac{592-622}{607}$	<u>544 - 577</u> 561
5	<u>547 - 571</u> 559	<u>524 - 547</u> 536	$\frac{492-525}{509}$

* Номера образцов соответствуют вариантам, представленным в табл. 2.

** В числителе приведен интервал значений, в знаменателе – средние показатели.

Таблица 4

Химический состав, значения плотности и температур плавления комплексных сплавов

Номер		Хим	мически	й состан	3, %		Плотность	Темпера	атура, °С
сплава	Cr	Fe	Mn	Si	С	В	(истинная), кг/м ³	ликвидус	солидус
1	37,9	28,4	22,3	11,3	0,1	-	6836	1341	1262
2	38,4	27,3	22,3	10,4	0,1	1,5	6794	1340	1275
3	34,6	31,6	20,1	9,5	0,2	4,0	6755	1409	1369

Table 4. Chemical composition, density and melting temperatures of the complex alloys

В лабораторных условиях проведены эксперименты по усвоению хрома комплексных сплавов (см. табл. 4) сталью (C = 0,02 %; Si = 0,05 %; Mn = 0,03 %) массой 160 г при 1600 °C. Показано, что усвоение хрома из сплава без бора составило 90,7 %, из сплава с 1,5 % В – 93,5 % и из сплава с 4 % В – 96,2 %.

Таким образом, все изученные характеристики комплексных сплавов с бором свидетельствуют об их преимуществах по сравнению с наиболее используемым в настоящее время ферробором.

Применение ферробора в виде порошковой проволоки хотя и увеличивает усвоение бора, но усложняет технологию его ввода в сталь (производство проволоки, применение для ее ввода трайбаппаратов) и удорожает производство. Усвоение бора при вводе в сталь кусковым ферробором составляет 37 – 55 %, порошковой проволокой 72 – 86 % [14, 19], а ферросиликобором 78 – 96 %.

Другим преимуществом КБФ является стабильность содержания бора в стали в течение всего времени от ввода сплава в ковш при выпуске металла из агрегата до конца разливки (40 - 50 мин), когда содержание бора снижается всего на 10 - 15 %. В тоже время, по данным работы [19], коэффициент усвоения бора при выдержке от 10 до 25 мин снижается на 20 % за счет образования оксидов и нитридов. Рекомендуется «сверхпоздний» ввод бора в сталь (перенос ввода ферробора из ковша в изложницу, на струю металла), снижающий угар бора [14].

Микролегирование бором, из-за сверхмалых добавок, является самым дешевым способом получения высококачественной стали. По данным работы [20], стоимость увеличения единицы предела прочности $\sigma_{\rm B}$ за счет микролегирования стали бором ферробора в 14 раз дешевле, чем при использовании ниобия и в 20 раз меньше, чем ванадием. В то же время, использование бора ферросиликобора еще больше снизит стоимость единицы $\sigma_{\rm B}$ (до 29 и 40 раз соответственно).

Приведенные результаты исследований позволяют считать, что бор целесообразно вводить в сталь не ферробором, а комплексными многокомпонентными сплавами с Si, Mn и другими элементами, о чем свидетельствуют данные исследования и результаты, полученные другими авторами. Бор является уникальным элементом, который, как и другие легирующие компоненты, оказывает положительное влияние на характеристики стали, но в сотни раз меньшим количеством. Борсодержащее сырье не дефицитно, а получение из него комплексных ферросплавов с бором малозатратно.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Жучков В.И., Мальцев Ю.Б. Физико-химические характеристики новых комплексных ферросплавов // Сб. тр. «Физическая химия и технология в металлургии». – Екатеринбург: УрО РАН, 1996. С. 131 – 144.
- Жучков В.И., Селиванов Е.Н., Сычев А.В. и др. Комплексные борсодержащие ферросплавы для микролегирования стали // Сб. тр. Междунар. конф. «Физико-химические основы металлургических процессов». – М.: ИМЕТ РАН, 2012. – 62 с.
- Парфенов А.А., Топильский А.В., Друинский М.И. Суспензионная разливка 45 %-ного ферросилиция // Сб. тр. «Технический прогресс электрометаллургии ферросплавов». – Днепропетровск: ЦБТИ МЧМ УССР, 1975. С.179 – 181.
- 4. Манашев И.Р., Шатохин И.Н., Зиатдинов М.Х., Бигеев В.А. Особенности микролегирования стали бором и новым материалом – боридом титана // Сталь. 2009. № 10. С. 34 – 38.
- Heckmann C.J., Ormston D., Grimpe F. Development of low carbon Nb-Ti-B microalloyedsteels for high strength large diameter linepipe // Ironmaking and Steel-making. 2005. Vol. 32. No. 4. P. 337 – 371.
- Upadhyaya N., Pujara M.G., Sakthivelb T. etc. Effect of addition of boron and nitrogen on the corrosion resistance of modified 9Cr -1Mo ferritic steel // Procedia Engineering. 2014. No. 86. P. 606 – 614.
- Zhang Ya-long, Zhang Ying-yi1, Yang Fei-hua, Zhang Zuo-tai. Effect of alloying elements (Sb, B) on recrystallization and oxidation of Mn-containing IF steel // Journal of iron and steel research, international. 2013. No. 3. Vol. 20. P. 39 – 44.
- Kyung Chul Choa, Dong Jun Munb, Yang Mo Koob, Jae Sang Leeb. Effect of niobium and titanium addition on the hot ductility of boron containing steel // Materials Science and Engineering A. 2011.Vol. 528. P. 3556 – 3561.
- Lorpez-Chipresa E., Mejira I., Maldonado C. etc. Hot flow behavior of boron microalloyed steels // Materials Science and Engineering A. 2008. Vol. 480. P. 49 – 55.
- Stumpf W., Banks K. The hot working characteristics of boron bearing and conventional low carbon steel // Materials Science and Engineering A. 2006. Vol. 418. P. 86 – 94.
- 11. Fujishizo T., Haza T., Tezada E. etc. Application of B-added low carbon bainite steels to wall x80 line pipe ultralow temperature use // Dzaizo to Prosesu: CAMP JSJJ. 2009. 22. P. 640.
- Овчинников Д.В., Софрыгина О.А., Жукова С.Ю. и др. Влияние микролегирования бором на структуру и свойства высокопрочных труб нефтяного сортамента // Сталь. 2011. № 4. С. 64 – 69.
- **13.** Бигеев А.М., Бигеев В.А. Металлургия стали. Магнитогорск: МГТУ, 2000. – 544 с.

- **14.** Голубцов В.А. Теория и практика введения добавок в сталь вне печи. Челябинск, 2006. 421 с.
- Научные и технологические основы микролегирования стали / В.Л. Пилющенко, В.А. Вихлевчук, М.А. Поживанов, С.В. Лепорский. – М.: Металлургия, 1994. – 384 с.
- Lukin S.V, Zhuchkov V.I., Vatolin N.A. The surface tension, density and oxidation kinetic of Fe-Si-B alloys // Journal of the Less-Common Metals.1979. Vol. 67. P. 399 – 405.
- Ким А.С, Заякин О.В., Акбердин А.А., Концевой Ю.В. Получение и применение новых комплексных борсодержащих ферросплавов // Электрометаллургия. 2009. № 12. С. 21 24.
- Zhuchkov V.I., Andreev N.A. Development of new ferroalloys with chromium // Proceeding of the XIV INFACON. Vol. II. Ukraine, Kiev, May 31– June 4, 2015. P. 407 – 413.
- Потапов А.И., Семин А.Е. Технологические особенности легирования стали бором // Изв. вуз. Черная металлургия. 2012. № 9. С. 68 – 69.
- Сиротин Д.В. Эффективность повышения качества стали за счет микролегирования. – Екатеринбург: Институт экономики УрО РАН, 2013. – 50 с.

Поступила 15 декабря 2016 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2017. VOL. 60. No. 5, pp. 348-354.

PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS, PRODUCTION AND APPLICATION OF BORON-BEARING COMPLEX FERROALLOYS

V.I. Zhuchkov¹, O.V. Zayakin¹, L.I. Leont'ev^{2, 3, 4}, A.V. Sychev¹, I.N. Kel'¹

 ¹ Institute of Metallurgy, UB RAS, Ekaterinburg, Russia
 ² Scientific Council on Metallurgy and Metal Science of Russian Academy of Sciences (Department of Chemistry and Material Sciences), Moscow, Russia

³ Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Moscow, Russia

⁴National University of Science and Technology "MISIS" (MISIS), Moscow, Russia

- Abstract. The data on the feasibility of production and application of complex ferroalloys from the standpoint of manufacturing technology, the used raw materials and the interaction with the steel are provided. The production need of complex ferroalloys has been validated; the main principles of determination of ferroalloys chemical composition are shown. The rational composition of complex ferroalloys (ferrosilicon manganese with boron, ferrosilicon with boron, ferrosilicon manganese with boron and chrome) has been determined based on the research of their physicochemical properties and their specific interaction with basic melt. The comparison of characteristics of complex boron-bearing ferroalloys (melting temperatures, density, melting time of ferroalloys in melt, etc.) was made against the most used ferroboron and their advantages were shown. It was noted that the complex boron-bearing ferroalloys must have active element (Si, Al, Ti), because they promote binding oxygen and nitrogen from steel melt in firm compounds, and the compounds prevent interaction of active element with boron. The boron concentration in ferroalloy must be 0.7-2.0 %, because it increases the volume of complex boron-bearing ferroalloy as consequence increase of reliability and stability of boron absorption. The study of oxidation of boron-bearing ferroalloy has shown that ferrosilicon with boron are far less oxidative (4–7 times) at higher temperatures (1430–1570 °C) than ferroboron. The results have been given for manufacturing and application of boron ferrosilicon in steel production. The recovery rate of boron has been studied. The usage of ferrosilicon with boron provided high recovery rate of boron in range of 77.8-96.3 % (average 86.6 %), without changes in present technology of steel deoxidation with ferrosilicon. The concentration of boron in metal at ladle treatment is 0.0021-0.0027 % and the concentration of boron is not less than 0.0020 % at casting. It was found that the entering of boron with the help of ferrosilicon manganese with boron provides increase of recovery rate of boron in 1,6 times (in average from 48 to 77 %) relative to ferroboron usage.
- *Keywords*: boron, complex ferroalloys, microalloying of steel with boron, properties of ferroalloys.

REFERENCES

- Zhuchkov V.I., Mal'tsev Yu.B. Physicochemical characteristics of new complex ferroalloys. In: *Sb. trudov: Fizicheskaya khimiya i tekhnologiya v metallurgii* [Physical chemistry and technology in metallurgy]. Ekaterinburg: UrO RAN, 1996, pp. 131–144. (In Russ.).
- Zhuchkov V.I., Selivanov E.N., Sychev A.V., Zayakin O.V., Babenko A.A. Complex ferroalloys with boron for steel microalloying. In: *Sb. trudov mezhdunar. konf. "Fiziko-khimicheskie osnovy metallurgicheskikh protsessov"* [Proceedings of International Conference "Physicochemical base of metallurgical processes"]. Moscow: IMET RAN, 2012, p. 62. (In Russ.).
- Parfenov A.A., Topil'skii A.V., Druinskii M.I. Suspension casting of FeSi-45. In: Sb: *Tekhnicheskii progress elektrometallurgii ferrosplavov* [Technological development of ferroalloys electrometallurgy]. Dnepropetrovsk: TsBTI MChM USSR, 1975, pp. 179–181. (In Russ.).
- Manashev I.R., Shatokhin I.N., Ziatdinov M.Kh., Bigeev V.A. Microalloying of steel with boron and the development of ferrotitanium boride. *Steel in Translation*. 2009, vol. 39, no. 10, pp. 896–900.
- Heckmann C. J., Ormston D., Grimpe F. Development of low carbon Nb-Ti-B microalloyed steels for high strength large diameter linepipe. *Ironmaking and Steel-making*. 2005, vol. 32, no. 4, pp. 337–371.
- Upadhyaya N., Pujara M.G., Sakthivelb T., Mallikaa C., Lahab K., Kamachi Mudalia U. Effect of addition of boron and nitrogen on the corrosion resistance of modified 9Cr-1Mo ferritic steel. *Procedia Engineering*. 2014, no. 86, pp. 606–614.
- Zhang Ya-long, Zhang Ying-yi1, Yang Fei-hua, Zhang Zuo-tai. Effect of alloying elements (Sb, B) on recrystallization and oxidation of Mn-containing IF steel. *Journal of iron and steel research, international.* 2013, no. 3, vol. 20, pp. 39–44.
- Kyung Chul Choa, Dong Jun Munb, Yang Mo Koob, Jae Sang Leeb. Effect of niobium and titanium addition on the hot ductility of boron containing steel. *Materials Science and Engineering A*. 2011, vol. 528, pp. 3556–3561.
- Lorpez-Chipresa E., Mejıra I., Maldonado C., Bedolla-Jacuinde A., El-Wahabi M., Cabrera J.M. Hot flow behavior of boron microalloyed steels. *Materials Science and Engineering A*. 2008, vol. 480, pp. 49–55.
- Stumpf W., Banks K. The hot working characteristics of boron bearing and conventional low carbon steel. *Materials Science and Engineering A*. 2006, vol. 418. pp. 86–94.
- **11.** Fujishizo T., Haza T., Tezada E. etc. *Application of B-added low carbon bainite steels to wall x80 line pipe ultralow temperature use.* Dzaizo to Prosesu: CAMP JSJJ. 2009, 22, p. 640.

- Ovchinnikov D.V., Sofrygina O.A., Zhukova S.Yu., Pyshmintsev I.Yu., Bityukov S.M. Influence of microalloying with boron on the structure and properties of high-strength oil pipe. *Steel in Translation.* 2011, vol. 41, no. 4, pp. 356–360.
- Bigeev A.M., Bigeev V.A. *Metallurgiya stali* [Steel metallurgy]. Magnitogorsk: MGTU, 2000, 544 p. (In Russ.).
- 14. Golubtsov V.A. *Teoriya i praktika vvedeniya dobavok v stal' vne pechi* [Theory and practice of addition in steel out of furnace]. Chelyabinsk: 2006, 421 p. (In Russ.).
- Pilyushchenko V.L., Vikhlevchuk V.A., Pozhivanov M.A., Leporskii S.V. *Nauchnye i tekhnologicheskie osnovy mikrolegirovaniya stali* [Science and technology basis on microalloying steel]. Moscow: Metallurgiya, 1994, 384 p. (In Russ.).
- Lukin S.V, Zhuchkov V.I., Vatolin N.A. The surface tension, density and oxidation kinetic of Fe-Si-B alloys. *Journal of the Less-Com*mon Metals. 1979, vol. 67, pp. 399–405.
- Kim A.S, Zayakin O.V., Akberdin A.A., Kontsevoi Yu.V. Production and usage of new complex boron-bearing ferroalloys. *Elektrometallurgiya*, 2009, no. 12, pp. 21–24. (In Russ.).
- Zhuchkov V.I., Andreev N.A. Development of new ferroalloys with chromium. *Proceeding of the XIV INFACON. Ukraine, Kiev, May 31* – *June 4, 2015.* Vol. II. pp. 407–413.

- Potapov A.I., Semin A.E. Technological features of steel alloying with boron. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya*. *Ferrous Metallurgy*. 2012, no. 9, pp. 68-69. (In Russ.).
- 20. Sirotin D.V. Effektivnost' povysheniya kachestva stali za schet mikrolegirovaniya [Efficiency of quality improvement due to microalloyng]. Ekaterinburg: Institut ekonomiki UrO RAN, 2013, 50 p. (In Russ.).
- Acknowledgements. The study was carried out at the expense of a grant from the Russian Science Foundation (project no. 16-19-10435).

Information about the authors:

V.I. Zhuchkov, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Chief Researcher
O.V. Zayakin, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher
L.I. Leont'ev, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Academician, Adviser of the Russian Academy of Sciences, Chief Researcher
A.V. Sychev, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher (ntm2000@mail.ru)
I.N. Kel', Junior Researcher

Received December 15, 2016

ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2017. Том 60. № 5. С. 355 – 363. © 2017. Керопян А.М., Герасимова А.А.

УДК 622.683:679.8

СВЯЗЬ ТЕМПЕРАТУРЫ В ЗОНЕ КОНТАКТА СИСТЕМЫ КОЛЕСО–РЕЛЬС С УКЛОНОМ РЕЛЬСОВОГО ПУТИ ПРОМЫШЛЕННОГО ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНОГО ТРАНСПОРТА

Керопян А.М., д.т.н., профессор кафедры «Инжиниринг технологического оборудования» **Герасимова А.А.,** к.т.н., доцент, ученый секретарь кафедры «Инжиниринг технологического оборудования» (allochka@rambler.ru)

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

- Аннотация. Проведены исследования влияния руководящего уклона промышленного железнодорожного пути на температуру в зоне контакта колеса карьерного локомотива с рельсом. В результате теоретических и экспериментальных исследований установлено, что величина руководящего уклона промышленных железнодорожных путей влияет на изменение температуры в зоне контакта системы колесо-рельс локомотивов и характеризуется температурным коэффициентом уклона k_y. Для определения значений k_y на шахтном локомотиве модели SCHÖMA-350 (Германия) были проведены экспериментальные исследования на предприятии ОАО «МОСМЕТРОСТРОЙ» в условиях шахт строящихся станций Московского метрополитена. При разных скоростях движения и уклонах рельсового пути измерялись температура и скорость скольжения в зоне контакта системы колесо – рельс. Установлено, что с увеличением уклона рельсового пути температура в зоне контакта системы колесо-рельс увеличивается, поэтому допускаемая скорость пробуксовки тяговых колесных пар локомотива с приработанными профилями в условиях карьеров будет выше. Показано, что новые профили рабочих поверхностей колеса и рельса, исходя из критерия непревышения температуры в зоне контакта 300 °C для условий, характерных параметрам открытых горных работ, не обеспечивают рациональные условия эксплуатации. Величина температурного коэффициента уклона k, в интервале уклонов карьерных рельсовых путей от 0 до10 ‰ равна k_v = 0. Показано, что определять температуру в зоне контакта системы колесо-рельс для условий открытых горных работ следует по формулам, рекомендованным для железных дорог общего пользования. Результаты расчетов, выполненных по разработанной методике, показывают удовлетворительную сходимость с результатами экспериментальных исследований. Погрешность аппроксимации коэффициента влияния горных условий КГУ в диапазоне от 25 до 45 ‰ не превышает ±5 %. Результаты исследований, проведенных по разработанной методике, в зависимости от области интересов приняты к использованию на предприятиях ОАО «Ураласбест» и ООО «ЗУМК-Инжиниринг» (Группа предприятий Западно-Уральского концерна, Россия).
- *Ключевые слова*: промышленные железнодорожные пути, открытые горные работы, пятно контакта, температура системы колесо рельс, руководящий уклон, температурный коэффициент уклона, коэффициент влияния горных условий, карьерный локомотив, скорость проскальзывания.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-5-355-363

Одним из критериев оценки энергетических процессов, происходящих в пятне контакта системы колесо-рельс при передаче вращающего момента, является температура, которая также характеризует изменение механических свойств материалов взаимодействующих тел, что, как следствие, характеризует их работоспособность и долговечность.

Для расчета температуры на взаимодействующих поверхностях колеса и рельса для железных дорог общего пользования рекомендуется формула [1, 2], которую после небольших преобразований можно представить в виде

$$\theta = \frac{0.0576K_{\text{(H/III)}} f U_{cK} \sqrt{a_{l} V_{AB}}}{\lambda (2a)^{0.5} A},$$
 (1)

где θ – температура в зоне контакта системы колесо-рельс, °С; $K_{(\rm н/пр)}$ – коэффициент условий контактирования неприработанных (н) и приработанных (пр) профилей, Дж ($K_{\rm H} = 4/3 \pi a^2 b \sigma_{\rm max}$ – для новых профилей, $K_{np} = \pi a^2 m \sigma_{max} - для приработанных профилей);$ $f - коэффициент трения; <math>U_{c\kappa}$ - скорость относительного скольжения, %, $U_{c\kappa} = \frac{V_{c\kappa}}{V_{дB}} \cdot 100; a_1 - коэффициент$ $температуропроводности, м²/с (для стали <math>a_1 = 11, 9 \cdot 10^{-6});$ λ - теплопроводность, BT/(м·°С) (для стали $\lambda = 44,0);$ a - полуширина (большая полуось) площадки контакта, м; b - малая полуось площадки контакта, м; m - ширина зоны контакта (для приработанных профилей), м; A - контурная площадь контакта, м²; $V_{дB}$ - скорость движения локомотива, м/с; $V_{c\kappa}$ - скорость скольжения (пробуксовки) обода колеса локомотива, м/с; σ_{max} - максимальное контактное напряжение в зоне контакта, МПа.

Цель работы – исследование влияния руководящего уклона¹ промышленного железнодорожного пути на

^{*} Руководящий уклон является наибольшим затяжным уклоном пути, а для карьеров – обычно подъемом пути выездной траншеи. Согласно действующим правилам, величина руководящего уклона может достигать до 80 ‰ (80 промилле) [3, 4].

температуру в зоне контакта колеса карьерного локомотива с рельсом.

Для локомотивов промышленного железнодорожного транспорта, эксплуатируемых в частности в условиях открытых горных разработок, применение формулы (1) нецелесообразно, так как не учитываются характерные для промышленного транспорта условия – повышенные уклоны рельсовых путей, достигающие до 60 ‰. Поэтому авторами предлагается вычислять температуру в зоне контакта системы колесо-рельс по формуле

$$\theta = \frac{0.0576K_{(\rm H/np)} f K_{\rm ry} U_{\rm ck} \sqrt{a_{\rm l} V_{\rm AB}}}{\lambda (2a)^{0.5} A},$$
 (2)

где *K*_{гу} – коэффициент, учитывающий влияние горных условий эксплуатации.

Номинальные размеры пятна контакта можно определять по формулам Герца-Беляева [3 – 5], тем не менее, при выполнении расчетов применялись более точные данные, полученные экспериментальным путем в работе [2].

Коэффициент влияния горных условий эксплуатации определяется как

$$K_{\rm ry} = (1 + k_{\rm y}i),$$
 (3)

где k_y – температурный коэффициент, зависящий от уклона рельсового пути; *i* – величина уклона карьерного рельсового пути, %.

С учетом (3) получим

$$\theta = \frac{0.0576K_{\text{(H/mp)}}f(1+k_yi)U_{\text{cK}}\sqrt{a_1V_{\text{JB}}}}{\lambda(2a)^{0.5}A}.$$
 (4)

Исследования, выполненные в работе [2], проводились в условиях железных дорог общего пользования, максимальная крутизна расчетных уклонов которых для более 80 % общей протяженности не превышает 9 ‰ [6]. Поэтому для уклонов до 10 ‰ принимаем $k_y = 0$. Для этих условий эксплуатации $K_{ry} = 1$ и расчеты температуры можно выполнять по формуле (1).

Из формулы (4) можно получить зависимость коэффициента k_y от параметров процесса взаимодействия системы колесо-рельс карьерных локомотивов

$$k_{\rm y} = \frac{\theta \lambda (2a)^{0.5} A - U_{\rm c\kappa} 0,0576 K f \sqrt{a_{\rm l} V_{\rm AB}}}{0,0576 U_{\rm c\kappa} K i f \sqrt{a_{\rm l} V_{\rm AB}}}.$$
 (5)

Для определения значений k_y на шахтном локомотиве модели SCHÖMA-350 (Германия) были проведены экспериментальные исследования на предприятии ОАО «МОСМЕТРОСТРОЙ» в условиях шахт строящихся станций Московского метрополитена. При разных скоростях движения и уклонах рельсового пути измерялись температура и скорость скольжения в зоне контакта системы колесо-рельс (рис. 1). Температура измерялась инфракрасным термометром «testo 845» (тепловизор), скольжение – по методике, изложенной в работе [7].

Результаты измерений приведены в табл. 1.

Значения коэффициентов, требуемые для выполнения расчетов по формуле (4), приведены в табл. 2.

Формула (4) позволяет учесть степень влияния на температуру θ в зоне контакта системы колесо–рельс ряда факторов, таких как, например, контурная площадь контакта A, осевая нагрузка P, скорость скольжения $U_{\rm ск}$, коэффициент трения f, скорость движения $V_{\rm дв}$ и величину уклона *i* карьерного рельсового пути. Результаты обработки экспериментальных данных приведены в табл. 3.

С физической точки зрения коэффициент $K_{(\rm H/mp)}$ представляет собой величину энергии, выделяющейся в зоне контакта пары колесо-рельс при коэффициенте трения f = 1 и скорости относительного скольжения $U_{\rm ck} = 100$ %. Исходя из этого, коэффициентом $K_{(\rm H/mp)}$ можно воспользоваться при анализе влияния различных параметров, определяющих условия контактирования колеса и рельса, на величину энергии, выделяющейся между взаимодействующими поверхностями



Рис. 1. Устройство для измерения температуры и скорости скольжения в зоне контакта системы колесо-рельс:

a-общий вид;
 $\delta-$ установка инфракрасного термометра «testo 845»

Fig. 1. Device for measuring the temperature and sliding speed in the contact zone of wheel-rail system:

a – general view; δ – installation of infrared thermometer "testo 845"

Таблица 1

Экспериментальные значения скорости пробуксовки и температуры в зоне контакта системы колесо–рельс локомотива SCHÖMA-350

Table 1. The experimental values of slipping speed and
temperature in the contact zone of the wheel - rail system
of locomotive SCHÖMA-350

Исходные дан	ные	Данные экспериментов (средние значения)					
$V_{_{\rm дв}}$, м/с(км/ч)	i, ‰	$U_{\rm ck},\%$	θ, °C				
1,39 (5,0)	5,0	3,4	82,0				
1,39 (5,0)	25,0	7,8	195,0				
1,39 (5,0)	45,0	12,3	330,0				
2,78 (10)	5,0	5,6	191,0				
2,78 (10)	25,0	13,2	465,0				
2,78 (10)	45,0	17,5	650,0				

при движении в режиме тяги [2]. Далее в тексте принято: $K_{(\text{н/пр})} = K_{\text{пр}} = K$.

В работе [2] приведены значения коэффициента *K* в зависимости от осевой нагрузки *P*, размеров контурной площадки контакта *A* и степени приработанности профилей контактирующих поверхностей колеса и рельса. Там же показано, что с увеличением осевой нагрузки коэффициент *K* увеличивается и одновременно происходит увеличение выделяемой в зоне контакта энергии. При этом, с увеличением площади контакта, удельное значение выделяемой в зоне взаимодействия колеса и рельса энергии существенно уменьшается. Следовательно, можно утверждать, что у приработанных профилей (т. е. у профилей, обеспечивающих конформный контакт) в зоне контакта количество выделяемого тепла будет существенно ниже, чем у новых профилей.

Анализируя формулу (4) легко заметить, что с уменьшением коэффициента условий контактирования K, относительной скорости скольжения U_{ck} , коэффициента трения f и увеличением площади контакта взаимодействующих поверхностей A температура в зоне контакта θ должна уменьшаться, а с увеличением уклона карьерного рельсового пути – повышаться.

Полученная с учетом данных, приведенных в табл. 3, зависимость температурного коэффициента k_y от уклона рельсового пути показана на рис. 2.

По рис. 2 можно получить функциональную зависимость аппроксимации k_v :

$$k_{\rm v} = (i-5) \, {\rm tg} \alpha_{\rm cp} \,, \tag{6}$$

где $\alpha_{\rm cp}$ – среднее значение угла наклона аппроксимированного графика температурного коэффициента $k_{\rm y}$, определенное методом наименьших квадратов.

Подставив в (3), получим

$$K_{\rm ry} = \left[1 + (i-5) \operatorname{tg} \alpha_{\rm cp} i\right].$$
⁽⁷⁾

После преобразования имеем

$$K_{\rm ry} = 1 + i^2 t g \alpha_{\rm cp} - 5i t g \alpha_{\rm cp}.$$
 (8)

Таблица 2

Коэффициенты для расчета температуры в зоне контакта системы колесо-рельс

Table 2. Coefficients for calculating the temperature in the contact zone of wheel-rail system

<i>Р</i> , кН	Вид профиля	<i>а</i> ·10 ⁻³ , м	$A \cdot 10^{-4}, \mathrm{m}^2$	<i>К</i> , Дж	$a_1, M^2/c$	λ, Вт/(м·°С)
175	Приработанный	3,30	2,65	605	11,9.10-6	44,0

Таблица З

Расчетные значения коэффициентов k_y и K_{ry} по данным эксперимента

Table 3. Calculated values of the coefficients k_y and K_{y} according to the experimental data

Исходные дан	ные	Данные экст	териментов	Результат обработки данных			
V _{дв} , м/с(км/ч)	i, ‰	U _{ск} , %	θ, °C	$k_{y} \cdot 10^{-3}$	$K_{\rm ry} = 1 + k_{\rm y}i$		
1,39 (5,0)	5,0	3,4	82,0	≈0(0,05)	1,0		
1,39 (5,0)	25,0	7,8	195,0	1,5	1,0375		
1,39 (5,0)	45,0	12,3	330,0	2,5	1,1125		
2,78 (10)	5,0	5,6	191,0	≈0(0,1)	1,0		
2,78 (10)	25,0	13,2	465,0	1,33	1,0333		
2,78 (10)	45,0	17,5	650,0	2,13	1,0959		



Рис. 2. Зависимости температурного коэффициента k_y от уклона рельсового пути: 1, 2 – экспериментальные; 3 – аппроксимированная



С учетом результатов, полученных после обработки экспериментальных данных, можно определить величину тангенса угла α_{cp}

$$tg\alpha_{cp} = 6,3 \cdot 10^{-5}; \ \alpha_{cp} = 0,0036^{\circ}.$$
 (9)

Подставив значение (9) в (8), получим

$$K_{\rm ry} = 1 + 6,5 \cdot 10^{-5} i^2 - 3,15 \cdot 10^{-4} i.$$
 (10)

На рис. 3 приведены графики зависимости коэффициента K_{rv} от величины уклона рельсового пути.

Анализ результатов экспериментов, приведенных в табл. 3, при температурном пороге в 300 °C [8, 9] показывает, что разница при замене параболической функции на прямолинейную (см. рис. 3) составляет $\Delta K_{ry} = 0.5$, при этом погрешность составит не более 15 °C или 5 %.

В табл. 4 приведены значения теоретического (расчетного) и аппроксимированного коэффициентов K_{ry} и показана погрешность аппроксимации Δ .

В работах [10,11] показано, что при контактном взаимодействии пары колесо-рельс, сопровождаемом

Таблица 4

Значения теоретического и аппроксимированного коэффициентов *K*_{гу}

Table 4. Values of theoretical and approximated coefficients K_{rv}

i, ‰	5	10	25	45	60	
К _{гу теор.}	1,00000	1,00315	1,03150	1,11340	1,20790	
К _{гу аппр.}	_	1,000	1,048	1,106	1,150	
Δ, %	_	-0,315	+1,600	-0,660	-4,790	



Рис. 3. Зависимости теоретического и аппроксимированного коэффициентов влияния горных условий $K_{\rm ry}$ от уклона карьерного рельсового пути

Fig. 3. Dependences of theoretical and approximated coefficients of the impact of mining conditions K_{ry} on the slope of career track

повышенными осевыми нагрузками, характерными для локомотивов, эксплуатируемых в условиях открытых горных работ, деформации выступов шероховатых поверхностей носят пластический характер. В связи с этим, номинальная площадь контакта взаимодействующих поверхностей, определяемых по формулам Герца-Беляева [4], принимается равной величине контурной площади [12].

С учетом результатов комплекса работ, проведенных рядом исследователей [13 – 16], и принимая во внимание результаты исследований структуры загрязнений карьерных рельсовых путей, приведенных в работах [17 – 19], а также исходя из критерия непревышения в зоне контакта колеса с рельсом температуры в 300 °С, полученного в работах [7, 8, 17], из формулы (2) можно определить допускаемые значения скорости проскальзывания $U_{\rm cr}$ колес карьерных локомотивов

$$U_{\rm ck} = \frac{\theta \lambda (2a)^{0.5} A}{0,0576 K K_{\rm rv} f \sqrt{a_{\rm l} V_{\rm JB}}}.$$
 (11)

Значения температур, определенные по формуле (4) для уклонов в пределах i = 0 - 10 ‰, приведены в табл. 5.

Сравнительные значения температуры в зоне контакта колеса с рельсом при осевой нагрузке P = 270 кН для уклонов 0 – 10 и 45 ‰ при скорости локомотива 15 км/ч (4,17 м/с) приведены в табл. 6.

Как было отмечено выше, из табл. 6 следует, что с увеличением уклона рельсового пути температура в зоне контакта системы колесо – рельс также увеличивается. Очевидно, что допускаемая скорость пробуксовки тяговых колесных пар локомотива с приработанными профилями в условиях карьеров будет выше (табл. 7).

Результаты расчетов, приведенные в табл. 7, показывают, что новые профили рабочих поверхностей колеса

Величина температуры в зоне контакта колеса с рельсом при осевой нагрузке *P* = 270 кН для уклонов в пределах *i* = 0 – 10 ‰*

<i>Р</i> , кН	Профили новые																
270		$a = 8,53 \cdot 10^{-3}$ м; $A = 2 \cdot 10^{-4}$ м ² ; $K = 2301$ Дж															
270	f = 0, 1				f=0,2			f = 0,3				f=0,4					
U _{ск} , % V _{дв} , м/с (км/ч)	2	4	6	8	2	4	6	8	2	4	6	8	2	4	6	8	
1,39 (5)	94	188	281	375	188	375	563	750	281	563	844	1126	375	750	1126	1501	
2,78 (10)	133	265	398	531	265	531	796	1061	398	796	1194	1592	531	1061	1592	2122	
4,17 (15)	162	325	487	650	325	650	975	1300	487	975	1462	1949	650	1300	1949	2599	
5,56 (20)	188	375	563	750	375	750	1126	1501	563	1126	1688	2251	750	1501	2251	3001	
6,94 (25)	210	419	629	838	419	838	1257	1677	629	1257	1886	2515	838	1677	2515	3353	
<i>Р</i> , кН							Проф	или пр	иработ	анные							
270					а	= 4,87	·10 ⁻³ м;	A = 3,9	9·10 ⁻⁴ м	$M^2; K =$	1311 Д	(ж					
270		f =	0,1			f =	0,2			f =	0,3			f=0,4			
U _{ск} , % V _{дв} , м/с (км/ч)	2	4	6	8	2	4	6	8	2	4	6	8	2	4	6	8	
1,39 (5)	36	73	109	145	73	145	218	290	109	218	326	435	145	290	435	580	
2,78 (10)	51	103	154	205	103	205	308	410	154	308	462	616	205	410	616	821	
4,17 (15)	63	126	188	251	126	251	377	503	188	377	565	754	251	503	754	1005	
5,56 (20)	73	145	218	290	145	290	435	580	218	435	653	870	290	580	870	1161	
6,94 (25)	81	162	243	324	162	324	486	648	243	486	729	973	324	648	973	1297	

Table 5. Value of the temperature in the contact area of the wheel and the rail at axial load: P = 270 kN for drafts within i = 0 - 10 ‰**

* Выделенные цветом участки показывают режимы эксплуатации локомотива, обеспечивающие непревышение температуры в 300 °C.

** Highlighted areas indicate operating conditions of the engine for the non-exceedance of temperature of 300 °C.

и рельса, исходя из критерия непревышения температуры в зоне контакта 300 °С для условий, характерных параметрам открытых горных работ, не обеспечивают рациональные условия эксплуатации. Например, при скорости 15 км/ч (4,17 м/с) и осевой нагрузке 270 кН для новых профилей при коэффициенте трения 0,2 и уклоне 50 ‰ допускаемая скорость пробуксовки колесных пар локомотива составляет всего 1,69 %. Это можно объяснить увеличением скорости пробуксовки, и, как следствие, увеличением количества выделяемого тепла на тяговых колесных парах локомотива в связи с уменьшением проекции сцепного веса локомотива на нормаль к плоскости рельсового пути. Для приработанных профилей, работающих в аналогичных условиях, допускаемая скорость пробуксовки составляет 4,36 %, т.е. почти в 2,6 раза больше.

На рис. 4 показаны графики зависимости допускаемой скорости пробуксовки от уклона рельсового пути при температуре 300 °С, скорости 15 км/ч и осевой нагрузке 270 кН для новых и приработанных профилей колес карьерных локомотивов, построенные по формуле (11).

Изменение температуры в зоне контакта пары колесо-рельс от $U_{\rm ck}$ при скорости движения 15 км/ч (4,17 м/с) для осевой нагрузки 270 кН при уклонах рельсового пути в пределах от 0 до 10 и 45 ‰ показано на рис. 5.

Результаты исследований, проведенных по разработанной методике, в зависимости от области интересов приняты к использованию на предприятиях ОАО «Ураласбест» и ООО «ЗУМК-Инжиниринг» (Группа предприятий Западно-Уральского концерна, Россия).

Выводы. Установлено, что величина руководящего уклона выездной траншеи влияет на изменение температуры в зоне контакта колеса карьерного локомотива с рельсом и характеризуется температурным коэффициентом уклона k_v .

Величина температурного коэффициента уклона k_y в интервале уклонов карьерных рельсовых путей от 0 до 10 ‰ равна $k_y = 0$. Определять температуру в

Таблица б

Сравнительные значения температуры в зоне контакта колеса с рельсом

		_															
	<i>Р</i> , кН		Профили новые														
	270		$a = 8,53 \cdot 10^{-3}$ м; $A = 2 \cdot 10^{-4}$ м ² ; $K = 2301$ Дж														
	270	f = 0,1				f = 0,2			f = 0,3				f = 0,4				
V _{дв} , м	<u>U_{ск}, %</u>	2	4	6	8	2	4	6	8	2	4	6	8	2	4	6	8
4.17	i = 0 - 10 %	162	325	487	650	325	650	975	1300	487	975	1462	1949	650	1300	1949	2599
4,1/	<i>i</i> = 45 ‰	198	401	602	803	355	803	1024	1606	595	1191	1786	2382	794	1588	2382	3176
	<i>Р</i> , кН							Проф	фили пј	рирабо	танные	e					
	270		$a = 4,87 \cdot 10^{-3}$ м; $A = 3,9 \cdot 10^{-4}$ м ² ; $K = 1311$ Дж														
	270		f =	0,1			f =	0,2			f =	0,3			f = 0,4		
V _{IB} , N	<u>U_{ск}, %</u>	2	4	6	8	2	4	6	8	2	4	6	8	2	4	6	8
4.17	i = 0 - 10 %	63	126	188	251	126	251	377	503	188	377	565	754	251	503	754	1005
4,17	<i>i</i> = 45 ‰	68	136	203	271	135	271	406	542	206	412	618	824	275	550	825	1099

Table 6. Comparative values of the temperature in the contact area of the wheel and the rail

Таблица 7

Значения допускаемой скорости пробуксовки колесных пар локомотив
а $U_{\rm c\kappa},\%$ при осевой нагрузке 270 кН

<i>Table 7.</i> Values of permissible speed of slipping of the locomotive wheel pairs	$V_{c\kappa}$,	%
at the axial load of 270 kN		

<i>Р</i> , кН	Профили новые												
270		$a_1 = 11$	I,9·10 ⁻⁶ №	$a^2/c; \lambda =$	44,0 Вт/((м∙°С); а	= 8,53 · 1	0 ⁻³ м; А =	= 2·10 ⁻⁴ M	$M^2; K = 2$	301 Дж		
f		0,1			0,2			0,3			0,4		
<i>i</i> , ‰ <i>V</i> _{дв} , м/с (км/ч)	10	30	50	10	30	50	10	30	50	10	30	50	
1,39 (5)	6,4	6,14	5,84	3,2	3,07	2,92	2,1	2,05	1,95	1,6	1,53	1,46	
2,78 (10)	4,5	4,34	4,13	2,3	2,17	2,06	1,5	1,45	1,38	1,1	1,08	1,03	
4,17 (15)	3,7	3,54	3,37	1,8	1,77	1,69	1,2	1,18	1,12	0,9	0,89	0,84	
5,56 (20)	3,2	3,07	2,92	1,6	1,53	1,46	1,1	1,02	0,97	0,8	0,77	0,73	
6,94 (25)	2,9	2,75	2,61	1,4	1,37	1,31	1,0	0,92	0,87	0,7	0,69	0,65	
<i>Р</i> , кН					Про	фили пр	иработа	нные					
270		$a_1 = 11$,9·10 ⁻⁶ м	$^{2}/c; \lambda = 4$	4,0 Вт/(1	м∙°С); <i>а</i> =	= 4,87.10)−3 м; А =	3,9.10-4	$M^2; K = 1$	1311 Дж		
f		0,1			0,2			0,3		0,4			
<i>i</i> , ‰ V _{дв} , M/c (км/ч)	10	30	50	10	30	50	10	30	50	10	30	50	
1,39 (5)	16,5	15,87	15,10	8,3	7,95	7,55	5,5	5,29	5,03	4,1	3,97	3,77	
2,78 (10)	11,7	11,22	10,68	5,8	5,62	5,34	3,9	3,74	3,56	2,9	2,80	2,67	
4,17 (15)	9,6	9,16	8,72	4,8	4,59	4,36	3,2	3,05	2,91	2,4	2,29	2,18	
5,56 (20)	8,3	7,93	7,55	4,1	3,97	3,77	2,8	2,64	2,52	2,1	1,98	1,89	
6,94 (25)	7,4	7,10	6,76	3,7	3,56	3,39	2,5	2,37	2,25	1,9	1,78	1,69	



Рис. 4. Графики допускаемой скорости пробуксовки для новых и приработанных профилей колес локомотивов при температуре 300 °C, скорости 15 км/ч и осевой нагрузке 270 кН для диапазона коэффициентов трения *f*:



Fig. 4. Graphs of the permissible speed of slipping for new and wornout locomotive wheel profiles at a temperature of 300 °C, speed of 15 km/h and an axial load of 270 kN for a range of friction coefficients f: $1 - 0.1; 2 - 0.2; 3 - 0.3; 4 - 0.4; \Delta$ – new profiles; – run-profiles

зоне контакта системы колесо-рельс для условий открытых горных работ следует по формулам, рекомендованным для железных дорог общего пользования.

С увеличением уклона рельсового пути температура в зоне контакта системы колесо-рельс увеличивается.

Результаты расчетов, выполненных по предлагаемой методике, показывают удовлетворительную сходимость с результатами экспериментальных исследований. Погрешность аппроксимации коэффициента влияния горных условий КГУ в диапазоне от 25 до 45 ‰ не превышает +5 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1. Чичинадзе А.В. Расчет и исследование внешнего трения при торможении. М.: Наука, 1967. 231с.
- Флячинский К.П. Влияние условий взаимодействия колеса и рельса на фрикционные процессы в зоне контакта: Дис. ... канд. техн. наук. – М., 1993. – 175 с.
- Андреев А.В. Транспортные машины и комплексы для открытой добычи полезных ископаемых. – М.: Недра, 1970. – 429 с.
- Писаренко Г.С., Яковлев А.П., Матвеев В.В. Справочник по сопротивлению материалов. – Киев: Наукова думка, 1975. – 704 с.
- Исследование контактной прочности рельсов и колес подвижного состава / Под общ. ред. С.В. Амелина // Тр. ЛИИЖТ. № 210. – Ленинград, 1963.
- Электроподвижной состав промышленного транспорта: Справочник / Л.В. Баллон, М.Л. Браташ и др. М.: Транспорт, 1987. – 296 с.
- Керопян А.М., Бабичев Ю.Е. Универсальное устройство для мониторинга при эксплуатации процесса пробуксовки колес карьерного локомотива и выполнения мероприятий по ее снижению // Горное оборудование и электромеханика. 2015. № 2. С. 24 – 28.
- Керопян А.М., Шахова К.И. Исследование влияния температуры и состава поверхностных загрязнений в зоне контакта колес карьерных локомотивов на их тяговую способность // Горное оборудование и электромеханика. 2013. № 9. С. 30 36.
- Керопян А.М. Определение рациональных значений коэффициентов трения и шероховатостей рабочих поверхностей рельсов и бандажей локомотивов // Современные технологии в горном машиностроении: Сб. науч. труд. сем. (Москва, 27 31 янв. 2014 г.). М., 2014. С. 344 352.
- Керопян А.М. Условия обеспечения рациональных геометрических характеристик рабочих профилей пары колесо – рельс карьерных локомотивов // Фундаментальные исследования и



Рис. 5. Изменение температуры в зоне контакта пары колесо – рельс от U_{ск} при скорости движения 15 км/ч для осевой нагрузки 270 кН при уклонах рельсового пути в пределах от 0 до 10 ‰ и 45 ‰ для новых (*a*) и приработанных (*б*) профилей: I − f = 0,1, i = 10; 2 − f = 0,1, i = 45; 3 − f = 0,2, i = 10; 4 − f = 0,2, i = 45; 5 − f = 0,3, i = 10; 6 − f = 0,3, i = 45; 7 − f = 0,4, i = 10; 8 − f = 0,4, i = 45

Fig. 5. Change of the temperature in the contact zone of wheel-rail pair from the $V_{\rm ck}$ at a speed of 15 km/h for the axial load of 270 kN at the slope of the track in the range from 0 to 10 % and 45 % new (a) and worn-out (δ) profiles:

I-f=0.1, i=10; 2-f=0.1, i=45; 3-f=0.2, i=10; 4-f=0.2, i=45; 5-f=0.3, i=10; 6-f=0.3, i=45; 7-f=0.4, i=10; 8-f=0.4, i=45; 5-f=0.4, i=10; 8-f=0.4, i=10; 8-f=

инновационные технологии в машиностроении: Тр. III Междунар. науч. конф. (Москва, ИМАШ РАН, 13 – 15 мая 2014 г.). – М., 2014. С. 117 – 119.

- Демкин Н.Б. Контактирование шероховатых поверхностей. – М.: Наука, 1970. – 227 с.
- Справочное пособие по сопротивлению материалов / М.И. Рудицын и др. – Минск: Высшая школа, 1970. – 516 с.
- Лужнов Ю.М. Нанотрибология сцепления колес с рельсами. Реальность и возможности. – М.: Интекст, 2009. – 176 с.
- Беляев Н.М. Сопротивление материалов. М.: Глав. редак. физ.-мат. литературы, 1976. – 607 с.
- 15. Протокол испытаний химического состава образца загрязнений поверхности железнодорожных рельсов Бородинского разреза СУЭК (г. Красноярск) №20572–12 от 27.12.2012 // Аналитический, сертификационный и эколого-аналитический центр «АНСЕРТЭКО» при Московском государственном институте стали и сплавов. – М., 2012.

- Gerasimova A. A., Radyuk A.G. The improvement of the surface quality of workpieces by coating // CIS Iron & Steel Review. 2014. P. 33 – 35.
- Керопян А.М. Развитие теории взаимодействия и обоснование рациональных параметров системы колесо-рельс карьерных локомотивов в режиме тяги: Дис. ... докт. тех. наук. – Екатеринбург, 2015. – 233 с.
- 18. Keropyan A. M. Features of interaction of the traction wheels of a electric locomotive and a diesel locomotive with rails in the conditions of open mountain works // Journal of Friction and Wear. 2016. Vol. 37. No. 1. P. 78 – 84.
- 19. Keropyan A. M., Gorbatyuk S.M. Impact of roughness of interacting surfaces of the wheel-rail pair on the coefficient of friction in their contact area // Procedia Engineering, 2nd International Conference on Industrial Engineering (ICIE-2016). 2016. Vol. 150. P. 406-410.

Поступила 6 декабря 2016 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2017. VOL. 60. No. 5, pp. 355-363.

CONNECTION OF THE TEMPERATURE IN CONTACT AREA OF THE WHEEL-RAIL SYSTEM WITH THE RAILWAY SLOPE OF INDUSTRIAL RAILWAY TRANSPORT

A.M. Keropyan, A.A. Gerasimova

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

- Abstract. The effect of the guiding slope of the industrial railway track on the temperature in the contact area of the wheel of the career locomotive with the rail has been analyzed. As a result of theoretical and experimental studies it was found that the magnitude of the guiding slope of industrial railways affects a temperature change in the system wheel-rail of locomotives and is characterized by a temperature coefficient of the slope k_{v} . To determine the values of k_{v} on the mine locomotive of SCHÖMA model - 350 (Germany) the experimental studies were conducted at the enterprise of JSC "MOSMETRO-STROY" in the context of the mines under construction in the Moscow metro. The temperature and sliding velocity in the contact zone of the wheel-rail system was measured at different speeds and inclines of the track. It was found that with increasing of track slope the temperature in contact zone of the wheel - rail system increases. Therefore the permissible speed of slipping of traction wheel pairs of the locomotive with the profiled sections in the quarry conditions will be higher. It was also shown that the new profiles of the working surfaces of wheel and rail, based on the criterion of temperature increase in the contact zone of 300 °C for conditions characteristic for open mining parameters, do not provide rational operating conditions. Value of the temperature coefficient of the slope k_y in the interval of career track slope from 0 to 10 % is equal to $k_y = 0$. The necessity to determine the temperature in the contact zone of the wheel-rail system for conditions of open mining works according to the formulas recommended for railways of general use is shown. The results of calculations performed by the developed technique showed satisfactory convergence with the experimental results. The approximation error of the coefficient of the mining conditions impact K_{mc} in the range of 25 ‰ to 45 ‰ is less than 5 %. The results of studies carried out according to the developed methodology, depending on the area of interest, are accepted for use by the enterprises of OJSC Uralasbest and ZUMK-Engineering LLC (Zapadno-Uralsky Concern Group of Companies, Russia).
- *Keywords*: industrial railway tracks, open pit mining operation, contact patch, temperature of wheel-rail system, guiding slope, temperature coefficient of slope, coefficient of mining conditions impact, mining locomotive, slip speed.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-5-355-363

REFERENCES

- 1. Chichinadze A.V. *Raschet i issledovanie vneshnego treniya pri tormozhenii* [Calculation and investigation of external friction during braking] Moscow: Nauka, 1967, 231p. (In Russ.).
- Flyachinskii K.P. Vliyanie uslovii vzaimodeistviya kolesa i rel'sa na friktsionnye protsessy v zone kontakta: dis. ... kand. tekhn. nauk [Effect of interaction conditions of wheel and rail by frictional processes in the contact zone: Cand. Tech. Sci. Diss.]. Moscow: 1993, 175 p. (In Russ.).
- **3.** Andreev A.V. *Transportnye mashiny i kompleksy dlya otkrytoi dobychi poleznykh iskopaemykh* [Transport machines and complexes for coal mining]. Moscow: Nedra, 1970, 429 p. (In Russ.).
- Pisarenko G.S., Yakovlev A.P., Matveev V.V. Spravochnik po soprotivleniyu materialov [Handbook on materials strength]. Kiev: Naukova dumka, 1975, 704 p. (In Russ.).
- Issledovanie kontaktnoi prochnosti rel'sov i koles podvizhnogo sostava [Study of the contact strength of rails and rolling stock wheels]. Amelin S.V. ed. Trudy LIIZhT, no. 210, Leningrad, 1963. (In Russ.).
- Ballon L.V., Bratash M.L. etc. *Elektropodvizhnoi sostav promyshlennogo transporta: spravochnik* [Electric stock for industrial transport. Reference book]. Moscow: Transport, 1987, 296 p. (In Russ.).
- Keropyan A.M., Babichev Yu.E. Universal device for monitoring of wheels slipping of the career locomotive and execution of measures for its reduction. *Gornoe oborudovanie i elektromekhanika*. 2015, no. 2, pp. 24–28. (In Russ.).
- **8.** Keropyan A.M., Shakhova K.I. Study of the influence of temperature and composition of surface contamination in the contact zone of the wheels of mining locomotives for their traction ability. *Gornoe oborudovanie i elektromekhanika*. 2013, no. 9, pp. 30–36. (In Russ.).
- Keropyan A.M. Determination of rational values of the coefficients of friction and roughness of the working surfaces of rails and ties of locomotives. In: Sovremennye tekhnologii v gornom mashinostroenii: sb. nauch. trud. sem. (Moskva 27 – 31 yanv. 2014 g.) [Modern technology in mining engineering: collection of scientific works (Moscow 27 – 31 Jan. 2014)]. Moscow: 2014, pp. 344–352. (In Russ.).
- 10. Keropyan A.M. Conditions to ensure the rational geometric characteristics of the working profiles of the pair wheel rail of career locomotives. In: Fundamental'nye issledovaniya i innovatsionnye tekhnologii v mashinostroenii: nauch. trudy III Mezhdunarodnoi nauch. konf. (Moskva, IMASh RAN, 13-15 maya 2014 g.) [Funda-

mental research and innovative technologies in mechanical engineering: Sci. proceedings of the III Int. Sci. Conf. (Moscow, IMASH RAN, 13-15 may 2014)]. Moscow: 2014, pp. 117–119. (In Russ.).

- 11. Demkin N.B. Kontaktirovanie sherokhovatykh poverkhnostei [Contacting of rough surfaces]. Moscow: Nauka, 1970, 227 p. (In Russ.).
- **12.** Ruditsyn M.I. etc. *Spravochnoe posobie po soprotivleniyu materialov* [Handbook on strength of materials]. Minsk: Vysshaya shkola, 1970, 516 p.
- Luzhnov Yu.M. Nanotribologiya stsepleniya koles s rel'sami. Real'nost'i vozmozhnosti [Nanotribology of coupling of wheels with rails. Reality and opportunities]. Moscow: Intekst, 2009, 176 p. (In Russ.).
- Belyaev N.M. Soprotivlenie materialov [Strength of materials]. Moscow: Glav. redakts. fiz.-mat. literatury, 1976, 607 p. (In Russ.).
- 15. Protokol ispytanii khimicheskogo sostava obraztsa zagryaznenii poverkhnosti zheleznodorozhnykh rel'sov Borodinskogo razreza SUEK (g. Krasnoyarsk) no. 20572–12 ot 27.12.2012 [Test report of the chemical composition of sample surface contamination of rails of SUEK Borodino section (Krasnoyarsk, no. 20572–12, 27.12.2012)]. Moscow: Analiticheskii, sertifikatsionnyi i ekologo analiticheskii tsentr "ANSERTEKO" pri Moskovskom gosudarstvennom institute stali i splavov, 2012. (In Russ.).
- **16.** Gerasimova A.A., Radyuk A.G. The improvement of the surface quality of workpieces by coating. *CIS Iron & Steel Review*. 2014, pp. 33–35.

- 17. Keropyan A.M. *Razvitie teorii vzaimodeistviya i obosnovanie ratsional nykh parametrov sistemy koleso-rel's kar 'ernykh lokomo-tivov v rezhime tyagi: dis. ... dokt. tekh. nauk* [Development of the theory of interaction and justification of rational parameters of the wheel-rail system of career locomotives in the traction mode: Dr. Tech. Sci. Diss.]. Ekaterinburg, 2015, 233 p. (In Russ.).
- **18.** Keropyan A. M. Features of interaction of the traction wheels of a electric locomotive and a diesel locomotive with rails in the conditions of open mountain works. *Journal of Friction and Wear*. 2016, vol. 37, no. 1, pp. 78–84.
- 19. Keropyan A. M., Gorbatyuk S.M. Impact of roughness of interacting surfaces of the wheel – rail pair on the coefficient of friction in their contact area. In: *Procedia Engineering, 2nd International Conference on Industrial Engineering (ICIE-2016)*, 2016, vol. 150, pp. 406–410.

Information about the authors:

A.M. Keropyan, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair "Engineering of Technological Equipment"

A.A. Gerasimova, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor, Academic Secretary of the Chair "Engineering of Technological Equipment" (allochka@rambler.ru)

Received December 6, 2016

ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2017. Том 60. № 5. С. 364 – 368. © 2017. Максимов А.Б., Гуляев М.В., Ерохина И.С.

УДК: 621.771.23.09

ВЛИЯНИЕ ПОВРЕЖДАЕМОСТИ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Максимов А.Б., к.т.н., доцент (aleksandrmks@yandex.ru) Гуляев М.В., к.воен.н., доцент кафедры информатики и прикладной математики Ерохина И.С., инженер, преподаватель

> Керченский государственный морской технологический университет (98300, Россия, Крым, Керчь, ул. Орджоникидзе, 82)

Аннотация. В работе исследовано влияние повреждаемости структуры низколегированных и углеродистых сталей, образующейся при циклической деформации изгибом, на коэрцитивную силу и электросопротивление. Образцы из низколегированных и углеродистых сталей (09Г2С, 10Г2С1 и Ст3сп) деформировали циклически по схеме чистого изгиба по симметричному циклу со степенью разовой деформации 2 и 5 %. Повреждаемость стали оценивали по отношению числа циклов изгиба к числу изгибов при разрушении. Увеличение повреждаемости до 0.2 – 0.3 сопровождается интенсивным упрочнением, а затем происходит стабилизация. Упрочнение стали обусловлено развитием дислокационной структуры (увеличением плотности дислокаций). По мере формирования ячеистой дислокационной структуры интенсивность упрочнения понижается. Коэрцитивная сила с увеличением степени деформации при растяжении возрастает по затухающей кривой. Аналогично изменяется электросопротивление. При циклической деформации коэрцитивная сила изменяется сложным образом. Это объясняется характером изменения дислокационной структуры и возникновением напряжений сжатия вблизи поверхности образца и напряжений растяжения в центре. Поскольку при изгибе деформация равномерно возрастает от центра к поверхности, то до некоторой степени деформации происходит процесс «залечивания» дефектов. Поэтому возникает некоторый слой в центральной части образца с частично восстановленной структурой. Вследствие постоянного смещения нейтральной линии деформации с сторону сжатых волокон ширина слоя восстановленной структуры становится меньше. Кроме того, количество циклов деформации приводит к снижению степени разовой деформации, при которой происходит восстановление структуры стали. При циклической деформации электросопротивление вначале немного возрастает, затем стабилизируется, а потом скачкообразно возрастает. Такое скачкообразное изменение электросопротивления сталей при циклической деформации, по-видимому, обусловлено возникновением вакансий при смене направления деформирования. Процесс стабилизации значений электросопротивления связан с частичным восстановлением структуры, которое при циклической деформации обуславливает меньшее упрочнение стали, чем при односторонней деформации. На основании проведенных исследований сделан вывод о возможности осуществлять контроль повреждаемости структуры по изменению физико-механических свойств сталей.

Ключевые слова: низколегированные и углеродистые стали, упрочнение, коэрцитивная сила, электросопротивление, повреждаемость, точечные и линейные дефекты, циклический изгиб, растяжение.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-5-364-368

Под повреждаемостью понимаются все изменения структуры (макро- и микро), происходящие в результате внешнего воздействия, в данном случае деформационного. Это точечные (вакансии) и линейные (дислокации) дефекты структуры, области напряженно-деформированного состояния, микро- и макротрещины. Наличие в металле макротрещин и их развитие определяет стадию разрушения. С точки зрения эксплуатационной стойкости конструкции больший интерес представляют первые четыре фактора.

Влияние повреждаемости на физико-механические свойства сталей при мало- и многоцикловой усталости достаточно полно описаны в научно-технической литературе [1 – 7]. Известно, что прочностные свойства сталей при растяжении больше, чем при циклической деформации. Это обусловлено тем, что при циклической деформации возникает большее количество вакансий, чем при односторонней. Это приводит к неконсервативному движению дислокаций, что снижает эффект упрочнения. Одним из источников вакансий при циклической деформации, в отличии от однонаправленной, является реверсивное движение дислокаций [8, 9].

В данной работе циклическая деформация пластическим изгибом рассматривается как элемент термомеханической обработки [10].

Технологическими параметрами упрочняющей обработки толстолистового проката являются амплитуда деформации и число циклов изгиба. Деформационные параметры технологии должны быть ограничены предельно-допустимыми значениями в области обратимой повреждаемости.

Цель настоящей работы – исследование влияния циклического пластического изгиба на коэрцитивную силу и электросопротивление стали.

Для исследований использовались толстолистовые низколегированные и углеродистые стали 09Г2, 10Г2С1 и Ст3сп толщиной 8 мм. От листов промышленной выплавки вырезались заготовки размером (300×200)·10⁻³ м и подвергались нормализации. Из термообработанных заготовок вырезались вдоль направления прокатки образцы размером (300×25×8)·10⁻³ м и подвергались деформации циклическим пластическим изгибом по жесткой схеме нагружения с амплитудой деформации 2; 5,5 и 8 %. Амплитуду деформации рассчитывали по наружному волокну образца по формуле [11]

$$\varepsilon_a = \frac{h}{R} \cdot 100 \%, \tag{1}$$

где *h* – толщина образца, м; *R* – радиус изгиба, м.

Деформацию по сечению образца определяли по формуле

$$\varepsilon_i = \frac{x_i}{R} \cdot 100 \%, \tag{2}$$

где ε_i – деформация слоя металла в образце на расстоянии x_i от средней геометрической линии.

Электрическое сопротивление образцов измеряли методом двойного моста. Коэрцитивную силу измеряли на коэрцитиметре КИФМ-1.

Повреждаемость стали при циклическом деформировании оценивали по формуле

$$\Psi_i = \frac{N_i}{N_p},\tag{3}$$

где ψ_i – повреждаемость стали при N_i циклах деформирования; N_p – число циклов до разрушения.

Повреждаемость стали при растяжении оценивали по формуле

$$\Psi_i = \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_p},\tag{4}$$

где ψ_i – повреждаемость стали при растяжении на деформацию, равную ε_i ; ε_p – величина равномерной деформации для данной марки стали при растяжении.



Рис. 1. Изменение коэрцитивной силы при растяжении стали Ст3сп: — прогнозная точка; ☐ – экспериментальные данные



При математической обработке экспериментальных данных доверительный интервал рассчитывали с надежностью p = 0.95.

На рис. 1, 2 представлено изменение коэрцитивной силы в зависимости от степени деформации и повреждаемости при растяжении и циклическом изгибе. Величина коэрцитивной силы в стали зависит от величины упругих напряжений в локальных областях, соизмеримых с размерами доменов. При односторонней деформации растяжением коэрцитивная сила возрастает с убывающей интенсивностью [12,13]. Известно [6], что коэрцитивная сила H_c связана с плотностью дислокаций р_п соотношением

$$H_{\rm c} = \lambda G b \sqrt{\rho_{\rm A}}, \qquad (4)$$

где λ – магнитострикция насыщения; *G* – модуль сдвига; *b* – вектор Бюргерса.

Уравнение регрессии для коэрцитивной силы от повреждаемости (рис. 1) имеет вид:

$$H_{\rm c} = 5,65 + 4,157\sqrt{\psi}.$$
 (5)

При циклическом изгибе с амплитудой деформации 8 и 12 % вначале наблюдается повышение значений коэрцитивной силы, а затем снижение (рис. 2). Циклическое деформирование с амплитудой 5,5 % приводит к периодическому изменению с постепенным снижением коэрцитивной силы.

В работе [14] показано, что при пластическом изгибе бруса толщиной $8 \cdot 10^{-3}$ м в поверхностном слое (до $(1,0-1,5)\cdot 10^{-3}$ м) возникают остаточные сжимающие напряжения, которые повышают коэрцитивную силу. В центральной области – остаточные растягивающие напряжения, понижающие коэрцитивную силу.



Рис. 2. Изменение коэрцитивной силы при циклической деформации изгибом стали 10Г2С1:

I-амплитуда деформации 5,5 %;
 2-амплитуда деформации 8 %; 3-амплитуда деформации 12 %

Fig. 2. Change of coercive force during cyclic deformation by curve of 10G2S1 steel:

l – amplitude of deformation of 5.5 %; 2 – amplitude of deformation of 8 %; 3 – amplitude of deformation of 12%

Влияние деформации на величину удельного электросопротивления показало, что при растяжении стали 09Г2 относительное удельное электросопротивление монотонно возрастает (рис. 3). Зависимость электросопротивления от степени повреждаемости имеет прямо пропорциональный характер и описывается корреляционным уравнением

$$\rho = 1,719 + 0,24\psi.$$
 (6)

Наличие точечных и линейных дефектов в металле приводит к повышению удельного электросопротивления [15].

Независимо от амплитуды деформации, на рис. 4 можно выделить три стадии изменения электросопротивления в зависимости от повреждаемости: первичное повышение, стабилизация и вторичное повышение.

На второй стадии (стабилизации) наблюдается динамическое равновесие между процессами, повышающими и понижающими электросопротивление. Эта стадия отсутствует при односторонней деформации (растяжении). Известно [8, 16, 17 – 19], что одной из характерных особенностей циклической деформации является образование большого количества вакансий.

По И.А. Одингу [20] соотношение величин нормальных и касательных напряжений предопределяет условия преимущественного развития процессов коагуляции или осаждения вакансий и, как следствие этого, разрушение по касательной или по нормальной плоскостям. Это отражается на виде излома при разрушении: под углом 45° к оси образца или перпендикулярно.

До тех пор, пока будет существовать динамическое равновесие между процессами образования отдельных вакансий и их коагуляций, электрическое сопротивление будет постоянным при увеличении циклов деформирования.



Рис. 3. Изменение удельного электросопротивления при растяжении стали 09Г2: ☐ – прогнозная точка; ☐ – экспериментальные данные

Fig. 3. Change of electrical resistivity at tensile of 09G2 steel. $\Box -$ forecast point; $\Box -$ experimental data

Поскольку процесс генерирования дислокаций затухает с увеличением циклов деформирования, то и количество вакансий будет уменьшаться. Кроме того, с увеличением циклов деформирования эффект Баушингера снижается, что свидетельствует о затруднении процессов реверсивного движения дислокаций. Вследствие этого происходит скачкообразное увеличение электросопротивления. В работе [21] показано, что при многоцикловой усталости разрушение происходит хрупко, т. е. отрывом под действием нормальных напряжений.

Таким образом, роль вакансий в циклической деформации проявляется не только в характере разрушения, но и в изменении электросопротивления.

Выводы. Установлено, что при циклическом пластическом изгибе коэрцитивная сила изменяется сложным образом с увеличением числа циклов изгиба. Это объясняется совокупным влиянием дислокационной структуры и характером распределения остаточных сжимающих напряжений в поверхностном слое бруса и растягивающих напряжений в центральной части.

Установлен ступенчатый характер изменения электросопротивления при пластическом циклическом изгибе от числа циклов. Стадия стабилизации величины электросопротивления обусловлена динамическим равновесием между процессами возникновения дефектов структуры, приводящим к повышению электросопротивления, и объединением вакансий, приводящим к уменьшению электросопротивления.

Показана прямо пропорциональная зависимость между плотностью дислокаций и степенью повреждаемости стали при деформации растяжением. Предположено оценивать дефектность структуры стали по степени повреждаемости.



Fig. 4. Change of electrical resistivity at cyclic deformation by curve of 3sp steel with an amplitude of deformation of 5,5 %:

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Иванова В.С., Терентьев В.Ф. Природа усталости металлов. – М.: Металлургия, 1975. – 456 с.
- **2.** Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.И. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
- Ибатуллин И.Д. Кинетика усталостной повреждаемости и разрушения поверхностных слоев. – Самара: Изд-во Самарского гос. техн. ун-та, 2008. – 387 с.
- Дронов В.С., Селиверстов Г.В. Кинетика развития усталостной повреждаемости в малоуглеродистой стали // Изв. Тул. ГУ. Сер. Подъемно-транспортные машины и оборудование. 2006. Вып. 7. С. 207 – 212.
- Владимиров В.И. Физическая природа разрушения металлов. – М.: Металлургия, 1984. – 280 с.
- Мацевитый В.М., Безлюдько Г.Я, Козак И.Б и др. Изменение коэрцитивной силы при статическом и усталостном нагружении образцов из стали ШХ15 // Проблемы прочности. 2012. № 3. С.151 – 155.
- Гальцев А.В. Закономерность проявления эффекта Баушингера в деформационно упрочненных после закалки металлах с ГЦК структурой на примере чистого никеля: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Белгород, 2008. – 23 с.
- Ueta M., Kauzig W. Generation of electron traps by plastic flow in alkali halides // Physicalreview. 1955. Vol. 97. No. 6. P. 1591 – 1595.
- Hempel M., Kochendörfer A., Hillnhagen E. Einfluß der Kristallorientierung auf die Ausbildung von Gleitspurenan der Oberflächebie gewechselbeanspruchter α-Eisen-Einkristallproben // Archiv für das Eisenhüttenwesen.1957. Vol. 57. Issue 8. P. 433 – 444.
- Подгайский М.С., Максимов А.Б., Нескуб Ю.П. Влияние деформации циклическим изгибом на дислокационную структуру стали 10Г2С1 // Изв. АН СССР. Металлы. 1984. № 4. С. 131 – 133.
- Феодосьев В.И. Сопротивление материалов: Учебник для вузов. М.: МГТУ, 2000. 592 с.

- Горкунов Э.С., Емельянов И.Г., Митропольская С.Ю. Определение напряженного состояния растянутого стержня по его измеренным магнитным характеристикам // Прикладная механика и техническая физика. 2008. Т. 49. № 5. С. 205 – 211.
- 13. Горкунов Э.С., Смирнов С.В., Задворкин С.М. Взаимосвязь между параметрами напряженно-деформированного состояния и магнитными характеристиками углеродистых сталей // Физика металлов и металловедение. 2007. № 3. С. 1 – 6.
- Максимов А.Б., Гуляев М.В. Распределение прочности по толщине бруса при пластическом циклическом изгибе // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2005. № 2. С. 39 – 43.
- Лухвич А.А. Влияние дефектов на электрические свойства металлов. – Минск: Наука и техника, 1976. – 104 с.
- Dawson H.Y. Electric resistivity and shear modulus of copper during cyclic stressing // Journal of Applied Physics. 1968. Vol. 39. No. 7. P. 3022 – 3025.
- Williams C.R., Lee Y.L., Rilly J.T. A practical method for statistical analysis of strain-life fatigue data // Int. J. Fatigue. 2003. No. 25. P. 427 – 436.
- Shah M.B., Bose M.S.C. Magnetic NDT technique to evaluate fatigue amage // Physica status solidi (a). 1984. Vol. 86. No. 1. P. 275 – 281.
- Lo C.C.H., Tang F., Biner S.B., Jilis D.C. Effects of fatigue-induced changes in microstructure and stress on domain structure and magnetic properties of Fe-C alloys // J.Appl. Phys. 2000. Vol. 87. No. 9. P. 6520 – 6522.
- Одинг И.А., Иванова В.С. Механизм зарождения трещин усталости в металлах и особенности их развития. – В кн.: Вопросы механической усталости. – М.: Машиностроение, 1964. С. 239 – 265.
- Максимов А.Б. Исследование пластической деформации при циклическом растяжении – сжатии // Новые материалы и технологии в металлургии и машиностроении. 2010. № 1. С. 61 – 66.

Поступила 13 октября 2016 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2017. VOL. 60. No. 5, pp. 364-368.

INFLUENCE OF DAMAGEABILITY OF LOW-ALLOYED STEEL ON ITS PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES

A.B. Maksimov, M.V. Gulyaev, I.S. Erokhina

Kerch State Marine Technical University, Kerch, Crimea, Russia

Abstract. The authors have investigated the influence of structure damageability of low-alloy and carbon steels, formed during the cyclic deformation by curve at the coercive force and electrical resistivity. Samples of low-alloy and carbon steel (09G2S, 10G2S1 and 3sp steel) were deformed cyclically according to the scheme of pure bending at a symmetrical cycle. The steel damageability was assessed by the ratio of the number of bending cycles to the number of bends at destruction. Increase of damage up to 0.2 - 0.3 was accompanied by intense hardening, and then the stabilization occurs. The coercive force with increasing degree of deformation under tension is growing on a decaying curve. The electrical resistance changes similarly. During cyclic deformation, the coercive force varies in a complicated way. This is due to the nature of the changes of dislocation structure and the occurrence of compressive stresses near the sample surface and the stretching tension in the center. During cyclic deformation, the resistivity initially increases slightly, then stabilizes and then abruptly increases. Such an abrupt change of the electrical resistance of steels at cyclic deformation is apparently caused by the occurrence of vacancies when the direction of deformation is changed. On the basis of the conducted research the authors have made the conclusion about the possibility of control of structure damageability according to the changes of physical and mechanical properties of steels.

Keywords: low-alloy and carbon steels, hardening, coercive force, resistivity, defect, point and line defects,cyclic bending, tension.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-5-364-368

REFERENCES

- 1. Ivanova V.S., Terent'ev V.F. *Priroda ustalosti metallov* [Nature of metals fatigue]. Moscow: Metallurgiya, 1975, 456 p. (In Russ.).
- Regel' V.R., Slutsker A.I., Tomashevskii E.I. *Kineticheskaya priroda prochnosti tverdykh tel* [Kinetic nature of strength of solids]. Moscow: Nauka, 1974, 560 p. (In Russ.).
- Ibatullin I.D. Kinetika ustalostnoi povrezhdaemosti i razrusheniya poverkhnostnykh sloev [Kinetics of fatigue damageability and fracture of surface layers]. Samara: Izd-vo Samarskogo gos. tekhn. unta, 2008, 387 p. (In Russ.).
- Dronov V.S., Seliverstov G.V. Kinetics of development of fatigue damageability in low carbon steel. *Izv. Tul. GU. Ser. Pod"emnotransportnye mashiny i oborudovanie.* 2006, Issue 7, pp. 207–212. (In Russ.).
- 5. Vladimirov V.I. *Fizicheskaya priroda razrusheniya metallov* [Physical nature of metals fracture]. Moscow: Metallurgiya, 1984, 280 p. (In Russ.).
- Matsevityi V.M., Bezlyud'ko G.Ya, Kozak I.B, Vakulenko K.B, Belous E.V. Change of coercive force under static and fatigue load-

ing of samples of ShKh15steel. *Problemy prochnosti*. 2012, no. 3, pp. 151–155. (In Russ.)

- 7. Gal'tsev A.V. Zakonomernost' proyavleniya effekta Baushingera v deformatsionno-uprochnennykh posle zakalki metallakh s GTsK strukturoi na primere chistogo nikelya: avtoref. dis... kand. tekh. nauk [Regularities of occurrence of the Baushinger's effect in strain hardened metals with the FCC structure after hardening on the example of pure nickel. Extended Abstract of Cand. Sci. Diss]. Belgorod, 2008, 23 p. (In Russ.).
- 8. Ueta M., Kauzig W. Generation of electron traps by plastic flow in alkali halides. *Physical review*. 1955, vol. 97, no. 6, pp. 1591–1595.
- Hempel M., Kochendörfer A., Hillnhagen E. Einfluß der Kristallorientierung auf die Ausbildung von Gleitspuren an der Oberfläche biegewechselbeanspruchter α-Eisen-Einkristallproben. Archiv für das Eisenhüttenwesen. 1957, vol. 57, no. 8, pp. 433–444.
- Podgaiskii M.S., Maksimov A.B., Neskub Yu.P. Influence of cyclic bending strain on dislocation structure of steel 10g2sl. *Russian metallurgy. Metally.* 1985, no. 5, pp. 126–128.
- 11. Feodos'ev V.I. *Soprotivlenie materialov: uchebnik dlya vuzov* [Mechanics of materials: Textbook for universities]. Moscow: MGTU, 2000, 592 p. (In Russ.)
- Gorkunov E.S., Emel'yanov I.G., Mitropol'skaya S.Yu. Determining the stress state of a stretched rod from its measured magnetic characteristics. *Journal of Applied Mechanics and Technical Phy*sics. 2008, vol. 49, no. 5, pp. 877–882.
- **13.** Gorkunov E.S., Smirnov S.V., Zadvorkin S.M., Mitropol'skaya S.Yu., Vichuzhanin D.I. Correlation between the stress-strain state parameters and magnetic characteristics of carbon steels. *Physics of Metals and Metallography*. 2007, vol. 103, no. 3, pp. 311–316.
- Maksimov A.B., Gulyaev M.V. Distribution of strength through the thickness of the beam at cyclic plastic bending. *Problemy chernoi metallurgii i materialovedeniya*. 2005, no. 2, pp. 39–43. (In Russ.).

- **15.** Lukhvich A.A. *Vliyanie defektov na elektricheskie svoistva metallov* [Influence of defects on electric properties of metals]. Minsk: Nauka i tekhnika. 1976, 104 p. (In Russ.).
- Dawson H.Y. Electric resistivity and shear modulus of copper during cyclic stressing. *Journal of Applied Physics*. 1968, vol. 39, no. 7, pp. 3022–3025.
- Williams C.R., Lee Y.L., Rilly J.T. A practical method for statistical analysis of strain-life fatigue data. *Int. J. Fatigue*. 2003, no. 25, pp. 427–436.
- Shah M.B., Bose M. S.C. Magnetic NDT technique to evaluate fatigue damage. *Physica status solidi (a)*. 1984, vol. 86, no. 1, pp. 275–281.
- Lo C.C.H., Tang F., Biner S.B., Jilis D.C. Effects of fatigue-induced changes in microstructure and stress on domain structure and magnetic properties of Fe-C alloys. *J. Appl. Phys.* 2000, vol. 87, no. 9, pp. 6520–6522.
- Oding I.A., Ivanova V.S. Mechanism of fatigue cracks appearance in metals and peculiarities of their growth. *Voprosy mekhanicheskoi* ustalosti. Moscow: Mashinostroenie, 1964, pp. 239–265. (In Russ.).
- **21.** Maksimov A.B. The study of plastic deformation under cyclic tension compression. *Novye materialy i tekhnologii v metallurgii i mashinostroenii*. 2010, no. 1, pp. 61–66. (In Russ.).

Information about the authors:

A.B. Maksimov, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor (aleksandrmks@yandex.ru) M.V. Gulyaev, Cand. Sci. (Military), Assist. Professor of the Chair of Informatics and Applied Mathematics I.S. Erokhina, Engineer, Lecturer

Received October 13, 2016

ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2017. Том 60. № 5. С. 369 – 373. © 2017. Самусев С.В., Жигулев Г.П., Фадеев В.А.

УДК 621.774.2

РАСЧЕТ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КРОМОК ТРУБНОЙ ЗАГОТОВКИ ПО ОДНОРАДИУСНЫМ СХЕМАМ ПО СПОСОБУ ЈСОЕ

Самусев С.В., д.т.н., профессор кафедры технологии и оборудования трубного производства Жигулев Г.П., к.т.н., доцент, эксперт кафедры технологии и оборудования трубного производства Фадеев В.А., инженер (fdv_viktor@mail.ru)

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

Аннотация. Для процесса формовки сварных прямошовных труб большого диаметра на линии ТЭСА 1420 предложены методики расчета геометрических параметров кромки заготовки и профиля деформирующего инструмента. Представлен сравнительный анализ геометрии кромки при подгибке на кромкогибочном прессе с использованием рабочих поверхностей инструмента, выполненных по эвольвентной и однорадиусной схемам. Однорадиусная схема позволяет получить геометрию кромки, удовлетворяющую требованиям качественной формовки. Для участка кромкогибочного пресса представлена методика расчета, которая позволяет вычислить геометрические параметры кромки при нагрузке и разгрузке. Определены высота подогнутой кромки, остаточные радиусы кривизны, координаты точек нагрузки и разгрузки наружного и внутреннего контура кромки трубной заготовки. В работе определены координаты кромки, сформованной инструментом, с профилем, выполненным по эвольвенте. Эвольвентный профиль инструмента является универсальным при переходе с одного типоразмера трубы на другой из унификационной группы труб. Далее в расчетах выполнен переход от профиля контура кромки, полученного по эвольвенте, к профилю, полученному по многорадиусной схеме, после чего определены фиксированные координаты точек заготовки после распружинивания. По полученным координатам проведена оценка выходных геометрических параметров кромки. Для унификационной группы 1220 – 1420 мм рассчитаны продольные деформации кромки для типоразмера 1220×10 мм и показано, что унификационные принципы гораздо проще реализуются при однорадиусном профиле инструмента. По участку кромкогибочных прессов разработана и опробована в промышленных условиях методика расчета параметров кромки трубной заготовки при использовании инструмента с контактным профилем, выполненным по эвольвенте. Предложена однорадиусная калибровка профиля кромкогибочного инструмента, обеспечивающая фиксированные координаты кромки, которая аналогична координатам при эвольвентном профиле пуансона. Расчетное значение средневзвешенного радиуса кривизны заготовки обеспечивает максимальное приближение координат профиля заготовки в фиксированных точках по обеим калибровкам (максимальное расхождение значений координат по предложенным схемам не превышает 6 – 7 %).

Ключевые слова: кромка, пресс, формовка, большой диаметр, сварная труба, очаг деформации, эвольвента.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-5-369-373

Сотрудниками кафедры ОМД НИТУ «МИСиС» в 2008 – 2014 гг. проведены экспериментальные исследования процесса производства сварных газонефтепроводных труб большого диаметра по способу ЈСОЕ на трубных заводах России. Особый интерес представляли исследования по определению геометрических параметров труб и энергосиловых параметров оборудования при производстве сварных труб на участках кром-когибочного пресса, пресса шаговой формовки, сборочно-сварочного стана и участке экспандирования [1 – 4].

Одновременно с этим проводились работы по разработке методик расчета режимов формоизменения заготовки по всем основным деформационным участкам линии ТЭСА-1420, отладке методик расчета и проверке результатов в производственных условиях [5 – 11].

В ряде работ приведены вычисления параметров кромки при нагрузке и разгрузке на участке кромкогибочного пресса [12 – 15], в частности высоты подогнутой кромки, остаточных радиусов кривизны, координат равномерно расположенных по ширине кромки фиксированных точек заготовки при нагрузке и разгрузке. Координаты профиля заготовки при нагрузке определялись по кривой профиля инструмента, выполненной по эвольвенте. В расчетах выполнялся переход от эвольвенты к многорадиусной схеме, после чего определяли фиксированные координаты точек заготовки после распружинивания. По полученным координатам оценивали выходные параметры: величину подогнутой кромки Y, ширину плоского участка A и ширину участка постоянного радиуса по шаблону $B_{\rm m}$, ширину подогнутой кромки $L_{\rm b}$.

По мнению специалистов SMS MEER, для эвольвентного профиля основным преимуществом является универсальность. При переходе с одного типоразмера трубы на другой необходимо изменить длину подгибаемой кромки без замены инструмента, что положительно влияет на производительности агрегата. Недостаток этого способа нагружения заключается в сложности изготовления инструмента и расчета параметров распружинивания кромок трубной заготовки. Эвольвенту рассчитывают по формулам:

$$Z = R\cos\varphi + R\varphi\sin\varphi; \tag{1}$$

$$K = R\sin\phi - R\phi\cos\phi, \qquad (2)$$

где ф – угол эвольвенты.

В системе координат ZO_1K невозможно определить параметры кромки до распружинивания и после него. Переход в систему координат XOY осуществляется по формулам

$$Y_i = (K_i - K_0) \cos \varphi_0 - (Z_i - Z_0) \sin \varphi_0; \qquad (3)$$

$$X_{i} = (K_{i} - K_{0})\sin\varphi_{0} + (Z_{i} - Z_{0})\cos\varphi_{0}.$$
 (4)

Для упрощения моделирования процесса распружинивания кромки трубной заготовки с координатами эвольвентной кривой кромки, профиль заменяли на многорадиусную кривую, в которой соседние участки были выполнены однорадиусными и сопрягались друг с другом. Число сопрягаемых однорадиусных участков назначали в пределах 5 – 10 (рис. 1).

Для определения геометрических параметров кромки во время нагружения необходимо методом подбора вычислить радиус каждого участка *R* во время нагрузки:

$$a\cos\left(\frac{b}{R}\right) + a\cos\left(\frac{c}{R}\right) + (\gamma - \alpha) = \pi;$$

$$b = 0,5\sqrt{(X_1 - X_0)^2 + (Y_1 - Y_0)^2};$$

$$c = 0,5\sqrt{(X_2 - X_1)^2 + (Y_2 - Y_1)^2};$$

$$\gamma = a\sin\left[\frac{Y_2 - Y_1}{\sqrt{(X_2 - X_1)^2 + (Y_2 - Y_1)^2}}\right];$$
(5)

$$\alpha = \operatorname{asin}\left[\frac{Y_1 - Y_0}{\sqrt{(X_1 - X_0)^2 + (Y_1 - Y_0)^2}}\right],$$

где $X_0, X_1, ..., X_5$ и $Y_0, Y_1, ..., Y_5$ – вычисленные координаты точек концов участка по оси X и оси Y соответственно. Считаем, что радиусы первого и второго участков равны.

Предлагается вариант однорадиусного профиля кромкогибочного инструмента, что упростит расчет геометрических параметров кромки в момент нагрузки и распружинивания. В процессе исследования изучались вопросы унификации сменного технологического инструмента как для многорадиусных, так и для однорадиусных схем [16 – 20]. Наибольшие возможности для унификации представляет однорадиусная калибровка на участке открытого профиля, где суммарный угол формовки не превышает значения диапазона углов в 180 – 200 град, что применимо к суммарным углам



Рис. 1. Схема профиля многорадиусной кромки, построенной из сопряженных однорадиусных участков

Fig. 1. The profile scheme of a multi-radial edge constructed from conjugated single-radial sections

формовки кромки заготовки на участке кромкогибочных прессов линии ТЭСА 1420 [16, 19].

В работе оценивали тот факт, что эвольвентный профиль наиболее эффективен при подборе и расчете параметров унификационных групп труб. Унификационные принципы гораздо проще реализуются при однорадиусном профиле инструмента, что убедительно показано практическими исследованиями в этой области. В этих работах предложена методика определения границ диапазона унификационной группы труб по максимально допустимой продольной деформации кромок заготовки. В таблице представлены результаты расчета параметров для двух унифицированных групп, для толщин по диаметру 1220 и 1420 мм.

Для унификационной группы 1220 - 1420 мм был проведен расчет деформации кромки для типоразмера 1220×10 мм, который показал, что полученные значения деформации растяжения кромки попадают в область упругих деформаций ($\varepsilon_{\rm kp} = 0,0025$ при $\varepsilon_{\rm r} = 0,00275$).

Для оценки эффективности процесса унификации подгибки кромок рассмотрена методика с применением однорадиусного пуансона взамен профиля пуансона, выполненного по эвольвенте. По условию начального проектирования инструмента, новый однорадиусный профиль должен обеспечить заданную высоту подъема распружиненной кромки с величиной Y" и кривизну по ширине кромки, при этом данные параметры должны обеспечиваться на всем диапазоне сортамента (см. таблицу). Для этого предлагаются варианты выбора однорадиусного профиля пуансона.

При расчете деформаций при однорадиусной подгибке кромки для диаметра 1420 мм определен унификационный радиус, равный 600 мм, для диам. 1220 мм – радиус, равный 586 мм. Деформации для обоих вариантов находятся в области упругих деформаций

Геометрические параметры трубной заготовки процесса подгибки кромки

Толщина трубной заготовки, <i>h</i> , мм	Длина кромки, L _{кр} , мм	Высота под- гибки кромки по технической карте завода, <i>Y</i> " _{завод} , мм	Высота под- гибки кромки расчетная, <i>Y</i> " _{расчет} , мм	Высота под- гибки кромки, сформованной по однорадиусной схеме, <i>Y</i> "	Средневзве- шенный радиус нагрузки, <i>R_{нагр.сред}</i> , мм	Радиус нагрузки для унификацион- ной группы, R _{нагр.однорад.,} мм	
			диаметр	1220 мм			
10,0	340	42 ±5	37,5	37,8	579		
14,0	325	42 ±5	43,6	45,8	586	596	
16,5	320	42 ±5	45,7	48,5	589	380	
17,8	320	45 ±5	47,4	50,0	589		
			диаметр	1420 мм			
15,7	315	42 ±5	46,7	43,0	592		
16,8	310	37 ±5	41,0	42,0	594		
18,7	308	37 ±5	42,0	42,0	595	600	
19,2	303	35 ±5	39,0	39,0	598	600	
19,5	299	35 ±5	40,0	38,0	600		
21,6	288	33 ±5	38,5	38,0	606		

Geometrical parameters of the edge hem process

 $(\varepsilon_{\rm kp} = 0.0021$ при $\varepsilon_{\rm r} = 0.00275)$, а геометрические параметры кромок заготовки близки (рис. 2).

Как видно из рис. 2, геометрические параметры кромки заготовки после распружинивания, представленные по трем вариантам калибровок, отличаются незначительно.

Выводы. В результате проведенных теоретических исследований выявлены особенности формоизменения трубной заготовки на производственном участке подгибки кромок линии ТЭСА 1420 и разработаны



Рис. 2. Геометрические параметры кромки заготовки, сформованной по заводским данным, по однорадиусной и эвольвентной схемам НИТУ «МИСиС»:

1 – эвольвента расчета ТК завода; *2* – однорадиусная кромка по расчету НИТУ «МИСиС»; *3* – эвольвента расчета НИТУ «МИСиС»

Fig. 2. Parameters of the billet's edge formed on factory data, on singleradial scheme of NUST "MISIS" and involute scheme NUST "MISIS": 1 - involute calculation by plant; 2 - one-radial edge on calculation by

NUST "MISiS"; 3 – involute calculation by NUST "MISiS"

расчетные методики определения геометрических параметров кромки при формовке по различным калибровкам пуансона.

Методики позволяют оценить геометрические параметры кромки заготовки при формоизменении, прогнозировать безопасные режимы деформации через проектирование профильного деформирующего инструмента.

На участке подгибки кромок установлено, что в количественном соотношении расхождение геометрических параметров кромок при подгибке пуансоном с эвольвентным профилем в сравнении с формовкой пуансоном, у которого рабочий профиль выполнен по однорадиусной схеме, не превышает 6 – 7 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Самусев С.В., Больдт В.В. К расчету механизма гофрообразования трубной заготовки при производстве прямошовных сварных труб // Изв. вуз. Черная металлургия. 2010. № 11. С. 22 – 24.
- Самусев С.В., Люскин А.В., Романцов А.И. Разработка методики расчета параметров инструмента для унификации групп сварных труб на участке кромкогибочных прессов // Изв. вуз. Черная металлургия. 2013. № 3. С. 20 – 22.
- Самусев С.В., Величко А.А., Люскин А.В. и др. Методика расчета параметров формоизменения трубной заготовки в линии ТЭСА-1420 ЗАО «Ижорский трубный завод» // Изв. вуз. Черная металлургия. 2009. № 5. С. 36 – 40.
- Жигулев Г.П., Самусев С.В., Фадеев В.А. и др. Расчет энергосиловых параметров процесса гибки на участке производства сварных труб для магистральных трубопроводов // Изв. вуз. Черная металлургия. 2014. № 7. С. 39 – 42.
- Fan Lifeng, Gao Ying, Li Qiang, Xu Hongshen. Quality control on crimping of large diameter welding pipe // Chinese Journal of Mechanical Engineering. 2012. Vol. 25. Issue 6. P. 1264 – 1273.
- Tsuru E., Akata J., Shinohara K., Uoshida T. Numerical and experimental evaluation of formability and buckling resistance for high strength steel UOE pipe // Zairyo to Prosesu CAMP ISIJ. 2010. Vol. 23. No. 1(2). P. 297 – 300.
- Ren Qiang, Li Dayong, Zhou Tianxia etc. The simulation of UOE pipe forming by three dimensional finite element method // Journal of Netshape Forming Engineering. 2011. No. 3(6). P. 80 – 84.
- Raffo J., Toscano R.G., Mantovano L., Dvorkin E.N. Numerical Model of UOE Steel Pipe: Forming Process and Structural Behavior. In: Mecanica Computacional. Elaskar S.A., Pilotta E.A., Torres G.A. eds. 2007. Vol. 26. No. 10. P. 317 – 333.
- Shiro Kobayashi, Soo-ik Oh, Taylan Altan. Metal forming and the finite element method. – NewYork: Oxford University Press, 1989. – 377 p.
- Herynk M.D., Kyriakides S., Onoufriou A. etc. Effects of the UOE/ UOC pipe manufacturing processes on pipe collapse pressure // International Journal of Mechanical Sciences. 2007. Vol. 49(5). P. 533 – 553.
- Hillenbrand H.G., Liessem A., Biermann K. etc. "Development and Production of Linepipe Steels in Grade X100 and X120" // Seminar of X120 Grade High Performance Pipe Steels, Technical Conference, Beijing, 28-29. 2005. P. 1 – 11.

- Ильюшин А.А. Труды. Т. 1 (1935 1945) / Составители: Е.А. Ильюшина, М.Р. Короткина. – М.: Физматлит, 2003. – 352 с.
- Феодосьев В.И. Сопротивление материалов: Учебник для вузов. 11-е изд. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003. 592 с.
- 14. Ильюшин А.А. Пластичность. М.: Гостехиздат, 1948. 376 с.
- Малинин Н.Н. Прикладная теория пластичности и ползучести. – М.: Машиностроение, 1968. – 399 с.
- Рымов В. А., Полухин П. И., Потапов И. Н. Совершенствование производства сварных труб. – М.: Металлургия, 1983. – 286 с.
- Данченко В.Н., Коликов А.П., Романцев Б.А. Технологии трубного производства. – М.: Интермет Инжиниринг, 2002. – 640 с.
- 18. Матвеев Ю.М. Теоретические основы производства сварных труб. – М.: Металлургия, 1967. – 167 с.
- Коликов А.П., Романенко В.П. Машины и агрегаты трубного производства: Учебное пособие для вузов. – М.: ИД МИСиС, 1998. – 536 с.
- Романцев Б.А., Гончарук А.В., Вавилкин Н.М. Трубное производство: Учебник. 2-е изд., испр. и доп. М.: ИД МИСиС, 2011. 970 с.

Поступила 12 ноября 2015 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2017. VOL. 60. No. 5, pp. 369-373.

"JCOE" CALCULATION OF GEOMETRIC PARAMETERS OF PIPE BILLET'S EDGES BY SINGLE-RADIAL SCHEMES

S.V. Samusev, G.P Zhigulev., V.A. Fadeev

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

- Abstract. Methods for calculating the geometrical parameters of edge of the billet and the profile of the deforming tool are proposed for the process of forming welded large-diameter longitudinal pipes on the TESA 1420 line. A comparative analysis of geometry of the edge at the hem on the edge press was performed using the working surfaces of the tool, made by involute and single-radial schemes. Single-radial scheme allows to get the edge geometry that meets the technical requirements. For the section of an edge press the calculation procedure is presented, which allows to calculate the geometrical parameters of the edge during loading and unloading. Height of the bent edge, the residual radii of curvature, coordinates of the points of loading and unloading of outer and inner contours of the pipe billet edge have been defined. The involute profile of the tool is universal when changing one pipe size to another from a unifying pipe group. Further, in the calculations, a transition was made from profile of edge contour obtained by involute to the profile obtained by the multi-radial scheme, after which the fixed coordinates of the billet's points were determined after unspringing. From the obtained coordinates, the output geometric parameters of the edge were estimated. For the unification group of 1220 - 1420 mm the longitudinal deformations of the edge for the size 1220×10 mm have been calculated and it was shown that the unification principles are much easier to implement with a single-radial profile of the tool. A technique for calculating the parameters of the edge of a pipe billet was developed and tested in the field of edge-bending presses using an instrument with a contact profile of a tool made by an involute. A one-dimensional calibration of the profile of an edge-bending tool is proposed, which provides fixed coordinates of the edge, similar to the coordinates for the involute profile of the punch. The calculated value of the weighted average radius of billet's curvature ensures maximum approximation of the profile coordinates of the billet at fixed points for both calibrations (maximum divergence of coordinates according to the proposed schemes does not exceed 6 - 7 %).
- *Keywords*: edge, press forming, large diameter welded pipe, deformation zone, involute.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-5-369-373

REFERENCES

- Samusev S.V., Bol'dt V.V. Computation of corrugation mechanism of tube stock at production of longitudinal welded tubes. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy.* 2010, no. 11, pp. 22–24. (In Russ.).
- Samusev S.V., Lyuskin A.V., Romantsov A. I. Calculating tool parameters for standartidized welded-pipe groups in edge-bending presses. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy.* 2013, no. 3, pp. 20–22. (In Russ.).
- Samusev S.V., Velichko A.A., Lyuskin A.V., Andreev Y.P., Vorontsov A.N. Methods of calculating the parameters of forming tubular billets in line TESA 1420 CJSC of CJSC "Izhora pipe plant". *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy.* 2009, no. 5, pp. 36–40. (InRuss.).
- Zhigulev G.P., Samusev S.V., Fadeev V.A. Calculation of energypower parameters of bending process in production of welded pipes for gas pipelines. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy.* 2014, no.7, pp. 39–42.
- 5. Fan Lifeng, Gao Ying, Li Qiang, Xu Hongshen. Quality Control on Crimping of Large Diameter Welding Pipe. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*. 2012, vol. 25, Issue 6, pp. 1264–1273.
- 6. Tsuru E., Akata J., Shinohara K., Uoshida T. Numerical and experimental evaluation of formability and buckling resistance for high strength steel UOE pipe. *Zairyo to Prosesu* = *CAMP ISIJ*. 2010, vol. 23, no. 1(2), pp. 297–300.
- 7. Ren Qiang, Li Dayong, Zhou Tianxia etc. The simulation of UOE pipe forming by three dimensional finite element method. *Journal of Netshape Forming Engineering*. 2011, no. 3(6), pp. 80–84 (in Chin.).
- Raffo J., Toscano R. G., Mantovano L., Dvorkin E. N. Numerical Model of UOE Steel Pipe: Forming Process and Structural Behavior. In: *Mecanica Computacional*. Elaskar S.A., Pilotta E.A., Torres G.A. eds. 2007, vol. 26, no. 10, pp. 317–333.
- Shiro Kobayashi, Soo-ik Oh, Taylan Altan. Metal forming and the finite element method. New York: Oxford University Press, 1989, 377 p.

- Herynk M.D., Kyriakides S., Onoufriou A., Yun H.D. Effects of the UOE/UOC pipe manufacturing processes on pipe collapse pressure. *International Journal of Mechanical Science*. 2007, vol. 49(5), pp. 533–553
- Hillenbrand H.G., Liessem A., Biermann K., Heckmann C.J., Schwinn V. "Development and Production of Linepipe Steels in Grade X100 and X120". Seminar of X120 Grade High Performance Pipe Steels, Technical Conference, Beijing, 28-29, 2005, pp. 1–11.
- 12. Il'yushin A.A. *Trudy. T. 1* [Proceedings. Vol. 1]. Il'yushina E.A., Korotkina M.R. eds. Moscow: Fizmatlit, 2003, 352 p. (In Russ.).
- Feodos'ev V.I. Soprotivlenie materialov: uchebnik dlya vuzov [Strength of materials: Textbook for universities]. Moscow: Izdatel'stvo MGTU im. N.E. Baumana, 2003, 592 p. (In Russ.).
- 14. Il'yushin A.A. *Plastichnost'* [Plasticity]. Moscow: Gostekhizdat, 1948, 376 p. (In Russ.).
- **15.** Malinin N.N. *Prikladnaya teoriya plastichnosti i polzuchesti* [Applied theory of plasticity and creep]. Moscow: Mashmnostroenie, 1968, 399 p. (In Russ.).
- Rymov V.A., Polukhin P.I., Potapov I.N. Sovershenstvovanie proizvodstva svarnykh trub [Strongly production of welded pipes]. Moscow: Metallurgiya, 1983, 286 p. (In Russ.).

- Danchenko V.N., Kolikov A.P., Romantsev B.A. *Tekhnologii trubnogo proizvodstva* [Technologies of pipe production]. Moscow: Intermet inzhiniring, 2002, 640 p.
- Matveev Y.M. *Teoreticheskie osnovy proizvodstva svarnykh trub* [Theoretical basis of welded pipes production]. Moscow: Metallurgiya, 1967, 167p. (In Russ.).
- Kolikov A.P., Romanenko V.P. Mashiny i agregaty trubnogo proizvodstva: uchebnoe posobie dlya vuzov [Machinery and pipe production units: Textbook for universities]. Moscow: ID MISiS, 1998, 536 p. (In Russ.).
- Romantsev B.A., Goncharuk A.V., N.M. Vavilkin A.V. *Trubnoe proizvodstvo: ucheb.* [Pipe production: Textbook]. Moscow: ID MISiS, 2011, 970 p. (In Russ.).

Information about the authors:

S.V. Samusev, *Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair "Technology and Equipment for Pipe Production"*

G.P. Zhigulev, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair "Technology and Equipment for Pipe Production"

V.A. Fadeev, *Engineer* (fdv_viktor@mail.ru)

Received November 12, 2015

ISSN: 0368–0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2017. Том 60. № 5. С. 374 – 379. © 2017. Беломытцев М.Ю., Козлов Д.А., Кузько Е.И., Моляров А.В., Носиров Т.Н.

УДК 621.78:669.15

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 12 %-НОЙ ХРОМИСТОЙ СТАЛИ С НЕСТАБИЛЬНЫМ АУСТЕНИТОМ

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

и физики прочности (myubelom@yandex.ru)

Козлов Д.А., к.т.н., ведущий инженер-электроник кафедры металловедения

и физики прочности (dmit-kozlof@yandex.ru)

Кузько Е.И., к.ф.-м.н., старший преподаватель кафедры металловедения

и физики прочности (joms@mfp.misis.ru)

Моляров А.В., аспирант кафедры металловедения и физики прочности (anwil 875@mail.ru)

Носиров Т.Н., магистрант кафедры металловедения и физики прочности (tolik_9393@mail.ru)

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

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

Аннотация. Исследованы структура и механические свойства стали 35X12Г3МВФДР. Показано, что в состоянии после нормализации, либо закалки в стали присутствует до 35 % (об.) аустенита и по этому признаку она относится к мартенситно-аустенитному классу. При термических воздействиях (отпуск, длительные температурные выдержки или изотермическая закалка) аустенит превращается в мартенсит за время, не превышающее 2 ч. Мартенсит стали 35X12Г3МВФДР обладает большой термической устойчивостью: первые признаки его превращения в сорбитообразную структуру наблюдаются после 25 ч при изотермической закалке при 640 °C, а полный его распад происходит после 50 ч. Распад мартенсита сопровождается снижением характеристик жаропрочности и твердости. Старение закаленной и отпущенной стали 35X12Г3МВФДР при температурах 670 – 720 °C приводит к снижению твердости с 61 – 65 HRA до 55 – 60 HRA за время 1600 – 3200 ч, предела текучести при 20 °C с 1350 МПа до 750 – 850 МПа, а при 720 °C с 310 МПа до 160 – 230 МПа за первые 600 ч выдержки, после чего снижение механических характеристик прекращается. Состояние мартенситной структуры стали 35X12Г3МВФДР определяте се сопротивление ползучести при 700 °C. Так, сохранение мартенсита в структуры стали при малых временах изотермической закалки (до 24 ч при 640 °C) не снижает предел ползучести $\sigma_{0,1,9/4/4}^{700,°C}$ в сравнении с состоянием после простой закалки с последующим высоким отпуском и имеет значения 86,2 \pm 9,4 МПа и 89,3 \pm 8,8 МПа соответственно. В то же время распад мартенситной структуры в результате длительного старения 1600 ч при 670 °C) приводит к снижению данной характеристики до 63,9 \pm 7,1 МПа. В отличие от мартенсита, аустенит в исследуемой стали 35X12Г3МВФДР термически нестабилен и претерпевает превращение в мартенсит уже после 1 - 2 ч в зависимости от температуры нагрева.

Ключевые слова: мартенситно-аустенитные стали, мартенсит, аустенит, изотермическая диаграмма распада аустенита, жаропрочность, предел текучести, твердость по Роквеллу, ползучесть.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-5-374-379

На данный момент времени наиболее перспективными конструкционными материалами, предназначенными для атомной энергетики, являются высоколегированные нержавеющие стали с содержанием хрома на уровне 12-13 %, характеризующиеся высокими эксплуатационными свойствами, в первую очередь по жаропрочности [1, 2]. При этом варьирование химического состава даже в незначительных пределах оказывает решающую роль на структурно-фазовое состояние данных сталей. Так, некоторые 12 %-ные хромистые стали могут иметь в своем составе повышенное содержание (до 0,4 %) такого карбидообразующего элемента, как углерод, который, являясь у-стабилизатором, и таким образом инициируя получение мартенситной структуры, может способствовать сохранению аустенита в стали при ее закалке [3, 4]. В результате такого легирования сталь приобретает соответствующий структурный класс [5] и, как результат, определенные механические свойства [6, 7]. Критическим фактором, определяющим возможное применение сталей данного типа, является их термическая стабильность, под которой понимается способность сохранять структуру и механические свойства неизменными при длительном температурном воздействии.

В настоящей работе представлены результаты исследования структурно-фазовых превращений, происходящих в 12 %-ной хромистой экспериментальной стали 35Х12ГЗМВФДР с содержанием углерода выше 0,3 % при различных вариантах термической обработки, и изменение при этом характеристик ее жаропрочности.

Исследуемая сталь 35Х12Г3МВФДР, полученная путем выплавки в индукционной вакуумной печи в

виде слитка массой 3 кг, имела следующий состав по легирующим элементам, % (по массе): 0,35 C; 12 Cr; 3,2 Mn; 0,7 Mo; 1,1 W; 0,3 V; 0,15 Cu; 0,006 В. Химический состав стали был разработан с помощью метода компьютерного моделирования на основе искусственных нейронных сетей [8] с учетом основополагающих принципов повышения жаропрочности 12 %-ных хромистых сталей [9, 10].

После выплавки слиток с предварительно отрезанной верхней частью (прибылью) подвергался ковке в несколько заходов с нагревом на 1150 °С до получения прутка квадратного сечения 16×16 мм. От торцевой части выкованного прутка отрезались пластины толщиной 6-8 мм, из каждой пластины получали четыре призматических образца. Данный тип образцов являлся основным для проведения всех опытов, связанных с термической обработкой, а также для исследования микроструктуры путем травления в реактиве Виллела $(5 \text{ см}^3 \text{ HCl} + 2 \text{ г пикриновой кислоты} + 100 \text{ см}^3 \text{ метило$ вого спирта), измерения твердости по шкале Роквелла HRA и микротвердости при нагрузке 0,5 кгс, определения содержания ферромагнитной фазы магнитометрическим методом [11] и анализа фазового состава рентгенографическим способом [12]. Для проведения механических испытаний на сжатие из полученных призматических образцов прямоугольного сечения изготавливали цилиндрические микрообразцы диаметром и высотой 6 мм. При этом ось сжатия образца всегда располагали вдоль оси прутка.

Механические испытания по схеме сжатия проводили двух видов: для определения предела текучести при температурах 20 °C и 720 °C и для определения сопротивления кратковременной ползучести при 700 °C на базе до 11 ч и напряжениях не выше 0,85 от предела текучести. Контроль температуры осуществлялся в процессе всего опыта непосредственно на образце в двух точках, расположенных по плоскостям его касания с нижним и верхним пуансонами. Колебание температуры по длине образца не превышало 4 °C.

Исследование структуры прутка стали 35Х12ГЗМВ-ФДР (режим его остывания после ковки соответствовал операции нормализации) и структуры образцов после закалки показало наличие двух фазовых составляющих, характеризующихся различной микротвердостью. С помощью рентгенографического анализа было установлено, что в структуре содержится аустенит в количестве до 35 % (об.) и фаза с ОЦК решеткой. Магнитометрический анализ зафиксировал отсутствие в структуре высокотемпературного δ-феррита и наличие мартенсита. Полученные результаты позволили установить, что сталь 35Х12ГЗМВФДР в исследуемом состоянии содержит только аустенит и мартенсит и, как следствие, принадлежит к мартенситно-аустенитному структурному классу, используя классификацию по Обергофферу.

Структурный класс исследуемой стали также был проверен с помощью диаграммы Шеффлера [13], в ко-

торой влияние каждого легирующего элемента приводится к влиянию хрома и никеля с соответствующим коэффициентом пропорциональности. Эквивалентное содержание хрома и никеля с учетом дополнительных легирующих элементов рассчитывалось по следующим формулам:

$$Ni_{_{3KB}} \% (\text{по массе}) = 0,75(\% \text{ Ni}) + 0,75(\% \text{ Co}) + + 0,38(\% \text{ Mn}) + 0,23(\% \text{ Cu}) + 22,5(\% \text{ C}) + + 18,78(\% \text{ N}) - 0,593;$$
(1)

$$Cr_{_{3KB}} \% (\text{Ino Macce}) = 0,75(\% \text{ Cr}) + 1,5(\% \text{ S1}) + 1,13(\% \text{ Mo}) + 3,75(\% \text{ V}) + 1,31(\% \text{ Nb}) + 0,56(\% \text{ W}) + 1,88(\% \text{ Ti}) + 4,13(\% \text{ Al}) + 0,38(\% \text{ Ta}) + 1,5(\% \text{ Y}) + 1,5(\% \text{ Ce}) + 0,75(\% \text{ Zr}) + 1,157.$$
(2)

В результате исследования структурного состояния стали 35Х12ГЗМВФДР методом расчета с помощью диаграммы Шеффлера было обнаружено, что ее состав находится вблизи границы, разделяющей две структурные области: «аустенит + мартенсит» и «мартенсит», что может определять низкую стабильность аустенита в данной стали [14].

Термическая стабильность структуры исследуемой стали была проанализирована с помощью применения трех видов термической обработки:

- закалки и последующего высокого отпуска;

– длительных термических выдержек до 3000 ч при температурах 680 – 720 °С (по терминологии авторов [15] – длительное старение);

 изотермических закалок с построением диаграммы изотермического превращения переохлажденного аустенита [16].

Все режимы термической обработки проводили в защитной атмосфере (аргоне) в герметично замкнутой кварцевой колбе. Полученные результаты опытов по термическому воздействию показали, что аустенит стали 35Х12ГЗМВФДР при отпуске и старении испытывает превращение в мартенсит при малых временах выдержки (до 1 ч) и в сорбит отпуска при увеличении времени старения сверх 50 ч (в интервале 680 – 720 °C).

Для построения диаграммы изотермического распада переохлажденного аустенита стали $35X12\Gamma3MB\Phi$ ДР образцы нагревали в высокотемпературной печи в атмосфере аргона до температуры 1100 °C, которая была заведомо выше температуры A_{c3} [17, 18], выдерживали 20 - 30 мин, а затем быстро в течение 6 – 8 с переносили вместе с кварцевой колбой, в которой они нагревались, в другую печь с температурой 600 – 800 °C. Время выдержки во второй печи варьировалось от 15 мин до 350 ч. По данным этих опытов, полное превращение аустенита в мартенсит в стали 35Х12ГЗМВФДР при температуре минимальной устойчивости аустенита, равной 640 °C, происходит за 60 мин, что контролировалось после остывания образца измерением твердости и рентгенофазовым анализом.

На рис. 1 представлена построенная диаграмма изотермического распада аустенита для стали 35Х12ГЗМВФДР с обозначенными областями существования структурно-фазовых составляющих. Левая кривая в области выдержек менее 1 ч описывает процесс превращения остаточного аустенита в мартенсит. Крайняя правая кривая соответствует условиям опытов, при которых происходит полное превращение мартенсита в ферритно-карбидную смесь с отчетливой зеренной структурой. Средняя кривая характеризует начальный этап распада мартенсита (по оценкам авторов, не менее, чем на 10 %).

Постепенно с увеличением времени выдержки при повышенных температурах начинают протекать структурные изменения, связанные с образованием вторичных фаз в виде мелкодисперсных упрочняющих частиц с различным стехиометрическим составом. Большинство из этих частиц метастабильны и служат основой для возникновения более стабильных фаз. Основными вторичными фазами, обладающими стабильностью и, как следствие, наиболее часто встречающимися в сталях с 12 % Cr, являются карбиды $Me_{23}C_6$ переменного состава (Cr, Fe, Mo, W, V)₂₃C₆, карбонитриды MeX (где Me = V, Nb, Ta, Ti; X = C, N), интерметаллиды типа фазы Лавеса (Fe₂W, Fe₂Mo или (Fe, Cr)₂(W, Mo)) и Z-фаза, имеющая стехиометрическую формулу CrXN (где X = Nb, V, Ta) [19]. При этом существует общая температурно-временная закономерность их образования:

$$Me_3C \rightarrow Me_7C_3 + Me_2X \rightarrow Me_{23}C_6 + MeX \rightarrow$$

 $\rightarrow Me_{23}C_6 + Z-\phi_{a3a}.$

Вместе с тем, для обеспечения жаропрочности 12 %-ных хромистых сталей более важным структурным параметром, чем выделение частиц второй фазы, является ее исходное структурное состояние основы, что определяется термической стабильностью продуктов распада аустенита. Полное упрочнение, получаемое от выделения дисперсных фаз в виде частиц, можно оценить на структуре, обладающей минимальной прочностью, т. е. с матрицей на основе феррита, образование которой возможно при превращении аустенита полностью по диффузионному механизму.

Процессы, происходящие в структуре стали при термических обработках, непосредственно влияют на изменение ее механических свойств. Для экспериментальной стали 35Х12ГЗМВФДР, подвергнутой термической обработке по режиму закалка с последующим отпуском при 720 °С в течение 2 ч, в результате чего образуется мартенситно-аустенитная структура, твердость составляет 67 HRA, а предел текучести при комнатной температуре – порядка 1350 МПа, что является достаточно высоким показателем. Постепенное уменьшение предела текучести с ростом температуры испытания начинается при достижении 400 °С (рис. 2), что объясняется снижением устойчивости дислокационной структуры.



Рис. 1. Диаграмма изотермического распада аустенита экспериментальной стали 35Х12ГЗМВФДР с нанесенными значениями микротвердости в кгс/мм² и обозначенными характерными микроструктурами для соответствующих областей превращения

Fig. 1. Isothermal diagram of decomposition of austenite in experimental 35H12G3MVFDR steel with marked microhardness values in kgf/mm² and indicated typical microstructures for corresponding transformation regions



Рис. 2. Зависимость предела текучести стали 35Х12Г3МВФДР от температуры испытания на сжатие микрообразцов

Fig. 2. Dependence of yield stress of 35Kh12G3MVFDR steel on temperature of microsamples compression tests

При этом следует отметить, что для экспериментальной стали 35Х12ГЗМВФДР значение предела текучести при 720 °С, равное 310 МПа, выше аналогичных значений промышленных жаропрочных ферритно-мартенситных сталей ЭП-823 (16Х12МВСФБР) (251 МПа) и ЭП-450 (12Х12М2БФР) (295 МПа), а также перспективной стали этого же класса ЭК-181 (16Х12В2ФТаР) (250 – 270 МПа).

Старение в интервале температур 670 – 720 °C стали 35X12ГЗМВФДР с предварительной термической обработкой в виде закалки и последующего отпуска приводит к снижению как твердости от 61 – 65 HRA до 55 – 60 HRA за время 1600 – 3200 ч (рис. 3, *a*), так и предела текучести (рис. 3, *б*, *в*). Причем падение предела текучести при испытаниях при 20 °C происходит почти вдвое – с 1350 до 700 МПа. Такое изменение ме-

ханических свойств связано с постепенной деградацией исходной структуры.

Степень распада структурных составляющих при длительных термических воздействиях также определяет сопротивление стали ползучести [20]. Проведенные испытания на ползучесть при 700 °C для стали 35Х12ГЗМВФДР показали следующее (рис. 4). Сохранение мартенситной структуры при малых временах изотермической закалки (до 24 ч при 640 °C) не снижает предел ползучести $\sigma_{0,1~\%/4}^{700~°C}$ в сравнении с состоянием после простой закалки с последующим высоким отпуском и имеет значения $86,2 \pm 9,4$ МПа и $89,3 \pm 8,8$ МПа соответственно. Однако распад мартенситной составляющей в результате длительного старения (1600 ч при 670 °C) приводит к снижению данной характеристики до $63,9 \pm 7,1$ МПа.

Таким образом, обобщение экспериментально полученных данных показывает, что определяющее значение для обеспечения жаропрочности имеет термическая стабильность структурного состояния основы стали и в меньшей степени зависит от влияния параметров упрочняющих дисперсных фаз в виде частиц. Результатом структурных изменений, связанных с распадом аустенита по диффузионному механизму с образованием ферритно-карбидной смеси, является резкое снижение прочностных свойств стали по сравнению со структурой, содержащей мартенситную составляющую.

Выводы. Аустенит в экспериментальной стали $35X12\Gamma3MB\PhiДP$ с мартенситно-аустенитной структурой термически нестабилен и претерпевает превращение в мартенсит после 1-2 ч в зависимости от температуры нагрева. В отличие от аустенита, мартенсит в данной стали термически устойчив: первые признаки



Рис. 3. Изменение твердости (*a*) и предела текучести при 20 °С (*б*) и 720 °С (*в*) стали 35Х12ГЗМВФДР в зависимости от длительности старения. Температуры старения, °С: *l* − 670; *2* − 700; *3* − 720

Fig. 3. Hardness change (a) and yield stress change at 20 °C (δ) and 720 °C (s) of 35Kh12G3MVFDR steel from long-term aging time. The temperatures of aging, °C: 1-670; 2-700; 3-720



Рис. 4. Зависимость скорости установившейся ползучести ($\dot{\epsilon}_{II}$) от напряжения (σ) в полулогарифмических координатах для стали 35Х12Г3МВФДР:

1 – после закалки 1100 °С и отпуска 720 °С, 2 ч; 2 – после изотермической закалки 640 °С, 24 ч; 3 – после закалки 1100 °С и отпуска 720 °С, 2 ч + длительный отжиг 670 °С, 1600 ч

Fig. 4. Dependence of stationary creep rate (*έ_{II}*) on stress (σ) in semilogarithmic coordinates for 35Kh12G3MVFDR steel: *I* – after quenching at 1100 °C and tempering at 720 °C, 2 hr; 2 – after isothermal quenching at 640 °C, 24 hr; 3 – after quenching at 1100 °C and tempering at 720 °C, 2 hr + long-term annealing at 670 °C, 1600 hr

его превращения в сорбитообразную структуру при температуре изотермической закалки 640 °C наблюдаются после 25 ч выдержки, а полный его распад происходит за время порядка 50 ч.

Распад мартенситной составляющей в стали 35Х12ГЗМВФДР с последующим образованием сорбита отпуска сопровождается снижением твердости и характеристик жаропрочности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Ма Б.М. Материалы ядерных энергетических установок. М.: Энергоатомиздат, 1987. – 408 с.
- 2. Zinkle S.J. Advanced materials for fusion technology // Fusion engineering and design. 2005. Vol. 74. No. 1 4. P. 31 40.
- Марочник сталей и сплавов. / Под общ. ред. Ю.Г. Драгунова, А.С. Зубченко. – 4-е изд. – М.: Машиностроение, 2014. – 1216 с.

- IAEA nuclear energy series No. NF-T-4.2 / Structural materials for liquid metal cooled fast reactor fuel assemblies – operational behaviour. International atomic energy agency. Vienna. 2012. – 103 p.
- Ланская К.А. Жаропрочные стали. М.: Металлургия, 1969. – 245 с.
- Химушин Ф.Ф. Жаропрочные стали и сплавы. М.: Металлургия, 1969. – 752 с.
- Алексеенко И.Ф. Структура и свойства теплостойких конструкционных и нержавеющих сталей. – М.: Оборонгиз, 1962. – 216 с.
- Рачков В.И., Образцов С.М., Конобеев Ю.В. и др. Анализ и прогнозирование физико-механических свойств реакторной стали методами искусственного интеллекта и прикладной статистики // Атомная энергия. 2014. Т. 116. № 5. С. 259 – 261.
- Пикеринг Ф.Б. Физическое металловедение и разработка сталей. – М.: Металлургия, 1982. – 184 с.
- **10.** Гудремон Э.А. Специальные стали. Т. 1. М.: Металлургия, 1966. 734 с.
- Белов К.П. Магнитные превращения. М.: Физматгиз, 1959. – 260 с.
- Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
- 13. Физическое материаловедение: Учебник для вузов. Т. 6. Ч. 1. Конструкционные материалы ядерной техники / Б.А. Калин, П.А. Платонов, И.И. Чернов, Я.И. Штромбах – М.: МИФИ, 2008. – 672 с.
- Alamo A., Brachet J-C., Castaing A. etc. Physical metallurgy and mechanical behaviour of FeCrWTaV low activation martensitic steels: effects of chemical composition // Journal of nuclear materials. 1998. No. 258 – 263. P. 1228 – 1235.
- Борздыка А.М., Цейтлин В.З. Термическая обработка жаропрочных сталей и сплавов. – М.: Машиностроение, 1964. – 248 с.
- Энтин Р.И. Превращения аустенита в стали. М.: Металлургиздат, 1960. – 253 с.
- **17.** Ланская К.А. Высокохромистые жаропрочные стали. М.: Металлургия, 1967. 216 с.
- Ganesh B.J., Raju S., Rai A.K. etc. Differential scanning calorimetry study of diffusional and martensitic phase transformations in some 9 wt-%Cr low carbon ferritic steels // Materials science and technology. 2011. Vol. 27. No. 2. P. 500 – 512.
- Klueh R.L., Harries D.R. High-chromium ferritic and martensitic steels for nuclear applications. ASTM Monograph 3, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2001. – 222 p.
- **20.** Abe F., Kern T., Viswanathan R. Creep-resistant steels. England. Woodhead Publishing, 2008. 700 p.

Поступила 22 июля 2016 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2017. VOL. 60. No. 5, pp. 374–379.

INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON THE MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF 12 % CHROMIUM STEEL WITH UNSTABLE AUSTENITE

M.Yu. Belomyttsev, D.A. Kozlov, E.I. Kuz'ko, A.V. Molyarov, T.N. Nosirov

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

Abstract. The structure and mechanical properties of steel 35Kh12G3MVFDR were investigated. It is shown that after normalization or quenching there is austenite to 35 vol. % in the steel and according to this it refers to martensitic-austenitic class. During the thermal treatment (tempering, long-term temperature keeping or isothermal quenching) austenite transforms into martensite in time not exceeding 2 hours. Martensite in 35Kh12G3MVFDR steel has great thermal stability: the first signs of its transformation into sorbitic structure are observed after 25 hours at 640 °C isothermal hardening, and its complete decomposition occurs after 50 hours. The martensite decomposition is accompanied by a reduction in the characteristics of heat resistance and hardness. Aging of quenched and tempered 35Kh12G3MVFDR steel at temperatures of 670 – 720 °C leads to decrease in hardness from 61 – 65 HRA to 55 – 60 HRA in time of 1600 – 3200 hours, the yield

stress at 20 °C decreases from 1350 to 750 – 850 MPa and at 720 °C – from 310 to 160 – 230 MPa for the first 600 hours, after which the reduction of mechanical characteristics are terminated. The extent of decomposition of martensitic structure in 35Kh12G3MVFDR steel determines its creep resistance at 700 °C: the preservation of martensitic structure at short times isothermal hardening (24 hours at 640 °C) did not reduce creep strength $\sigma_{0.1~\%/hr}^{700~°C}$ in comparison with the state after a simple quenching and tempering (86,21 ± 9,4 and 89,26 ± 8,8 MPa, respectively), but decomposition of martensitic structure (after long-term aging at 670 °C during 1600 hours) reduces this characteristic to 63,87 ± 7,1 MPa. In contrast to martensite austenite in 35Kh12G3MVFDR steel is thermally unstable and undergoes transformation into martensite after 1-2 hours depending on heating temperature.

Keywords: martensitic-austenitic steels, martensite, austenite, isothermal diagram of austenite decomposition, high-temperature strength, yield strength, Rockwell hardness, creep.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-5-374-379

REFERENCES

- 1. Ma B.M. *Materialy yadernykh energeticheskikh ustanovok* [Materials of nuclear power plants]. Moscow: Energoatomizdat, 1987, 408 p. (In Russ.).
- 2. Zinkle S.J. Advanced materials for fusion technology. *Fusion engineering and design*. 2005, vol. 74, no. 1-4, pp. 31–40.
- **3.** *Marochnik stalei i splavov* [Database of steels and alloys]. Dragunov Yu.G., Zubchenko A.S. eds. Moscow: Mashinostroenie, 2014, 1216 p. (In Russ.).
- IAEA nuclear energy series no. NF-T-4.2. Structural materials for liquid metal cooled fast reactor fuel assemblies – operational behaviour. International atomic energy agency. Vienna. 2012, 103 p.
- Lanskaya K.A. *Zharoprochnye stali* [Heat resistant steels]. Moscow: Metallurgiya, 1969, 245 p. (In Russ.).
- 6. Khimushin F.F. *Zharoprochnye stali i splavy* [Heat resistant steels and alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1969, 752 p. (In Russ.).
- Alekseenko I.F. Struktura i svoistva teplostoikikh konstruktsionnykh i nerzhaveyushchikh stalei [Structure and properties of hot-working constructional and stainless steels]. Moscow: Oborongiz, 1962, 216 p. (In Russ.).
- Rachkov V.I., Obraztsov S.M., Konobeev Yu.V., Solov'ev V.A., Belomyttsev M.Yu., Molyarov A.V. Analysis and prediction of the physico-mechanical properties of reactor steel by means of artificial intelligence and applied statistics. *Atomic energy*. 2014, vol. 116, no. 5, pp. 311–314.
- 9. Gudremon E. *Especial steel*. Berlin: Springer-Verlag, 1956; (Russ. ed.: Gudremon E. *Spetsial'nye stali. Vol. 1.* Moscow: Metallurgiya, 1966, 344 p.).
- **10.** Pickering F.Brian. *Physical metallurgy and the design of steels*. Applied Science Publishers, 1978, 275 p. (Russ.ed.: Pickering F.B.

Fizicheskoe metallovedenie i razrabotka stalei. Moscow: Metallurgiya, 1982, 182 p.).

- **11.** Belov K.P. *Magnitnye prevrashcheniya* [Magnetic transformation]. Moscow: Fizmatgiz, 1959, 260 p. (In Russ.).
- Umanskii Ya.S., Skakov Yu.A., Ivanov A.N. Rastorguev L.N. Kristallografiya, rentgenografiya i elektronnaya mikroskopiya [Crystallography, radiography and electron microscopy]. Moscow: Metallurgiya, 1982, 632 p. (In Russ.).
- Kalin B.A, Platonov P.A., Chernov I.I., Shtrombakh Ya.I. Fizicheskoe materialovedenie: uchebnik dlya vuzov. Tom 6. Chast' I. Konstruktsionnye materialy yadernoi tekhniki [Material physics: textbook for universities. Vol. 6, Part. 1: Construction materials of nuclear technology]. Moscow: MIFI, 2008, 672 p. (In Russ.).
- Alamo A., Brachet J-C., Castaing A., Lepoittevin C., Barcelo F. Physical metallurgy and mechanical behaviour of FeCrWTaV low activation martensitic steels: effects of chemical composition. *Journal of nuclear materials.* 1998, no. 258-263, pp. 1228-1235.
- Borzdyka A.M., Tseitlin V.Z. Termicheskaya obrabotka zharoprochnykh stalei i splavov [Heat treatment of heat-resistant steels and alloys]. Moscow: Mashinostroenie, 1964, 248 p. (In Russ.).
- Entin R.I. Prevrashcheniya austenita v stali [Transformation of austenite in steel]. Moscow: Metallurgizdat, 1960, 253 p. (In Russ.).
- Lanskaya K.A. Vysokokhromistye zharoprochnye stali [High-chromium heat resistant steels]. Moscow: Metallurgiya, 1967, 216 p. (In Russ.).
- Ganesh B.J., Raju S., Rai A.K., Mohandas E., Vijayalakshmi M., Rao K.B.S. Differential scanning calorimetry study of diffusional and martensitic phase transformations in some 9 wt-%Cr low carbon ferritic steels. *Materials science and technology*. 2011, vol. 27, no. 2, pp. 500–512.
- Klueh R.L., Harries D.R. *High-chromium ferritic and martensitic steels for nuclear applications*. ASTM Monograph 3, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2001, 222 p.
- **20.** Abe F., Kern T., Viswanathan R. *Creep-resistant steels*. England. Woodhead Publishing, 2008, 700 p.

Information about the authors:

M.Yu. Belomyttsev, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair "Metallography and Physics of Strength" (myubelom@yandex.ru)
D.A. Kozlov, Cand. Sci. (Eng.), Senior Engineer of the Chair "Metallography and Physics of Strength" (dmit-kozlof@yandex.ru)
E.I. Kuz'ko, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Lecturer of the Chair "Metallography and Physics of Strength" (joms@mfp.misis.ru)
A.V. Molyarov, Postgraduate of the Chair "Metallography and Physics of Strength" (anwil_875@mail.ru)

T.N. Nosirov, MA Student of the Chair "Metallography and Physics of Strength"

Received July 22, 2016

ISSN: ОЗ68-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2017. Том 60. № 5. С. 380 – 386. © 2017. Бердников В.И., Гудим Ю.А.

УДК 541.11

АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ АССОЦИАТОВ В ЖИДКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ БИНАРНЫХ РАСТВОРАХ

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

> ¹ ООО Промышленная компания «Технология металлов» (454018, Россия, Челябинск, ул. Косарева 63, офис 486)
> ² Южно-Уральский государственный университет (454080, Россия, Челябинск, пр. Ленина, 76)

Аннотация. Для анализа термодинамических свойств жидких металлических систем с отрицательными отклонениями от закона Рауля применялась модель идеальных ассоциированных растворов. Для определения химического равновесия компонентов по закону действующих масс использовались не относительные, а абсолютные характеристики масс. Это позволило непосредственно определять константы равновесия между ассоциатами и мономерами раствора и, таким образом, устанавливать величину свободной энергии, затрачиваемую на образование ассоциатов из мономеров. Допущение идентичности такой энергии с энергией образования соответствующего интерметаллида из простых веществ приводит к полному исключению из модели каких-либо подгоночных параметров и дает возможность использовать справочную термодинамическую информацию, содержащуюся в известных базах данных. Ранее было сформулировано правило фаз ассоциированного раствора, согласно которому число типов ассоциатов в каждой точке бинарного раствора не должно быть более двух. Однако число известных интерметаллидов для некоторых сплавов может превышать указанный «лимит» в несколько раз. Следовательно, необходимо найти критерии для выявления ассоциатов, стабильно присутствующих в растворе. Для изучения систем с большим числом ассоциатов в растворе была использована справочная информация об интерметаллидах десяти систем типа A-B, в которых один из компонентов был алюминий или медь. Оценка возможности самопроизвольного протекания химических реакций с участием ассоциатов показала, что в области раствора с преобладающей концентрацией компонента A могут сохраняться только ассоциаты типа A, B и AB, а в области с преобладающей концентрацией компонента *B* – ассоциаты *AB* и *AB*_q (*p* и *q* – стехиометрические коэффициенты, чаще всего равные двум или трем). Два стабильных «периферийных» ассоциата *A*_p*B* и *AB*_q также взаимодействуют между собой, образуя в зоне контакта небольшую неравновесную область, содержащую все три упомянутые ассоциаты. Стабильные ассоциаты можно также определять без анализа протекающих реакций, а считать таковыми ассоциаты с наименьшей величиной энергии образования. Поэтому интерметаллиды сложного состава типа А В могут вообще не рассматриваться в роли потенциальных ассоциатов. Системы, имеющие только один стабильный «периферийный» ассоциат, характеризуются, как правило, знакопеременными отклонениями от закона Рауля у одного из компонентов раствора.

Ключевые слова: металлический раствор, отрицательные отклонения от закона Рауля, энергии образования ассоциатов, химические взаимодействия ассоциатов, стабильные типы ассоциатов, базы данных, интерметаллиды.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-5-380-386

Модель идеальных ассоциированных растворов используется преимущественно для анализа термодинамических свойств растворов с отрицательными отклонениями от закона Рауля [1-4]. Установлено, что в металлических растворах термодинамические свойства ассоциатов могут приниматься тождественными термодинамическим свойствам соответствующих интерметаллидных соединений [5-8]. Это позволяет эффективно использовать существующую справочную информацию, приведенную, в частности, в базах данных [9-12].

Однако такая возможность реализуется лишь при условии, что химическое равновесие между ассоциатами и мономерами раствора оценивается не с учетом мольных долей этих частиц в растворе, а с учетом абсолютного числа их молей. В этом случае, вместо эмпирического коэффициента комплексообразования ассоциата, употребляется константа равновесия *К* химической реакции образования соответствующего интерметаллида из простых веществ. Константа равновесия может тоже непосредственно вычисляться на основании справочных данных о величине энергии Гиббса образования интерметаллида $\Delta G_{f,T}$ при заданной температуре металлического раствора *T*. Кроме того, в расчет должна вводиться дополнительная характеристика модели – параметр ассоциации раствора v, представляющий собой отношение числа молей всех веществ раствора к числу молей «чистой» жидкости. Формально расчетный аппарат данного варианта модели выражается системой нелинейных уравнений [5 – 8]:

$$a_A + a_B + \sum_{1}^{n} x_i = 1;$$
 (1.1)

$$a_A + \sum_{1}^{n} p_i x_i = (1 - X_B) v^{-1}; \qquad (1.2)$$

$$a_B + \sum_{1}^{n} q_i x_i = X_B v^{-1}, \qquad (1.3)$$

где
$$x_i = K_i v^{p_i + q_i - 1} a_A^{p_i} a_B^{q_i}; K_i = \exp\left(-\frac{\Delta G_{f, T, i}}{RT}\right)$$

Здесь a_A , a_B – термодинамические активности компонентов раствора; *i* – номер ассоциата; *n* – число ассоциатов в растворе; p_i , q_i – стехиометрические коэффициенты ассоциатов типа $A_{p_i}B_{q_i}$; x_i – мольная доля ассоциата в растворе; X_B – мольная доля компонента *B* в растворе; *R* – универсальная газовая постоянная.

Решение системы трех уравнений (1) позволяет однозначно определить параметр ассоциации раствора v (обязательно!), а также активности двух мономеров при заданных значениях констант K («прямая» задача) или константы двух ассоциатов при заданных значениях активностей a («обратная» задача). При анализе свойств тройного раствора A-B-C в систему уравнений добавляется еще одно уравнение материального баланса по компоненту C, что позволяет определить активности трех мономеров или константы трех ассоциатов. Отсюда следует сформулированное в работе [8] правило фаз ассоциативного раствора – число ассоциатов в каждой точке раствора не должно превышать числа химических элементов, образующих этот раствор.

Таким образом, число ассоциатов *n* в уравнениях (1) должно быть для бинарного сплава не более двух. Однако расчетная практика показывает, что здесь чаще всего идентифицируются три ассоциата: «левосторонний» $A_p B$, «центральный» AB и «правосторонний» AB_q . Возникшая конфликтная ситуация разрешается тем, что «периферийные» ассоциаты $A_p B$ и AB_q взаимодействуют также между собой. Вследствие такого взаимодействия каждый периферийный ассоциат сохраняется только в «своей» области. В результате в каждой такой области будут действовать только два ассоциата – центральный и один из периферийных.

Граница между этими областями соответствует координате X_B^o , определяемой расчетным путем. Поскольку градиент концентраций периферийных ассоциатов слева и справа от точки X_B^o изменяется скачкообразно (в жидкости это невозможно!), то следует допустить наличие последующих диффузионных процессов, приводящих к некоторому выравниванию состава раствора и к «сглаживанию» расчетных концентраций. Этот процесс можно численно моделировать, введя в систему уравнений (1) при n = 3 скорректированные выражения концентраций периферийных ассоциатов с номерами 1 и 3 [8]:

$$x_1 = \theta_1 K_1 v^{p_1 + q_1 - 1} a_A^{p_1} a_B^{q_1}; \ x_3 = \theta_3 K_3 v^{p_3 + q_3 - 1} a_A^{p_3} a_B^{q_3}, \quad (2)$$

где $\theta_1 = [1 + \exp(\lambda \Delta X)]^{-1}; \ \theta_3 = [1 + \exp(-\lambda \Delta X)]^{-1}; \ \Delta X = X_B^{\circ} - X_B^{\circ}.$

Здесь θ_i – логистические (сигмоидные) функции с аргументом ΔX и заданным параметром λ . При $\lambda = 10$ погрешности определения величин x_i на краях концентрационного интервала X_B не превысят значения 0,007, что вполне приемлемо.

Справочная и экспериментально подтвержденная информация о термодинамических свойствах интерметаллилных соединений имеется лишь для малого числа бинарных сплавов. Однако в настоящее время появилась возможность получать подобную информацию расчетным путем, используя методы статистической термодинамики [13, 14, 16 – 18]. Характерно, что в этом случае одновременно определяются свойства большого числа возможных ассоциатов, иногда в 2 – 3 раза больше требуемого количества. Поэтому необходимо разработать методику, позволяющую надежно и объективно определять ассоциаты, именуемые далее «стабильными», которые сохраняются в растворах после всех возможных химических взаимодействий. Следует оговориться, что термин «стабильный» носит условный характер, поскольку структуры ассоциатов часто считаются метастабильными.

Взаимодействия односторонних «периферийных» ассоциатов между собой целесообразно рассматривать в химических реакциях с участием центрального ассоциата AB, имеющего, как правило, наибольшую массу (до 70 – 90 % общей массы всех ассоциатов). Если такая реакция является термодинамически возможной и идет до конца, то масса центрального ассоциата в ходе реакции изменится мало, а периферийный ассоциат полностью устранится. Оставшиеся стабильные периферийные ассоциаты будут также взаимодействовать между собой по схеме, описанной выше.

В качестве примера был выполнен анализ химического взаимодействия ассоциатов в пяти сплавах алюминия (табл. 1). Энергия Гиббса образования ассоциатов при 1873 °C рассчитывалась по данным работ [13 – 16], но для вычисления энергий «чистых» компонентов A и B использовались обновленные данные из базы [9]. Расчетная величина энергии образования интерметаллида Al_4Sm в системе Al-Sm получила положительное значение ($\Delta G_{f, 1873} = 9,2$ кДж/моль) и была исключена из рассмотрения, поскольку такой интерметаллид образованься не может. Вычисленные величины свободной энергии $\Delta G_{r, 1873}$ для всех приводимых в табл. 1 химических реакций имели отрицательные знаки, что свидетельствует о возможности самопроизвольного протекания этих реакций.

Из табл. 1 следует, что учет взаимодействия периферийных ассоциатов в каждой области сплава однозначно определяет тип стабильного ассоциата. Однако этот тип можно установить, не анализируя результаты прохождения реакций. Если обратить внимание на величины энергий образования ассоциатов, то становится очевидным, что типы стабильных ассоциатов во всех случаях совпадают с типами ассоциатов, имеющих наименьшие значения энергии образования (подчеркнуто). Следовательно, можно проводить отбор стабильных ассоциатов, исходя из принципа минимума свободной энергии их образования. В расчетных же программах типа [9] отбор нужных конденсированных компонентов производится

Таблица 1

Термодинамические свойства ассоциатов некоторых алюминиевых сплавов при 1873 К

<u>Фуллании</u>	Vuu uuuookuo pookuuu	Энергия Гиббса (– $\Delta G_{1873 \text{ K}}$), кДж/моль						
Функции	лимические реакции	Al-Nd [13]	Al-Gd [13]	Al-Sc [14]	Al-Y [15]	Al-Sm [16]		
	$11A + 3B = A_{11}B_3$	349,5						
	$3A + B = A_3 B$	119,6	120,6	462,4	<u>16,6</u>	<u>15,9</u>		
Образование левосто-	$2A + B = A_2 B$	<u>107,5</u>	<u>103,1</u>	<u>332,5</u>	17,5	28,1		
ронних, центрального	A + B = AB	83,9	68,5	190,2	24,9	40,5		
ассоциатов	$2A + 3B = A_2B_3$		140,9		18,5			
	$A + 2B = AB_2$	<u>97,2</u>	<u>76,3</u>	183,0	12,9	46,4		
	$A + 3B = AB_3$	102,7						
	$0,125A_{11}B_3 + 0,625AB = A_2B$	11,3						
Взаимодействия лево-	$0,5A_{3}B + 0,5AB = A_{2}B$	5,7	8,6	6,2				
сторонних ассоциатов	$2A_2B = AB + A_3B$				6,4	0,2		
Взаимодействия право-	$A_2B_3 = AB + AB_2$		3,9		19,4			
сторонних ассоциатов	$0,5AB_3 + 0,5AB = AB_2$	3,9						
		A_2B	A_2B	A_2B	A_3B	A_3B		
Стабильные ассоциаты		AB AB	AB AB	AB AB	AB AB	AB AB		
D	0.3334B + 0.3334B = 4B	15.7	87	<i>AD</i> ₂	<i>AD</i> ₂	AD ₂		
взаимодеиствия стабильных ассоциатов	0.24 R + 0.44R = 4R	13,7	0,7	24.6	16.5	18.7		
	0.3334B + 0.3334B = 4B			18.4	14.8	15.7		
	0.24 B + 0.44B = 4B		13.9	10,4	14,0	15,7		
	0.0534 R + 0.4214R = 4R	50.0	15,7					
D	0.0674 R + 0.2674R = 4R	33.1						
Взаимодействия разно-	0.1434B + 0.2864B = 4B	55,1	11.0		173			
ассоциатов	0.24 R + 0.44R = 4R	21.1	11,0		17,5			
	0.254 R + 0.254R = 4R	28.3						
	0.254 B + 0.254 B = 4B	20,5	7.5		15.9			
	$0.4A_1B + 0.2AB_2 = AB$	20.4	,,5		10,9			
X°	,	0.52	0.55	0.58	0.34	0.23		
** B				0,00	0,0 .	*,=*		

Table 1. Thermodynamic properties of associates of some aluminum alloys at 1873 K

автоматически, исходя из приводящего к тому же результату принципа максимума энтропии системы.

Из табл. 1 также следует, что взаимодействовать между собой, причем в любых сочетаниях, могут не только стабильные ассоциаты, но и разносторонние нестабильные, т. е. нестабильные ассоциаты могут успешно устраняться в растворе и таким способом тоже.

На рис. 1 сплошными линиями показаны результаты расчета термодинамических свойств сплава Al–Nd, выполненные по данным табл. 1 при числе ассоциатов n = 2 раздельно для левой и правой стороны графика. Все полученные кривые состыкованы в точке с координатой $X_{Nd}^{o} = 0,52$, в ней ассоциаты Al₂Nd и AlNd₂ согласно реакции их взаимодействия имеют равные концентрации. На этом же графике пунктирными линиями показан скорректированный вид кривых после процедуры выравнивания (расчет при n = 3). Как видно, области существования периферийных ассоциатов в неравновесных условиях снова начинают перекрывать друг друга, но в целом проведенная коррекция не вносит кардинальных изменений в график.

В табл. 2 приводятся результаты аналогичных расчетов для сплавов меди, располагающих ограниченными сведениями о возможных ассоциатах. В системе Cu–Ga отсутствует центральный ассоциат CuGa, поэтому роль его исполняет ассоциат Cu₂Ga, а разрыв расчетных кривых происходит при соотношении концентраций ассоциатов Cu₃Ga/CuGa₂ = 3:1 и при концентрации галлия в растворе $X_{Ga}^{o} = 0,22$ (рис. 2). В системе Cu–Sc отсутствует правосторонний ассоциат, поэтому исключается

_





$$1 - v; 2 - x_{A1}; 3 - x_{Nd}; 4 - x_{A1,Nd}; 5 - x_{A1Nd}; 6 - x_{A1Nd}$$

 – с учетом взаимодействия ассоциатов;
 – с учетом взаимодействия ассоциатов и последующей диффузии продуктов реакции $(X_{\rm Nd}^{\rm o} = 0,52; \lambda = 10)$

Fig. 1. Concentration dependencies of the association characteristics, molar fractions of monomers (a) and molar fractions of associates (δ) in the Al-Nd alloy at 1873 K:

$$I - v; 2 - x_{A1}; 3 - x_{Nd}; 4 - x_{A1,Nd}; 5 - x_{AINd}; 6 - x_{AINd_2};$$

- taking into account the interaction of associates; - - - taking
into account the interaction of associates and the subsequent diffusion of
products of reaction ($X_{Nd}^{\circ} = 0.52; \lambda = 10$)

взаимодействие между стабильными ассоциатами. Для остальных трех медных сплавов в табл. 2 приведены результаты решения обратной задачи, т. е. результаты идентификации ассоциатов по экспериментальным определениям активностей компонентов [19, 20] с оценкой погрешности аппроксимации по формуле

$$\delta = \frac{\sum_{1}^{N} \left| a_{E, \text{ опыт}} - a_{E, \text{ расч}} \right|}{N}, \qquad (3)$$

где $a_E = 1 - a_A - a_B$ – избыточная активность компонентов сплава; N = 9 – число опытных и расчетных точек.



Рис. 2. Концентрационные зависимости характеристики ассоциации, мольных долей мономеров (a) и мольных долей ассоциатов (δ) в сплаве Cu-Ga при 1373 К:

$$I - v; 2 - x_{Al}; 3 - x_{Ga}; 4 - x_{Al_3Ga}; 5 - x_{Al_2Ga}; 6 - x_{AlGa_2};$$

— с учетом взаимодействия ассоциатов; – – с учетом взаимо-
действия ассоциатов и последующей диффузией продуктов реакции

 $(X_{\rm Nd}^{\rm o} = 0,22; \lambda = 10)$

Fig. 2. Concentration dependencies of the association characteristic, molar fractions of monomers (a) and molar fractions of associates (δ) in the Cu-Ga alloy at 1373 K:

 $l - v; 2 - x_{Al}; 3 - x_{Ga}; 4 - x_{Al_3Ga}; 5 - x_{Al_2Ga}; 6 - x_{AlGa_2};$ - taking into account the interaction of associates; - - - taking into account the interaction of associates and the subsequent diffusion of products of reaction ($X_{Nd}^{o} = 0.22; \lambda = 10$)

Наличие только одного стабильного периферийного ассоциата обычно приводит к возникновению знакопеременных отклонений активности соответствующего компонента системы. В сплаве меди со скандием это явление не зафиксировано, но в сплавах меди с иттрием, германием и индием положительные отклонения a_{y} , $a_{\text{Ge}}, a_{\text{In}}$ имели место при $X_{\text{Cu}} = 0...0, 2, 0...0, 55$ и 0...0,65, соответственно (см., например, график для системы Cu-In на рис. 3).

Выводы. В каждом составе бинарного металлического раствора А-В с отрицательными отклонениями от закона Рауля могут стабильно сосуществовать не более двух типов ассоциатов. Все иные возможные

Таблица 2

Термодинамические свойства ассоциатов некоторых медных сплавов

		Энергия Гиббса (– ΔG_{T}), кДж/моль						
Функции	Химические реакции	Cu–Ga (1373 K) [17]	Cu-Sc (1373 K) [18]	Cu-Y (1623 K) [19]	Cu-Ge (1500 K) [20]	Cu–In (1373 K) [20]		
	$4A + B = A_4 B$		102,7					
	$3A + B = A_3 B$	29,1			59,9	39,2		
Образование левосторонних,	$2A + B = A_2 B$		<u>88,3</u>	69,0				
центральных и правосторон- них ассоциатов	$2A + B = A_2 B$	26,6						
	A + B = AB		65,0	31,9	3,0			
	$A + 2B = AB_2$	30,2						
Взаимодействие левосторонних ассоциатов	$0,333A_4B + 0,667AB = A_2B$		10,7					
Стабильные ассоциаты		$\begin{array}{c} A_{3}B\\ A_{2}B\\ AB_{2}\end{array}$	A_2B AB	A_2B AB	$A_{3}B$ AB	A ₃ B		
Взаимодействие стабильных ассоциатов	$0,6A_3B + 0,2AB_2 = A_2B$	3,1						
Погрешность аппроксимации				0,064	0,027	0,008		

Table 2. Thermodynamic properties of associates of some copper alloys



Рис. 3. Концентрационные зависимости характеристики ассоциации, мольных долей мономеров и ассоциатов в сплаве Си–In при 1373 К:

$$l - v; 2 - x_{Cu}; 3 - x_{In}; 4 - x_{Cu_3In};$$
 — расчет; - - - эксперимент

Fig. 3. Concentration dependencies of the association characteristic, molar fractions of monomers and associates in the Cu–In alloy at 1373 K: $1-v; 2-x_{Cu}; 3-x_{In}; 4-x_{Cu,In}; ----$ experiment

типы ассоциатов устраняются в ходе химических взаимодействий друг с другом. Однако вследствие диффузионных процессов в растворе может образоваться неравновесная область, содержащая ассоциаты трех типов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика / Пер. с англ. – Новосибирск: СО Наука, 1966. – 512 с.
- Мокриевич А.Г., Морачевский А.Г., Майорова Е.А. О расчете параметров модели идеального ассоциированного раствора при описании термодинамических свойств жидких металлических систем // Журнал прикладной химии. 1990. Т. 63. № 5. С. 981 – 985.
- Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. – М.: Металлургия, 1993. – 304 с.
- Морачевский А.Г., Мокриевич А.Г., Майорова Е.А. Применение модели ассоциированного раствора к жидким металлическим системам с отрицательными отклонениями от закона Рауля // Журнал прикладной химии. 1993. Т. 66. Вып. 7. С. 1441 – 1447.
- Бердников В.И., Гудим Ю.А. Термодинамические свойства бинарных металлических систем, содержащих интерметаллидные соединения // Изв. вуз. Черная металлургия. 2013. № 5. С. 37 – 41.
- Бердников В.И., Гудим Ю.А. Прогнозирование термодинамических свойств жидких интерметаллидных растворов // Изв. вуз. Черная металлургия. 2014. Т. 57. № 7. С. 34 – 38.
- Бердников В.И., Гудим Ю.А. Идентификация ассоциатов в жидких бинарных растворах // Изв. вуз. Черная металлургия. 2014. Т. 57. № 11. С. 60 – 65.
- Бердников В.И., Гудим Ю.А. О применении термодинамической модели идеальных ассоциированных растворов // Изв. вуз. Черная металлургия. Т. 58. 2015. № 7. С. 513 – 519.
- Трусов Б.Г. База данных и программный комплекс Terra 2.1 (электронный ресурс). – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2013.
- Database HSC Chemistry 6 / Antti Roine Pori (Finland): Research Oy Information Service, 2006.

- Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных ACTPA.OWN) / Г.К. Моисеев, Н.А. Ватолин, Л.А. Маршук, Н.И. Ильиных. – Екатеринбург: УрО РАН, 1997. – 231 с.
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание в 4-х томах / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978 – 1983.
- Куликова Т.В., Майорова А.В., Ильиных Н.И., Шуняев К.Ю. Равновесный состав и термодинамические свойства ассоциированных растворов систем Al–Nd и Al–Gd // Расплавы. 2008. № 4. С. 8 – 13.
- Шубин А.Б., Шуняев К.Ю. Термодинамические расчеты взаимодействия галогенидов скандия с алюминием // Журнал физической химии. 2010. Т. 84. № 12. С. 2205 – 2210.
- 15. Судавцова В.С., Шевченко М.А., Котова Н.В., Романова Л.А. Термодинамические свойства расплавов системы Al−Y // Журнал физической химии. 2011. Т. 85. № 1. С. 5 – 12.

- 16. Куликова Т.В., Майорова А.В., Быков В.А., Шуняев К.Ю. Термодинамические свойства расплавов на основе системы Al-Sm // Журнал физической химии. 2012. Т. 86. № 8. С. 1325 – 1328.
- Куликова Т.В., Майорова А.В., Быков В.А. и др. Состав и равновесные характеристики расплавов Си–Ga // Расплавы. 2010. № 6. С. 62 67.
- 18. Шубин А.Б., Шуняев К.Ю. Система медь-скандий: термодинамические свойства интерметаллидов и жидких сплавов // Расплавы. 2009. № 6. С. 11 – 18.
- Рудный Е.Б. Энергия Гиббса интерметаллических фаз системы медь-иттрий // Журнал физической химии. 1996. Т. 70. № 6. С. 1007 – 1011.
- 20. Физико-химические свойства жидкой меди и ее сплавов: Справочник / А.А. Белоусов, С.Г. Бахвалов, С.Н. Алешина и др. Екатеринбург: УрОРАН, 1997. 124 с.

Поступила 26 августа 2015 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2017. VOL. 60. No. 5, pp. 380-386.

ANALYSIS OF THE CHEMICAL INTERACTIONS OF ASSOCIATES IN LIQUID METAL BINARY SOLUTIONS

V.I. Berdnikov¹, Yu.A. Gudim^{1,2}

¹ LLC Industrial Company "Technology of Metals", Chelyabinsk, Russia

² South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

Abstract. The model of ideal associated solutions was used for the analysis of thermodynamic properties of liquid metal systems with negative deviations from Raoult's law. However, absolute mass properties, rather than relative mass properties, were used for the chemical equilibrium determination according to the law of mass action. This allowed direct determination of the constants of equilibrium between solution associates and monomers and, thus, finding the value of free energy consumed for the formation of associates from monomers. With the assumption that such energy is identical to the energy of formation of the respective intermetallide from elementary substances, any adjustable parameters can be totally excluded from the model and reference thermodynamic information can be used from available data bases. The rule of associated solution phases was previously defined, which established that the number of associate types in each point of binary solution could not be greater than two. However, the number of known intermetallides for some alloys can exceed the indicated "limit" in several times. Consequently, it is necessary to find the criteria for identification of associates that stably present in solution. To study systems with a large number of associates in solution, reference information was used about intermetallides of ten A-B-type systems, in which one of the components was aluminum or copper. The assessment of possibility of spontaneous chemical reactions with the participation of associates has indicated that only A_nB- and AB-type associates can preserve in the solution area with predominant concentration of component A, and that only AB- and AB_a-type associates can preserve in the solution area with the predominant concentration of component B (p and q are stoichiometric coefficients most often equal to two or three). Two stable "peripheral" associates $A_p B$ and AB_q also interact with one another forming a small equilibrium area in the contact zone containing all three aforementioned associates. Stable associates can also be determined without analysis of running reactions if the associates with the least formation energy are considered to be stable. Therefore, $A_{p}B_{q}$ -type intermetallides with complex composition can be entirely omitted in the consideration of potential associates. The systems that have only one stable "peripheral" associate are characterized, as a rule, by sign-variable deviations from Raoult's law in one of the solution components.

Keywords: binary metal solution, negative deviations from Raoult's law, associate formation energy, chemical interactions of associates, stable types of associates, data bases, intermetallides.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-5-380-386

REFERENCES

- Prigogine I., Defay R. Chemical thermodynamics. London: Prentice Hall Press, 1954. (Russ.ed.: Prigogine I., Defay R. Khimicheskaya termodinamika. Novosibirsk: SO Nauka, 1966, 512 p.).
- Mokrievich A.G., Morachevskii A.G., Maiorova E.A. Calculation of the model parameters of the ideal associated solutions to the description of thermodynamic properties in liquid metal systems. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1990, vol. 63, no. 5, pp. 981–985. (In Russ.).
- **3.** Morachevskii A.G., Sladkov I.B. *Termodinamicheskie raschety v metallurgii* [Thermodynamic calculations in metallurgy]. Moscow: Metallurgiya, 1993, 304 p. (In Russ.).
- Morachevskii A.G., Mokrievich A.G., Maiorova E.A. Applying the model of ideal associated solution to liquid metal systems with positive and sign-variable deviations from Raul's law. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1993, vol. 66, Issue 9, pp. 2006–2011. (In Russ.).
- Berdnikov V.I., Gudim Yu.A. Thermodynamic properties of binary metallic systems containing intermetallides. *Steel in Translation*. 2013, vol. 33, no. 5, pp. 274–277.
- Berdnikov V.I., Gudim Yu.A. Predicting the thermodynamic properties of liquid intermetallide solutions. *Steel in Translation*. 2014, vol. 44, no. 7, pp. 498–501.
- Berdnikov V.I., Gudim Yu.A. Identification of associates in binary solutions. *Steel in Translation*. 2014, vol. 44, no. 11, pp. 819–823.
- Berdnikov V.I., Gudim Yu.A. Correcting the thermodynamic model of ideal associated solutions. Steel *in Translation*. 2015, vol. 45, no. 7, pp. 488–493.
- 9. Trusov B.G. *Baza dannykh "Terra 2.1"* [Data base "Terra 2.1"]. Moscow: MGTU im. N.Ye. Baumana, 2007. (In Russ.).
- Electronic resource: Database HSC Chemistry 6 Antti Roine Pori (Finland): Research Oy Information Service, 2006.
- Moiseev G.K., Vatolin N.A., Marshuk L.A., Il'inykh N.I. Temperaturnye zavisimosti privedennoi energii Gibbsa nekotorykh neorganicheskikh veshchestv (al'ternativnyi bank dannykh ASTRA.OWN)

[The temperature dependence of the reduced Gibbs energy of some inorganic substances (alternative database ASTRA OWN)]. Ekaterinburg: UrO RAN, 1997, 231 p. (In Russ.).

- Termodinamicheskie svoistva individual'nykh veshchestv. Spravochnoe izdanie v 4-kh tomakh [Thermodynamic properties of individual substances. Reference book in 4 vols.]. Glushko V.P. ed. Moscow: Nauka, 1978 – 1983. (In Russ.).
- Kulikova T.V., Maiorova A.V., Il'inykh N.I., Shunyaev K.Yu. Equilibrium composition and thermodynamic properties of association solutions of the Al–Nd and Al–Gd systems. *Rasplavy*. 2008, no. 4, pp. 8–13. (In Russ.).
- Shubin A.B., Shunyaev K.Yu. Thermodynamic calculations of the interaction of scandium halides with aluminum. *Russian Journal of Physical Chemistry A.* 2010, vol. 84, no. 12, pp. 2011–2016.
- **15.** Sudavtsova V.S., Shevchenko M.A., Kotova N.V., Romanova L.A. Thermodynamic properties of Al–Y system melts. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2011, vol. 85, no. 1, pp. 1–8.
- Kulikova T.V., Maiorova A.V., Bykov V.A., Shunyaev K.Yu. Thermodynamic properties of melts based on the Al–Sm system. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2012, vol. 86, no. 8, pp. 1185–1188.

- Kulikova T.V., Maiorova A.V., Bykov V.A. etc. Composition and equilibrium characteristics of the Cu–Ga melts. *Rasplavy*. 2010, no. 6, pp. 62–67. (In Russ.).
- Shubin A.B., Shunyaev K.Yu. The copper-scandium system: thermodynamic properties of intermetallides and liquid alloys. *Rasplavy*. 2009, no. 6, pp. 11–18. (In Russ.).
- Rudnyi E.B. Gibbs energies of intermetallic phases in the Copper-Yttrium system. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*. 1996, vol. 70, no. 6, pp. 986–990.
- **20.** Belousov A.A., Bakhvalov S.G., Aleshina S.N. etc. *Fiziko-khimi-cheskie svoistva zhidkoi medi i ee splavov. Spravochnik* [Physico-chemical properties of liquid copper and its alloys. Reference book]. Ekaterinburg: UrO RAN, 1997, 124 p. (In Russ.).

Information about the authors:

V.I. Berdnikov, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor, Senior Researcher (berdnikov-chel@mail.ru) Yu.A. Gudim, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Deputy Director (kontakt-ru@technologiya-metallov.com)

Received August 26, 2015

ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2017. Том 60. № 5. С. 387 – 390. © 2017. Серьезнов В.Н., Лысенкова Е.В., Стомахин А.Я.

УДК: 669.15:620.192.45

КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ Ті И V В РАСПЛАВАХ ЖЕЛЕЗА ПО ДАННЫМ О НИТРИДООБРАЗОВАНИИ

Cepbe3Hob B.H., *к.m.н.* (yurij-seryoznov@yandex.ru)

Лысенкова Е.В., к.т.н., старший преподаватель кафедры металлургии стали,

новых производственных технологий и защиты металлов (lysenkova@list.ru)

Стомахин А.Я., д.т.н., профессор кафедры металлургии стали,

новых производственных технологий и защиты металлов (alstom@misis.ru)

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

Аннотация. Термодинамические данные об условиях образования нитридов TiN и VN в расплавах железа были получены в МИСиС в диссертационной работе В.Н. Серьезнова на усовершенствованной установке Сивертса с помощью компенсационного метода измерения давления и объема газов с использованием высокочувствительного нуль-прибора (датчика давления). Применение этого высокочувствительного и надежного метода в исследованиях взаимодействия газа с металлом было впервые предложено и реализовано в Челябинском НИИ металлургии профессором А.Г. Пономаренко. Полученные в работе экспериментальные данные использованы для вычисления коэффициентов активности Ti и Vв разбавленных растворах на основе железа. При этом за основу взяты уточненные справочные данные об энергии Гиббса образования нитрида ванадия из элементов. Полученные значения коэффициентов активности $\gamma_{Ti.1873}^{\infty} = 0,055$ и $\gamma_{V.1873}^{\infty} = 0,24$ хорошо согласуются с литературными значениями.

Ключевые слова: коэффициент активности, нитрид, нитридообразование, нитрид титана, нитрид ванадия, титан, ванадий, Сивертс.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-5-387-390

Экспериментальное определение коэффициентов активности элементов в расплавах на основе железа с применением усовершенствованных методик имеет большое значение для контроля правильности и уточнения при необходимости расчетов термодинамических условий образования нитридов и других соединений в расплавах различных сталей (в том числе при температурах начала кристаллизации). Это, в свою очередь, часто оказывается важным для выбора технологий, обеспечивающих формирование необходимой структуры металла, а также наименее вредных или даже полезных неметаллических включений [1 – 6].

Экспериментальная установка, на которой были проведены основные эксперименты по определению условий образования нитридов TiN и VN в расплавах железа, была создана на кафедре электрометаллургии стали и ферросплавов Московского института стали и сплавов в ходе диссертационной работы В.Н. Серьезнова [7, 8], выполненной под руководством А.Я. Стомахина. Основные решения, заложенные в конструкцию измерительной системы установки, были ранее предложены профессором А.Г. Пономаренко и впервые реализованы им в Челябинском научно-исследовательском институте металлургии.

Установка включала в себя высокочастотный генератор, кварцевую водоохлаждаемую реакционную камеру, измерительную систему, системы очистки азота и аргона, механический вакуумный насос с геттерной ловушкой, охлаждаемой жидким азотом. Особенностью измерительной системы было использование компенсационного метода измерения давления и объема с применением в качестве нуль-прибора высокочувствительного жидкостного датчика давления. Это обеспечивало автоматизацию эксперимента как в изохорном, так и в изобарном режиме и непрерывную регистрацию давления или объема газа. Применение масляных манометров позволило увеличить чувствительность и точность измерения малых давлений. Погрешность измерения массовой доли поглощенного расплавом азота составляла от 8 до 24 % (отн.) при [N] от 0,43 до 0,004 % соответственно.

Для ускорения довольно длительного процесса достижения равновесия азота с расплавом, покрытым нитридной пленкой, реакционная камера была снабжена корундовой мешалкой с электроприводом. Это позволило сократить время, необходимое для достижения равновесия, в 3-5 раз, в отдельных случаях с 1,5-2 ч до 15-20 мин. Конструкция мешалки обеспечивала также возможность проводить на опытах без нитридной пленки отбор пробы металла, т. е. определять в одном опыте растворимость азота в расплаве двумя методами: Сивертса и отбора проб. Проведенные в ходе дальнейшей работы на аналогичной аппаратуре измерения растворимости азота в расплавах железа и высоколегированных сталей показали отсутствие существенных различий между результатами, полученными двумя указанными методами [9].

Результаты экспериментов по исследованию условий образования нитридов TiN и VN в расплавах железа приведены на рис. 1 и 2.

Исследования показали, что растворимость азота в двухфазной области для всех исследованных составов и давлений азота подчиняется закону Сивертса ([% N] = $K_{\text{Сив}}\sqrt{P_{\text{N}_2}}$) и возрастает с увеличением массовой доли нитридообразующего элемента (титана или ванадия). Соответствующие параметры взаимодействия равны: $e_{\text{N}}^{\text{Ti}} = -0,50$ и $e_{\text{N}}^{\text{V}} = -0,095$.

Началу образования нитридов соответствует резкий излом графиков (см. рис. 1, 2) и появление устойчивой нитридной пленки на поверхности расплавов. Зависимости [% N] от корня квадратного из $P_{\rm N_2}$ после начала образования нитридов имеют явно нелинейный характер, что объясняется уменьшением концентрации в расплаве соответствующего нитридообразующего элемента.

В обработанном виде данные опытов и результаты расчета $\gamma_{Ti.1873}^{\infty}$ приведены в табл. 1. Для расчета коэффициентов активности титана в расплавах различного состава γ_{Ti} использовали выражение константы реакции $Ti(ж) + 1/2 N_2(\Gamma) = TiN(тв)$:



Значение ΔG_1 было найдено по данным работ [4, 10, 11]. Для пересчета значений γ_{Ti} (в сплавах) в начальные величины γ_{Ti}^{∞} (вбесконечно разбавленном растворе) использовали выражение $\ln \gamma_{\text{Ti}} = \ln \gamma_{\text{Ti}}^{\infty} + e_{\text{Ti}}^{\text{N}} [\% \text{ N}] + e_{\text{Ti}}^{\text{Ti}} [\% \text{ Ti}].$ Параметр e_{Ti}^{N} был найден по определенной в настоя-щем исследовании величине $e_{\text{N}}^{\text{Ti}} = -0,50$ с помощью соотношения взаимности [4], параметр $e_{\text{Ti}}^{\text{Ti}}$ принят также по данным, приведенным в работе [4]. Расчет коэффициентов активности ванадия по полученным результатам об образовании VN в расплавах железа, показанный ранее в работах [7, 8], базировался на справочных данных о стандартной энергии Гиббса образования VN (-168 600 + 80,27, Дж/моль) [10]. В дальнейшем эти показатели были существенно уточнены (-207 500 + 78Т, Дж/моль) [4, 11]. В настоящей работе эти уточнения были введены в расчет с целью получения более достоверных значений коэффициентов активности ванадия.

Исходные данные и результаты расчетов приведены в табл. 2. Полученные значения коэффициентов активности элементов хорошо согласуются с информацией из литературных источников. Коэффициент активнос-



Рис. 1. Зависимость количества азота, поглощенного расплавом железо – титан и образовавшимся нитридом, от равновесного давления при 1873 К. Цифры у линий – массовые доли титана в исходном расплаве

Fig. 1. Amount of nitrogen absorbed by Fe-Ti melts and by formed TiN in dependency on equilibrium pressure at 1873 K. Figures near lines indicate Ti mass % in the initial melts



Рис. 2. Зависимость количества азота, поглощенного расплавом железо – ванадий и образовавшимся нитридом, от равновесного давления при 1873 К при [V], %: I-9,3; 2-10; 3-15; 4-20

Fig. 2. Amount of nitrogen absorbed by Fe–V melts and by formed VN in dependency on equilibrium pressure at 1873 K at [V], %: I - 9,3; 2 - 10; 3 - 15; 4 - 20

Таблица 1

Экспериментальные данные о термодинамике нитридообразования в расплавах Fe– Ti при 1873 К и результаты расчета коэффициентов $\gamma^{\infty}_{T1,1873}$

Table 1. Experimental data on nitride formation in Fe-Ti melts at 1873 K and calculation resultsof the $\gamma_{Ti.1873}^{\infty}$ initial activity coefficients

Номер опыта	[Ti], %	Характеристики соответствующей начал	Расчетное значение	
		Р _{№2} , кПа	[N], %	$\gamma_{Ti.1873}^\infty$
1	0,11	15,10	0,0185	0,061
2	0,20	10,80	0,0175	0,040
3	0,20	8,00	0,0155	0,046
4	0,30	4,90	0,0165	0,039
5	0,30	2,90	0,0100	0,051
6	0,30	2,10	0,0095	0,060
7	0,50	1,10	0,0075	0,050
8	0,50	0,33	0,0055	0,091
9	1,10	0,16	0,0045	0,059
Среднее значение				0,055

Таблица 2

Экспериментальные данные о термодинамике нитридообразования в расплавах Fe–V при 1873 К и результаты расчета коэффициентов $\gamma_{V.1873}^{\infty}$

Table 2. Experimental data on nitride formation in Fe–V melts at 1873 K and calculation results of the $\gamma_{V,1873}^{\infty}$ initial activity coefficients

Номер опыта	[V], %	Характеристики соответствующей начал Р _{N2} кПа	Расчетное значение $\gamma_{V.1873}^{\infty}$	
1	9,3	41,54	0.252	0,22
2	10,0	37,69	0,272	0,22
3	15,0	8,50	0,354	0,27
4	20,0	4,86	0,432	0,24
Среднее значение				0,24

ти титана практически совпадает с величиной 0,059, рекомендованной в работе [12] на основании анализа обширной базы экспериментальных данных о нитридообразовании в расплавах на основе железа. Показатели по начальному коэффициенту активности ванадия в железе хорошо согласуются с рекомендацией (0,17) [4,13] и близки к результатам, полученным в работах [14, 15].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Азот в металлах / В.В. Аверин, А.В. Ревякин, В.И. Федорченко, Л.Н. Козина. – М.: Металлургия, 1976. – 224 с.
- Королев М.Л. Азот как легирующий элемент стали. М.: Металлургиздат, 1961. 164 с.
- Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов: Сб. задач с решениями / В.А. Григорян, А.Я. Стомахин, Ю.И. Уточкин и др. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: МИСиС, 2007. – 318 с.

- Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов: Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1969. – 252 с.
- Furukawa T., Kato E. Thermodynamic properties of the Fe–V, Fe–V–Cr alloys at 1600 °C by mass-spectrometry // Tetsu-to-Hagané. 1975. Vol. 61. No. 15. P. 3050 – 3059.
- **6.** Бурылев Б.П. В кн.: Физико-химические основы производства стали. М.: Наука, 1971. С. 79 82.
- Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. – 2-е изд. – М.: Металлургия, 1987. – 272 с.
- Лузгин В.П., Явойский В.И. Газы в стали и качество металла. – М.: Металлургия, 1983. – 232 с.
- 9. Морозов А.Н. Водород и азот в стали. 2-е изд. М.: Металлургия, 1966. 283 с.
- Серьезнов В. Н. Нитридообразование в расплавах железа с титаном и ванадием и оптимизация микролегирования сталей нитридообразующими элементами. Дис. ... канд. техн. наук. – М.: МИСиС, 1982.

- Юрин В. В. Экспериментальные исследования и создание банка данных по термодинамике растворов азота в сплавах на основе железа и никеля. Автореф. дис... канд. техн. наук. – М.: МИСиС, 1989.
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. Т. 1 – 4. – М.: Наука, 1978 – 1982.
- Стомахин А.Я., Лысенкова Е.В. Коэффициент активности титана в расплавах на основе железа в условиях образования/растворения нитридов // Металлы. 2013. № 6. С. 30 – 35.
- Wada H., Pehlke R. Nitrogen solubility in liquid Fe–V and Fe–Cr– Ni–V alloys // Metall. Trans. 1981. Vol. 12B. No. 2. P. 333 – 339.
- 15. Суровой Ю.Н., Сухов А.Н., Окороков Г.Н. Растворимость азота в расплавах железа и никеля с ванадием и танталом // Теория металлургических процессов. Сб. 3: Темат. отрасл. сб. Мин-во черн. металлургии СССР. – М.: Металлургия, 1975. С. 11 – 19.

Поступила 8 сентября 2016 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2017. VOL. 60. No. 5, pp. 387-390.

ACTIVITY COEFFICIENTS OF TI AND V IN IRON MELTS FROM NITRIDE FORMATION DATA

V.N. Ser'eznov, E.V. Lysenkova, A.Ya. Stomakhin

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

- *Abstract*. Thermodynamic data about the TiN and VN formation in iron melts were obtained at the National University of Science and Technology "MISIS" using advanced Sieverts apparatus based on the compensation method of gas volume and pressure measuring using high-sensitive zero reader (pressure sensor). Using of such method for gas metal interaction investigations was early offered and realized at Chelyabinsk Institute of Metallurgy by Professor A.G. Ponomarenko. Obtained experimental data were used for the calculations of Ti and V initial activity coefficients in the iron-based solutions. Thus the refined Gibbs energy values of VN formation from elements were used. Obtained values for the Ti and V initial activity coefficients in the iron-based solutions: $\gamma_{Ti,1873}^{\infty} = 0.055$ and $\gamma_{V.1873}^{\infty} = 0.24$ are compatible with the literature data.
- *Keywords*: activity coefficient, nitride, nitride formation, titanium nitride, vanadium nitride, Sieverts.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-5-387-390

REFERENCES

- Averin V.V., Revyakin A.V., Fedorchenko V.I., Kozina L.N. *Azot* v metallakh [Nitrogen in metals]. Moscow: Metallurgiya, 1976, 224 p. (In Russ.).
- Korolev M.L. Azot kak legiruyushchii element stali [Nitrogen as an alloying element of steel]. Moscow: Metallurgizdat, 1961, 164 p. (In Russ.).
- Grigoryan V.A., Stomakhin A.Ya., Utochkin Yu.I. etc. *Fiziko-khi-micheskie raschety elektrostaleplavil'nykh protsessov: sb. zadach s resheniyami* [Physicochemical calculations of electric steelmaking processes: coll. of tasks with answers]. Moscow: MISiS, 2007, 318 p. (In Russ.).
- Elliott John F., Gleiser Molly, Ramakrishna V. *Thermochemistry for* Steelmaking. Addison – Wesley Inc. 1963. (Russ.ed.: Elliott J., Gleiser M., Ramakrishna V. *Termokhimiya staleplavil'nykh protsessov*. Moscow: Metallurgiya, 1969, 252 p.).
- Furukawa T., Kato E. Thermodynamic properties of the Fe–V, Fe–V–Cr alloys at 1600 °C by mass-spectrometry. *Tetsu-to-Hagané*. 1975, vol. 61, no. 15, pp. 3050–3059.
- Burylev B.P. In: *Fiziko-khimicheskie osnovy proizvodstva stali* [Physico-chemical basis of steel production]. Moscow: Nauka, 1971, pp. 79–82. (In Russ.).

- Grigoryan V.A., Belyanchikov L.N., Stomakhin A.Ya. *Teoreticheskie osnovy elektrostaleplavil'nykh protsessov* [Theoretical foundations of electric steelmaking processes]. Moscow: Metallurgiya, 1987, 272 p. (In Russ.).
- 8. Luzgin V.P., Yavoiskii V.I. *Gazy v stali i kachestvo metalla* [Gases in steel and metal quality]. Moscow: Metallurgiya, 1983, 232 p. (In Russ.).
- **9.** Morozov A.N. *Vodorod i azot v stali* [Hydrogen and oxygen in steel]. Moscow: Metallurgiya, 1966, 283 p. (In Russ.).
- 10. Ser'eznov V. N. Nitridoobrazovanie v rasplavakh zheleza s titanom i vanadiem i optimizatsiya mikrolegirovaniya stalei nitridoobrazuyushchimi elementami. Dis. ... kand. tekhn. nauk [Nitride formation in iron melts with titanium and vanadium and optimization of microalloying of steels with nitride-forming elements. Cand. Tech. Sci. Diss.]. Moscow: MISiS, 1982. (In Russ.).
- 11. Yurin V.V. Eksperimental'nye issledovaniya i sozdanie banka dannykh po termodinamike rastvorov azota v splavakh na osnove zheleza i nikelya. Avtoref dis.... kand. tekhn. nauk [Experimental research and creation of a data bank on the thermodynamics of nitrogen solutions in alloys based on iron and nickel. Extended Abstract of Cand. Sci. Diss.]. Moscow: MISiS, 1989. (In Russ.).
- Gurvich L.V., Veits I.V., Medvedev V.A. etc. *Termodinamicheskie* svoistva individual'nykh veshchestv: Spravochnoe izdanie. T. 1 – 4 [Thermodynamic properties of individual substances: Reference book. Vols. 1-4]. Moscow: Nauka, 1978 – 1982. (In Russ.).
- Stomakhin A.Ya., Lysenkova E.V. Activity coefficient of titanium in iron-based melts under nitride formation/dissolution conditions. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2013, no. 6, pp. 834–839.
- Wada H., Pehlke R. Nitrogen solubility in liquid Fe-V and Fe-Cr-Ni-V alloys. *Metall. Trans.* 1981, vol. 12B, no. 2, pp. 333–339.
- 15. Surovoi Yu.N., Sukhov A.N., Okorokov G.N. Solubility of nitrogen in iron and nickel melts with vanadium and tantalum. In: *Teoriya metallurgicheskikh protsessov. Sb. 3: temat. otrasl. sb.* [Theory of metallurgical processes. Coll.3]. M-vo chern. metallurgii SSSR. Moscow: Metallurgiya, 1975, pp. 11–19. (In Russ.).

Information about the authors:

V.N. Ser'eznov, *Cand. Sci. (Eng.)* (yurij-seryoznov@yandex.ru) *E.V. Lysenkova*, *Cand. Sci. (Eng.)*, *Senior Lecturer of the Chair of Metallurgy of Steel*, *New Production Technologies and Metal Protection* (lysenkova@list.ru)

A.Ya. Stomakhin, Dr.Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection (alstom@misis.ru)

Received September 8, 2016

ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2017. Том 60. № 5. С. 391 – 397. © 2017. Грачев В.А.

УДК 669.16.017

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФАЗ ПРИ ПЛАВКЕ ЧУГУНА В УСЛОВИЯХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ФЛУКТУАЦИЙ

Грачев В.А.^{1, 2}, член-корр. РАН, д.т.н., профессор, зав. кафедрой системной экологии, главный научный сотрудник (vagrachev@gmail.com)

¹ Российский университет дружбы народов

(117198, Россия, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6) ² Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (119991, Россия, Москва, Ленинский пр., 31)

Аннотация. Приведен термодинамический анализ взаимодействия фаз при плавке чугуна в литейном производстве в вагранках и электропечах. Автором проведены исследования влияния активностей компонентов на процессы плавки чугуна при различных составах взаимодействующих фаз, соответствующих условиям плавки в вагранках, индукционных и дуговых печах. Влияние каждого из факторов на взаимодействие фаз было изучено в условиях наличия температурных флуктуаций. Установлено влияние активностей компонентов на значение свободной энергии Гиббса как в равновесных условиях, так и при наличии температурных флуктуаций. Это имеет особенно существенное значение при контактировании жидкого металла, шлака и углерода. Показана роль температурных флуктуаций на взаимодействие металла с газовой фазой, шлаком и углеродистыми твердыми материалами. Условия плавки чугуна характеризуются наличием температурных флуктуаций, которые нарушают всю равновесную картину процесса. Макрофлуктуации температуры со значительным временем релаксации наблюдаются в дуговых печах. Такие макрофлуктуации можно рассматривать как пространственно-временную неоднородность температурного поля. В газовом пламени также имеют место флуктуации температуры. Флуктуации температуры возникают при контакте капель металла с раскаленной поверхностью кусков кокса. На основе исследований разработана, запатентована и внедрена в производство принципиально новая конструкция газовой вагранки с гетерогенной холостой огнеупорной колошей.

Ключевые слова: чугун, плавка, термодинамика взаимодействия фаз, температурные флуктуации, окислительно-восстановительные реакции, газовые вагранки, неравновесная термодинамика.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-5-391-397

Плавка чугуна в литейном производстве или так называемая вторичная плавка чугуна производится в коксовых или газовых вагранках, индукционных и дуговых электропечах. Условия плавки далеки от равновесных и результаты зависят в значительной степени не только от наличия или активности компонентов, но и от температурных условий.

Целью данной работы является исследование взаимодействия фаз при плавке чугуна в литейном производстве в вагранках и электропечах для усовершенствования процесса плавки.

Автором проведены исследования влияния активностей компонентов на процесс плавки в коксовых вагранках (шлаки В-1, В-2), газовых вагранках (ГВ-1, ГВ-2), дуговых (Д-1, Д-2) и индукционных (И-1) электропечах (табл. 1).

Влияние каждого из факторов ($a_{\rm Fe}$, $a_{\rm FeO}$, $p_{\rm CO_2}$ и $p_{\rm CO}$) на значение ΔG можно проследить на примере реакции окисления Fe, если изменять одну из активностей, принимая остальные равными единице.

По рис. 1 видно, что изменение активности Fe незначительно сказывается на изменении ΔG . Отклонения в сторону большей прочности окислов дают значения a_{FeO} и p_{CO} , особенно p_{CO} . Это подтверждается широко известной восстановительной ролью CO, т. е. чем меньше CO, тем более окислительная атмосфера в плавильном агрегате. Давление p_{CO_2} дает положительные отклонения. «Заходы» линий $\Delta G - T$ в область $\Delta G > 0$ свидетельствуют об условности такого анализа, тем не менее, направление и «сила» влияния отдельных компонентов выявляются.

На рис. 2 приведены графики $\Delta G^{\circ} - T$ реакций окисления компонентов чугуна двуокисью углерода. Эти данные могут быть полезны для анализа их поверхностного окисления из капель жидкого металла. На рис. 2 приведены также зависимость $\Delta G^{\Gamma} - T$ для коксовой вагранки (шлак B-1) ($p_{CO_2} = 0,15$, C = 3,2 %, Si = 1,80 %, Mn = 0,6 %). Из этих данных видно, что окисление Fe и C характеризуется отрицательными отклонениями ΔG^{Γ} от ΔG° (т. е. реальные условия более окислительные, чем стандартные), а окисление Si и Mn – положительными отклонениями, что свидетельствует о меньшей вероятности их окисления непосредственно CO₂. Приведенный анализ можно выполнить для любых условий плавки и по всем компонентам – он является классическим.

Однако условия плавки характеризуются наличием температурных флуктуаций, которые нарушают всю равновесную картину процесса.

Макрофлуктуации температуры со значительным временем релаксации наблюдаются в дуговых печах.

Таблица 1

Показатель	Онтори	Шлак								
	Окисел	B-1	B-2	ГВ-1	ГВ-2	Д-1	Д-2	И-1		
	SiO ₂	45	30	36,6	44,2	60	15	70		
	Al ₂ O ₃	10	10	8,8	23,4	10	10	5		
Массовое	FeO	10	3	16	4,4	10	3	8		
содержание, %	MnO	5	2	1,5	3,3	2	2	7		
	CaO	25	45	36	24	15	60	2		
	MgO	5	10	1,1	0,72	3	10	8		
Мольная доля	SiO ₂	0,46	0,29	0,379	0,485	0,622	0,144	0,702		
	Al ₂ O ₃	0,06	0,057	0,054	0,151	0,061	0,056	0,029		
	FeO	0,085	0,024	0,138	0,04	0,086	0,024	0,067		
	MnO	0,043	0,016	0,013	0,03	0,018	0,016	0,059		
	CaO	0,274	0,467	0,399	0,282	0,166	0,616	0,215		
	MgO	0,077	0,145	0,017	0,012	0,047	0,144	0,120		

Шлаки вторичной плавки

Table 1. Slags of secondary melting

Такие макрофлуктуации можно рассматривать как пространственно-временную неоднородность температурного поля. В газовом пламени также имеют место флуктуации температуры, которые возникают при контакте капель металла с раскаленной поверхностью кусков кокса (температура поверхности кокса достигает 1950 °C) (рис. 3). Знакопеременное изменение температуры может оказывать влияние на протекание окислительно-восстановительных реакций. Принципиальный характер влияния положительных температурных флуктуаций на термодинамические условия равновесия показан на рис. 4.



Рис. 1. Влияние активностей исходных веществ и продуктов реакции на изменение свободной энергии реакции Fe + CO₂ = Fe + CO

Fig. 1. Influence of activities of the initial matters and the reaction products of free energy changes of the reaction $Fe + CO_2 = Fe + CO$



Рис. 2. Изменение свободной энергии при окислении основных компонентов чугуна в атмосфере CO₂:

Fig. 2. Free energy changes during oxidation of the cast iron's main components in CO₂ atmosphere: $-\Delta G^{o}; - - - \Delta G^{r}$ с учетом активностей a_{i}



Рис. 3. Схема возникновения флуктуаций температуры при контакте капель металла с кусками кокса

Fig. 3. The scheme of temperature fluctuations appearance when metal droplets are in contact with coke pieces

В общем случае положительные температурные флуктуации сочетаются с отрицательными, так как должен соблюдаться энергетический баланс с общей средней температурой T_0 :

$$\sum C_V^T \Delta T_{\phi\pi}^+ = \sum C_V^T \Delta T_{\phi\pi}^-$$

Нарушение равенства приведет к изменению T_0 , которое в локальном объеме создаст $T_{\rm cp} > T_0$, т. е. неравномерное распределение температуры (см. рис. 4). Флуктуации могут оказывать влияние на взаимодействие фаз в случае их временной неравновесности или в случае необратимости реакций при равновесном изменении температуры. В этих случаях $\Delta G^- \neq \Delta G^+$ и образуется избыточный локальный потенциал $\Delta G_{\phi n}$, который вносит свой необратимый вклад в общую термодинамическую картину равновесия (рис. 5).

Чтобы установить фактическое влияние температурных флуктуаций, имеющих место в газовом пламени, на процессы взаимодействия газовой фазы с жидким чугуном, были проведены опыты в высокотемпературной печи с нагревателями из молибдена в среде аргона. В рабочей зоне была создана атмосфера, содержащая CO_2 и H_2O , как это имеет место в реальных условиях газовых вагранок. Два образца чугуна одного и того же химического состава были помещены в изотермическую зону печи, но один из них подвергался непосредственному воздействию газового пламени (A), а второй – нет (Б). Введение датчика в зону взаимодействия образца A показало наличие температурных флуктуаций. В зоне образца Б флуктуаций не обнаружено. Результаты этих опытов приведены в табл. 2.

Из приведенных данных видно, что в зоне пламени наблюдается значительно больший угар углерода и марганца и меньший угар кремния. Температура была



Рис. 4. Влияние температурных флуктуаций на условия термодинамического равновесия



медленно доведена до 1450 °C, затем, после выдержки, до 1500 – 1520 °C.

Оба образца находились в одинаковых температурных условиях. Измерение температуры производилось платино-платинородиевой термопарой у поверхности образцов. Газовая атмосфера у поверхности обоих образцов имела одинаковый состав, газы от горелки выпускались снизу, верх печи был герметизирован.

Основываясь на данных табл. 2 по Si и C, можно констатировать, что флуктуации температуры в газовом пламени оказывают влияние на взаимодействие газовой фазы с металлом.



Рис. 5. Схема образования избыточного локального потенциала

Fig. 5. Scheme of formation of excessive local potential

Таблина 2

Влияние температурных флуктуаций на взаимодействие газовой фазы с металлом

Образец	Изменение содержания элементов в образцах, %									
	С			Si			Mn			
	в исходном	в получен- ном	угар, %	в исходном	в получен- ном	угар, %	в исходном	в получен- ном	угар, %	
В изотермической зоне:										
в зоне пламени (А)	3,4	3,0	11,76	1,41	1,38	2,13	0,24	0,21	12,5	
без пламени (Б)	3.4	3.3	2.94	1.41	1.35	4.26	0.24	0.23	4.17	

И

Table 2. Influence of temperature fluctuations on interaction of the gas phase with metal

Данные о влиянии температурных флуктуаций на процессы взаимодействия газовой фазы с чугуном, полученные на лабораторной установке, проверены на экспериментальной газовой вагранке с введением в факел дугового разряда.

Опыты проводились в двух режимах: при подъеме общего температурного уровня (по замерам экранированной термопарой) и при сохранении общего температурного уровня с импульсным воздействием электрической дугой, компенсируемым снижением теплового напряжения. Установлено, что повышение температурного уровня приводит к резкому изменению угара элементов: угар углерода увеличивается, угары Si и Mn **у**менышаются.

Для объяснения и анализа процессов, происходящих при взаимодействии фаз в условиях температурных флуктуаций, целесообразно применить основные положения неравновесной термодинамики в ее современном понимании [1].

Развитию термодинамики неравновесных процессов (или просто неравновесной термодинамики) положил начало Р. Клаузиус, который ввел по существу основное в этой области понятие некомпенсированной теплоты (1850 г.). Однако первым применил термодинамические соотношения к изучению неравновесных процессов Вильям Томсон (Кельвин) в 1854 г. В более позднее время значительный вклад в развитие неравновесной термодинамики внес де Донде. Его главная идея состояла в том, что можно идти дальше обычного утверждения неравенства II закона и дать точное количественное определение возникновения энтропии. В 1922 г. де Донде связал некомпенсированную теплоту Клаузиуса и химическое сродство. В 1931 г. Онзагер сформулировал свои знаменитые соотношения взаимности, являющиеся основой изучения связей различных неравновесных процессов в так называемой линейной области. Дальнейшее развитие неравновесной термодинамики и обоснование ее формализма связано с именами И.Р. Пригожина, П. Гленсдорфа, де Гроота, П. Мазура, Казимира, Д.И. Зубарева, И. Дьярмати и др. [2 – 10].

Как известно, обычная формулировка второго закона термодинамики имеет вид:

 $dS = \frac{\delta Q}{T}$ (1)

$$dS > \frac{\delta Q}{T}.$$
 (2)

Знак равенства в (1) относится к равновесным процессам, которые изучаются в курсах обычной термодинамики, знак «больше» в (2) характеризует самопроизвольный неравновесный процесс и обычно используется лишь в качестве критерия направленности самопроизвольных процессов. Для этого второго случая, т. е. неравенства, Р. Клаузиус предложил иную форму записи второго закона:

$$dS - \frac{\delta Q}{T} = \frac{\delta Q'}{T},\tag{3}$$

где некоторое количество $\delta Q'$ названо им некомпенсированной теплотой. Может быть, само название $\delta Q'$ следует признать не очень удачным, так как это не реально поглощаемая или выделяемая системой теплота, а теплота, которая была бы поглощена при равновесном процессе дополнительно к неравновесному количеству δQ с тем, чтобы восстановилось равенство (1). На основании (3) можно также написать второй закон в таком наиболее общем виде [2]:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q'}{T}.$$
 (4)

Из написанных соотношений должно быть ясно, что для равновесных процессов $\delta Q' - 0$, а для неравновесных:

$$\delta Q' > 0. \tag{5}$$

Иными словами, $\delta Q'$ всегда положительно и как бы возникает внутри системы вследствие неравновесных процессов, ведущих к ее необратимому изменению [2].

Физический смысл некомпенсированной теплоты станет яснее, если полное изменение энтропии системы разделить на две части:

$$dS = d_e S + d_i S, \tag{6}$$

где $d_e S$ – внешнее (external) изменение энтропии, связанное с потоком теплоты извне; $d_i S$ – внутреннее (internal) изменение энтропии, вызываемое неравновесными процессами внутри системы. Сопоставляя (4) и (5), можно также написать:

$$d_e S = \frac{\delta Q}{T}; \tag{7}$$

$$d_i S = \frac{\delta Q'}{T}.$$
(8)

Последнее соотношение связывает некомпенсированную теплоту с так называемым возникновением или производством энтропии $(d_i S)$ в системе вследствие протекающих в ней неравновесных процессов.

В соответствии с основным положением неравновесной термодинамики (6) и законов сохранения массы, энергии и импульса составляется баланс энтропии и решаются сложнейшие задачи в области термодинамической теории структуры, устойчивости и флуктуаций [7] и в области самоорганизации в неравновесных системах [8].

Поток энтропии $d_i S$ создается тепловым потоком $\frac{\delta Q}{T}$ и потоком вещества $J_{_{\rm M}}$ – элемента металла или $j_{_{\rm CO}}$ – газа (CO): $\Delta G_{_{MeO}}J_{_{\rm M}}$, $\Delta G_{_{\rm CO}}j_{_{\rm CO}}$, что видно на рис. 6.

Применительно к термодинамическому анализу металлургических процессов это выражается в том, что внешнее воздействие на систему создает поток энтропии, изменяющий ее суммарную величину. Это изменяет наклон линий $\Delta G - T$ на диаграмме (см. рис. 6). Оценивая их вместе с данными рис. 1 и рис. 2, а также других аналогичных расчетных зависимостей, можно получить количественную оценку влияния температур-



Fig. 6. Influence of entropy fluxes on equilibrium of carbothermic reduction of oxides:

 $J_{\rm \scriptscriptstyle M}-$ flow of material (metal), $J_{\rm CO}-$ flow of CO gas

ных флуктуаций на процесс взаимодействия фаз при плавке чугуна.

Именно этим объясняется тот положительный результат [11, 12], который удалось достичь при плавке чугуна в газовой вагранке с гетерогенной огнеупорной колошей, в которой сочетается наличие температурных флуктуаций с наличием кусков огнеупорных и углеродистых материалов (рис. 7). Внедрение инноваций в производство является в настоящее время наиболее востребованным вариантом сотрудничества институтов РАН и производства [13 – 17]. Предложенные автором газовые вагранки, разработанные на основе проведенных исследований [18, 19], показали высокие результаты.

Производительность таких вагранок от 3 до 20 т/ч, температура чугуна 1400 – 1450 °С, угар элементов: С до 5 %, Si до 7 %, Mn до 10 %; удельный расход газа 80 – 100 м³/т. Преимущества этих вагранок состоят в более высоком качестве чугуна, уменьшении его себестоимости и улучшении экологических показателей: снижено выделение пыли с 6000 до 20 мг/м³, т.е. в 300 раз, CO с 11 до 0,023 %, почти в 500 раз.

Это происходит благодаря тому, что наряду с окислительными процессами, характерными в целом для условий плавки, происходят восстановительные процессы, связанные с наличием в гетерогенной насадке



Рис. 7. Газовая вагранка с гетерогенной огнеупорной насадкой

Fig. 7. Gas cupola with a heterogeneous fire-resistant bed piece

углерода и флуктуаций температуры в газовой фазе и на поверхности углеродистых материалов, что доказано в исследовании автора, результаты которого приведены в данной работе.

Выводы. Проведены исследования влияния активностей компонентов на процессы плавки чугуна при различных составах взаимодействующих фаз, соответствующих условиям плавки в вагранках, индукционных и дуговых печах. Влияние каждого из факторов на взаимодействие фаз было изучено в условиях наличия температурных флуктуаций. Установлено влияние активностей компонентов на значение свободной энергии Гиббса как в равновесных условиях, так и при наличии температурных флуктуаций. Это имеет особенно существенное значение при контактировании жидкого металла, шлака и углерода.

Результаты исследований позволили разработать газовые вагранки. Наиболее оптимальным вариантом газовой вагранки, разработанной автором, является газовая вагранка с гетерогенной огнеупорной насадкой, в которой температурные флуктуации играют положительную роль.

Предложенная автором газовая вагранка с гетерогенной огнеупорной насадкой внедрена и уже много лет работает на Пензенском компрессорном заводе. На ЗИЛе была запущена такая же вагранка производительностью 20 т/ч. В настоящее время в связи с импортозамещением внедрение газовых вагранок вновь является актуальным.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Пригожин И.Р., Стенгерс И. Порядок из хаоса. М.: Изд-во УРСС, 2014. – 304 с.
- Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. М.: Высшая школа, 1978. – 391 с.
- Пригожин И.Р. Введение в термодинамику необратимых процессов. – М.: ИЛ, 1960. –127 с.
- Де Гроот С.Р., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964. – 456 с.

- Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика. – М.: Наука, 1971. – 415 с.
- Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1974. – 304 с.
- 7. Николис Г, Пригожин И.Р. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. 512 с.
- Пригожин И.Р., Дэфей Р. Химическая термодинамика: Пер. с англ. / Под ред. В.А. Михайлова. – 2-е изд. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 533 с.
- Глендсдорф П., Пригожин И.Р. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. – 2-е изд. – М.: Изд-во УРСС, 2003. –282 с.
- Пат. 2194932 RU. Огнеупорная насадка газовой вагранки / В.А. Грачев, Е.А. Вестфальский, В.В. Вилисов и др.; заявл. 28.05.2001; опубл.20.12.2002.
- Пат. 2219450 RU. Холостая огнеупорная колоша газовой вагранки для плавки чугуна / В.А. Грачев, С.С. Бакума, В.В. Валисов и др.; заявл. 29.05.2002; опубл. 20.12.2003.
- Варшавский А.Е., Келле В.Ж., Мотова М.А. и др. Матер. науч.практич. конф. «Инновации РАН 2007» // Биржа интеллектуальной собственности. 2008. Т. 7. № 2. С. 1 28.
- Леонтьев Л.И., Бейлин Е.Л., Селиванов Е.Н., Падерин И.М. Союз Институтов УРО РАН и ФСР МФП НТС как основа для продвижения инноваций // Инновации. 2009. Спец. выпуск (II). С. 33 – 36.
- Леонтьев Л.И., Ватолин Н.А., Селиванов Е.Н. Развитие инновационной деятельности в Институте металлургии УРО РАН // Инновации. 2005. № 3. С. 30 – 32.
- Леонтьев Л.И., Юсфин Ю.С., Малышева Т.Я. и др. Сырьевая и топливная база черной металлургии: Учеб. пособие. – М.: Академкнига, 2007. – 304 с.
- Fundamentals of Metallurgy / H.Y. Sohn, S. Sridhar, R.E. Aune etc. – Cambridge, England, Boca Raton, Boston, New York, Washington, DC: Woodhead Publishing Limited, CRC Press, 2005. – 589 p.
- Grachev V.A. Production of high strength spheroidal graphite cast iron during cast iron smelting in gas cupola furnaces // International Journal of Applied Engineering Research. 2016. Vol. 11. No. 18. P. 9515 – 9519.
- Grachev V.A. Production of high quality cast iron in a gas cupola furnace // International Journal of Applied Engineering Research. 2016. Vol. 11. No. 22. P. 10849 – 10856.
- Grachev V.A. Development and application of gas cupolas in foundry production // Journal of Engineering and Applied Sciences. 2016. Vol. 11. No. 23. P. 13790 – 13796.

Поступила 13 июля 2016 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2017. VOL. 60. No. 5, pp. 391-397.

THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF PHASE INTERACTION DURING MELTING OF CAST IRON UNDER CONDITIONS OF TEMPERATURE FLUCTUATIONS

V.A. Grachev^{1,2}

 ¹ RUDN University, Moscow, Russia
 ² Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS (IPCE RAS), Moscow, Russia

Abstract. The article represents a thermodynamic analysis of phase interaction during cast iron melting in cupola and electric furnaces at foundry. The author has studied the influence of the components' activities on the cast iron melting in various compositions of the interacting phases corresponding to the melting conditions in cupola, induction and arc furnaces. The influence of each factor on the phase interaction has been studied in the presence of temperature fluctuations. The effect of the components' activities on the Gibbs free energy in both the equilibrium conditions and the presence of temperature fluctuations have been determined. This is particularly essential when contacting with the molten metal, slag and carbon. The influence of temperature fluctuation on the interaction of the metal with the gas phase, slag and carbonic solid materials has been revealed. The conditions of cast iron melting can be characterized by the presence of temperature fluctuations disturbing the equilibrium of the process. Temperature macrofluctuations with a significant relaxation time can be observed in arc furnaces. Such macrofluctuations can be considered as the spatial temporal heterogeneity of the temperature fluctuations occur upon contact of metal drops with hot surface of coke lumps. Based on the research, a fundamentally new design of gas cupola furnace with heterogeneous fire-resistant bed charge has been developed, patented and introduced. *Keywords*: cast iron, melting, thermodynamics of phase interaction, temperature fluctuation, redox reactions, gas cupola, nonequilibrium thermodynamics.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-5-391-397

REFERENCES

- 1. Prigozhin I., Stengers I. *Order out of chaos*. Bantam: 1984, 290 p. (Russ.ed.: Prigozhin I.R., Stengers I. *Poryadok iz khaosa*. Moscow: Editorial URSS, 2014, 304 p.).
- Eremin E.N. Osnovy khimicheskoi termodinamiki [Basic principles of chemical thermodynamics]. Moscow: Vysshaya shkola, 1978, 391 p. (In Russ.).
- Prigozhin I. Introduction to thermodynamics of irreversible processes. (Second ed.). New York: Interscience, 1961. (Russ.ed.: Prigozhin I.R. Vvedenie v termodinamiku neobratimykh protsessov. Moscow: IL, 1960, 127 p.).
- De Groot S.R., Mazur P. Non-equilibrium thermodynamics. Amsterdam: North-Holland Publishing Company; New York: Wiley, 1962, 510 p. (Russ.ed.: De Groot S.R., Mazur P. Neravnovesnaya termodinamika. Moscow: Mir, 1964, 456 p.).
- Zubarev D.N. Neravnovesnaya statisticheskaya termodinamika [Nonequilibrium statistical thermodynamics]. Moscow: Nauka, 1971, 415 p. (In Russ.).
- 6. Dyarmati I. Non-equilibrium thermodynamics. Field, theory and variational principles. Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag, 1970. (Russ.ed.: Dyarmati I. Neravnovesnaya termodinamika. Moscow: Mir, 1974, 304 p.).
- Nicolis G., Prigogine I. Self-Organization in Non-Equilibrium Systems. London: Wiley, 1977, 512 p (Russ.ed.: Nicolis G., Prigogine I. Samoorganizatsiya v neravnovesnykh sistemakh. Moscow: Mir, 1979, 512 p.).
- Prigogine I., Defay R. Chemical Thermodynamics. London: Prentice Hall Press, 1954. (Russ.ed.: Prigogine I., Defay R. Khimicheskaya termodinamika. Novosibirsk: SO Nauka, 1966, 512 p.).
- Glansdorff P. Prigogine I. Thermodynamics Theory of Structure, Stability and Fluctuations. London: Wiley-Interscience, 1971. (Russ.ed.: Glansdorff P. Prigogine I. Termodinamicheskaya teoriya struktury, ustoichivosti i fluktuatsii. Moscow: Mir, 1973, 280 p.).
- Grachev V.A., Vestfal'skii E.A., Vilisov V.V., Gus'kov V.P., Ignatov V.D., Kirin E.M., Krest'yanov V.I., Meshcheryakov V.A., Mkrtchyan S.R., Chernyi A.A., Shchetinin L.V. Ogneupornaya nasadka gazovoi vagranki [Refractory nozzle of gas cupola]. Patent RF no. 2194932. MPK F27B 1/00. (In Russ.).
- Grachev V.A., Bakuma S.S., Valisov V.V., Vestfal'skii E.A., Krest'yanov V.I., Morgunov V.N., Pirogov V.I., Chernyi A.A. *Kho*-

lostaya ogneupornaya kolosha gazovoi vagranki dlya plavki chuguna [Refractory bed charge of gas cupola for cast iron smelting]. Patent RF no. 2219450. MPK F27B 1/00. (In Russ.).

- 12. Varshavskii A.E., Kelle V.Zh., Motova M.A., Chinaeva T.I., Allakhverlyan A.G., Agamova N.S., Mirskaya E.Z., Zadumkin K.A., Glazyrin M.V., Polyak Yu.E., Kirillov A.G., Klenin S.A., Kul'chin Yu.N., Ovsyannikov V.V., Uryvaev K.P., Paderin I.M., Leont'ev L.I., Selivanov E.N., Demikhov E.I. Materials of the Research-to-Practice Conference "Innovations of the Academy of Sciences – 2007". *Birzha intellektual'noi sobstvennosti*. 2008, vol. 7, no. 2, pp. 1–28. (In Russ.).
- 13. Leont'ev L.I., Beilin E.L., Selivanov E.N., Paderin I.M. Union of the Ural Division of the Russian Academy of Sciences and the Foundation for Assistance to Small Innovative Enterprises in Science and Technology as a basis for the promotion of innovation. *Innovatsii*. 2009, Special issue (II), pp. 33–36. (In Russ.).
- Leont'ev L.I., Vatolin N.A., Selivanov E.N. Development of innovative activities at the Institute of Metallurgy of the Ural Division RAS. *Innovatsii*. 2005, no. 3, pp. 30–32. (In Russ.).
- 15. Leont'ev L.I., Yusfin Yu.S., Malysheva T.Ya., Shumakov N.S., Travyanov A.Ya., Garaeva O.G. Syr'evaya i toplivnaya baza chernoi metallurgii: ucheb. posobie [Raw material and fuel base of ferrous metallurgy: Manual for graduate students in Metallurgy]. Moscow: Akademkniga, 2007, 304 p. (In Russ.).
- 16. Sohn H.Y., Sridhar S., Aune R.E., Morita K., Sano N., Mills K.C., Lahiri A.K., Mukai K., Mohanty O.N., Sichen D., Crumb A.W., Engberg G., Karlsson L., Lemoisson F., Froyen L, Emi T. *Fundamentals of Metallurgy*. Cambridge, England, Boca Raton, Boston, New York, Washington, DC: Woodhead Publishing Limited, CRC Press, 2005, 589 p.
- Grachev V.A. Production of high strength spheroidal graphite cast iron during cast iron smelting in gas cupola furnaces. *International Journal* of Applied Engineering Research. 2016, 11 (18), pp. 9515–9519.
- Grachev V.A. Production of high quality cast iron in a gas cupola furnace. *International Journal of Applied Engineering Research*. 2016, vol. 11, no. 22, pp. 10849–10856.
- Grachev V.A. Development and application of gas cupolas in foundry production. *Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2016, vol. 11, no. 23, pp.13790–13796.

Information about the author:

V.A. Grachev, Corresponding Member of Russian Academy of Sciences (RAS), Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Chair of Systems Ecology, Chief Researcher (vagrachev@gmail.com)

Received July 13, 2016

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И АВТОМАТИЗАЦИЯ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2017. Том 60. № 5. С. 398 – 409. © 2017. Базайкин В.И., Базайкина О.Л., Осколкова Т.Н., Темлянцев М.В.

УДК 621.785:536.212

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ОБРАБОТКЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОИЗДЕЛИЙ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫМИ ПОТОКАМИ ЭНЕРГИИ

Базайкин В.И., д.т.н., профессор кафедры прикладной математики и информатики (bazaykin.vi@yandex.ru)

Базайкина О.Л., к.т.н., доцент кафедры прикладной математики и

информатики (bazayolga@yandex.ru)

Осколкова Т.Н., к.т.н., доцент кафедры обработки металлов давлением и

металловедения EBPA3 3CMK (oskolkova@kuz.ru)

Темлянцев М.В., д.т.н., профессор, проректор по научной работе и инновациям,

профессор кафедры теплоэнергетики и экологии (Ucheb.otdel@sibsiu.ru)

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

Аннотация. Поставлены и решены задачи моделирования термического эффекта воздействия энергетического импульса на поверхность пластины из сплава BK10(КС). В качестве модельных выбраны задачи для однородных уравнений параболической и гиперболической теплопроводностей, волнового уравнения в цилиндрическом теле конечных размеров с граничными условиями III рода. Действие энергетического импульса от внешнего источника моделируется внезапным возникновением начальной высокой температуры на одном из торцов цилиндра, которая распределяется по его телу по законам, выражаемым различными уравнениями теплопроводности. Получены приближения температурных полей в виде отрезка функционального ряда из собственных функций задач, определены градиенты полей. Одновременное наличие в уравнении теплопроводности частных производных по времени первого и второго порядков (гиперболическое уравнение) и постановка задачи для него с граничными условиями III рода и начальным условием на торце цилиндра обеспечивают две моды решения задачи, обе диффузионного типа. Для значения времени релаксации теплового потока 10-11 с практически полное охлаждение цилиндрического образца (карбида вольфрама) по первой моде составляет минуты, по второй 10⁻¹⁰ с. Можно заключить, что моды решения задачи для уравнения гиперболической теплопроводности не соответствуют реальной картине распространения тепла. Однако линейная комбинация этих мод как решение задачи сохраняет возможность получить диффузионную динамику, адекватную реальному процессу. Градиенты температурного поля в решениях задач для уравнения параболической теплопроводности и волнового уравнения находятся в одном порядке значений. Температурное поле бегущей тепловой волны для нескольких первых ее отражений в экспериментальных образцах следует принимать в расчет при оценке фазовых превращений и температурных напряжений. Результаты теоретического анализа сопоставлены с изменениями микроструктуры приповерхностного слоя пластины из сплава ВК10(КС), подвергнутой электровзрывному нагружению плазмой титановой фольги.

Ключевые слова: энергетический импульс, электровзрывное нагружение, круглая пластина, уравнение теплопроводности, релаксация теплового потока, собственные числа задачи, граничные условия III рода, динамика температурного поля, приповерхностный слой, термические напряжения, карбид вольфрама, микроструктура.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-5-398-409

Одной из основных тенденций дифференцированного упрочнения металлических изделий является применение электронно-лучевой, лазерной, электровзрывной обработок их поверхностей [1, 2]. Возникающие уровни температурных полей могут инициировать фазовые переходы в структуре материала изделия, градиенты температурных полей могут обусловливать появление температурных полей могут обусловливать появление температурных полей не исключает возникновения таких термических эффектов, как проплавление поверхностного слоя и образование в нем трещин.

Известны работы, в которых моделируется влияние формы энергетического импульса на физические процессы в теле изделия [3, 4]. Однако при всем разнообразии энергетических методов поверхностного упрочнения определяющую роль для оценки возникающих полей температуры играют механизмы передачи тепла от поверхности в тело изделия. Самая распространенная и адекватная модель механизма, работающего в твердом теле, параболическое уравнение теплопроводности, когда в каждый момент времени скорость изменения температуры в данной материальной точке линейно зависит только от значения градиента поля температуры в этой точке и в этот момент.

Если в модель механизма теплопередачи ввести положение о конечной скорости распространения теп-

лового потока, то в линейной зависимости от дивергенции градиента поля температур будет находиться сумма первых и вторых производных температуры по времени, что допускает волновой характер теплопередачи. Это уже гиперболическая модель теплопроводности [5 – 7], формально описывающая одновременное сосуществование двух механизмов теплопередачи – с бесконечной и конечной скоростями.

В работах [8–10] для быстропротекающих процессов предложена модель теплопроводности с двумя температурами: термодинамической и температурой проводимости. В работах [11–13] рассмотрены модели с классическим законом Фурье, в котором переменная времени имеет различные времена запаздывания для плотности теплового потока и градиента температур.

В настоящей работе рассмотрены варианты однородных уравнений теплопроводности, поставлены и решены задачи для них с заданием начальных температур и граничных условий III рода. В этих задачах действие внешнего энергоисточника эквивалентно заданию начального условия для температуры на одном из торцов кругового цилиндра конечных размеров, уровень которой можно оценить по энергии внешнего воздействия. В любом случае динамика температурного поля в теле цилиндра, инициируемого внешним воздействием, определяется уже механизмом теплопроводности материала цилиндра и его размерами и мало зависит от длительности импульса энергетической обработки при неизменном значении его энергии.

Переменные температурные поля в представленных моделях обсуждены как факторы влияния уровней и градиента температурного поля, скорости его изменения на микроструктуру поверхностного слоя изделия [14, 15].

Параболическая модель

Сформулируем математическую задачу, моделирующую нагружение образца – кругового цилиндра. В цилиндрической системе координат r, φ , z (r – радиальная, φ – окружная, z – осевая координаты) осесимметричное однородное уравнение теплопроводности для температуры $t(\tau, r, z)$ имеет вид [16]:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a \left(\frac{\partial^2 t}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial t}{\partial r} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} \right),\tag{1}$$

где переменная τ – время, *a* – коэффициент температуропроводности материала образца.

Граничное условие на цилиндрической поверхности образца радиусом R и толщиной H задается в форме теплообмена по закону Ньютона с окружающей средой, имеющей температуру t_c [5]:

$$\left. \lambda \frac{\partial t}{\partial r} \right|_{r=R} = -\alpha (t - t_{\rm c}), \tag{2}$$

где λ – коэффициент теплопроводности материала образца; α – коэффициент теплообмена между поверхностью образца и окружающей средой.

Такой же теплообмен задан на торцовых плоскостях образца:

$$\left. \lambda \frac{\partial t}{\partial z} \right|_{z=H} = -\alpha (t - t_{\rm c}), \ \left. \lambda \frac{\partial t}{\partial z} \right|_{z=0} = \alpha (t - t_{\rm c}). \tag{3}$$

Начальное условие задает температуру на плоскости *z* = 0 в начальный момент времени:

$$t(0, r, 0) = t_0. \tag{4}$$

Уравнение (1) и условия (2) – (4) составляют задачу для этого уравнения.

Введем безразмерные переменные

 $\rho = \frac{r}{\sqrt{RH}}, \ \varsigma = \frac{z}{\sqrt{RH}}, \ s = \frac{a}{RH}\tau, \ 0 \le \rho \le \sqrt{\frac{R}{H}}, \ 0 \le \varsigma \le \sqrt{\frac{H}{R}}, \ s \ge 0,$ $s \ge 0,$ безразмерную постоянную $\beta = \frac{\alpha}{\lambda}\sqrt{RH}$ и размерную переменную $\theta = (t - t_c).$

С позиций классической теории теплопроводности [5] переменная *s* является аналогом числа Фурье (Fo), постоянная β играет роль числа Био (Bi).

В новых переменных поставленная задача (1) – (4) формулируется следующим образом:

$$\frac{\partial \theta}{\partial s} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \theta}{\partial \rho} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial \varsigma^2};$$

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial \rho} + \beta \theta\right)\Big|_{\rho = \sqrt{\frac{R}{H}}} = 0; \quad \left(\frac{\partial \theta}{\partial \varsigma} + \beta \theta\right)\Big|_{\varsigma = \sqrt{\frac{H}{R}}} = 0; \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial \varsigma} - \beta \theta\right)\Big|_{\varsigma = 0} = 0; \quad \theta(s, \rho, \varsigma)\Big|_{\substack{s=0\\\varsigma=0}} = \theta_0.$$

Для решения задачи применим метод разделения переменных: $\theta(s, \rho, \varsigma) = T(s)W(\rho)Z(\varsigma)$. Подстановка этого разложения в уравнение (5) приводит к трем обыкновенным дифференциальным уравнениям:

$$\frac{W''(\rho)}{W(\rho)} + \frac{1}{\rho} \frac{W'(\rho)}{W(\rho)} = -\nu^2; \quad \frac{Z''(\varsigma)}{Z(\varsigma)} = -\chi^2;$$

$$\frac{T'(s)}{T(s)} = -\nu^2 - \chi^2, \quad \nu = \text{const}, \quad \chi = \text{const}.$$

Решением уравнения

$$W'' + \frac{1}{\rho}W' + \nu^2 W = 0,$$
 (6)

не имеющим особенностей в точке $\rho = 0$, является функция Бесселя 1-го рода нулевого порядка [16]:

$$W(\rho) = A J_0(\nu \rho), A = \text{const.}$$

Граничное условие для функции θ при $\rho = \sqrt{\frac{R}{H}}$ приводит к алгебраическому уравнению

$$\nu \sqrt{\frac{R}{H}} J_1 \left(\nu \sqrt{\frac{R}{H}} \right) - \sqrt{\frac{R}{H}} \beta J_0 \left(\nu \sqrt{\frac{R}{H}} \right) = 0$$

или

$$\mu J_1(\mu) - \sqrt{\frac{R}{H}} \beta J_0(\mu) = 0, \qquad (7)$$

где $\mu = \nu \sqrt{\frac{R}{H}}.$

По корням μ_i уравнения (7) находим бесконечное семейство линейно независимых и ортогональных функций $J_0(v_i\rho)$ [5]; $J_1(v_i\rho) - функция Бесселя 1-го рода первого порядка. Общее решение уравнения (6) представляется разложением по базису функций <math>W_i(\rho) = J_0(v_i\rho)$:

$$W(\rho) = \sum_{i=1}^{\infty} A_i W_i(\rho) = \sum_{i=1}^{\infty} A_i J_0(\nu_i \rho),$$
 (8)

коэффициенты A_i которого находятся из начального условия

$$\theta(s,\rho,\varsigma)\Big|_{\varsigma=0}^{s=0} = T(0)W(\rho)Z(0) = 1W(\rho)1 = \theta_0,$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} A_i J_0(\nu_i \rho) = \theta_0;$$

$$A_i = \frac{2}{\left(1 + \frac{\beta^2}{\mu_i^2}\right)J_0^2(\mu_i)} \int_0^{\sqrt{\frac{R}{H}}} \theta_0 \rho J_0(\mu_i \rho) dp \approx \frac{2\theta_0 J_1(\mu_i)}{\mu_i \left(1 + \frac{\beta^2}{\mu_i^2}\right)J_0^2(\mu_i)}$$

Требование T(0) = 1 и Z(0) = 1 для функций T(s) и $Z(\varsigma)$ обеспечивает выполнение начального условия задачи.

Решением уравнения $Z'' + \chi^2 Z = 0$ является функция $Z(\zeta) = B\cos(\chi\zeta) + C\sin(\chi\zeta)$ с неопределенными коэффициентами *B* и *C*. Выполнение граничных условий $\left(\frac{\partial \theta}{\partial \zeta} + \beta \theta\right)\Big|_{\zeta=\sqrt{\frac{H}{R}}} = 0$ и $\left(\frac{\partial \theta}{\partial \zeta} - \beta \theta\right)\Big|_{\zeta=0} = 0$ возможно, если

постоянная $\sqrt{\frac{H}{R}}\chi = \omega$ принимает значения корней ω_j

$$\operatorname{ctg}(\omega) = \frac{1}{2} \left(\frac{\omega}{\sqrt{\frac{H}{R}\beta}} - \frac{\sqrt{\frac{H}{R}\beta}}{\omega} \right). \tag{9}$$

Бесконечное семейство собственных чисел $\chi_j = \sqrt{\frac{R}{H}}\omega_j$ позволяет получить семейство линейно независимых частных решений уравнения $Z'' + \chi^2 Z = 0$:

$$Z_j(\varsigma) = \cos \chi_j \varsigma + \frac{\beta}{\chi_j} \sin \chi_j \varsigma.$$

Тогда общее решение рассматриваемого уравнения представляется линейной комбинацией функций *Z_i*(*ς*):

$$Z(\varsigma) = \sum_{j=1}^{\infty} D_j \left[\cos \chi_j \varsigma + \frac{\beta}{\chi_j} \sin \chi_j \varsigma \right].$$

Чтобы выполнялось требование Z(0) = 1, необходимо выполнение условия на сумму числового ряда: $\sum_{j=1}^{\infty} D_j = 1$. Это условие оставляет свободу конструкции членов ряда, выбираем $D_i = (1/2)^j$.

Уравнение для функции T(s) переменной безразмерного времени *s*: $T' + (v_i^2 + \chi_j^2)T = 0$ подчинено первым двум дифференциальным уравнениям, поэтому его частное решение $T_{ij}(s) = \exp\left[-(v_i^2 + \chi_j^2)s\right]$ должно быть встроено в общие решения указанных уравнений. В результате получаем решение задачи (5):

$$\theta(s,\rho,\varsigma) = \left(\sum_{i=1}^{\infty} A_i \exp\left(-\nu_i^2 s\right) J_0(\nu_i p)\right) \times \left[\sum_{j=1}^{\infty} D_j \exp\left(-\chi_j^2 s\right) \left(\cos\chi_j \varsigma + \frac{\beta}{\chi_j} \sin\chi_j \varsigma\right)\right].$$
 (10)

С учетом слабой зависимости температурного поля от радиальной координаты градиент температурного поля можно оценить по его главной составляющей $\frac{\partial \theta}{\partial \varsigma}(s,\varsigma)$; нетрудно найти скорость изменения темпера-

турного поля $\frac{\partial \theta}{\partial s}(s, \varsigma)$ в каждой точке тела цилиндра.

Рассмотрим пример численной реализации решения при следующих данных. Образец, выполненный из сплава ВК10 (КС), содержащий 90 % WC и 10 % Со, имеет форму кругового цилиндра с радиусом R = 0,012 м и высотой H = 0,010 м. Плотность массы сплава $\gamma = 16\ 000\ \text{кг/м}^3$, удельная теплоемкость *с* сплава в интервале температур 2000 – 2800 °С равна 186 Дж/(кг·К); коэффициент теплопроводности сплава $\lambda = 150\ \text{Вт/(м·K)}$; коэффициент теплообмена $\alpha = 200\ \text{Вт/(м^2·K)}$ в указанном интервале температур. Зададим начальное условие $\theta_0 = 2870\ ^\circ\text{C}$.

⁶ Вычислим следующие параметры: коэффициент температуропроводности $a = \frac{\lambda}{c\gamma} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{c}, \beta =$

 $=\frac{\alpha}{\lambda}\sqrt{RH} = 0,014605$. Приведем связь безразмерных и исходных аргументов функций: $\tau = 2,398s$, $r = 1,095 \cdot 10^{-2}\rho$, $z = 1,095 \cdot 10^{-2}\varsigma$. Начальное условие: $\theta_0 = 2870$ °C. С использованием системы Maple [17] вычислены собственные числа v_i , χ_i , i, j = 1, ..., 25.

На рис. 1 представлены распределения температуры $\theta(s, \rho, \varsigma)$ по телу образца в два момента времени, на рис. 2 показаны оценки градиента $\frac{\partial \theta}{\partial \varsigma}(s, \varsigma)$ в различные моменты времени. Самое большое абсолютное значение градиента наблюдается в первые десятки микросекунд на глубине 1,4 мм (в пересчете от параметра ς к размерной координате z).

Наибольшее абсолютное значение градиента температуры равно 0,55 К/мкм. В начальный момент нагружения наибольшая абсолютная величина скорости изменения температуры наблюдается на поверхности образца (z = 0) и достигает значения 0,2 К/мкс. Значения обоих параметров высоки и свидетельствуют о том, что критические уровни интенсивности напряжений могут достигаться на некоторой глубине между нагружаемой поверхностью и плоскостью в теле образца с относительной координатой z/H = 0,14.

Как результат экспериментов, на рис. 3 показана микроструктура приповерхностного слоя после электровзрывного нагружения образца из сплава ВК10(КС) с радиусом R = 0,012 м и высотой H = 0,010 м. Плоскость пластины нагружалась плазмой от разряда на титановую фольгу электроэнергии, накопленной батареей высоковольтных конденсаторов. Разрядное устройство обеспечивало плотность мощности нагружения $q = 6,2 \Gamma BT/M^2$ в импульсе длительностью 110 мкс [18].

На рис. 3 различаются три слоя. Согласно данным рентгенографического исследования, слой *1* толщиной примерно 4 мкм состоит из затвердевшего расплава карбида титана с включением небольших количеств карбидов вольфрама WC и W₂C. Произошло легирова-

ние пластины титаном из фольги с образованием карбида титана и его кратковременное плавление.

Слой 2 имеет мелкодисперсную структуру. В силу диффузии углерода в слой l для образования карбида титана в условиях обеднения слоя 2 углеродом в нем происходит преобразование части карбида WC в карбид W₂C и одновременно укрупнение части зерен WC до размеров 3 мкм. Слой 2 остается твердым во все время обработки. Здесь наиболее сильно выражен эффект упрочнения зерен карбида вольфрама.

Изменения в слое 3 затрагивают только легкоплавкую кобальтовую связку и сводятся к насыщению кобальта вольфрамом, титаном и углеродом. Переход слоя 3 в материал основы пластины плавный, микротрещины не отмечаются.

Фазовые и структурные изменения как результат электровзрывной обработки видимы до глубины примерно 30 мкм. Однако, как свидетельствует анализ модели, максимум градиента температуры располагается на глубине во много раз большей. Можно предположить, что учет конечности скорости теплопереноса позволит объяснить это несоответствие.

Гиперболическая модель

В цилиндрических пространственных координатах в случае осевой симметрии процесса распространения теплового потока вдоль оси *Z* гиперболическое уравнение теплопроводности имеет вид:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} + \tau_r \frac{\partial^2 t}{\partial \tau^2} = a \left(\frac{\partial^2 t}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial t}{\partial r} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} \right), \tag{11}$$



Рис. 1. Температурные поля в теле образца в различные моменты времени: $a - \tau = 50$ мкс; $\delta - \tau = 1,0$ с

Fig. 1. Temperature fields in a body of the sample at various moments of time: $a - \tau = 50$ mks; $\delta - \tau = 1.0$ s



1 слой 2 слой 3 слой МКЛ

Рис. 3. Микроструктура сплава ВК10(КС) после электровзрывной обработки

Fig. 3. Microstructure of VK10 (KS) alloy after electroexplosive processing

$$W'' + \frac{1}{\rho}W' + \nu^2 W = 0$$

аналогично решению уравнения (6)

$$W(\rho) = \sum_{i=1}^{\infty} A_i W_i(\rho) = \sum_{i=1}^{\infty} A_i J_0(\nu_i \rho)$$

Решение уравнения $q \frac{\partial^2 H}{\partial s^2} + \frac{\partial H}{\partial s} - \frac{\partial^2 H}{\partial c^2} + v^2 H = 0$ представим в виде: $H(s, \zeta) = F_1(\xi_1)F_2(\xi_2), \ \xi_1 = \frac{s}{\sqrt{a}} + \zeta,$ $\xi_2 = \frac{1}{2} \left(s - \sqrt{q} \zeta \right)$. Получим обыкновенные дифферен-

циальные уравнения $F_1' - cF_1 = 0$, $F_2' + \frac{2(c + \sqrt{q}v^2)}{\sqrt{q}(1 + 4c\sqrt{q})}F_2 = 0$.

Их решениями являются функции $F_1(\xi_1) = Ae^{c\xi_1}$, $\frac{2(c+\sqrt{q}v^2)}{(c+\sqrt{q}v^2)}$

Если

(12)
$$F_2(\xi_2) = Be^{\sqrt{q}(1+4c\sqrt{q})}$$
, где *c*, *A*, *B* – произвольные по-
стоянные. Очевидно, что значения постоянных c_i бу-
дут определяться значениями собственных чисел v_i ,
задающих собственные функции $W_i(\rho) = J_0(v_i\rho)$. Если
подчинить коэффициенты A_i начальному условию за-
дачи для (12): $\theta(s,\rho,\varsigma)\Big|_{\varsigma=0}^{s=0} = \theta_0 = \sum_{i=1}^{\infty} A_i J_0(v_i\rho)$, то произ-
ведение постоянных *A* и *B* можно подчинить условию

AB = 1.

Объединяя решения системы (13), получаем решение уравнения теплопроводности:

$$\theta = \sum_{i=1}^{\infty} A_i J_0(v_i \rho) e^{\frac{c_i}{\sqrt{q}} \left(s + \sqrt{q}\varsigma\right)} e^{-\frac{c_i + \sqrt{q}v_i^2}{\sqrt{q}\left(1 + 4c_i\sqrt{q}\right)} \left(s - \sqrt{q}\varsigma\right)} =$$
$$= \sum_{i=1}^{\infty} A_i J_0(v_i \rho) e^{\left(\frac{c_i}{\sqrt{q}} - \frac{c_i + \sqrt{q}v_i^2}{\sqrt{q}\left(1 + 4c_i\sqrt{q}\right)}\right)} e^{\left(c_i + \frac{c_i + \sqrt{q}v_i^2}{1 + 4c_i\sqrt{q}}\right)\varsigma}.$$
 (14)

Рис. 2. Распределения основной составляющей градиента температурных полей вдоль оси образца в различные моменты времени: $1 - \tau = 50$ MKC; $2 - \tau = 5$ MC; $3 - \tau = 20$ MC; $4 - \tau = 100$ MC

Fig. 2. Distributions of the basic component of temperature fields gradient along an axis of the sample at various moments of time: $1 - \tau = 50$ mks; $2 - \tau = 5$ ms; $3 - \tau = 20$ ms; $4 - \tau = 100$ ms

где т_r – время релаксации теплового потока, постоянная характеристика материала изделия, ее существование определяет конечность скорости распространения теп-

ла
$$J = \sqrt{\frac{a}{\tau_r}}.$$

К безразмерным переменным и постоянным добавим безразмерное время релаксации теплового потока $q = \frac{a\tau_r}{RH}$. Тогда безразмерное гиперболическое уравнение теплопроводности имеет вид:

$$\frac{\partial \theta}{\partial s} + q \frac{\partial^2 \theta}{\partial s^2} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \theta}{\partial \rho} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial \varsigma^2}.$$
 (12)

Оставим без изменения начальные и граничные ловия задачи (5). Решение уравнения (12) предста: в виле

$$\theta(s, \rho, \varsigma) = H(s, \varsigma)W(\rho).$$

Подстановка этого разложения в дифференциальное уравнение (12) приводит к двум дифференциальным уравнениям:

$$W'' + \frac{1}{\rho}W' + \nu^2 W = 0, \ q \frac{\partial^2 H}{\partial s^2} + \frac{\partial H}{\partial s} - \frac{\partial^2 H}{\partial \varsigma^2} + \nu^2 H = 0, (13)$$

где v^2 – неопределенная постоянная.

Решение уравнения

Значения c_i найдем из граничного условия на грани
 $\varsigma = \sqrt{\frac{H}{R}}$:

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial\varsigma} + \beta\theta\right)\Big|_{\varsigma = \sqrt{\frac{H}{R}}} = 0: \left(c_i + \frac{c_i + \sqrt{q}v_i^2}{1 + 4c_i\sqrt{q}}\right) = -\beta.$$
(15)

Особенность условия (15) состоит в том, что оно сохраняется для всех сечений $\zeta = \text{const} > 0$. Если считать, что для имитации нагружения температурным импульсом θ_0 в момент s = 0 торец $\zeta = 0$ цилиндра должен быть теплоизолирован, то условие $\left(\frac{\partial \theta}{\partial \zeta} - \beta \theta\right)\Big|_{\zeta=0} = 0$ снимается.

Если сохранить размеры и физические свойства образца, принятые ранее, то согласно (15) вектор v собственных значений v_i для функции $W(\rho)$ задает два вектора *c* собственных значений c_i функции $H(s, \zeta)$: вектор $c^1 = (-0,00730, -0,00731, -0,00734, ..., -0,01210, ...)$ и вектор $c^2 = (\text{const, ..., const, ...})$, const = $-2.5 \cdot 10^5$.

С учетом граничного условия на выходном торце цилиндра представление (14) упрощается:

$$\theta^{1}(s,\rho,\varsigma) = \sum_{i=1}^{\infty} A_{i} J_{0}(\nu_{i}\rho) e^{\frac{2c_{i}+\beta}{\sqrt{q}}s} e^{-\beta\varsigma}.$$
 (16)

Второй вариант решения задачи для (12) возникает при $c^* = \text{const} = -2,5 \cdot 10^5$:

$$\theta^*(s,\rho,\varsigma) = \sum_{i=1}^{\infty} A_i J_0(\nu_i \rho) e^{\frac{2c^* + \beta}{\sqrt{q}}s} e^{-\beta\varsigma}.$$
 (17)

Численная оценка результатов анализа существенно зависит от значения параметра т, – времени релаксации теплового потока. Известно молекулярно-кинетическое обоснование параметра т. [19], мало подходящее для твердых тел. Следуя рекомендации [20], назначим $\tau_r = 10^{-11}$ с. На рис. 4 и 5 представлены распределения температуры $\theta^1(s, \rho, \varsigma)$ и $\theta^*(s, \rho, \varsigma)$ по телу образца в различные моменты времени. Можно заключить, что, несмотря на малость параметра τ_{μ} , одновременное существование в уравнении теплопроводности слагаемых $\frac{\partial t}{\partial \tau}$ и $\tau_r \frac{\partial^2 t}{\partial \tau^2}$ предполагает существование двух мод экспоненциального перераспределения начальной температуры. По первой из них образец остывает за 5 мин, по второй – за 6·10⁻¹¹ с. В течение 1 мс от начала теплового нагружения оценка максимального абсолютного значения $\frac{\partial \theta^1}{\partial c}(s, \varsigma)$ градиента поля температур постоянна по координате ζ и равна 42 °C. Эту же величину принимает оценка максимального абсолютного значения $\frac{\partial \theta^*}{\partial \zeta}(s,\zeta)$ в момент s = 0. Скорость изменения температуры $\frac{\partial \theta^*}{\partial s}(s,\varsigma)$ изменяется от $-7,2 \cdot 10^{14}$ °C в момент s = 0до нуля при $s = 10^{-9}$. Заметим, что несмотря на гиперболичность уравнения теплопроводности, полученное ранее решение задачи не является волновым. Сами температурные поля $\theta^1(s, \rho, \varsigma)$ и $\theta^*(s, \rho, \varsigma)$ реализуют соответственно очень медленный и очень быстрый переносы тепла в глубь образца с малыми значениями их градиентов.



Рис. 4. Температурное поле θ^1 в теле образца в различные моменты времени: $a - \tau = 120$ мкс; $\delta - \tau = 2,4$ с

Fig. 4. Temperature field θ^1 in a body of the sample at various moments of time: $a - \tau = 120$ mks; $\delta - \tau = 2.4$ s



Рис. 5. Температурное поле θ^* в теле образца в различные моменты времени: $a - \tau = 2,4 \cdot 10^{-12}$ с; $\delta - \tau = 6,0 \cdot 10^{-11}$ с

Fig. 5. Temperature field θ^* in a body of the sample at various moments of time: $a - \tau = 2.4 \cdot 10^{-12} \text{ s}; \ \delta - \tau = 6.0 \cdot 10^{-11} \text{ s}$

Волновая модель

Рассмотрим вариант, когда оба механизма теплопроводности – параболический и гиперболический – функционируют независимо друг от друга, каким-то образом разделяя тепловые потоки. Сформулируем задачу для чисто волнового уравнения с сохранением смысла параметра τ_r , заимствуя начальные и граничные условия задачи для параболического уравнения (и дополняя задачу начальным условием для $\partial \theta / \partial \tau$):

$$q \frac{\partial^{2} \theta}{\partial s^{2}} = \frac{\partial^{2} \theta}{\partial \rho^{2}} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \theta}{\partial \rho} + \frac{\partial^{2} \theta}{\partial \varsigma^{2}},$$

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial \rho} + \beta \theta\right)\Big|_{\rho = \sqrt{\frac{R}{H}}} = 0, \quad \left(\frac{\partial \theta}{\partial \varsigma} + \beta \theta\right)\Big|_{\varsigma = \sqrt{\frac{H}{R}}} = 0, \quad (18)$$

$$\left(\frac{\partial \Theta}{\partial \varsigma} - \beta \Theta\right)\Big|_{\varsigma=0} = 0, \ \Theta(s,\rho,\varsigma)\Big|_{\varsigma=0}^{s=0} = \Theta_0, \ \frac{\partial \Theta}{\partial s}(s,\varsigma,\rho)\Big|_{\varsigma=0}^{s=0} = b.$$

Для решения задачи применим метод разделения переменных:

$$\theta(s, \rho, \varsigma) = F(s) W(\rho) H(\varsigma)$$

Подстановка этого разложения в дифференциальное уравнение задачи (18) приводит к обыкновенным дифференциальным уравнениям (c_1 , c_2 , c_3 – неопределенные постоянные):

$$-F''(s) = c_1F(s), c_1 = -\chi^2; F(s) = G\cos(\chi s) + G\sin(\chi s);$$

$$-H''(s) = c_3H(s), c_3 = -p^2; H(\varsigma) = D\cos(p\varsigma) + E\sin(p\varsigma);$$

$$\begin{split} &-W''+\frac{1}{\rho}W'-c_2W=0,\,c_2=\gamma c_1-c_3=-\gamma\chi^2+p^2,\\ &W''+\frac{1}{\rho}W'+(\gamma\chi^2-p^2)W=0. \end{split}$$

Решением уравнения

$$W'' + \frac{1}{\rho}W' + \nu^2 W = 0, \ \nu^2 = \gamma \chi^2 - p^2, \tag{19}$$

не имеющим особенностей в точке $\rho = 0$, по-прежнему является функция Бесселя 1-го рода нулевого порядка:

$$W(\rho) = AJ_0(\nu\rho), A = \text{const.}$$

Из граничного условия для функции θ при $\rho = \sqrt{\frac{R}{H}}$ находятся собственные числа v_i и собственные функции $J_0(v_i\rho)$, откуда получаем:

$$W(\rho) = \sum_{i=1}^{\infty} A_i W_i(\rho) = \sum_{i=1}^{\infty} A_i J_0(\nu_i \rho).$$
 (20)

Решением уравнения $H'' + p^2 H = 0$ является функция $H(\varsigma) = D\cos(p\varsigma) + E\sin(p\varsigma)$ с неопределенными коэффициентами *B* и *C*. Выполнение граничных условий

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial \varsigma} + \beta \theta\right)\Big|_{\varsigma = \sqrt{\frac{H}{R}}} = 0, \ \left(\frac{\partial \theta}{\partial \varsigma} - \beta \theta\right)\Big|_{\varsigma = 0} = 0$$

возможно, если постоянная $\sqrt{\frac{H}{R}p} = \omega$ принимает зна-

чения корней ω_j уравнения $\operatorname{ctg}(\omega) = \frac{1}{2} \left(\frac{\omega}{\sqrt{\frac{H}{R}\beta}} - \frac{\sqrt{\frac{H}{R}\beta}}{\omega} \right).$

Бесконечное семейство положительных корней $p_j = \sqrt{\frac{R}{H}}\omega_j$ позволяет получить семейство линейно независимых частных решений уравнения $H'' + p^2 H = 0$:

$$H_j(\varsigma) = \cos(p_j\varsigma) + \frac{\beta}{\chi_j}\sin(p_j\varsigma)$$

и общее решение уравнения имеет вид:

$$H(\varsigma) = \sum_{i=1}^{\infty} D_j \left[\cos(p_j \varsigma) + \frac{\beta}{p_j} \sin(p_j \varsigma) \right], D_j = \left(\frac{1}{2}\right)^j.$$

Зная собственные числа p_j и v_i , найдем матрицу собственных чисел χ_{ij} – параметров решения задачи для уравнения $F''(s) + \chi^2 F(s) = 0$:

$$\chi_{ij} = \sqrt{\frac{\nu_i^2 + p_j^2}{\gamma}}.$$

Общее решение дифференциального уравнения из задачи (18), удовлетворяющее граничным условиям, имеет вид:

$$\theta(s,\varsigma,\rho) = \sum_{i=1}^{\infty} \left\{ \sum_{j=1}^{\infty} \left[\left(G_{ij} \cos(\chi_{ij}s) + B_{ij} \sin(\chi_{ij}s) \right) \times \left(\cos(p_j\varsigma) + \frac{\beta}{p_j} \sin(p_j\varsigma) \right) \right] \right\} J_0(\nu_i \rho).$$
(21)

Неопределенные коэффициенты общего решения найдем из начальных условий для волнового уравнения. Начальное условие $\theta(s, \zeta, \rho)\Big|_{\substack{s=0\\ \zeta=0}} = \theta_0$ приводит к равенству

$$\sum_{i=1}^{\infty} \left(\sum_{j=1}^{\infty} G_{ij} \right) J_0(\mathbf{v}_i \mathbf{\rho}) = \sum_{i=1}^{\infty} A_i J_0(\mathbf{v}_i \mathbf{\rho}) = \theta_0$$

являющемуся разложением постоянной θ_0 в ряд по функциям Бесселя. Процедура вычисления коэффициентов $A_i = \sum_{j=1}^{\infty} G_{ij}$ была показана выше.

Согласно второму начальному условию

$$\left. \frac{\partial \Theta}{\partial s}(s, \varsigma, \rho) \right|_{\substack{s=0\\\varsigma=0}} = b$$

имеем

$$\frac{\partial \theta}{\partial s}(0,0,\rho) = \sum_{i=1}^{\infty} \left(\sum_{j=1}^{\infty} B_{ij} \chi_{ij} \right) J_0(\nu_i \rho) =$$
$$= \sum_{i=1}^{\infty} Q_i J_0(\nu_i \rho) = b, \ Q_i = \sum_{j=1}^{\infty} B_{ij} \chi_{ij}.$$

Коэффициенты Q_i уравнения $\sum_{i=1}^{\infty} Q_i J_0(v_i \rho) = b$ находятся по схеме вычисления коэффициентов A_i .

В задаче для волнового уравнения теплопроводности требуется выполнение двух начальных условий для всего тела цилиндра, а не только для одного его торца. Поэтому сохраняется неопределенность коэффициентов *G_{ii}* и *B_{ii}*, связанных двумя уравнениями:

$$A_{i} = \sum_{j=1}^{\infty} G_{ij}, \ Q_{i} \sum_{j=1}^{\infty} B_{ij} \chi_{ij}.$$
(22)

Поскольку требования для условий распространения теплового потока исчерпаны, то применим уже использованный способ формирования коэффициентов *G*_{ii} и *B*_{ii}:

$$G_{ij} = \left(\frac{1}{2}\right)^j A_i, \ B_{ij} = \frac{\left(\frac{1}{2}\right)^j Q_i}{\chi_{ij}}.$$

Получаем решение поставленной задачи:

$$\theta(s,\varsigma,\rho) = \sum_{i=1}^{\infty} \left\{ \sum_{j=1}^{\infty} \left[\left(\left(\frac{1}{2} \right)^{j} A_{i} \cos(\chi_{ij}s) + \frac{\left(\frac{1}{2} \right)^{j} Q_{i}}{\chi_{ij}} \sin(\chi_{ij}s) \right] \left(\cos(p_{j}\varsigma) + \frac{\beta}{p_{j}} \sin(p_{j}\varsigma) \right) \right] \right\} J_{0}(v_{i}\rho). (23)$$

Для построения графиков использованы те же размеры и свойства образца. Добавлено значение постоянной b, задающей второе начальное условие задачи; исходя из анализа результатов принято b = -5000 К. На рис. 6 показаны графики решения в различные моменты времени. Решение является бегущей волной, скорость перемещения фазы в волне температуры равна 2 235 м/с. Многократные отражения волны от плоских торцов цилиндра происходят при выполнении граничных условий, отводящих тепло от образца. Физический смысл картины сохраняется до тех пор, пока $\theta > 0$ (первые 28 мкс). Однако однородное волновое уравнение стремится к равновесному колебательному процессу относительно значения $\theta = 0$. При $\theta < 0$ теряется физический смысл тепловой релаксации и собственно температуры, и граничные условия могут перемещать отрицательное тепло в образец. Отсюда двойная периодичность временной развертки температурного поля (рис. 7). Как следует из рис. 7, а, пики 3 и 4 распределения температуры θ попадают в интервал температур, в



Рис. 6. Динамика температурного поля в тепловой волне от начала нагружения до момента времени: $a - \tau = 4,3$ мкс; $\delta - \tau = 8,7$ мкс; $s - \tau = 17,3$ мкс; $c - \tau = 26,0$ мкс

Fig. 6. Dynamics of a temperature field in a heat wave from the beginning of loading till the time moment: $a - \tau = 4.3$ mks; $\delta - \tau = 8.7$ mks; $\epsilon - \tau = 17.3$ mks; $\epsilon - \tau = 26.0$ mks

котором вследствие высокой скорости охлаждения наблюдаются недиффузионные механизмы изменения фазовых структур материала (эти пики располагаются на расстоянии 30 - 50 мкм от поверхности образца). Наибольшее по абсолютной величине значение градиента температурного поля достигается в начальный момент (*s* = 0) на глубине около 1 мм (рис. 8).

Выводы. Как правило, упрочнение поверхности металлического изделия электронным пучком или лазерным излучением предполагает возможность расплавления тонкого поверхностного слоя и фазовых превращений в нем при охлаждении [21]. Следствием больших значений градиента температурного поля и скорости его изменения во времени в твердом состоянии поверхностного слоя является возникновение в нем термических напряжений высокой интенсивности. Для анализа вышеуказанных процессов необходимо адекватное описание динамики температурного поля как следствия действия потока энергии. Привлечение в анализ задачи Стефана при коротком времени существования движущейся с затуханием границы фаз нецелесообразно. Результаты работы позволяют сделать вывод, что оба решения задачи для уравнения гиперболической теплопроводности далеки от реальной картины распространения тепла. Градиенты температурного поля в решениях задач для уравнения параболической теплопроводности и волнового уравнения находятся в одном порядке значений. Температурное поле бегущей тепловой волны с суммированием первых ее отражений в изделии следует принимать



Рис. 7. Периодичность колебаний температуры в тепловой волне от начала нагружения до момента времени: $a - \tau = 28$ мкс; $\delta - \tau = 193$ мкс

Fig. 7. Periodicity of fluctuations of temperature in a heat wave from the beginning of loading till the time moment: $a - \tau = 28$ mks; $\delta - \tau = 193$ mks



Рис. 8. Распределения основной составляющей градиента температурного поля тепловой волны вдоль оси образца в различные моменты времени:

$$I - \tau = 0; 2 - \tau = 24 \text{ MKC}; 3 - \tau = 240 \text{ MKC}; 4 - \tau = 2,4 \text{ MC}$$

Fig. 8. Distributions of the basic component of the temperature fields gradient of a heat wave along an axis of the sample at various moments of time: $l - \tau = 0; 2 - \tau = 24$ mks; $3 - \tau = 240$ mks; $4 - \tau = 2.4$ ms

в расчет при оценке фазовых превращений под влиянием температурных напряжений. Пики суммарного температурного поля в бегущей волне расположены в цилиндре периодически (с затуханием) и могут инициировать в нагружаемом импульсом материале фазовые превращения по недиффузионному механизму (например, двойникования).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1. Якушин В.Л. Поверхностное упрочнение углеродистых и низколегированных сталей потоками высокотемпературной импульсной плазмы // Технология машиностроения. 2004. № 5. С. 38-43.
- Якушин В.Л., Аун Тхурейн Хейн, Джумаев П.С. и др. Модифицирование структурно-фазового состояния феррито-мартенситных сталей воздействием потоками импульсной газовой плазмы // Перспективные материалы. 2013. № 5. С. 5 – 14.
- Князева А.Г., Поболь И.Л., Гордиенко А.И. и др. Моделирование теплофизических и физико-химических процессов, сопровождающих формирование покрытий в электроннолучевых технологиях модификации поверхностей металлических материалов // Физическая мезомеханика. 2007. Т. 10. С. 105 – 109.
- Молотков С.Г., Бащенко Л.П., Будовских Е.А. и др. Моделирование нагрева поверхности металла при электровзрывном легировании с учетом формы теплового импульса // Изв. вуз. Черная металлургия. 2013. № 6. С. 44 46.
- Лыков А.В. Теория теплопроводности: Учебное пособие. М.: Высшая школа, 1967. – 993 с.
- Cattaneo C. Sur une forme de l'equation de la chaleur eliminant le paradoxe d'une propagastion instantee // C. r. Acad. sci. 1958. Vol. 247. No. 4. P. 431 – 433.
- Lord H., Shulman Y. A generalized dynamical theory of thermoplasticity // J. Mech.Phys. Solids. 1967. Vol. 15. P. 299 – 309.
- Chen P.J., Gurtin M.E., Willams W.O. & next. A note on non simple heat conduction // Z. Angew. Math. Phys. 1968. Bd. 19. S. 969 – 970.
- Chen P.J., Gurtin M.E., Willams W.O. & next. On the thermodynamics of non-simple elastic materials with two temperatures // Z. Angew. Math. Phys. 1969. Bd. 20. S. 107 – 112.
- Warren W.E., Chen P.J. Wave propagation in two temperatures theory of thermoelasticity // Acta Mech. 1973. Vol. 16. P. 83 – 117.
- Tzou D.Y. A unified approach for heat conduction from macro to micro-scales // Trans. ASME. J. Heat Transfer. 1995. Vol. 117. P. 8 – 16.
- Quintanilla R., Horgan C.O. Spatial behaviour of solutions of the dual-phase-lag heat equation // Math. Methods Appl. Sci. 2005. Vol. 25. P. 43 – 57.
- Quintanilla R. A well-posed problem for the three-dual-phase lag heat conduction theory // J. Thermal Stresses. 2009. Vol. 32. P. 1270 – 1278.
- Kaminski W. Hyperbolic heat conduction equation for materials with a non-homoqeneous inner structure // Trans ASME Journal of Heat Transfer. 1990. Vol. 112. P. 555.
- Tien C.L., Qiu T.Q. Heat transfer mechanism during short pulse laser heating of metals // Trans ASME Journal of Heat Transfer. 1993. Vol. 115. P. 835 – 841.
- 16. Кошляков Н.С., Глинер Э.Б., Смирнов М.М. Уравнения в частных производных математической физики: Учебное пособие. – М.: Высшая школа, 1970. – 707 с.
- **17.** Дьяконов В.П. Марle 10/11/12/13/14 в математических расчетах. М.: ДМК, 2011. 799 с.
- 18. Осколкова Т.Н., Будовских Е.А., Горюшкин В.Ф. Особенности структурообразования поверхностного слоя при электровзрывном легировании карбидовольфрамового твердого сплава //

Изв. вуз. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2012. № 3. С. 46 – 50.

- Moses G.A., Duderstadt J.J. Improved treatment of electron thermal conduction in plasma hydrodynamics calculations // Phys. Fluids. 1977. Vol. 20. No. 5. P.762 – 770.
- Кудинов В.А., Карташов Э.М., Калашников В.В. Аналитические решения задач тепломассопереноса и термоупругости для многослойных конструкций: Учебное пособие. – М.: Высшая школа, 2005. – 429 с.
- Асташинский В.В. Численный расчет динамики температурных полей, определяющих фазовый состав поликристаллического железа в процессе воздействия на него компрессионного плазменного потока // Инженерно-физический журнал. 2014. Т. 87. № 4. С. 791 795.

Поступила 27 сентября 2016 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2017. VOL. 60. No. 5, pp. 398-409.

MATHEMATICAL MODELING OF THERMAL PROCESSES AT SURFACE TREATMENT OF METAL PRODUCTS WITH HIGHLY CONCENTRATED ENERGY FLOWS

V.I. Bazaikin, O.L. Bazaikina, T.N. Oskolkova, M.V. Temlyantsev

Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russia

Abstract. The modeling tasks of thermal effect of power impulse action on a surface of the plate of VK10 (KS) alloy were considered and solved. As modeling tasks for homogeneous equations of parabolic and hyperbolic heat conductions, a wave equation in a cylindrical solid of final sizes with boundary conditions of III kind were chosen. The action of power impulse from an exterior radiant was modeled by sudden appearance of initial high temperature, which spreads on a plate body under the laws expressed by various heat conduction equations, on one of the surface ends of a cylinder. Approaches of temperature fields were received in the form of a series segment of functions from eigenvalues of tasks, gradients of fields were defined. Simultaneous presence in the equation of heat conductivity of private derivatives on time of the first and second usages (the hyperbolic equation), statement of the task for it with boundary conditions of III kind and the entry condition at a cylinder end surface provides two ways (modes) of the problem's decision, both of diffusion type. For the value of the relaxation time of the heat flux of 10^{-11} s, the complete cooling of the cylindrical sample (tungsten carbide) in the first mode is minutes, in the se $cond - 10^{-10}$ s. It can be concluded that the modes for solving the problem for the hyperbolic heat equation do not correspond to the actual pattern of heat propagation. However, the linear combination of these modes as a solution of the problem preserves the possibility of obtaining a diffusion dynamics adequate to the actual process. Gradients of the temperature field in the solutions of the problems for the parabolic heat conduction equation and the wave equation are in the same order of values. The temperature field of the moving thermal wave for several of its first reflections in experimental samples should be taken into account when evaluating phase transformations and temperature stresses. The results of the theoretical analysis are compared with changes in the microstructure of the near-surface layer of a plate of alloy VK10 (KS), subjected to electric explosive loading by plasma of a titanium foil.

Keywords: power impulse, electroexplosive load, round plate, heat conduction equation, thermal relaxation, eigenvalues of task, boundary conditions of III kind, dynamics of a temperature field, subsurface layer, thermal stresses, tungsten carbide, microstructure.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-5-398-409

REFERENCES

- 1. Yakushin V.L Surface hardening of carbon and low alloyed steels by high-temperature pulsed plasma flows. *Tekhnologiya mashinostroeniya*. 2004, no. 5, pp. 38–43. (In Russ.).
- 2. Yakushin V.L., Aun Tkhurein Khein, Dzhumaev P.S. etc. Modification of structural and phase state of ferrite-martensitic steels by the influence of a pulsed flow of the gas plasma. *Perspektivnye materialy*. 2013, no. 5, pp. 5–14. (In Russ.).
- Knyazeva A.G., Pobol I.L., Gordienko A.I., Demidov V.N., Kryukova O.N., Oleschuk I.G. Simulation of thermophysical and physico-chemical processes occurring at coating formation in electronbeam technologies of surface modification of metallic materials. *Physical Mesomechanics*. 2007, vol. 10, no. 3-4, pp. 207–220.
- Molotkov S.G., Bashchenko L.P., Budovskikh E.A. etc. Modeling of heating the metal surface during electroexplosive alloying with different shape of the heat pulse. *IzvestiyaVUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2013, no. 6, pp. 44–46. (In Russ.).
- 5. Lykov A.V. *Teoriya teploprovodnosti: uchebnoe posobie* [Heat conduction theory: tutorial]. Moscow: Vysshaya shkola, 1967, 993 p. (In Russ.).
- Cattaneo C. Sur une forme de l'équation de la chaleur éliminant le paradoxe d'une propagation instantanée. *C. r. Acad. sci.* 1958, vol. 247, no. 4. pp. 431–433. (In Fr.)
- Lord H., Shulman Y. A generalized dynamical theory of thermoplasticity. J. Mech. Phys. Solids. 1967, vol. 15, pp. 299–309.
- 8. Chen P.J., Gurtin M.E., Willams W.O. A note on non-simple heat conduction. Z. Angew. Math. Phys. 1968, Bd. 19, S. 969–970.
- Chen P.J., Gurtin M.E., Willams W.O. On the thermodynamics of non-simple elastic materials with two temperatures. *Z. Angew. Math. Phys.* 1969, Bd. 20, S. 107–112.
- **10.** Warren W.E., Chen P.J. Wave propagation in two temperatures theory of thermoelasticity. *Acta Mech.* 1973, vol. 16, pp. 83–117.
- 11. Tzou D.Y. A unified approach for heat conduction from macroto micro-scales. *Trans. ASME. J. Heat Transfer.* 1995, vol. 117, pp. 8–16.
- Quintanilla R., Horgan C.O. Spatial behavior of solutions of the dual-phase-lag heat equation. *Math. Methods Appl. Sci.* 2005, vol. 25, pp. 43–57.
- **13.** Quintanilla R. A well-posed problem for the three-dual-phase lag heat conduction theory. *J. Thermal Stresses.* 2009, vol. 32, pp. 1270–1278.

- 14. Kaminski W. Hyperbolic heat conduction equation for materials with a non-homogeneous inner structure. *Trans ASME Journal of Heat Transfer*. 1990, vol. 112, p. 555.
- Tien C.L., Qiu T.Q. Heat transfer mechanism during short pulse laser heating of metals. *Trans ASME Journal of Heat Transfer*. 1993, vol. 115, pp. 835–841.
- **16.** Koshlyakov N.S., Gliner E.B., Smirnov M.M. *Uravneniya v chast-nykh proizvodnykh matematicheskoi fiziki: uchebnoe posobie* [Partial differential equations of mathematical physics: Tutorial]. Moscow: Vysshaya shkola, 1970, 707 p. (In Russ.).
- D'yakonov V.P. Maple 10/11/12/13/14 v matematicheskikh raschetakh [Maple 10/11/12/13/14 in mathematical calculations]. Moscow: DMK, 2011, 799 p. (In Russ.).
- **18.** Oskolkova T.N., Budovskikh E.A., Goryushkin V.F. Features of structure formation of the surface layer at electroexplosive alloying of a tungsten carbide hard alloy. *Izvestiya VUZov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional 'nye pokrytiya*. 2012, no. 3, pp. 46–50. (In Russ.).
- **19.** Moses G.A., Duderstadt J.J. Improved treatment of electron thermal conduction in plasma hydrodynamics calculations. *Phys. Fluids.* 1977, vol. 20, no. 5, pp.762–770.
- 20. Kudinov V.A., Kartashov E.M., Kalashnikov V.V. Analiticheskie resheniya zadach teplomassoperenosa i termouprugosti dlya mnogo-

sloinykh konstruktsii: uchebnoe posobie [Analytical solution of heat and mass transfer tasks and thermal elasticity for multilayer structures: Tutorial]. Moscow: Vysshaya shkola, 2005, 429 p. (In Russ.).

 Astashinskii V.V. Numerical calculation of the dynamics of temperature fields that determine the phase composition of polycrystalline iron during its exposure to a compression plasma flow. *Journal* of Engineering Physics and Thermophysics. 2014, vol. 87, no. 4, pp. 815–819.

Information about the authors:

V.I. Bazaikin, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Applied Mathematics and Informatics (bazaykin.vi@yandex.ru) O.L. Bazaikina, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair of

Applied Mathematics and Informatics (bazayolga@yandex.ru)

T.N. Oskolkova, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair "Metal Forming and Metal Science". OJSC "EVRAZ ZSMK" (oskolkova@kuz.ru)

M.V. Temlyantsev, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair "Thermal Power and Ecology", Vice-Rector for Research and Innovations (Ucheb.otdel@sibsiu.ru)

Received September 27, 2016

ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2017. Том 60. № 5. С. 410 – 415. © 2017. Горбатюк С.М., Морозова И.Г., Наумова М.Г.

УДК 621.78.011

РАЗРАБОТКА РАБОЧЕЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА РЕИНДУСТРИАЛИЗАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ШТАМПОВЫХ СТАЛЕЙ

Горбатюк С.М., д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Инжиниринг технологического оборудования» Морозова И.Г., к.т.н., доцент кафедры «Инжиниринг технологического оборудования» Наумова М.Г., старший преподаватель кафедры «Инжиниринг технологического оборудования» (qwerty-rita@yandex.ru)

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

Аннотация. В данной статье рассмотрены вопросы, связанные с реиндустриализацией производства на примере создания рабочей модели технического проекта современного участка термообработки штампового инструмента из специальных сталей. В ходе реиндустриализации требуется восстановить или модернизировать производственные мощности, утраченные или устаревшие в процессе деиндустриализации, произошедшей в постиндустриальный период. Разработка носит актуальный характер, так как термическая обработка является составной частью большинства технологических процессов изготовления и восстановления различного инструмента. С помощью современного отечественного оборудования есть возможность осуществления качественной термической обработки широкого спектра специальных сталей с целью обеспечения требуемых механических свойств изделий. В работе рассмотрены все основные группы штамповых сталей с точки зрения эксплуатационных свойств: стали повышенной износостойкости, вторично твердеющие стали с высоким сопротивлением смятию, стали с повышенной ударной вязкостью, стали умеренной теплостойкости и повышенной вязкости, стали повышенной теплостойкости и вязкости, стали высокой теплостойкости. Проанализированы требования к их свойствам и возможные пути достижения этих свойств с помощью различных видов термической обработки. На основании этого анализа, сопоставив знания о конкретном назначении штамповых сталей, требуемых при их эксплуатации свойствах и возможных путях их достижения с помощью термической обработки, подобрано современное оборудование для достижения требуемых результатов. С помощью современного отечественного оборудования есть возможность осуществления качественной термической обработки широкого спектра штамповых сталей с целью обеспечения требуемых механических свойств изделий. В настоящее время важно создание современных производств, объединяющих в себе колоссальный накопленный научно-производственный опыт и современные прогрессивные технологии и оборудование. Это достаточно сложная задача, как с технической, так и с экономической точки зрения.

Ключевые слова: реиндустрилизация, термическая обработка, штамповые стали, штампы, оборудование для термической обработки.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-5-410-415

Научное сообщество, политическое руководство и экономические власти страны объявили в качестве базового тренда модернизации российской экономики ее реиндустриализацию, новую индустриализацию на основе новейшего технологического уклада. В ходе реиндустриализации требуется восстановить или модернизировать производственные мощности, утраченные или устаревшие в процессе деиндустриализации, произошедшей в постиндустриальный период. В этой связи необходим переход к новой модели развития, ориентированной на реальный сектор экономики – становление новой индустрии на базе достижений научно-технологического прогресса и нового технологического уклада. Такая парадигма и получила название реиндустриализации или новой индустриализации.

При построении современных предприятий требуется разработка моделей производства, объединяющих колоссальный накопленный научно-производственный опыт и современные прогрессивные технологии и оборудование [1 – 4]. В работе представлена модель реиндустриализации производства на примере создания технического проекта современного участка термообработки штампового инструмента из специальных сталей. Разработка актуальна и востребована, так как термическая обработка является составной частью большинства технологических процессов изготовления и восстановления различного инструмента, в том числе штампового.

Главная задача работы состояла в том, чтобы на основании знания свойств штамповых сталей и требований к их эксплуатационным свойствам подобрать современное технологическое оборудование для их качественной термической обработки с целью создания технического проекта участка термообработки штампового инструмента из специальных сталей.

Штамповые стали, как правило, производят по ГОСТ 5950-2000, который определяет химический состав и вид поставки. Основные требования, предъявляемые к штамповым сталям: твердость, износостойкость, высокая ударная вязкость, тепло- и красностойкость (сохранение твердости при повышенных температурах). Однако роль того или иного свойства может изменяться в зависимости от условий работы инструмента. Поэтому химический состав и режимы термической обработки штамповых сталей могут существенно отличаться. Патентные исследования показывают, что ведется постоянная работа по совершенствованию штамповых сталей и методов упрочнения инструмента.

Стали повышенной износостойкости. Штампы для холодной листовой штамповки, как правило, устанавливаются на прессах и не подвергаются ударной нагрузке. Разогрев рабочих поверхностей при холодной деформации не превышает 300 °С, поэтому для повышения сопротивления смятию и износу увеличивают твердость рабочих частей штампа до 60 – 62 HRC. Наиболее характерными представителями штамповых сталей являются стали типа X12, которые содержат 1,4 - 2,0 % С и 10 - 13,0 % Сг, а также дополнительно легированы в небольших количествах молибденом, ванадием и вольфрамом [5]. Кроме этого, производят высокохромистые стали с повышенным содержанием ванадия (до 4,0 - 5,0 %), что способствует повышению износостойкости.

Характерной особенностью сталей этой группы является значительное количество избыточных карбидов, расположенных в виде строк или сетки, что приводит к снижению прочности, ударной вязкости и увеличению анизотропии свойств. Вместе с тем, эта особенность структуры сталей предопределяет их основное технологическое преимущество – высокую износостойкость. Дополнительное легирование стали типа X12 (2,0-2,5% C) вольфрамом, молибденом, ванадием (X12BH, Д-4, Д-5, SKД2 и др.) способствует некоторому улучшению распределения карбидной фазы, расширяет температурные интервалы аустенитизации и несколько повышает прочностные свойства.

Требуемый уровень твердости большинство сталей типа X12 сохраняют после закалки с 980 – 1050 °С и отпуска при 160 – 200 °С. Стали типа X12BM проявляют склонность к вторичному твердению после закалки с 1000 – 1040 °С, приобретая твердость 59 – 61 HRC после отпуска при 500 – 520 °С. После закалки на вторичную твердость ($t_{зак} = 1100 - 1150$ °С) и трех- четырехкратного отпуска при 500 – 530 °С стали типа X12 проявляют склонность к вторичному твердению, приобретая твердость 59 – 62 HRC. Однако нагрев под закалку при 1100 – 1150 °С приводит к значительному укрупнению зерна аустенита (№ 5 – 8), что отрицательно влияет на прочность и вязкость.

Вторично твердеющие стали с высоким сопротивлением смятию. Появление этой группы сталей было вызвано расширением процессов холодного деформирования и значительным увеличением удельного объема высокопрочных, как правило, труднодеформируемых конструкционных сталей, подвергаемых обработке давлением. Стали типа 8Х4В2С2МФ, 11ХВ2С2Ф3М, Х5С4В2Ф2НМ являются комплекснолегированными, характеризуются пониженной карбидной неоднородностью и, как следствие, повышенной прочностью. Они склонны ко вторичному твердению при отпуске в области температур 520 – 560 °C, что предопределяет их повышенную теплостойкость. Карбиды, выделившиеся в процессе твердения, а также избыточные карбиды обеспечивают сталям повышенную износостойкость.

После окончательной термической обработки рассматриваемые стали обладают высокой прочностью (≤3000 МПа), ударной вязкостью (30 – 40 Дж/см²) и пределом текучести при сжатии (до 2600 – 2800 МПа). Повышенная теплостойкость позволяет использовать их для инструментов, претерпевающих разогрев рабочих частей до 400 – 450 °С.

Стали с повышенной ударной вязкостью. Стали, входящие в третью группу, по особенностям легирования можно разделить на две подгруппы. К первой из них относятся марки типа 7ХГ2ВМ, ХГ2М, ХГ2НМ и другие [1-2], содержащие около 2 % Mn и небольшое количество хрома, молибдена (вольфрама), ванадия. Стали такого типа получили распространение в США, Англии и Японии. Характерной особенностью этих сталей является способность принимать закалку на воздухе и сохранять повышенное количество остаточного аустенита. По этой причине штампы из высокомарганцовистых сталей получают минимальную деформацию при закалке и малочувствительны к надрезу. По сравнению со сталями, содержашими 5 – 12 % Cr, эти стали имеют намного меньшую карбидную неоднородность. Высокомарганцовистые стали обладают высокой прокаливаемостью и мало склонны к обезуглероживанию при термической обработке [5]. Обладая высокой прочностью (до 3700 – 3800 МПа) и ударной вязкостью (до 120-150 Дж/см²), эта группа сталей относится к малотеплостойким. Твердость, равную 57 – 59 HRC, они приобретают после отпуска при 170 - 200 °C. Основное назначение высокомарганцовистых сталей – изготовление инструмента для прецизионной вырубки, пробивки, вытяжки и формовки изделий из низкоуглеродистых сталей и цветных сплавов [6].

Стали второй подгруппы 6Х6ВЗМФС и 6Х4М2ФС, так же как и типа 8Х4В2СМФ, 8Х4ВЗМЗФ2, Х4М3С2ВФ, обладают склонностью к вторичному твердению и имеют повышенные теплостойкость и сопротивление смятию по сравнению со сталями 7ХГ2ВМ, ХГ2М, и др. Это расширяет области их рационального применения и позволяет использовать для изготовления инструментов ударного выдавливания.

Стали умеренной теплостойкости и повышенной вязкости. К этой группе относятся стали, предназначенные в основном для изготовления молотых штампов, работающих в условиях ударного нагружения и относительно небольшого разогрева гравюры в процессе штамповки (до 500 – 550 °C). Повышенная вязкость дает возможность использовать их для изготовления штамповых кубиков и вставок для молотовых штампов. По температурным областям применения и размерам рабочих частей штампов стали условно можно разделить на две подгруппы. К первой относятся стали типа 5XHM (5XHB), которые после закалки и отпуска при 450 – 500 °C приобретают твердость 43 – 45 HRC. Такие температуры отпуска предопределяются характером легирования сталей. Присутствие небольших содержаний карбидообразующих элементов: хрома (0,5-1,5%) и молибдена или вольфрама (0,2-0,7%) существенно задерживает распад мартенсита при нагреве, но недостаточно для обеспечения вторичного твердения. Эта группа сталей до сравнительно недавнего времени была основной для инструментов молотовых штампов.

Применение стали второй группы типа 4ХМФС вследствие ее более высокой теплостойкости и прочности по сравнению с 5ХНМ обеспечивает повышение стойкости и расширяет температурный диапазон штамповки (ковки). Однако, вследствие отсутствия никеля, сталь 4ХМФС характеризуется неглубокой прокаливаемостью и более чувствительна к концентрации напряжений, чем 5ХНМ. Поэтому ее целесообразно использовать для штампов простой формы диаметром (стороной) до 350 мм.

Сталь 5Х2МНФ по уровню физико-механических свойств приближается к сталям повышенной теплостойкости, так как высокая ударная вязкость и удовлетворительная прокаливаемость позволяют с успехом использовать ее для крупногабаритных молотовых и прессовых штампов. Широкое применение этой стали взамен 5ХНМ обеспечивает повышение стойкости в 1,5 – 2,5 раза.

Стали повышенной теплостойкости и вязкости. Стали типа 4Х4ВМФС, 4Х5В2ФС, 4Х5МФС и другие применяют в основном для изготовления прессовых ставок, инструментов для высадки и выдавливания. Последнее время стали 4Х4ВМФС и 4Х5МФС находят все более широкое применение для изготовления штамповых инструментов высокоскоростных пневматических молотов.

Характерной особенностью сталей этой группы является комплексное легирование и склонность к дисперсионному твердению при отпуске в интервале температур 500 - 550 °C, что является их принципиальном отличием от стали типа 5ХНМ (5ХНВ). Более высокий уровень легирования (до 2,5 - 5,5 % Cr; 2,0 - 3,0 % W и Mo; 1,0 % V) благоприятно влияет на прочность, прокаливаемость и теплостойкость стали и дает возможность использовать их для прессовых инструментов, разогревающихся в процессе работы до 620 - 650 °C.

Повышенная ударная вязкость стали 4X3BMФ, 4X4BMФС и 4X5MФС позволяет использовать ее для небольших молотовых штампов при деформировании сталей и сплавов повышенной прочности, получая при этом существенный выигрыш в стойкости по сравнению с классическими молотовыми сталями. Особенно эффективно использование этих сталей для рабочих вставок. Сталь 4X2B2MФС по характеру легирования и основным свойствам относится к сталям повышенной теплостойкости и вязкости. Вместе с тем, она обладает наименьшей склонностью к разупрочнению и поэтому ее используют в основном для прессовых инструментов, претерпевающих значительные температурно-силовые нагрузки.

За рубежом из этой группы наибольшее распространение находят стали типа 4Х5МФС и 3Х3М3Ф.

Стали высокой теплостойкости. Теплостойкость сталей этой группы достигает 660 - 680 °C. Особенностью их является повышенное содержание вольфрама или суммы вольфрама и молибдена в количестве 3 - 6 % в сталях типа 5ХЗВЗМФС и 4Х2В5МФ, 8 - 10 % – типа 3Х2В8Ф и 2 - 18 % – типа 5ХЗВ13Ф1 и 5Х4В18Ф1.

Среди этой группы сталей до сравнительно недавнего времени наиболее распространенной в большинстве стран была марка $3X2B8\Phi$ ($3X3B9\Phi$). Однако в последние десятилетия потребление ее существенно уменьшилось, так как начали широко использовать комплексно-легированные более теплостойкие стали типа $5X3B3M\PhiC$, $4X2B5M\Phi$ и др. При нагреве выше 680 - 690 °C скорость разупрочнения штамповых сталей типа $5X3B3M\PhiC$ резко возрастает и различие по твердости между всеми сталями, входящими в группу высокой теплостойкости, практически не наблюдается. Это обстоятельство свидетельствует о том, что для стали на основе α -железа с карбидным упрочнением температуры разогрева порядка 690 - 700 °C являются предельными.

Обращает на себя внимание наличие в марочниках многих стран, в том числе США, Германии, Франции, Японии высоколегированных сталей с содержанием вольфрама или суммы вольфрама и молибдена до 12 - 18 %, которые являются практически полными аналогами быстрорежущих сталей типа P6M5, P9, P12 и P18 с содержание углерода 0,5 - 0,6 %. Эту группу сталей применяют для некоторых видов прессовых и холодновысадочных инструментов в относительно небольших масштабах.

Термическая обработка штампового инструмента. Вследствие пониженной теплопроводности штамповых сталей рекомендуется одно- или двухступенчатый подогрев, температуру которого выбирают в зависимости от марки стали и конструкции инструментов. В среднем она для последнего подогрева составляет 700 – 850 °C.

Продолжительность выдержки при температурах аустенитизации устанавливают не только с учетом полного прогрева инструментов, но и растворения того количества углерода и легирующих элементов, которое может быть переведено в аустенит при данных условиях нагрева. Короткая выдержка не обеспечивает достаточной прокаливаемости и теплостойкости, а излишне длительная выдержка вызывает рост зерна и обезуглероживание. Для высоколегированных сталей, которые содержат более труднорастворимые карбиды (типа Me_6 C, MeC), продолжительность выдержки, как правило, больше, чем для низколегированных сталей (с карбидами типа Me_3 C, Me_7 C₃ и Me_{23} C₆). Время выдержки при нагреве в соляных ваннах выбирают из следующего расчета [7]:

-18-24 с на 1 мм (диаметра) инструмента при подогреве в интервале 700-850 °C и при окончательном нагреве в интервале 800-900 °C;

– при нагреве до 1000 – 1150 °С для сталей с суммарным содержанием вольфрама, молибдена и ванадия до 1,5; 3; 3,5 % и более – 15; 20 – 30; 30 – 50 с на 1 мм толщины (диаметра) инструмента соответственно.

При нагреве в камерных печах выдержки обычно подбирают опытным путем в зависимости от способа упаковки инструментов, мощности печи и др. Без учета времени прогрева упаковки можно принимать выдержку в печи из расчета 50 – 70 с на 1 мм толщины (диаметра) [8].

Отпуск инструментов проводят в камерных электрических печах или низкотемпературных печах – в ваннах с расплавами солей. Выдержку при отпуске выбирают из расчета 100 - 150 с на 1 мм толщины (диаметра инструмента), но не менее 1,5 - 2,0 ч. Охлаждение после отпуска – на воздухе. При проведении термической обработки инструментов из вторично твердеющих штамповых сталей для холодного деформирования выполняют трех- четырехкратный отпуск продолжительностью 1,0 - 1,5 ч каждый для более полного распада остаточного аустенита [9].

Контроль качества термической обработки инструментов осуществляют наружным осмотром (выявлением закалочных трещин, оплавленных участков и других поверхностных дефектов), а также проверяют твердость и коробление. У штамповых инструментов из высоколегированных и среднелегированных сталей, подвергаемых закалке от высоких температур, необходимо контролировать наличие и глубину обезуглероженного (или науглероженного) слоя и величину зерна аустенита после закалки. Для этого вместе с партией инструментов закаливают специальные образцы-свидетели.

Действительное зерно аустенита в штамповых сталях чаще всего выявляют химическим или электролитическим травлением микрошлифов, полученных на образцах-свидетелях, охлажденных на воздухе. Более надежное выявление зерна аустенита в штамповых сталях эвтектоидного (или близкого к нему) и заэвтектоидного классов с температурой закалки выше 900 °C достигается при использовании следующей методики. Образец-свидетель после аустенизации переносят в печь или соляную ванну с температурой, равной $Ar_3 + (15 - 20 \text{ °C})$, выдерживают в течение 20 - 40 мин, а затем ускоренно охлаждают в масле или воде. При такой изотермической выдержке аустенита, пересы

щенного углеродом и легирующими элементами, выделяются карбиды, которые располагаются преимущественно по границам зерен, декорируя их. Последующее химическое травление шлифа в 4 – 10 %-ном спиртовом растворе азотной кислоты обеспечивает четкое выявление границ зерен.

Вследствие большой дисперсности структуры штамповых сталей номер аустенитного зерна лучше определять при 400 или 500-кратном увеличении с последующим пересчетом на номер зерна при 100-кратном увеличении [10].

Оборудование для термической обработки штампового инструмента. Применение для термической обработки современного отечественного оборудования, имеющего необходимые сертификаты Ростехнадзора, способствует решению задачи импортозамещения в промышленности и экономически выгодно для потребителя. Основным оборудованием термических отделений отечественных предприятий при инструментальных цехах являются камерные электрические печи типа СНО и СНЗ и плазменные печи типа ТНО различных размеров. На высокие температуры (1300 °С и выше) электрические печи применяются с неметаллическими нагревателями (корундовыми или из дисилицида молибдена). Тяжелые штампы нагревают в печах типа ТДО и СДО с выдвижным подом.

Количество оборудования и его расположение могут быть самыми разнообразными в зависимости от вида обрабатываемого инструмента и производительности отделения. Печи для отжига и закалки и ванны располагают в один или два ряда вдоль стен цеха. Камерные печи обслуживают передвижной загрузочной тележкой. Перед печами помещаются закалочные баки и селитровые ванны для ступенчатой закалки. Отпускные шахтные печи устанавливают на продолжении ряда закалочных печей или в другом ряду параллельно печам.

Современное оборудование для термической обработки характеризуется высокой степенью автоматизации и обеспечивает контроль режимов нагрева и охлаждения. На рисунке показан универсальный агрегат для закалки и химико-термической обработки СНЦ 6.9.6/9,5 [11].

Агрегат СНЦА 6.9.6/7 предназначен для термической обработки инструмента режимами закалки с нагревом в защитной атмосфере, отжига с ускоренным охлаждением в защитной атмосфере, цементации, нитроцементации, высокого и низкого отпуска.

Конструкция на базе камерных печей позволяет создавать максимально гибкую производственную систему термического участка и производить в полуавтоматическом режиме термическую обработку как изделий, изготавливаемых крупносерийно, так и единичных изделий в едином производственном цикле.

Встроенная закалочная ванна оборудована узлами подогрева и охлаждения закалочной жидкости. При закалке в масло садка на нижней площадке лифта опус-



Структурная схема универсальной печи СНЦ 6.9.6/9,5

Structural diagram of the universal furnace SNTs 6.9.6/9.5

кается в направленный ламинарный поток масла, создаваемый мешалкой и направляющими в ванне, что обеспечивает на деталях максимальную равномерность и качество закалки.

Для обеспечения высокой равномерности температуры и состава атмосферы под сводом печи установлен вентилятор из жаропрочной стали. Для создания контролируемой атмосферы в печь встроен специальный генератор печной атмосферы.

Углеродный потенциал атмосферы печи непрерывно измеряется и автоматически регулируется путем изменения состава атмосферы печи.

Таким образом, с помощью современного отечественного оборудования имеется возможность осуществления качественной термической обработки широкого спектра специальных сталей [12] с целью обеспечения требуемых механических свойств изделий.

Накопленный российскими учеными опыт показывает, что для конкретной практической реиндустриализации необходимо использовать, прежде всего, такие процессы, как импортозамещающий реинжиниринг [13], восстановление и модернизацию производства [14 – 19].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Glukhov L.M., Gorbatyuk S.M., Morozova I.G., Naumova M.G. Effective laser technology for making metal products and tools // Metallurgist. 2016. Vol. 60. No. 3. P. 306 – 312.
- Gorbatyuk S.M., Kochanov A.V. Method and equipment for mechanically strengthening the surface of rolling-mill rolls // Metallurgist. 2012. Vol. 56. P. 279 – 283.
- Gorbatyuk S.M., Morozova I.G., Naumova M.G. Color mark formation on a metal surface by a highly concentrated energy source // Metallurgist. 2016. Vol. 60. P. 646 – 650.
- Gorbatyuk S.M., Osadchii V.A., Tuktarov E.Z. Calculation of the geometric parameters of rotary rolling by using the automated design system Autodesk Inventor // Metallurgist. 2011. Vol. 55. P. 543 – 546.
- Позняк Л.А., Скрынченко Ю.М., Тишаев С.И. Штамповые стали. – М.: Металлургия, 1980. – 244 с.

- Radyuk A.G., Gorbatyuk S.M., Gerasimova A.A. Use of electricarc metallization to recondition the working surfaces of the narrow walls of thick-walled slab molds // Metallurgist. 2011. Vol. 55. P. 419 – 423.
- Гольдштейн М.И., Грачев С.В., Векслер Ю.Г. Специальные стали. – М.: Металлургия, 1985. – 408 с.
- Инструментальные стали: Справочник / Л.А. Позняк, Ю.М. Скрынченко и др. – М.: Металлургия, 1977. – 168 с.
- Лахтина Ю.М., Рахштадт А.Г. Термическая обработка в машиностроении: Справочник. – М.: Машиностроение, 1982. – 496 с.
- Бернштейн М.Л., Рахштадт А.Г. Металловедение и термическая обработка стали: Справочник. Т. 1. Методы испытаний и исследования. – М.: Металлургия, 1983. – 367 с.
- Оборудование для термообработки ЗАО Накал Промышленные печи. http://www.nakal.ru/catalog/ (дата обращения 20.02.2016).
- Чиченев Н.А., Ян Чжун Минь, Савченко В.С. Описание процесса лазерной закалки металлов на основе применения методов подобия и размерностей // Изв. вуз. Черная металлургия. 1995. № 7. С. 68 – 69.
- Chichenev N.A. Import-replacing re-engineering of the drive of the rollers in the intermediate roller table of a continuous bloom caster // Metallurgist. 2015. Vol. 58. No. 9 – 10. P. 892 – 895.
- Zakharov A.N., Gorbatyuk S.M., Borisevich V.G Modernizing a press for making refractories // Metallurgist. 2008. Vol. 52. No. 7 – 8. P. 420 – 423.
- Мажирин Е.А., Чиченев Н.А., Задорожный В.Д. Модернизация конструкции блоков станинных роликов толстолистового стана 2800 ОАО «Уральская сталь» // Сталь. 2008. № 12. С. 106 – 108.
- Alyushin Yu.A. Energy nature of centrifugal and Newtonian forces // International Journal of Mechanical Engineering and Automation (IJMEA). 2016. Vol. 3. No. 3. P. 121 – 127.
- Крюков И.Ю., Наумова М.Г., Вдовин К.Н., Ларина Т.П. Разработка математической модели теплового состояния кристаллизующейся заготовки прямоугольного сечения в горизонтальной машине полунепрерывного литья // Фундаментальные исследования. 2016. № 10 (2). С. 306 – 311.
- Gorbatyuk S.M., Shapoval A.A., Mos'pan D.V., Dragobetskii V.V. Production of periodic bars by vibrational drawing // Steel in Translation. 2016. Vol. 46. Issue 7. P. 474 – 478.
- Bedolla-Jacuinde A., Guerra F.V., Rainforth M. etc. Sliding wear behavior of austempered ductile iron microalloyed with boron // Wear. 2015. Vol. 330 – 331. P. 23 – 31.

Поступила 23 ноября 2016 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2017. VOL. 60. No. 5, pp. 410-415.

DEVELOPMENT OF THE WORKING MODEL OF PRODUCTION REINDUSTRIALIZATION OF DIE STEEL HEAT TREATMENT

S.M. Gorbatyuk, I.G. Morozova, M.G. Naumova

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

- Abstract. The article considers the issues related to production reindustrialization using an example of creating a working model of engineering design of the current heat treatment of stamping tool from special steel. In the process of reindustrialization it requires restoring or modernizing the production facilities, lost or outdated during deindustrialization in the postindustrial period. The development is relevant because heat treatment is integral part of the most manufacturing and conditioning processes of different instruments. With the help of national modern equipment there are opportunities for high-quality heat treatment of wide range of special steels in order to ensure the required mechanical properties of products. All major groups of die steels are considered in terms of working properties: steels with increased wear resistance, rehardened steels with high-resistance to crumbling, high impact steels, steels with medium heat resistance and higher viscosity, steels with increased heat resistance and higher viscosity, high heat resistance steels. The requirements to their properties and possible ways of obtaining these properties by different kinds of heat treatment were analyzed. Based on this analysis, by comparing of knowledge about precise use of die steels, required operation properties and possible ways of their obtaining with help of heat treatment, the modern equipment was selected to achieve the required results. There is a possibility for highquality heat treatment of wide range of die steels with Russian modern equipment in order to ensure the required mechanical characteristics of products. Currently, it is important to create modern productions that combine the colossal accumulated scientific and production experience and modern advanced technologies and equipment. It's quite a difficult task both from a technical and economic perspective.
- *Keywords*: reindustrialization, technical project creating, die steels, technical producing processes.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-5-410-415

REFERENCES

- Glukhov L.M., Gorbatyuk S.M., Morozova I.G., Naumova M.G. Effective Laser Technology for Making Metal Products and Tools. *Metallurgist*. 2016, vol. 60, no. 3, pp. 306–312.
- Gorbatyuk S.M., Kochanov A.V. Method and equipment for mechanically strengthening the surface of rolling-mill rolls. *Metallurgist*. 2012, vol. 56, pp. 279–283.
- Gorbatyuk S.M., Morozova I.G., Naumova M.G. Color Mark Formation on a Metal Surface by a Highly Concentrated Energy Source. *Metallurgist*. 2016, vol. 60, pp. 646–650.
- Gorbatyuk S.M., Osadchii V.A., Tuktarov E.Z. Calculation of the geometric parameters of rotary rolling by using the automated design system Autodesk Inventor. *Metallurgist*. 2011, vol. 55, pp. 543–546.
- Poznyak L.A., Skrynchenko Yu.M., Tishaev S.I. Shtampovye stali [Die steels]. Moscow: Metallurgiya, 1980, 244 p. (In Russ.).
- Radyuk A.G., Gorbatyuk S.M., Gerasimova A.A. Use of electricarc metallization to recondition the working surfaces of the narrow walls of thick-walled slab molds. *Metallurgist.* 2011, vol. 55, pp. 419–423.

- Gol'dshtein M.I., Grachev S.V., Veksler Yu.G. Spetsial'nye stali [Special steels]. Moscow: Metallurgiya, 1985, 408 p. (In Russ.).
- Poznyak L.A., Skrynchenko Yu.M. etc. *Instrumental'nye stali*. *Spravochnik* [Tool steel. Directory]. Moscow: Metallurgiya, 1977, 168 p. (In Russ.).
- Lakhtina Yu.M., Rakhshtad A.G. *Termicheskaya obrabotka v ma-shinostroenii*. Spravochnik [Heat treatment in mechanical engineering. Directory]. Moscow: Mashinostroenie, 1982, 496 p. (In Russ.).
- Bernshtein M.L., Rakhshtadt A.G. Metallovedenie i termicheskaya obrabotka stali. Spravochnik. T. 1. Metody ispytanii i issledovaniya [Metallography and heat treatment of steel: Directory. Vol. 1. Test methods and research]. Moscow: Metallurgiya, 1983, 367 p. (In Russ.).
- Oborudovanie dlya termoobrabotki ZAO Nakal Promyshlennye pechi [Heat treatment equipment of JSC "Nakal-Industrial furnaces"]. Available at URL: http://www.nakal.ru/catalog/ (Accessed 20.02.2016) (In Russ.).
- Chichenev N.A., Yan Chzhun Min', Savchenko V.S. Description of the process of laser quenching of metals based on the method of similarity and dimensions. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1995, no. 7, pp. 68–69. (In Russ.).
- Chichenev N.A. Import-replacing re-engineering of the drive of the rollers in the intermediate roller table of a continuous bloom caster. *Metallurgist.* 2015, vol. 58, no. 9-10, pp. 892–895.
- Zakharov A.N., Gorbatyuk S.M., Borisevich V.G Modernizing a press for making refractories. *Metallurgist*. 2008, vol. 52, no. 7-8, pp. 420–423.
- Mazhirin E.A., Chichenev N.A., Zadorozhnyi V.D. Modernizing the track units of the 2800 thick-sheet mill at OAO Ural'skaya Stal. *Steel in Translation*. 2008, vol. 38, no. 12, pp. 1048–1050.
- Alyushin Yu.A. Energy nature of centrifugal and Newtonian forces. International Journal of Mechanical Engineering and Automation (IJMEA). 2016, vol. 3, no. 3, pp. 121–127.
- Kryukov I.Yu., Naumova M.G., Vdovin K.N., Larina T.P. Development of a mathematical model of the thermal state of crystallizing billet of rectangular cross section in a horizontal semi-continuous casting machine. *Fundamental'nye issledovaniya*. 2016, no. 10(2), pp. 306–311. (In Russ.).
- Gorbatyuk S.M., Shapoval A.A., Mos'pan D.V., Dragobetskii V.V. Production of periodic bars by vibrational drawing. *Steel in Translation*. 2016, vol. 46, Issue 7, pp. 474–478.
- **19.** Bedolla-Jacuinde A., Guerra F.V., Rainforth M. etc. Sliding wear behavior of austempered ductile iron microalloyed with boron. *Wear.* 2015, vol. 330-331, pp. 23–31.

Information about the authors:

S.M. Gorbatyuk, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Chair "Engineering of Technological Equipment"

I.G. Morozova, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair "Engineering of Technological Equipment"

M.G. Naumova, *Senior Lecturer of the Chair "Engineering of Technological Equipment"* (qwerty-rita@yandex.ru)

Received November 23, 2016

ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2017. Том 60. № 5. С. 416 – 419. © 2017. Александров А.А., Дашевский В.Я.

УДК 669.014

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ Ni-Co-Cr, СОДЕРЖАЩИХ АЛЮМИНИЙ*

Александров А.А.¹, к.т.н., старший научный сотрудник (a.a.aleksandrov@gmail.com) Дашевский В.Я.^{1,2}, д.т.н., профессор кафедры энергоэффективных и ресурсосберегающих промышленных технологий, зав. лабораторией (vdashev@imet.ac.ru)

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

Аннотация. Проведен термодинамический анализ растворов кислорода в расплавах системы Ni-Co-Cr, содержащих алюминий. В качестве базовых рассмотрены сплавы Ni – 10 % Co – 15 % Cr, Ni – 15 % Co – 10 % Cr, Ni – 20 % Co – 15 % Cr и Ni – 40 % Co – 10 % Cr. Рассчитаны зависимости растворимости кислорода в расплавах системы Ni-Co-Cr от содержания алюминия при 1873 К. Алюминий при весьма малых содержаниях практически не влияет на концентрацию кислорода в расплаве, дальнейшее повышение содержания алюминия приводит к весьма существенному снижению концентрации кислорода в расплаве. Определены содержания алюминия, при которых происходит смена механизма реакции раскисления в исследуемых расплавах.

Ключевые слова: система Ni-Co-Cr, расплавы, алюминий, кислород, термодинамический анализ.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-5-416-419

Сплавы системы Ni–Co–Cr широко используют в современной технике [1, 2]. Из всего многообразия их составов можно выделить четыре наиболее часто встречающихся состава основы сплавов: Ni – 10 % Co – 15 % Cr, Ni – 15 % Co – 10 % Cr, Ni – 20 % Co – 15 % Cr и Ni – 40 % Co – 10 % Cr. Одной из вредных примесей в этих сплавах является кислород. При производстве сплавов Ni–Co–Cr часто в качестве раскислителя используют алюминий. Для практики производства такого рода сплавов представляет значительный интерес изучение влияния алюминия на растворимость кислорода в них. Наличие данных о термодинамике растворов кислорода в жидких никеле и кобальте [3 – 6] позволяет оценить влияние алюминия на растворимость кислорода в расплавах системы Ni–Co–Cr.

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, содержащимся в расплаве, является оксид Cr₂O₃ [7]:

$$Cr_{2}O_{3}(TB) = 2[Cr] + 3[O];$$

$$K_{Cr} = \frac{([\% Cr] f_{Cr})^{2} ([\% O] f_{O})^{3}}{a_{Cr,O_{3}}}.$$
 (1)

Концентрацию кислорода, равновесную с заданным содержанием хрома в расплаве, для реакции (1) можно рассчитать по уравнению [7]

$$lg[\% O]_{Cr} = \frac{1}{3} lg K_{Cr} + \frac{1}{3} lg a_{Cr_2O_3} - \frac{2}{3} lg[\% Cr] - -\left(\frac{2}{3} e_{Cr(Ni-Co)}^{Cr} + e_{O(Ni-Co)}^{Cr}\right) [\% Cr] - -\left(e_{O(Ni-Co)}^{O} + \frac{2}{3} e_{Cr(Ni-Co)}^{O}\right) \left(\frac{K_{Cr}}{[\% Cr]^2 f_{Cr}^2}\right)^{1/3} - - r_{O(Ni-Co)}^{Cr} [\% Cr]^2.$$
(2)

При раскислении расплавов Ni – 10 % Co – 15 % Cr, Ni – 15 % Co – 10 % Cr, Ni – 20 % Co – 15 % Cr и Ni – 40 % Co – 10 % Cr алюминием при весьма низких его содержаниях, когда хром является более сильным раскислителем, концентрацию кислорода, равновесную с заданным содержанием хрома и алюминия, можно рассчитать по уравнению

$$lg[\% O]_{Cr+Al} = lg[\% O]_{Cr} - \left(\frac{2}{3}e_{Cr(Ni-Co)}^{Al} + e_{O(Ni-Co)}^{Al}\right)[\% Al].$$
(3)

С учетом значений параметров взаимодействия уравнение (3) примет вид:

Ni – 10 % Co – 15 % Cr:

$$lg[\% O]_{Cr+Al} = -1,762 + 1,460[\% Al]; \qquad (3a)$$

Ni – 15 % Co – 10 % Cr:

^{*} Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №16-33-60138 мол_а_дк.

$$lg[\% O]_{Cr+Al} = -2,064 + 1,469[\% Al]; \qquad (36)$$

Ni – 20 % Co – 15 % Cr:

$$lg[\% O]_{Cr+Al} = -1,782 + 1,478[\% Al];$$
(3*e*)

Ni – 40 % Co – 10 % Cr:

$$lg[\% O]_{Cr+Al} = -2,106 + 1,513[\% Al].$$
 (32)

Использованные в расчетах значения констант равновесия реакций раскисления и параметров взаимодействия при 1873 К приведены в таблице. Величины параметров взаимодействия определяли по уравнению $\varepsilon_{i(\text{Ni-Co})}^{j} = \varepsilon_{i(\text{Ni})}^{j} X_{\text{Ni}} + \varepsilon_{i(\text{Co})}^{j} X_{\text{Co}}$ [7].

При более высоких содержаниях алюминия в расплаве, когда уже он является более сильным раскислителем, его взаимодействие с кислородом описывается реакцией

Al₂O₃(TB) = 2[Al] + 3[O];

$$K_{Al} = \frac{([\% Al] f_{Al})^2 ([\% O] f_O)^3}{a_{Al_2O_3}}.$$
(4)

Концентрацию кислорода, равновесную с заданным содержанием алюминия и хрома, можно рассчитать по уравнению

$$lg[\% O]_{Al+Cr} = \frac{1}{3} lg K_{Al} - \frac{2}{3} lg[\% Al] - \left(\frac{2}{3} e_{Al(Ni-Co)}^{Al} + e_{O(Ni-Co)}^{Al}\right) [\% Al] - \left(\frac{2}{3} e_{Al(Ni-Co)}^{Al} + e_{O(Ni-Co)}^{Al}\right) [\% Al] - \frac{1}{3} e_{Al(Ni-Co)}^{Al} + \frac{1}{3} e_{O(Ni-Co)}^{Al} + \frac{1}{3} e_{O(Ni-Co$$

$$-\left(\frac{2}{3}e_{Al(Ni-Co)}^{Cr} + e_{O(Ni-Co)}^{Cr}\right)[\% Cr] - \left(\frac{2}{3}e_{Al(Ni-Co)}^{O} + e_{O(Ni-Co)}^{O}\right)\left(\frac{K_{Al}}{[\% Al]^{2}f_{Al}^{2}}\right)^{1/3} - -r_{O}^{Cr}[\% Cr]^{2}.$$
 (5)

С учетом величины константы равновесия реакции раскисления алюминием и параметров взаимодействия (см. таблицу) уравнение (5) примет вид:

$$lg[\% O]_{Al+Cr} = -3,161 - \frac{2}{3} lg[\% Al] + +1,432[\% Al] + \frac{4,539 \cdot 10^{-5}}{[\% Al]^{2/3}};$$
 (5*a*)

Ni – 15 % Co – 10 % Cr:

$$lg[\% O]_{Al+Cr} = -3,557 - \frac{2}{3} lg[\% Al] + +1,441[\% Al] + \frac{4,481 \cdot 10^{-5}}{[\% Al]^{2/3}};$$
 (56)

Ni - 20 % Co - 15 % Cr:

$$lg[\% O]_{Al+Cr} = -3,253 - \frac{2}{3} lg[\% Al] + +1,450[\% Al] + \frac{4,339 \cdot 10^{-5}}{[\% Al]^{2/3}};$$
 (5e)

Значения констант равновесия реакций (1) и (4) и параметров взаимодействия для расплавов системы Ni-Co-Cr при 1873 К

Equilibrium constants for reactions (1) and (4), and interaction parameters for the Ni-Co-Cr melts at 1873 K

Параметр	Co, %					
	0	10	15	20	40	100
$\lg K_{\rm Cr}[7]$	-7,753	-7,764	-7,577	-7,522	-7,326	-7,029
$\lg K_{A1}[8]$	-13,739	-13,701	-13,726	-13,775	-14,166	-15,501
$e_{ m Cr}^{ m Cr}$	0,0083 [4]	0,0075	0,0071	0,0067	0,0050	0 [6]
e_0^0	0 [4]	0	0	0	0	0 [5]
$e_{\mathrm{O}}^{\mathrm{Cr}}$	-0,15 [7]	-0,142	-0,138	-0,134	-0,118	-0,07 [5]
$e_{ m Cr}^{ m O}$	-0,50 [7]	-0,474	-0,461	-0,448	-0,397	-0,24 [5]
$r_{\rm O}^{\rm Cr}$	2,415.10-3 [7]	2,176.10-3	2,057.10-3	1,937.10-3	1,457.10-3	0 [5]
$e_{ m Al}^{ m Al}$	0,085 [3]	0,084	0,084	0,083	0,081	0,076 [5]
$e_{ m O}^{ m Al}$	-1,47 [3]	-1,488	-1,497	-1,506	-1,542	-1,65 [6]
$e_{ m Al}^{ m O}$	-2,482 [3]	-2,512	-2,527	-2,542	-2,603	-2,786 [6]
$e_{ m Al}^{ m Cr}$	0,0233 [9]	0,0235	0,0236	0,0237	0,0241	0,0253 [10]
$e_{\rm Cr}^{\rm Al}$	0,0408 [9]	0,0412	0,0414	0,0416	0,0424	0,0447 [10]

Ni - 40 % Co - 10 % Cr:

$$lg[\% O]_{Al+Cr} = -3,847 - \frac{2}{3} lg[\% Al] + + 1,487[\% Al] + \frac{3,292 \cdot 10^{-5}}{[\% Al]^{2/3}}.$$
 (52)

Решая совместно уравнения (3) и (5), можно определить содержание алюминия [% Al]^{*}, при котором происходит смена механизма реакции раскисления. При решении уравнений в первом приближении пренебрегаем членами, содержащими параметры взаимодействия, в связи с их малостью, откуда получаем:

Сплав	[% Al]*
Ni – 10 % Co – 15 % Cr	0,0080
Ni – 15 % Co – 10 % Cr	0,0058
Ni – 20 % Co – 15 % Cr	0,0062
Ni – 40 % Co – 10 % Cr	0,0024

Рассчитанные по уравнениям (3a) - (3z) и (5a) - (5z) равновесные концентрации кислорода в расплавах Ni – 10 % Co – 15 % Cr, Ni – 15 % Co – 10 % Cr, Ni – 20 % Co – 15 % Cr и Ni – 40 % Co – 10 % Cr при 1873 К приведены на рисунке. Как видно из представленных данных, алюминий при весьма малых содержа-



Зависимость концентрации кислорода от содержания алюминия в расплавах Ni – 10 % Co – 15 % Cr (1), Ni – 15 % Co – 10 % Cr (2), Ni – 20 % Co – 15 % Cr (3) и Ni – 40 % Co – 10 % Cr (4) при 1873 К

ниях практически не влияет на концентрацию кислорода в расплаве. Дальнейшее повышение содержания алюминия приводит к весьма существенному снижению концентрации кислорода в расплаве.

Выводы. Рассчитаны зависимости растворимости кислорода в расплавах системы Ni-Co-Cr от содержания алюминия при 1873 К. В расплавах системы Ni-Co-Cr алюминий при весьма малых содержаниях практически не влияет на концентрацию кислорода в расплаве, дальнейшее повышение содержания алюминия приводит к весьма существенному снижению концентрации кислорода в расплаве. Определены содержания алюминия [% Al]*, при которых происходит смена механизма реакции раскисления расплавов Ni – 10 % Co – 15 % Cr, Ni – 15 % Co – 10 % Cr, Ni – 20 % Co – 15 % Cr и Ni – 40 % Co – 10 % Cr. Полученные результаты позволяют заключить, что использование алюминия в качестве раскислителя при производстве сплавов системы Ni-Co-Cr позволит получить конечный металл с весьма низкой концентрацией кислорода.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Логунов А.В., Шмотин Ю.А. Современные жаропрочные никелевые сплавы для дисковых газовых турбин. – М.: Наука и технологии, 2013. – 264 с.
- Прецизионные сплавы: Справочник / Под ред. Б.В. Молотилова. – 2 изд. – М.: Металлургия, 1983. – 439 с.
- Ishii F., Ban-ya S. Equilibrium between aluminum and oxygen in liquid nickel and nickel-iron alloy // Tetsu to Hagane. 1995. Vol. 81. No. 1. P. 22 – 27.
- 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.
- Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of dilute liquid cobalt alloys // Canadian Metallurgical quarterly. 1976. Vol. 15. No. 2. P. 123 – 127.
- Куликов И.С. Раскисление металлов. М.: Металлургия, 1975. – 504 с.
- Александров А.А., Дашевский В.Я. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Ni-Co, содержащих хром // Металлы. 2016. № 4. С. 71 – 78.
- 8. Александров А.А., Дашевский В.Я., Леонтьев Л.И. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Ni-Co, содержащих алюминий // Металлы. 2017. № 4. С. 71 – 78.
- 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.
- 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.

Поступила 28 марта 2017 г.

Dependence of the oxygen concentration on the aluminum content in Ni – 10 % Co – 15 % Cr (1), Ni – 15 % Co – 10 % Cr (2), Ni – 20 % Co – 15 % Cr (3) and Ni – 40 % Co – 10 % Cr (4) melts at 1873 K

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2017. VOL. 60. No. 5, pp. 416-419.

OXYGEN SOLUBILITY IN ALUMINUM-CONTAINING 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 oxygen solutions in aluminum-containing Ni−Co−Cr melts has been carried out. As the base alloys Ni – 10 % Co – 15 % Cr, Ni – 15 % Co – 10 % Cr, Ni – 20 % Co – 15 % Cr and Ni – 40 % Co – 10 % Cr were considered. The dependences of the oxygen solubility on the content of aluminum in Ni−Co−Cr melts were calculated at 1873 K. Aluminum at very low levels practically does not effect on the oxygen concentration in the melt, a further increase of the aluminum content leads to a very significant decrease of the oxygen concentration in the melt. Aluminum contents under which the mechanism of the deoxidation reaction changes were determined in investigated melts.
- Keywords: Ni-Co-Cr system, melts, aluminum, oxygen, thermodynamic analysis.
- *Keywords*: red mud, sintering, residues, sinter pot, sinter burden, microstructural examination, low-alkali red mud, impact resistance, abrasion strength, ferrite bond, silicate bond.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-5-416-419

REFERENCES

- Logunov A.V., Shmotin Yu.A. Sovremennye zharoprochnye nikelevye splavy dlya diskovykh gazovykh turbin [Modern heat-resistant nickel alloys for disks gas turbines]. Moscow: Nauka i tekhnologii, 2013, 264 p. (In Russ.).
- Pretsyzionnye splavy: spravochnik [Precision alloys: Handbook]. B.V. Molotilov ed. Moscow: Metallurgiya, 1983, 439 p. (In Russ.).
- **3.** Ishii F., Ban-ya S. Equilibrium between aluminum and oxygen in liquid nickel and nickel-iron alloy. *Tetsu to Hagane*. 1995, vol. 81, no. 1, pp. 22–27.

- 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.
- 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.).
- 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.
- Aleksandrov A.A., Dashevskii V.Ya., Leont'ev L.I. Thermodynamics of the oxygen solutions in aluminum-containing Ni–Co melts. *Metally*. 2017, no. 4, pp. 71–78. (In Russ.).
- **9.** Belyanchikov L.N. Universal method for recalculating the interaction parameters of elements in changing the matrix of alloys using the quasi-regular solution theory. Part. II. Estimating the interaction parameters of elements in nickel–based alloys. *Elektrometallurgiya*. 2009, no. 2, pp. 29–38. (In Russ.).
- 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.).
- Acknowledgements. The reported study was supported by RFBR, research project no. 16-33-60138 mol_a_dk.

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 March 28, 2017

Над номером работали:

Леонтьев Л.И., главный редактор

Полулях Л.А., ответственный секретарь

Ивани Е.А., заместитель главного редактора

Потапова Е.Ю., заместитель главного редактора по развитию

Долицкая О.А., научный редактор

Расенець В.В., верстка, иллюстрации

Кузнецов А.А., системный администратор

Острогорская Г.Ю., менеджер по работе с клиентами

Подписано в печать 22.05.2017. Формат 60×90 ¹/₈. Бум. офсетная № 1. Печать цифровая. Усл. печ. л. 10,5. Заказ 5565. Цена свободная.

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

IZVESTIVA FERROUS METALLURGY

DETERMINATION OF CHLORINE IN FEATURES OF BLAST FURNACE

PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS, PRODUCTION AND APPLICATION OF BORON-BEARING COMPLEX FERROALLOYS

CONNECTION OF THE TEMPERATURE IN CONTACT AREA OF THE WHEEL-RAIL SYSTEM WITH THE RAILWAY SLOPE OF INDUSTRIAL RAILWAY TRANSPORT

INFLUENCE OF DAMAGEABILITY OF LOW-ALLOYED STEEL ON ITS PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES

"JCOE" CALCULATION OF GEOMETRIC PARAMETERS OF PIPE BILLET'S EDGES BY SINGLE-RADIAL SCHEMES

Influence of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of 12 % chromium steel with unstable austenite

ANALYSIS OF THE CHEMICAL INTERACTIONS OF ASSOCIATES IN LIQUID METAL BINARY SOLUTIONS

ACTIVITY COEFFICIENTS OF TI AND V IN IRON MELTS FROM NITRIDE FORMATION DATA

THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF PHASE INTERACTION DURING MELTING OF CAST IRON UNDER CONDITIONS OF TEMPERATURE FLUCTUATIONS

MATHEMATICAL MODELING OF THERMAL PROCESSES AT SURFACE TREATMENT OF METAL PRODUCTS WITH HIGHLY CONCENTRATED ENERGY FLOWS

DEVELOPMENT OF THE WORKING MODEL OF PRODUCTION REINDUSTRIALIZATION OF DIE STEEL HEAT TREATMENT

OXYGEN SOLUBILITY IN ALUMINUM-CONTAINING NI-CO-CR MELTS