

# ВЕСТНИК

ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО № 21 (93)  
ГОСУДАРСТВЕННОГО  
УНИВЕРСИТЕТА 2007

ISSN 1990-8482

---

СЕРИЯ

«МЕТАЛЛУРГИЯ»

Выпуск 9

---

Журнал включен в Реферативный журнал и Базы данных ВИНТИ. Сведения о журнале ежегодно публикуются в международной справочной системе по периодическим и продолжающимся изданиям «Ulrich's Periodicals Directory».

**Редакционная коллегия:**

**Поволоцкий Д.Я.** (*отв. редактор серии*), **Смолко В.А.** (*зам. отв. редактора*),  
**Дукмасов В.Г., Корягин Ю.Д., Кулаков Б.А., Михайлов Г.Г., Роцин В.Е.**

## СОДЕРЖАНИЕ

РЯБУХИН А.Г. Математическая модель метаморфизма кристаллических структур в кубическую.....	3
ШИНГАРЕВ Э.Н., БАТОРШИН Г.Ш., РЯБОВ Б.И., НЕЖЕЛЬСКИЙ Ю.В., ОГУРЦОВ С.А. Плавка радиоактивных металлов в вакуумной печи сопротивления ...	7
МИРЗАЕВ Д.А., ОКИШЕВ К.Ю. Кинетическая теория образования пакетного мартенсита .....	9
СМИРНОВ М.А., ПЫШМИНЦЕВ И.Ю., БОРЯКОВА А.Н. Влияние скорости охлаждения на свойства низкоуглеродистой трубной стали .....	15
КОРЯГИН Ю.Д., СЕРДЕГА Ю.П. Расчет и моделирование тепловых потерь в термических печах с многослойной футеровкой .....	19

## Содержание

---

ВЫДРИН А.В., МАЛЬЦЕВ П.А., ЛУЦЕНКО Д.В., МОИСЕЕВ А.Г., ЛОЗОВОЙ В.Н. Моделирование подготовительных и финишных операций при производстве сварных и бесшовных труб .....	22
КОВАЛЬ Г.И., ХАБИРОВ С.З., ДРЕМИН В.Г. Особенности шаговой прокатки прямым и обратным ходом при смещении осей пар валков .....	28
НАГОРНОВ В.С. Исследование технологии холодной прокатки трапециевидного профиля .....	33
ДУКМАСОВ В.Г., ДУБИНСКИЙ Ф.С., СИБЕРИН О.О. Металлургическое производство в условиях действующих машиностроительных предприятий .....	36
НЕВРАЕВА К.И., ПАШКЕЕВ И.Ю., МИХАЙЛОВ Г.Г. Превращения в хромовых рудах месторождения «Центральное» массива Рай-Из при нагреве в окислительных условиях .....	41
ПАШКЕЕВ И.Ю., МИХАЙЛОВ Г.Г., СЕНИН А.В., ЛОПАТКО В.М. Изготовление металлокерамических композитов по способу «конденсированное горение – пропитка» ..	45
АНТОШКИНА Е.Г., СМОЛКО В.А. Термодинамика формирования многокомпонентных противопригарных покрытий на литейных формах и стержнях .....	50
ДЫСКИНА Б.Ш., МАЛЮТИНА Е.М. Влияние режима коксования и углеродсодержащей пыли на коэффициент анизотропии пекового кокса .....	52
ВИННИК Д.А., АРЧУГОВ С.А., МИХАЙЛОВ Г.Г., ЛУКАВЬИЙ С.М., ДЬЯЧУК В.В., ЖЕРЕБЦОВ Д.А. Выращивание монокристаллов александрита при индукционном нагреве .....	56
КУЛАКОВ Б.А., КЛЕЦКИН Б.Э. К 100-летию Павла Васильевича Черногорова .....	59

# МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МЕТАМОРФИЗМА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР В КУБИЧЕСКУЮ

А.Г. Рябухин

## Введение

Метаморфизм (преобразование) как явление наблюдается не только при трансформации горных пород, но и в широко известных и используемых изоморфизме и полиморфизме. Приемы метаморфизма используются в математике, например, при превращении нелинейной зависимости в линейную.

Из семи кристаллических сингоний наиболее удобной для расчетов является кубическая.

В работах автора [1–3] изложены и обоснованы адекватностью со справочными (рентгеноструктурными) данными математические модели расчетов ионных радиусов и фрагментов структурных составляющих сложных (многокомпонентных) веществ.

В основе разрабатываемой гипотезы лежит следующее.

1. Для кристаллического вещества справедлива статистика Л. Больцмана (статистика в поле сил).

2. Между частицами (атомы, ионы, ассоциации и т.д.) осуществляется электромагнитное взаимодействие (закон Ш. Кулона).

Чисто математически из межструктурных расстояний ( $a, b, c$ ) и углов ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) для любой сингонии рассчитывается  $V$  – объем элементарной ячейки.  $\sqrt[3]{V} = d$  – межплоскостное расстояние в эффективной кубической сингонии.

В математической модели расчета эффективных ионных радиусов [3] используются две характеристики:  $\alpha$  – структурная константа и  $r_D$  – дебаевский радиус экранирования в кристаллическом веществе. Эти константы наряду с характерной для кубической сингонии включают «память» об исходной, т.е. являются комбинациями специфических структурных величин. В кубической сингонии наиболее жесткая конструкция – тетраэдр, потому в  $r_D$  должен входить  $r_{D(\text{ZnS})} = 17,581767$  [3] (ZnS – сфалерит). Объемная структурная постоянная, являющаяся произведением величин, меньших единицы, сама не превышает  $\frac{\sqrt{3}}{3} \approx 0,57735$ .

В модели эффективных ионных радиусов критериями достоверности расчетов являются постоянства радиусов катионов  $r_K$  и минимальных радиусов анионов [3]. Радиусы катионов остаются постоянными в конденсированных средах [3, 6]. В нашем случае критерий – постоянство минимального радиуса аниона. Здесь и далее линейный размер выражается в ангстремах ( $10^{-8}$  см).

## Результаты расчетов и их обсуждение

В качестве исследуемых веществ используем карбонаты щелочно-земельных металлов (Ca, Sr, Ba, Ra и Mg) (электронное строение ионов  $s^2p^6$ ), а так же Mn, Fe, Co, Ni ( $d^5 \dots 8$ ), кристаллизующихся в орторомбической, ромбоэдрической и гексагональной сингониях. Так, карбонаты Ca, Sr, Ba, Ra кристаллизуются в орторомбической сингонии, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni – в ромбоэдрической и эти же вещества – в гексагональной.

Орторомбическая сингония (ОР,  $P_{mcn}-4$ ) [4, 5, 7, 8].

Характеристики: периоды кристаллической решетки  $a, b, c$ .

Объем элементарной ячейки  $V = a \cdot b \cdot c$ .

Эффективное межплоскостное расстояние куба  $d = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{abc}$ .

Эффективное межструктурное расстояние [3]  $r_p = \alpha d$ .

Дебаевский радиус экранирования [3]

$$r_D = 17,581767 f_1 f_2,$$

где  $f_1$  и  $f_2$  – функции зарядности и структуры в соответствующих сингониях и кубической.

Минимальный радиус аниона  $r_A^\circ (A - \text{CO}_3^{2-})$  [3]

$$r_A^\circ = -\frac{r_D r_K}{2(r_p - r_K)} + \sqrt{\left[\frac{r_D r_K}{2(r_p - r_K)}\right]^2 + r_D r_K} \quad (1)$$

В табл. 1 приведены исходные (справочные) данные по параметрам решеток и результаты расчетов. В качестве примера рассмотрим  $\text{CaCO}_3$  (аргонит) с периодами решетки  $a = 6,959$ ;  $b = 5,735$ ;  $c = 4,951$ .

$$d = \sqrt[3]{5,959 \cdot 5,735 \cdot 4,951} = \sqrt[3]{197,593742} = 5,82449.$$

$$r_p = \alpha d; \alpha = \alpha_{\text{ОР}} \cdot \alpha_{\text{куб}} = \frac{\sqrt{3}}{3} \cdot \frac{4}{3\sqrt{3}} = 0,44444 \dots$$

$$r_D = r_{D(\text{ZnS})} \cdot f_{\text{ОР}} \cdot f_{\text{куб}} = 17,581767 \cdot 4(\sqrt{3} - 1) \cdot \frac{\sqrt{6}}{2} = 63,053524.$$

$$r_p = \frac{4}{9} \cdot 5,82449 = 2,58866, \quad r_{\text{Ca}^{2+}} = 1,01202.$$

$$r_{\text{CO}_3^{2-}}^\circ = -\frac{63,053524 \cdot 1,01202}{2(2,58866 - 1,01202)} + \sqrt{409,516253 + 63,811427} = -20,236508 + 21,75609 = 1,51959.$$

Таблица 1

Карбонаты орторомбической сингонии ( $P_{mcn}-4$ )

Вещество	$a$	$b$	$c$	$V$	$d$	$r_p$	$r_{CO_3^{2-}}^\circ$
CaCO <sub>3</sub> (арагонит)	6,959	5,735	4,951	197,59374	5,82449	2,58866	1,51959
SrCO <sub>3</sub>	4,505	8,417	6,092	231,00002	6,13579	2,72702	1,51959
BaCO <sub>3</sub> (витерит)	6,390	8,581	5,200	285,12947	6,58184	2,92526	1,51958
RaCO <sub>3</sub>	—	—	—	290,53187	6,62315	2,94362	*

\* Расчет по  $r_{CO_3^{2-}}^\circ = 1,51959$ .

По аналогичной схеме рассчитан  $r_{CO_3^{2-}}^\circ$  из данных для SrCO<sub>3</sub> и BaCO<sub>3</sub>. Для RaCO<sub>3</sub> в литературе [7] приводится только энтальпия образования. Из аналогии свойств проведен расчет  $r_p$ ,  $d$  и  $V$  для этого соединения. Из данных табл. 1 следует хорошее согласие в величинах  $r_{CO_3^{2-}}^\circ$ .

Ромбоэдрическая сингония (РЭ,  $R\bar{3}c-2$ ).

Характеристики:  $a$ ,  $\alpha^\circ$ .

$$V = a^3 f(\alpha^\circ),$$

где  $f(\alpha^\circ) = \sqrt{1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha}$ .

$$d = \sqrt[3]{a^3 f(\alpha^\circ)}.$$

Катионы с электронным строением  $s^2p^6$

$$r_p = \alpha d; \alpha = \alpha_{PЭ} \cdot \alpha_{куб} = (\sqrt{3} - 1) \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} = 0,517638.$$

$$r_D = r_{D(ZnS)} \cdot f_{PЭ} \cdot f_{куб} = 17,581767 \cdot 2\sqrt{6} = 86,132725.$$

Справочные данные и результаты расчетов приведены в табл. 2. Рассмотрим в качестве иллюстрации CaCO<sub>3</sub> (кальцит) с характеристиками решетки  $a = 6,3758$ ;  $\alpha^\circ = 46^\circ 6'$ .

$$f(\alpha^\circ) = 0,473588.$$

$$d = \sqrt[3]{6,3758^3 \cdot 0,473588} = \sqrt[3]{122,806410} = 4,97058.$$

$$r_p = \alpha d = 2,57296.$$

$$r_{CO_3^{2-}}^\circ = -\frac{86,132725 \cdot 1,01202}{2(2,57296 - 1,01202)} + \sqrt{761,209086 + 87,168040} = -27,921650 + 29,441239 = 1,51959.$$

Катионы с электронным строением  $d^8 \dots 8$

Дебаевский радиус экранирования катионов с незавершенной  $d$ -оболочкой отличается от  $r_D$  катионов с завершенными оболочками. В нашем случае

$$r_D = r_{D(ZnS)} \cdot f_{PЭ} \cdot f_{куб} = 17,581767 \cdot \frac{8}{3\sqrt{3}} = 54,137777.$$

$$\alpha = \alpha_{PЭ} \cdot \alpha_{куб} = (\sqrt{3} - 1) \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} = 0,517638.$$

Рассмотрим FeCO<sub>3</sub> (сидерит):  $a = 5,7657$ ;  $\alpha^\circ = 47^\circ 25'$ ;  $f(\alpha^\circ) = 0,496018$ .

$$d = \sqrt[3]{5,7657^3 \cdot 0,496018} = \sqrt[3]{95,07220} = 4,56406.$$

$$r_p = \alpha d = 0,517638 \cdot 4,56406 = 2,36253.$$

$$r_{CO_3^{2-}}^\circ = -\frac{54,137777 \cdot 0,75152}{2(2,36253 - 0,75152)} + \sqrt{159,450344 + 40,685622} = -12,627365 + 14,146942 = 1,51958.$$

Таблица 2

Карбонаты ромбоэдрической сингонии ( $R\bar{3}c-2$ )

Вещество	$a$	$\alpha^\circ$	$f(\alpha^\circ)$	$V$	$d$	$r_p$	$r_{CO_3^{2-}}^\circ$
MgCO <sub>3</sub>	5,5967	48°12'	0,509350	87,39109	4,43766	2,29711	1,51958
CaCO <sub>3</sub> (кальцит)	6,3758	46°06'	0,473588	122,80641	4,97058	2,57296	1,51959
MnCO <sub>3</sub>	5,852	47°45'	0,501690	99,89734	4,64058	2,40214	1,51958
FeCO <sub>3</sub> (сидерит)	5,7657	47°25'	0,496018	95,07220	4,56406	2,36253	1,51958
CoCO <sub>3</sub>	6,668	48°14'	0,509918	92,87168	4,52857	2,34416	1,51959
NiCO <sub>3</sub>	—	—	—	89,43156	4,47195	2,31485	*

\* Расчет по среднему  $r_{CO_3^{2-}}^\circ = 1,51958$ .

Таблица 3

Карбонаты гексагональной сингонии ( $R\bar{3}c-6$ )

Вещество	$a$	$c$	$a^2c$	$V$	$d$	$r_p$	$r_{CO_3^{2-}}^\circ$
MgCO <sub>3</sub>	4,529	14,843	304,45726	263,66772	6,41238	2,32697	1,51962
CaCO <sub>3</sub>	4,990	17,031	421,52413	365,05061	7,14690	2,59352	1,51956
MnCO <sub>3</sub>	4,905	15,932	383,30839	331,95480	6,92404	2,37596	1,51957
FeCO <sub>3</sub>	4,917	15,041	363,64459	314,92545	6,80356	2,33461	1,51956
CoCO <sub>3</sub>	4,861	15,012	354,72337	307,19945	6,74746	2,31536	1,51958
NiCO <sub>3</sub>	—	—	—	295,05836	6,65737	2,28445	*

\* Расчет по среднему  $r_{CO_3^{2-}}^\circ = 1,51958 \pm 0,00004$ .

Справочные данные и результаты расчетов помещены в табл. 2. Рассчитанные значения  $r_{CO_3^{2-}}^\circ$  хорошо согласуются между собой. Для NiCO<sub>3</sub> отсутствуют сведения о параметрах решетки. В табл. 2 приведены величины  $r_p$ ,  $d$  и  $V_{NiCO_3}$ , рассчитанные по изложенной методике с использованием  $r_{Ni^{2+}}^\circ = 0,69603$  и среднего  $r_{CO_3^{2-}}^\circ = 1,51959$ .

Гексагональная сингония ( $\Gamma$ ,  $R\bar{3}c-6$ ).

Характеристики: периоды кристаллической решетки  $a$  и  $c$ .

Объем элементарной ячейки  $V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$ .

*Катионы с электронным строением  $s^2p^6$*

Результаты расчетов и справочные данные приведены в табл. 3. Рассмотрим CaCO<sub>3</sub>:  $a = 4,980$ ;  $c = 16,9967$ .

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} 4,980^2 \cdot 16,9967 = 365,051321.$$

$$d = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{365,051321} = 7,14690.$$

$$\alpha = \alpha_\Gamma \cdot \alpha_{куб} = \frac{1}{3} \cdot \frac{8}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} = 0,362887.$$

$$r_D = r_{D(ZnS)} \cdot f_\Gamma \cdot f_{куб} = 17,581767 \cdot 4(\sqrt{2} - 1) \cdot 4 = 58,260850.$$

$$r_p = \alpha d = 0,362887 \cdot 7,14690 = 2,59352.$$

$$r_{CO_3^{2-}}^\circ = -\frac{58,26085 \cdot 1,01202}{2(2,59352 - 1,01202)} +$$

$$+\sqrt{347,482902 + 58,961145} =$$

$$= -18,640893 + 20,160458 = 1,51956.$$

Полученная величина хорошо согласуется с полученными ранее.

*Катионы с электронным строением  $d^{5...8}$*

$$\alpha = \alpha_\Gamma \cdot \alpha_{куб} = \frac{\sqrt{2} - 1}{\sqrt{2} + 1} \cdot 2 = 0,343146.$$

$$r_D = r_{D(ZnS)} \cdot f_\Gamma \cdot f_{куб} = 17,581767 \cdot 4\sqrt{2} \cdot \frac{4}{3\sqrt{3}} = 76,562413.$$

Рассмотрим, как прежде FeCO<sub>3</sub>:  $a = 4,917$ ;  $c = 15,041$ .

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} 4,917^2 \cdot 15,041 = 314,925450.$$

$$d = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{314,925450} = 6,80356.$$

$$r_p = \alpha d = 0,343146 \cdot 6,80356 = 2,334461.$$

$$r_{CO_3^{2-}}^\circ = -\frac{76,563413 \cdot 0,75152}{2(2,33461 - 0,75152)} +$$

$$+\sqrt{330,248698 + 57,538185} =$$

$$= -18,172746 + 19,692305 = 1,51956.$$

Таким образом, и в этом случае величина  $r_{CO_3^{2-}}^\circ$  согласуется с полученными ранее.

**Заключение**

1. На примерах орторомбической, ромбоэдрической и гексагональной сингоний показана возможность метаморфизма сложных кристаллических структур в псевдокубическую.

2. Показана возможность расчета минимального радиуса сложного аниона из структурных характеристик различных сингоний. Эффективный минимальный радиус в кристаллах

$$r_{CO_3^{2-}}^\circ = 1,51959 \pm 0,00003 \text{ \AA}.$$

3. Показано, что в дебаевский радиус экранирования двухзарядных катионов во всех случаях входит тетраэдрический сомножитель

$$r_{D(ZnS)} = 17,581767.$$

4. Показано, что дебаевский радиус экранирования различен для  $s^2p^6$  и  $d^1$ -катионов.

5. В псевдокубической решетке сохраняется «память» о прежней структуре, проявляющаяся количественно в величинах межчастичных расстояниях  $r_p$ .

**Литература**

1 Ryabukhin, A.G. Effective ionic radii / A.G. Ryabukhin // *Высокотемпературные расплавы (РАН-ЧГТУ)*. – 1996. – № 1 – С. 33–38.

---

2. Рябухин, А.Г. Эффективные ионные радиусы структурных составляющих шпинелей / А.Г. Рябухин // *Высокотемпературные расплавы (РАН-ЧГТУ)*. – 1996. – № 1. – С. 39–41

3. Рябухин, А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов. Монография / А.Г. Рябухин. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2001. – 115 с.

4. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / под ред. проф. Я.С. Уманского. – М.: ГИФМЛ, 1961. – 863 с.

5. Матюшенко, И.Н. Кристаллические структуры двойных соединений / И.Н. Матюшенко. – М.: Металлургия, 1969 – 303 с.

6. Рябухин, А.Г. Электрохимическая термодинамика и кинетика: монография / А.Г. Рябухин. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2001 – 91 с.

7. Химическая энциклопедия. – М.: СЭ – БРЭ. – 1995. – Т. 4. – 639 с.

8. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. – Л.: Химия. – 1971. – Т. 1 – 1071 с.

## ПЛАВКА РАДИОАКТИВНЫХ МЕТАЛЛОВ В ВАКУУМНОЙ ПЕЧИ СОПРОТИВЛЕНИЯ

Э.Н. Шингарев, Г.Ш. Баторшин, Б.И. Рябов,  
Ю.В. Нежелский, С.А. Огурцов

Традиционно для плавки и литья радиоактивных металлов используются вакуумные индукционные печи. Проведение плавки в такой печи, наряду с проблемами наличия водоохлаждаемого индуктора внутри вакуумируемого объема, замены и утилизации отработавших элементов, приводит к появлению технологических сложностей, связанных с необходимостью одновременного создания равномерного температурного поля в зонах плавки и нагрева изложницы, а также – температурного градиента между этими зонами. В индукционной печи добиться высокой и стабильной равномерности температурного поля представляется крайне сложной задачей, так как отсутствует инструментарий, позволяющий влиять на деформацию температурного поля, в связи с чем возникает необходимость перегрева металла. Между тем, для урана, например, [2] перегрев расплава на 100 °С приводит к увеличению усадки на 15–20 %.

При проведении плавки радиоактивных металлов в графитовых тиглях в индукционных вакуумных электропечах нагрев, в основном, происходит не за счет индуцируемого тока в нагреваемом металле, а путем нагрева графитовой оснастки с последующей теплопередачей.

Условная толщина токонесущего слоя (глубина проникновения) в графитовой оснастке составляет [1]:

$$\Delta = (\rho / \pi \cdot f \cdot \mu_0 \cdot \mu)^{0,5}, \quad (1)$$

где  $\rho$  – удельное электросопротивление, Ом·м;  $f$  – частота тока, Гц;  $\mu_0$  – магнитная постоянная, Гн/м;  $\mu$  – относительная магнитная проницаемость.

Таким образом, при толщине графитовой оснастки более ~30–40 мм при индукционном нагреве плавление металла происходит за счет разогрева графита и перемешивание расплавленного металла если и происходит, то только за счет неравномерности температурного поля.

Альтернативой индукционной печи, по нашему мнению, может быть печь сопротивления, в которой поддержание равномерности температурного поля относительно легко организуется высокой степенью повторяемости параметров резистивного нагрева, а также возможностью применения нескольких зон нагрева.

До сих пор, несмотря на очевидные преимущества, связанные с высокой равномерностью температурного поля, возможностью стабильного воспроизведения результатов, а также исключением водоохлаждаемого индуктора из вакуумируемого объема, «способ плавки в печах сопротивле-

ния не нашел промышленного применения из-за ... отсутствия требуемой надежности» [2]. Основное ограничение «требуемой надежности» обусловлено низкой стойкостью нагревательных элементов, изготовленных из тугоплавких металлов (Мо, W), при повышенных температурах.

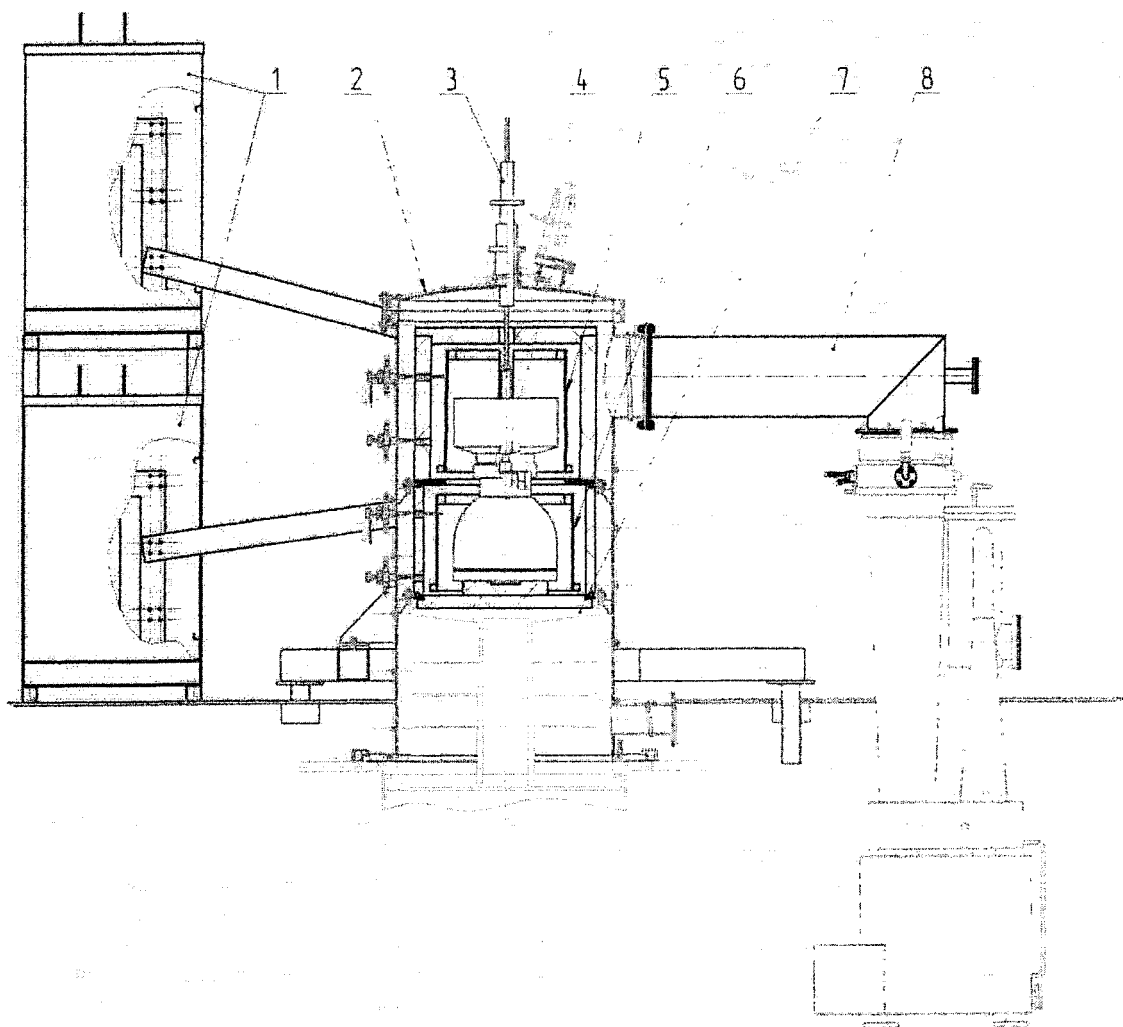
В настоящее время для вакуумных печей с максимальной рабочей температурой до 2200 °С проблема надежности может быть решена применением в качестве нагревательных элементов углерод – углеродного композиционного материала (УУКМ). Как и любой углеродный материал, УУКМ обуславливает рост прочностных характеристик и уменьшение удельного электросопротивления с повышением температуры. Так для УУКМ с плотностью 1400–1450 кг/м<sup>3</sup> прочность на сжатие составляет 100–130 МПа, прочность на изгиб 190–250 МПа, удельное электросопротивление изменяется с 40–60 мкОм·м при комнатной температуре до 10–20 мкОм·м при 2000 °С.

Для плавки специальных сплавов нами применена вакуумная печь сопротивления, нагревательный блок которой был изготовлен из УУКМ. На рисунке представлена схема этой печи. На рисунке указаны следующие конструктивные элементы печи: 1 – понижающие печные трансформаторы плавильного и нагревательного блоков; 2 – верхняя крышка; 3 – погружная термопара со стопором; 4 – пирометр; 5 – нагреватель, окруженный теплоизоляцией, в плавильном блоке; 6 – нагреватель, окруженный теплоизоляцией, в нагревательном блоке (блоке подогрева литейной формы); 7 – загрузочный стол; 8 – вакуумная система.

Нагреватель (поз. 5 – верхний плавильный блок, поз. 6 – нижний нагревательный блок) изготовлен из УУКМ плотностью 1400–1450 кг/м, теплоизоляция – из УУКМ плотностью 150–250 кг/м. Нагреватели – с независимой регулировкой температуры. Теплоизоляционный материал имеет значения коэффициента теплопроводности, представленные в таблице. При распределенной нагрузке в 4–5 кПа и температуре 2200 °С заметная усадка теплоизоляции не была обнаружена.

Значения коэффициента теплопроводности  
в зависимости от температуры

Температура, К	Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К
300	0,05–0,20
1200	0,15–0,30
2200	0,30–0,45



Вакуумная электрическая литейная установка ВЭЛУ-80-75-16

Коэффициент теплопроводности позволяет оценить необходимую толщину теплоизоляции, обеспечивающую оптимальное сочетание тепловых потерь и возможность в широких пределах осуществлять независимую регулировку температуры плавильного и нагревательного блоков. Поскольку теплоизоляционный материал чрезвычайно легко обрабатывается, то после проведения предварительных (тарировочных) нагревов корректировка толщины теплоизоляции не вызывает никаких проблем. При разнице в толщине теплоизоляции плавильного и нагревательного блоков в 15–25 мм можно добиться устойчивого (и контролируемого) перепада температур: при заданной температуре в плавильном блоке в диапазоне 1600–1350 °С, в нагревательном блоке поддерживается температура в диапазоне 1250–1000 °С.

Параметры нагрева легко поддаются формализации, а, значит, позволяют реализовать компьютеризированную систему управления работой печи. Проведенные в печи сопротивления опытные плавки образцов специальных сплавов показали высокую воспроизводимость результатов при надежной работе нагревательных блоков и всей печи в целом.

#### Литература

- 1 *Электротермическое оборудование: справочник / под общ. ред. А.П. Альтгаузена. – М.: Энергия, 1980. – 416 с.*
- 2 *Теория и практика литья радиоактивных металлов и сплавов / С.И. Бирюков, Ю.А. Метелкин, С.И. Иванов, Э.Н. Шингарев. – М.: Энергоатомиздат, 1989 – 270 с.*



## КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ПАКЕТНОГО МАРТЕНСИТА

Д.А. Мирзаев, К.Ю. Окишев

Пакетный (реечный) мартенсит является одной из наиболее распространенных структур, образующихся при закалке сплавов железа: он возникает в сплавах Fe-C (до 0,6 % C), Fe-Ni (до 27 % Ni) и др. [1]. Главной особенностью его строения является то, что отдельные кристаллы мартенсита, имеющие форму реек с соотношением сторон приблизительно 15:3:1 [2], объединяются в пакеты. Каждый пакет представляет собой ансамбль реек шести ориентировок Курдюмова-Закса, имеющих общую габитусную плоскость, близкую к одной из четырех плоскостей  $\{111\}_\tau$  (и параллельную широкой грани реек) [3, 4]. В каждом зерне аустенита образуется от нескольких десятков до нескольких сотен пакетов [5].

Многие исследователи сообщают, что в пределах пакета рейки одной ориентировки имеют тенденцию объединяться в группы – блоки [5, 6]; эта тенденция нарастает с уменьшением содержания углерода в аустените, а также с повышением содержания никеля [7]. Наиболее ярко блочная структура проявляется в сплавах Fe-Ni с содержанием никеля более 15 % [7, 8].

Каждый реечный кристалл мартенсита образуется из исходного аустенита в результате элементарного акта зарождения. Наблюдения за процессом формирования реечного мартенсита показали, что имеется два основных механизма этого процесса [7, 9]. В одних случаях рейки зарождаются последовательно одна возле другой, обеспечивая непрерывное продвижение фронта превращения в глубь аустенита. В других случаях они зарождаются на расстоянии друг от друга, и тогда объем аустенита, соответствующий блоку или пакету, постепенно заполняется независимо зарождающимися рейками. Заметим, что автокаталитический эффект присутствует при обоих вариантах формирования пакетной структуры, так как образование всей массы реек пакета (блока) возле первой, независимо зародившейся рейки, происходит под влиянием ее поля напряжений, которое задает их габитусную плоскость и набор возможных ориентировок. Как указывают авторы [7], преобладающим является второй вариант, и именно он ответствен за формирование блоков реек в пределах пакета.

Попытаемся проанализировать кинетику формирования иерархической (рейка-блок-пакет) структуры пакетного мартенсита.

Если считать, следуя [7], что рейки в основном зарождаются независимо (то есть не рядом друг с другом), то следует ввести три скорости

зарождения:  $I_n$  – независимых по ориентации реек, каждая из которых может являться центром зарождения пакета;  $I_6$  – автокаталитического зарождения начальных реек блоков, стимулированного образованием первой рейки пакета, и  $I_p$  – автокаталитического зарождения реек внутри блока под влиянием первой рейки блока.

Обозначим  $l_p$ ,  $b_p = \beta l_p$ ,  $h_p = \alpha l_p$  – средние размеры реек в направлениях  $Ox$ ,  $Oy$ ,  $Oz$ , представляющие собой соответственно длину, ширину и толщину реек. В [2, 10] высказано утверждение, что соотношение размеров реек  $h_p:b_p:l_p = \alpha:\beta:1$  постоянно ( $\alpha=1/30 \dots 1/15$ ,  $\beta=1/7 \dots 1/3$ ) и определяется неодинаковостью упругой энергии дислокаций на границах рейки. Обозначим также  $V_p = h_p b_p l_p$  – средний объем одной рейки;  $V_6$  – средний объем блока и  $V_n$  – средний объем пакета мартенсита.

В предположении, что зарождение реек происходит с постоянной скоростью и равномерно по всему объему будущего блока, используем для описания кинетики превращения в блоке уравнение Колмогорова-Мейля [11]:

$$f_6 = \frac{V_6^*}{V_6} = 1 - \exp\left(-\int_0^t I_p V_p (t-\tau) d\tau\right), \quad (1)$$

где  $V_6^*$  – превращенный объем в рассматриваемом блоке к моменту времени  $t$ , а  $V_p(t-\tau)$  – объем рейки, зародившейся в момент  $\tau$ , к моменту  $t$ . Поскольку при мартенситных превращениях рост кристалла до конечного размера  $V_p$  происходит практически мгновенно, то

$$f_6 = 1 - \exp(-I_p V_p t). \quad (2)$$

Интеграл

$$N_{p/6} = V_6 \int_0^\infty I_p (1 - f_6) dt = I_p V_6 \int_0^\infty \exp(-I_p V_p t) dt = \frac{V_6}{V_p} \quad (3)$$

выражает общее число реек в блоке объемом  $V_6$  после завершения превращения.

Допустим, что зарождение пакета, то есть образование первой его рейки, произошло в некоторый момент времени, который мы примем за начало отсчета. Появление этой первой рейки стимулирует процесс зарождения блоков, который по предположению происходит не мгновенно, а с некоторой скоростью зарождения  $I_6$ . Объем блока, зародившегося в момент  $\tau$ , к моменту наблюдения  $t$  составит  $V_6(1 - \exp(-I_p V_p (t-\tau)))$ ; следовательно, можно использовать уравнение Колмогорова-Мейля (1) и рассчитать  $f_n(t)$  – объемную долю превращения внутри пакета:

$$f_n(t) = 1 - \exp\left(-\int_0^t I_6 V_6 (1 - \exp(-I_p V_p (t - \tau))) d\tau\right), \quad (4)$$

причем мы считаем, что скорость зарождения  $I_6$  и объем  $V_6$  блоков от времени не зависят. После интегрирования найдем

$$f_n(t) = 1 - \exp\left(-I_6 V_6 \left(t - \frac{1}{I_p V_p} (1 - \exp(-I_p V_p t))\right)\right) \quad (5)$$

Если в (5) разложить функцию  $\exp(-I_p V_p t)$  в ряд Тейлора и ограничиться для небольших долей превращения  $f_n$  тремя членами ряда, то формула (5) примет вид

$$f_n(t) \approx 1 - \exp\left(-\frac{I_6 V_6 \cdot I_p V_p}{2} \cdot t^2\right). \quad (6)$$

Интеграл, аналогичный (3), позволяет рассчитать  $N_{6/n}$  – число блоков в пакете объемом  $V_n$ :

$$\begin{aligned} N_{6/n} &= V_n \int_0^\infty I_6 (1 - f_n) dt = I_6 V_n \int_0^\infty \exp\left(-\frac{I_6 V_6 \cdot I_p V_p}{2} \cdot t^2\right) dt = \\ &= \frac{I_6 V_n}{2} \sqrt{\frac{2\pi}{I_6 V_6 \cdot I_p V_p}} = \frac{V_n}{V_6} \sqrt{\frac{\pi}{2} \cdot \frac{I_6}{I_p}} N_{p/6}. \end{aligned} \quad (7)$$

С другой стороны,  $N_{6/n} = V_n/V_6$ , поэтому

$$\frac{I_6}{I_p} = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{1}{N_{p/6}}. \quad (8)$$

По аналогии с выражением (4), долю превращения  $f(t)$  во всем  $\gamma$ -зерне, а значит, и в образце можно определить, вычислив интеграл по всем моментам зарождения пакетов  $\tau$ :

$$f = 1 - \exp\left(-\int_0^t I_n V_n f_n(t - \tau) d\tau\right). \quad (9)$$

Если подставить  $f_n$  из выражения (5), то это выражение преобразуется к виду

$$\begin{aligned} f &= 1 - \exp\left(-I_n V_n \left(t - \frac{\eta^{-n} \exp(\eta)}{I_p V_p} \int_{\eta \exp(-I_p V_p t)}^{\eta} \exp(-x) x^{n-1} dx\right)\right) = \\ &= 1 - \exp\left(-I_n V_n \left(t - \frac{\eta^{-n} \exp(\eta)}{I_p V_p} (\Gamma(\eta, \eta \exp(-I_p V_p t)) - \Gamma(\eta, \eta))\right)\right), \end{aligned} \quad (10)$$

где  $\eta = \frac{I_6 V_6}{I_p V_p} = \frac{2}{\pi}$ , переменная интегрирования

$$x = \eta \exp(-I_p V_p (t - \tau)), \text{ а } \Gamma(a, x) = \int_x^\infty \exp(-x) x^{a-1} dx -$$

неполная гамма-функция [12]. При малых долях превращения можно воспользоваться для  $f_n$  выражением (6); тогда интегрирование упрощается:

$$\begin{aligned} \int_0^t I_n V_n f_n(t - \tau) d\tau &\approx \\ &\approx I_n V_n \left(t - \sqrt{\frac{\pi}{2 I_6 V_6 \cdot I_p V_p}} \cdot \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{I_6 V_6 \cdot I_p V_p}{2}} t\right)\right), \end{aligned} \quad (11)$$

если теперь разложить интеграл вероятности в ряд [13, формула 590]:

$$\operatorname{erf}(x) \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(x - \frac{x^3}{3} + \dots\right), \quad (12)$$

и удержать два члена, то для  $f$  мы получим выражение

$$f(t) \approx 1 - \exp\left(-\frac{I_n V_n \cdot I_6 V_6 \cdot I_p V_p}{6} \cdot t^3\right). \quad (13)$$

Аналогично (3) можно рассчитать среднее число пакетов в пределах зерна

$$N_{n/3} = 0,8930 \cdot I_n V_n \cdot \sqrt[3]{\frac{6}{I_n V_n \cdot I_6 V_6 \cdot I_p V_p}}. \quad (14)$$

(Для нахождения численного коэффициента в (14) нужно учесть, что

$$\int_0^\infty e^{-x} x^{a-1} dx = \Gamma\left(1 + \frac{1}{n}\right), \quad (15)$$

где  $\Gamma(a) = \int_0^\infty e^{-x} x^{a-1} dx$  – гамма-функция,

а  $\Gamma(4/3) \approx 0,8930$  [12].) И в этом случае также возникает связь скоростей зарождения:

$$\frac{I_n}{I_p} = \frac{0,3860}{N_{p/6} N_{6/n}}. \quad (16)$$

С учетом (8) и (16) выражение для общей степени превращения при малых временах примет вид

$$f(t) \approx 1 - \exp(-0,3183 \cdot (I_p V_p)^2 \cdot t^2), \quad (17a)$$

если в структуре пакета блоков нет, и

$$f(t) \approx 1 - \exp(-0,04096 \cdot (I_p V_p)^3 \cdot t^3), \quad (17b)$$

если они есть. При больших же временах

$$f(t) \approx 1 - \exp(-I_6 V_6 t) = 1 - \exp(-0,6366 \cdot I_p V_p \cdot t) \quad (18a)$$

и

$$f(t) \approx 1 - \exp(-I_n V_n t) = 1 - \exp(-0,3860 \cdot I_p V_p \cdot t) \quad (18b)$$

соответственно. Иначе говоря, наличие двух- или трехступенчатой иерархии структуры мартенсита (рейка → пакет или рейка → блок → пакет) должно приводить к тому, что будет наблюдаться кажущийся переход кинетики превращения от уравнения Аврами

$$f(t) = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (19)$$

с  $n=2$  или  $n=3$  к уравнению Аврами с  $n=1$ . На рис. 1 показаны функции (5) и (10) в двойных логарифмических осях, которые обычно используются для определения коэффициентов уравнения Аврами (поскольку, как следует из (19),  $\ln(-\ln(1-f)) = n \ln t + \ln K$ , то наклон такого графика определяет величину  $n$ ). Видно, что прямые с наклоном, соответствующим  $n=2$  ( $n=3$ ) и  $n=1$  действительно являются асимптотами.

Фактически переход от  $n=2$  ( $n=3$ ) к  $n=1$  связан с тем, что на ранних стадиях превращения идет зарождение пакетов и блоков с постоянной скоростью и их «рост» по закону  $1 - \exp(-IVt)$ , а при больших временах время роста каждого отдельного пакета (блока) становится малым по сравнению с общим временем превращения, пакеты образуются как бы «мгновенно», и кинетика определяется только их зарождением.

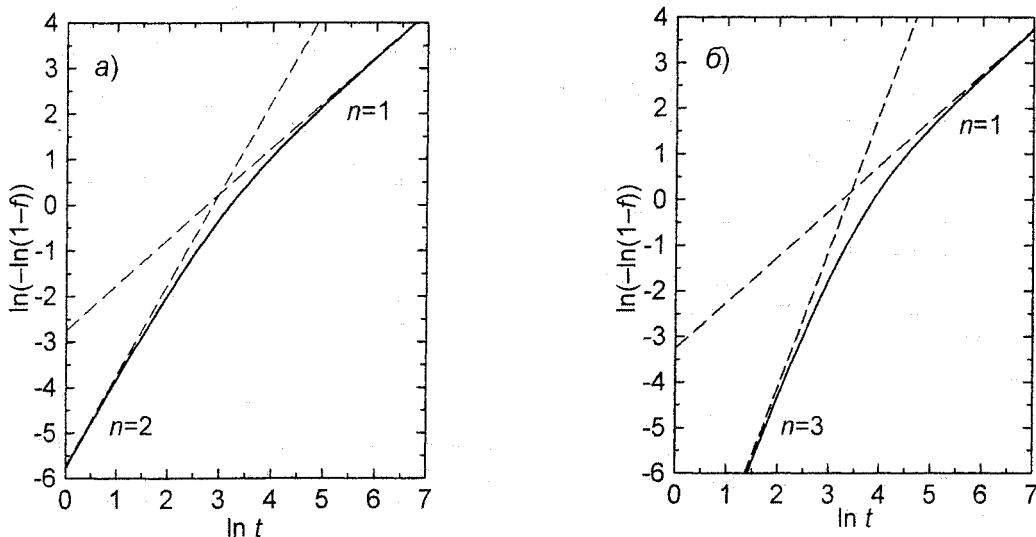


Рис. 1. Функции (5) (а) и (10) (б). Величина произведения  $I_p V_p$  принята равной 0,1

До сих пор при анализе мы полагали, что превращение аустенита в мартенсит проходит до конца: значения выражений (2), (5) и (10) стремятся к единице при  $t \rightarrow \infty$ . В то же время хорошо известно, что мартенситное превращение практически всегда останавливается прежде полного исчерпания исходной фазы.

Наиболее известная попытка построить теорию изотермического развития мартенситной реакции, учитывающую этот факт, была предпринята Пати и Коэном [14]. Они основывались на концепции существования подготовленных зародышей, и полагали, что по мере развития превращения идут два конкурирующих процесса: автокаталитическое образование новых зародышей и поглощение зародышей образующимся мартенситом.

Однако в отечественной научной и учебной литературе в основном принят несколько иной взгляд на причину остановки мартенситного превращения в изотермических условиях: она связывается с изменением состояния исходной фазы в ходе превращения [15, 16]. Накопление дефектов в аустените увеличивает силу сопротивления движению межфазной границы, то есть уменьшает суммарный термодинамический стимул превращения. Когда он становится равным нулю, превращение останавливается, и его дальнейшее развитие оказывается возможным только при понижении температуры.

По Э.И. Эстрину [17], постоянное накопление искажений кристаллической решетки исходной и образующейся фаз должно приводить к непрерывному увеличению удельной (или молярной) энергии искажений. Поэтому полное изменение свободной энергии при  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращении в расчете на моль образующейся  $\alpha$ -фазы можно записать по Эстрину в следующем виде:

$$-\Delta G_{\text{полн}} = \Delta G - E_{\text{иск}}(f), \tag{20}$$

где  $\Delta G$  – разность химических свободных энергий

$\gamma$ - и  $\alpha$ -фаз. Превращение может проходить, если  $-\Delta G_{\text{полн}} < 0$ , то есть  $\Delta G \geq E_{\text{иск}}$ ; величину  $E_{\text{иск}}(f)$  иногда обозначают как  $\Delta G_s$  – термодинамический стимул превращения.

Считая  $\Delta G_s$  функцией  $f$ , ее можно разложить в ряд:  $\Delta G_s(f) = \Delta G_s^0 + \lambda f + \dots$ , где  $\Delta G_s^0$  – термодинамический стимул начала превращения. Однако энергия искажений, вносимая  $\alpha$ -фазой, накапливается в  $\gamma$ -фазе, количество которой равно  $(1-f)$ . Поэтому в качестве параметра, по которому проводится разложение в ряд, лучше взять отношение  $\frac{f}{1-f}$  или, точнее,  $\int_0^f \frac{df}{1-f} = -\ln(1-f)$ , поскольку

накопление искажений происходит непрерывно. Тогда  $E_{\text{иск}} = \Delta G_s(f) = \Delta G_s^0 - \lambda \ln(1-f) + \dots$ , где

$$\lambda = \left. \frac{\partial \Delta G_s}{\partial (-\ln(1-f))} \right|_{f=0}, \text{ и}$$

$$\Delta G_{\text{полн}} \approx \Delta G - \Delta G_s^0 + \lambda \ln(1-f). \tag{21}$$

В начале превращения  $f = 0$ , поэтому положение мартенситной точки  $T_s$  определяется условием

$$\Delta G(T_s) = \Delta G_s^0. \tag{22}$$

Но если аустенит переохлажден ниже  $T_s$ , то образуется такое предельное для данной температуры количество мартенсита  $f_m$ , чтобы

$$\Delta G(T) - \Delta G_s^0 = -\lambda \ln(1-f_m). \tag{23}$$

С учетом (21) и (23) изменение свободной энергии системы в процессе превращения можно записать в виде:

$$\Delta G_{\text{полн}} = \lambda \ln \frac{1-f}{1-f_m}. \tag{24}$$

Заметим, что поскольку  $\Delta G - \Delta G_s^0 \approx \Delta S(T_s - T)$ , где  $\Delta S$  – разность энтропий  $\gamma$ - и  $\alpha$ -фаз, то (23) можно привести к виду

$$f_m \approx 1 - \exp\left(-\frac{\Delta S}{\lambda}(T_s - T)\right). \quad (25)$$

Это – известное уравнение Койстинена–Марбургера [18], выполняющееся для многих сплавов в широкой области температур. Последнее обстоятельство свидетельствует в пользу того, что выражение (21) справедливо не только для малых, но и для широкой области значений  $f$ .

Выше было показано, что кинетика формирования пакетного мартенсита подчиняется уравнению типа Аврами:

$$f = 1 - \exp(-k_0 I^n t^n), \quad (26)$$

где  $k_0$  – коэффициент, зависящий от объема кристаллов мартенсита или их групп. Чтобы рассмотреть кинетику изотермического превращения, это уравнение нужно продифференцировать по времени:

$$\frac{df}{dt} = (1-f)nk_0 I^n t^{n-1}, \quad (27)$$

а затем вновь проинтегрировать, но уже с учетом зависимости скорости зарождения  $I$  от накопленной доли превращения.

Наиболее распространенная теория зарождения мартенсита Кауфмана–Козна [19, 20] описывает скорость зарождения соотношением

$$I = b \exp\left(-\frac{W_0 - a \cdot \Delta G_{\text{полн}}}{RT}\right), \quad (28)$$

где  $b$ ,  $W_0$  и  $a$  – константы. Однако в работе [21] Боргенстам и Хиллерт предложили иное выражение:

$$I = b \cdot \frac{\Delta G_{\text{полн}}}{RT} \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (29)$$

которое позволило им с единых позиций описать процесс образования изотермического мартенсита как в «классических» сплавах Fe–Ni–Mn, так и в сплавах Fe–C и Fe–Ni. Сходные идеи развиваются и Э.И. Эстриным [22]. Если воспользоваться соот-

ношениями (29) и (24), то дифференциальное уравнение (27) можно переписать в виде

$$-\frac{dz}{z^n} = nk_0 \left(\frac{b\lambda}{RT} \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)\right)^n t^{n-1} dt, \quad (30)$$

где  $z = \ln \frac{1-f}{1-f_m}$ . После интегрирования получим

для  $n \neq 1$

$$\frac{z_0}{1-n} \cdot \left(1 - \left(\frac{z}{z_0}\right)^{1-n}\right) = k_0 I_0^n t^n, \quad (31)$$

где  $z_0 = \ln \frac{1}{1-f_m}$ , а  $I_0 = b \cdot \frac{\Delta G - \Delta G_s^0}{RT} \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$  – скорость зарождения в момент  $t=0$ . Из этого выражения следует, что при  $t=0$  доля превращения  $f=0$ , при  $t \rightarrow \infty$  она стремится к  $f_m$  и, наконец, в случае  $f_m \rightarrow 1$ , если раскрыть неопределенность, левая часть уравнения переходит в  $-\ln(1-f)$ , как и должно быть для превращений, полностью завершающихся в изотермических условиях.

Если  $n=1$ , то решение (30) имеет иной вид:

$$\ln(1-f_m) \ln\left(1 - \frac{\ln(1-f)}{\ln(1-f_m)}\right) = k_0 I_0 t. \quad (32)$$

Графики зависимости  $f(t)$  согласно (31) и (32) в двойных логарифмических координатах представлены на рис. 2. Отметим, что, в отличие от рис. 1, по оси ординат здесь отложена величина  $\ln(-f_m \ln(1-f/f_m))$ , чтобы учесть незавершенность фазового превращения. Видно, что уменьшение термодинамического стимула в ходе превращения приводит к резкому уменьшению наклона графиков (то есть «мгновенного» значения показателя  $n$  в уравнении Аврами) – за исключением случая  $n=1$ . Как было показано выше, процесс формирования пакетного мартенсита должен

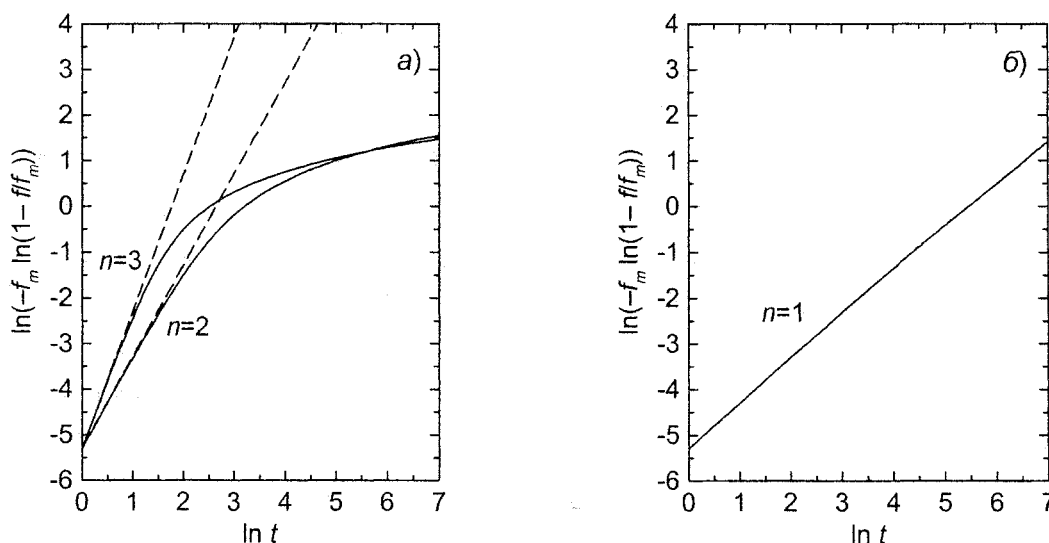


Рис. 2. Функции (31) (а; при различных значениях  $n$ ) и (32) (б). Величина произведения  $k_0 I_0^n$  принята равной 0,005;  $f_m = 0,5$

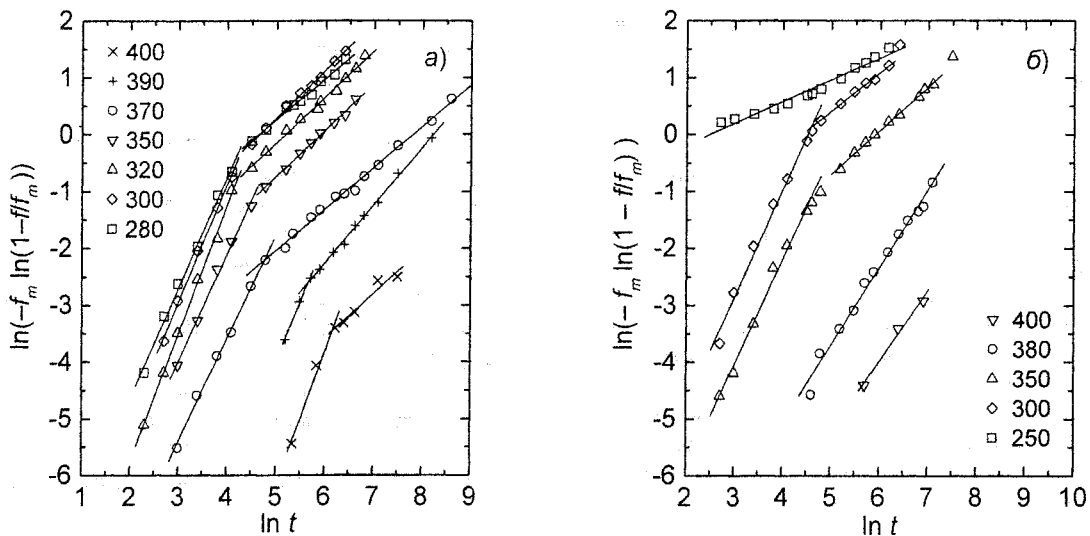


Рис. 3. Экспериментальные кинетические кривые образования мартенсита в сплаве Fe-15%Ni в двойных логарифмических координатах: а — по [23], б — по [24]. Время выражено в секундах; температуры превращения в °С указаны у графиков

описываться уравнением Аврами (19) при  $n=3$  или  $n=2$  на ранних стадиях превращения и  $n=1$  на поздних. Рис. 2 показывает, что этот вывод сохраняет свою справедливость и при уменьшения скорости зарождения под влиянием образовавшегося мартенсита.

Названные особенности кинетики действительно наблюдаются в ряде сплавов при изотермическом образовании мартенсита. На рис. 3 приведены кинетические кривые образования мартенсита в сплавах Fe-15%Ni, перестроенные в двойных логарифмических координатах. На большинстве их отчетливо видно изменение наклона от  $n=1,8...2,4$  на начальных стадиях превращения до  $n=0,7...1,0$  на поздних стадиях.

Работа поддержана грантом Президента Российской Федерации № МК 3549.2007.8 и грантом поддержки ведущих научных школ № НШ-5965.2006.3.

**Литература**

- 1 Смирнов, М.А. Основы термической обработки стали / М.А. Смирнов, В.М. Счастливцев, Л.Г. Журавлев. – Екатеринбург: УрО РАН, 1999 – 496 с.
2. Упаковка кристаллов мартенсита в псевдомонокристалле / Ю.Г. Андреев, Л.Н. Девченко, Е.В. Шелехов, М.А. Штремель // Доклады АН СССР – 1977 – Т. 237, № 3. – С. 574–576.
3. Счастливцев, В.М. Структурные особенности мартенсита в конструкционных сталях / В.М. Счастливцев // ФММ. – 1972. – Т. 33. – Вып. 2. – С. 326–334.
4. Счастливцев, В.М. Структура пакета мартенсита в конструкционных сталях / В.М. Счастливцев // ФММ. – 1988. – Т. 66. – Вып. 4. – С. 759–769
5. Maki, T. The Morphology of Microstructure Composed of Lath Martensite in Steels / T. Maki,

K. Tsuzaki, I. Tamura // Trans. ISIJ. – 1980. – V. 20, №. 4. – P. 207–214.

6. The Morphology and Crystallography of Lath Martensite in Fe-C Alloys / S. Morito, H. Tanaka, R. Konishi, T. Furuhashi, T. Maki // Acta Mat. – 2003 – V. 51, № 6. – P. 1789–1799

7. Maki, T. Formation Process and Construction of Lath Martensite Structure in Fe-C and Fe-Ni Alloys / T. Maki, K. Tsuzaki, I. Tamura // Proc. ICOMAT'79. – Cambridge, Mass., USA, 1979 – P. 22–27.

8. Хлебникова, Ю.В. Кристаллогеометрические особенности мартенсита в низкоуглеродистых сплавах железо-никель / Ю.В. Хлебникова, И.Л. Яковлева, И.Л. Солодова и др. // Материаловедение. – 2003. – № 5. – С. 41–44.

9. Marder, J.M. The Morphology of Iron-Nickel Massive Martensite / J.M. Marder, A.R. Marder // Trans. ASM. – 1969. – V. 62, № 1 – P. 1–10.

10. Изотов, В.И. Морфология и кристаллогеометрия речного (массивного) мартенсита / В.И. Изотов // ФММ. – 1972. – Т. 34. – Вып. 1 – С. 123–132.

11. Кристиан, Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Ч. 1. Термодинамика и общая кинетика / Дж. Кристиан. – М.: Мир, 1978. – 808 с.

12. Янке, Е. Специальные функции / Е. Янке, Ф. Эмде, Ф. Леш. – М.: Наука, 1971 – 344 с.

13. Двайт, Г.Б. Таблицы интегралов и другие математические формулы / Г.Б. Двайт. – М.: Наука, 1983. – 176 с.

14. Pati, S.R. Nucleation of the Isothermal Martensitic Transformation / S.R. Pati, M. Cohen // Acta Met. – 1969 – V. 17, № 3. – P. 189–199

15. Курдюмов, Г.В. Превращения в железе и стали / Г.В. Курдюмов, Л.М. Утевский, Р.И. Энтин. – М.: Наука, 1977 – 240 с.

16. Блантер, М.Е. Мартенситные превращения и механическое состояние фаз / М.Е. Блантер // МТМ. – 1975. – № 9 – С. 7–10.

17 Эстрин, Э.И. К вопросу о природе некоторых особенностей мартенситного превращения / Э.И. Эстрин // ФММ. – 1963. – Т. 15. – Вып. 4. – С. 638–640.

18. Koistinen, D.P. A General Equation Prescribing the Extent of the Austenite-Martensite Transformation in Pure Iron-Carbon Alloys and Plain Carbon Steels / D.P. Koistinen, R.E. Marburger // *Acta Met.* – 1959 – V 7, № 1 – P 59–60.

19 Кауфман, Л. Термодинамика и кинетика мартенситных превращений / Л. Кауфман, М. Коэн // *Успехи физики металлов.* – М.: Металлургиздат, 1961. – Вып. IV – С. 192–289

20. Olson, G.B. A General Mechanism of Martensitic Nucleation. Part III. Kinetics of Martensite Nucleation / G.B. Olson, M. Cohen // *Met. Trans.*, 1976. – V 7A, № 12. – P 1915–1923.

21 Borgenstam, A. Activation Energy for Isothermal Martensite in Iron Alloys / A. Borgenstam, M. Hillert // *Acta Mat.* – 1997 – V. 45, № 2. – P 651–662.

22. Эстрин, Э.И. Кинетические моды полиморфных превращений / Э.И. Эстрин // ФММ, 1998. – Т. 86. – Вып. 6. – С. 59–69

23. Кинетика образования бейнита и пакетного мартенсита. I. Учет структуры пакета / Д.А. Мирзаев, К.Ю. Окишев, В.М. Счастливцев, И.Л. Яковлева // ФММ. – 2000. – Т. 90. – Вып. 5. – С. 55–65.

24. Попов, А.А. Кинетика фазовых превращений в железо-никелевых сплавах / А.А. Попов, М.М. Штейнберг // *Труды УПИ им. С.М.Кирова.* Сборник 46. – Свердловск–М.: Металлургиздат, 1954. – С. 25–33.

## ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ НА СВОЙСТВА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ ТРУБНОЙ СТАЛИ

М.А. Смирнов, И.Ю. Пышминцев, А.Н. Борякова

Перспективным направлением повышения прочностных свойств низкоуглеродистых легированных сталей, обладающих повышенной устойчивостью переохлажденного аустенита в области диффузионного превращения, является использование контролируемой прокатки, обеспечивающей формирование структур с преобладанием бейнитной составляющей [1]. Для определения режимов проведения такой обработки необходимы обстоятельные исследования влияния температурно-деформационных условий проведения прокатки и скорости последующего охлаждения на структуру и свойства рассматриваемой группы стали.

В настоящей работе изучали влияние скорости охлаждения на свойства стали 05Г2МФБ, содержащей 0,07 % С, 1,56 % Мп, 0,18 % Мо, 0,068 % V и 0,05 % Nb. Исследовали два варианта: первый заключался в регламентированном охлаждении стали после аустенитизации; второй перед охлаждением, включая пластическую деформацию в аустенитном состоянии. Из горячекатаного листа вырезали заготовки размерами 15,7×15×250 мм, причем их ось совпадала с направлением прокатки листа. Заготовки подвергали аустенитизации при 1000 °С с 15-минутной выдержкой, затем подсушивали на воздухе до 820 °С и после трехминутной выдержки при этой температуре часть из них охлаждали по регламентированным режимам без деформации, а часть перед охлаждением деформировали прокаткой с обжатием 23 %. Охлаждение осуществляли с печью, на спокойном воздухе, при обдуве вентилятором водовоздушной смесью и в масле, при этом по данным термометрирования скорость охлаждения центра заготовок в интервале 820-300 °С составляла 0,1, 0,9, 2,8 и 52 град/с соответственно.

Оценивали механические свойства при статическом растяжении на образцах с диаметром рабочей части 5 мм и ударную вязкость на образцах с V-образным надрезом. Характер изломов изучали на сканирующем электронном микроскопе. Количество остаточного аустенита определяли рентгеноструктурным методом.

При охлаждении со скоростью 0,1 град/с происходит диффузионное превращение переохлажденного аустенита и формирование феррито-перлитной структуры. Эта структура неоднородна и имеет полосчатый вид: светлые полосы разделены узкими темными полосами. Светлые полосы практически полностью состоят из зерен полигонального феррита (рис. 1а). По размерам зерна этой фазы имеют большой разброс, что обусловлено протеканием диффузионного превращения в

достаточно широком температурном интервале. Внутри ферритных зерен наблюдаются частицы размерами до 0,1–0,2 мкм, каковыми могут являться карбиды ванадия и ниобия, нерастворившиеся при нагреве на 1000 °С, так и выделившиеся при последующем охлаждении. Темные участки также состоят в основном из ферритных зерен, внутри которых и по их границам расположены небольшие участки вырожденного перлита. Цементит в этих участках присутствует либо в виде коротких пластин, нередко разбитых на отдельные части, либо частиц округлой формы, находящихся на разных стадиях сфероидизации. Диффузионный распад переохлажденного аустенита преобладает и при охлаждении со скоростью 0,9 и 2,8 град/с. Дисперсность основной структурной составляющей – полигонального феррита возросла и тем заметнее, чем выше скорость охлаждения (таблица).

Механические свойства и средний размер ферритного зерна стали 05Г2МФБ

Свойства	Скорость охлаждения, град/с			
	0,1	0,9	2,8	52
$\sigma_B$ , МПа	<u>538</u>	<u>589</u>	<u>619</u>	<u>712</u>
	584	620	645	760
$\sigma_{0,2}$ , МПа	<u>315*</u>	<u>366</u>	<u>371</u>	<u>506</u>
	335	370	395	522
$\delta$ , %	<u>27,4</u>	<u>27,2</u>	<u>27,7</u>	<u>25,0</u>
	28,1	29,2	28,0	26,3
$\psi$ , %	<u>62,4</u>	<u>69,4</u>	<u>70,2</u>	<u>76,9</u>
	61,7	65,5	67,8	75,6
KCV <sub>+20</sub> , Дж/см <sup>2</sup>	<u>305</u>	<u>292</u>	<u>314</u>	<u>356</u>
	298	296	313	339
KCV <sub>-60</sub> , Дж/см <sup>2</sup>	<u>76</u>	<u>61</u>	<u>31</u>	<u>119</u>
	135	133	112	190
$d_{\text{зер}}$ , мкм	<u>22</u>	<u>15</u>	<u>12</u>	
	17	12	10	

Примечание: в числителе – свойства и  $d_{\text{зер}}$  недеформированной стали; в знаменателе – после прокатки при 820 °С, 23 %, \* – физический предел текучести.

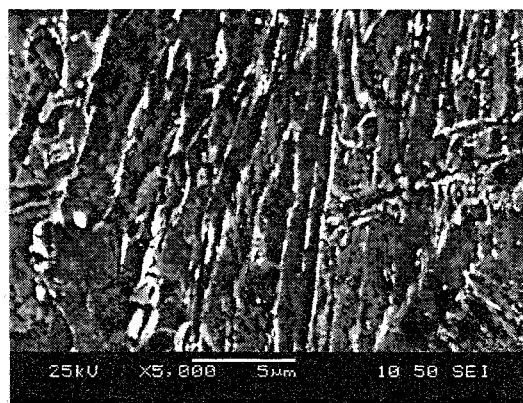
Одновременно уменьшилось количество вырожденного перлита. В структуре появились участки игольчатого бейнита размерами до нескольких десятков мкм (рис. 1б). Количество этой структурной составляющей после охлаждения со скоростями 0,9 и 2,8 град/с равно 5–10 и 15–20 % соответственно. На границах пластин бейнитной  $\alpha$ -фазы толщиной от 1,5 до 5 мкм присутствуют «островки».



a)



б)



в)

Рис. 1. Структура стали 05Г2МФБ после охлаждения со скоростью 0,1 (а), 0,9 (б) и 52 град/с (в), в – РЭМ

Последние часто имеют форму близкую к глобулярной, но могут быть и вытянуты вдоль границ пластин. Они представляют собой остаточный аустенит и/или мартенсит с остаточным аустенитом (МА-составляющая) [2]. Рентгеновская съемка зафиксировала присутствие в структуре следов остаточного аустенита (1–2 %).

Принципиальное изменение структуры наблюдается после охлаждения со скоростью 52 град/с. При таких условиях охлаждения диффузионное превращение интенсивно подавляется. В структуре присутствует лишь небольшое количество мелких ферритных зерен. Основной структурной составляющей является игольчатый бейнит. В структуре встречается и другая морфологическая форма продуктов промежуточного превращения – глобулярный бейнит. Его участки с «островками» по краям и внутри имеют относительно равноосную форму. Наличие пакетов с тонкими сравнительно ровными рейками толщиной менее 1 мкм позволяет считать, что при быстром охлаждении наряду с бейнитом образуется речечный мартенсит (рис. 1в). Его количество невелико не более 5–10 %. В структуре также присутствует 3–4 % остаточного аустенита.

Горячая пластическая деформация не внесла каких-либо принципиальных изменений в формировании структуры при последующем охлаждении. Однако после охлаждения со скоростями 0,1–2,8 град/с деформированные образцы имели более мелкое ферритное зерно, чем недеформиро-

ванные (см. таблицу). Такой эффект, по-видимому, обусловлен тем, что горячая деформация вызвала увеличение числа центров зарождения феррита при окончательном охлаждении. После охлаждения со скоростью 52 град/с бейнитная структура деформированных образцов также оказалась более дисперсной, чем недеформированных.

Наименьший уровень прочностных свойств стали 05Г2МФБ наблюдается после охлаждения со скоростью 0,1 град/с, когда имеет место феррито-перлитная структура. Увеличение скорости охлаждения до 0,9 и тем более до 2,8 град/с приводит к определенному повышению пределов текучести и прочности, причем относительное сужение также растет, а относительное удлинение практически не меняется (см. таблицу). Наиболее высокий уровень прочностных характеристик и относительного сужения обеспечило охлаждение со скоростью 52 град/с, при котором формируется преимущественно бейнитная структура.

Наблюдаемый характер изменения механических свойств справедлив и для деформированного состояния. При этом предварительная деформация обеспечила при всех исследованных скоростях охлаждения некоторый рост прочностных характеристик при незначительном снижении относительного сужения.

Рост прочности при повышении скорости охлаждения от 0,1 до 2,8 град/с следует связывать как с измельчением зерен феррита, так и с появле-



нием в структуре участков бейнита. По-видимому, первый фактор является преобладающим. По крайней мере в пользу такого предложения свидетельствует тот факт, что зависимость между пределом текучести и средним размером ферритного зерна ( $d_{\text{зер}}$ ) недеформированных и деформированных образцов удовлетворительно описывается уравнением Холла–Петча

$$\sigma_T = 159 + 746 \cdot d_{\text{зер}}^{-1/2}$$

В случае динамических испытаний при комнатной температуре образцы, охлажденные со скоростью 0,1–2,8 град/с, с преимущественно феррито-перлитной структурой имеют близкие значения ударной вязкости. Наиболее высокие значения KCV наблюдаются после охлаждения со скоростью 52 град/с, приводящего к образованию бейнитной структуры. Для всех исследованных режимов охлаждения предварительная пластическая деформация не оказала сколь-либо существенного влияния на ударную вязкость при комнатной температуре.

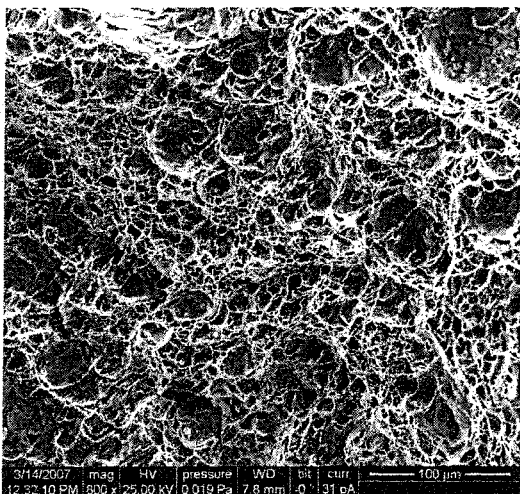
Вне зависимости от режима обработки и характера структуры разрушения ударных образцов при комнатной температуре испытания происходит вязко со значительной утяжкой, чему соответствует транскристаллитное развитие трещин. Изломы имеют дуплексную структуру: на поверхности разрушения присутствуют крупные и мелкие ямки (рис. 2а). Количество крупных ямок размерами 10–20 мкм невелико. Основная часть поверхности излома покрыта микроямками размерами менее 5 мкм. Нередко можно наблюдать слияние микроямок в микротрещины. Такое строение изломов позволяет считать, что контролирующей стадией процесса разрушения при динамическом нагружении при 20 °С является образование, коалесценция и слияние микропор [3]. Возникновение микропор могут инициировать частицы карбидов

VC и NbC, нерастворившиеся при аустенитизации и выделившиеся при последующем охлаждении.

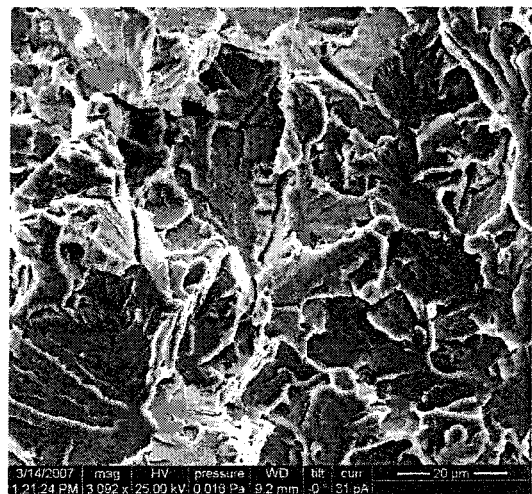
Снижению температуры испытания с +20 до –60 °С сопровождается существенным уменьшением ударной вязкости стали, а вязкое разрушение заменяется разрушением квазисколом (рис. 2б). Для образцов с феррито-перлитной структурой установлено, что отношение среднего размера фасеток квазискола к среднему размеру ферритного зерна близко к 0,6. В работе [4] показано, что в этом случае разрушение стали 05Г2МФБ должно осуществляться путем зарождения впереди магистральной трещины транскристаллитных микротрещин скола и последующего их слияния с макротрещиной. Такой же механизм разрушения при отрицательных температурах нагружения следует ожидать не только при феррито-перлитной, но и при бейнитной структуре.

В отличие от испытаний при комнатной температуре увеличение скорости охлаждения от 0,1 до 2,8 град/с приводит к снижению ударной вязкости при –60 °С. Такая закономерность оказалась несколько неожиданной, если учесть, что при более быстром охлаждении происходит большее измельчение ферритного зерна. Возможно, наблюдаемый эффект обусловлен неоднородностью структуры, возникающей с появлением среди мелкого ферритного зерна относительно крупных и более прочных участков бейнита. Не исключено также, что причины снижения KCV следует искать в особенностях строения бейнита. Когда бейнитная структура становится преобладающей (охлаждение со скоростью 52 град/с), то достигается наиболее высокий уровень вязкости, чему соответствует измельчение фасеток квазискола в изломе.

В случае испытания при –60 °С предварительная пластическая деформация не изменяя характер зависимости ударной вязкости от скорости охлаждения, существенно увеличила эту характере-



а)



б)

Рис. 2. Характер разрушения стали 05Г2МФБ при ударном нагружении при +20 (а) и –60 °С (б), РЭМ

ристику по сравнению с недеформированным состоянием, чему соответствовало уменьшение размеров фасеток квазискола в изломе. Так после охлаждения со скоростями 0,1 и 52 град/с фасетки квазискола изломов недеформированных образцов имели средние размеры 13,2 и 9,3 мкм, а в изломе деформированных – 10,5 и 6,3 мкм соответственно.

Таким образом, при использовании феррито-перлитной структуры измельчение ферритного зерна за счет увеличения скорости охлаждения или проведения деформационной обработки позволяет в определенной мере повысить прочностные характеристики малоуглеродистой легированной стали. В то же время нельзя не учитывать, что при применении повышенных скоростей охлаждения для измельчения зерен феррита трудно избежать появления в структуре некоторого количества бейнитной составляющей, сопровождающегося снижением ударной вязкости при отрицательных температурах.

Полученные данные наглядно показывают перспективность обработок, обеспечивающих получение преимущественно бейнитной структуры, при которой сталь имеет не только более высокие значения пределов текучести и прочности, но и большие относительное удлинение и ударную вязкость. Благоприятное влияние бейнитной структу-

ры на ударную вязкость реализуется как при комнатной температуре, испытания в условиях вязкого транскристаллитного разрушения, так и при отрицательных температурах при разрушении квазисколом. Пластическая деформация, осуществляемая перед регламентированным охлаждением, обеспечивает дополнительное упрочнение стали с бейнитной структурой при одновременном повышении ударной вязкости при отрицательных температурах.

#### Литература

1. Пумпянский, Д.А. Методы упрочнения трубных сталей / Д.А. Пумпянский, И.Ю. Пышминцев, В.М. Фарбер // *Сталь*. – 2005. – №7. – С. 67–74.
2. Krauss, G. Ferritic Microstructures in Continuous Cooled Low- and Ultralowcarbon Steels / G. Krauss, S.W. Thompson // *JSJ International*. – 1995. – V. 35, № 8. – P. 937–945.
3. Cox, T.B. An Investigation of The Plastic Fracture of Aisi 4340 and 18 Nickel-200 Grade Maraging Steel / T.B. Cox, I.R. Low // *Metallurgical Transactions*. – 1974. – V 5, № 6. – P 1457–1470.
4. Горицкий, В.М. Структура и количественная фрактография хрупких изломов малоуглеродистых и низколегированных сталей / В.М. Горицкий, Д.П. Хромов // *Физика металлов и металловедение*. – 1983. – Т. 55. – Вып. 6. – С. 1169–1178.

# РАСЧЕТ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ ПОТЕРЬ В ТЕРМИЧЕСКИХ ПЕЧАХ С МНОГОСЛОЙНОЙ ФУТЕРОВКОЙ

Ю.Д. Корягин, Ю.П. Сердега

Для выбора оптимальных технико-экономических показателей термических печей с многослойной футеровкой при их проектировании целесообразно провести исследование и моделирование тепловых потерь через свод, под и стенки печи. Это важно не только для выявления истинной картины тепловых потерь, но и для установления температурного режима работы каждого слоя печи, что позволит обоснованно выбрать огнеупорные и теплоизоляционные материалы каждого слоя футеровки, а также их толщину.

Исследование влияния толщины одного из слоев кладки печи как на тепловые потери, так и на температурный режим работы всех слоев проведем на примере печи с четырехслойной футеровкой, выполняя моделирование тепловых потерь через каждый из слоев стенки.

Пусть задано:  $L_{\text{вн}}$ ,  $H_{\text{вн}}$ ,  $B_{\text{вн}}$  – длина, высота и ширина внутреннего пространства печи;  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  и  $S_4$  – толщины отдельных слоев футеровки (рис. 1).

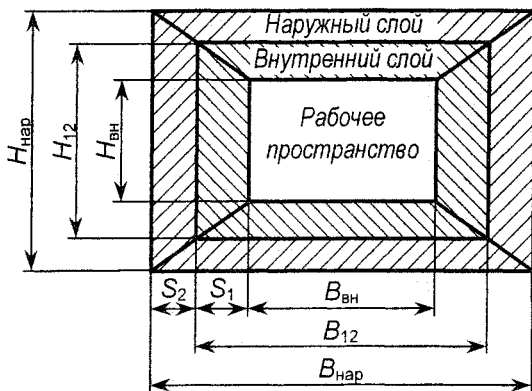


Рис. 1. К расчету параметров печи

Неизвестными являются температура между слоями кладки и наружная температура стенки:  $t_{12}$ ,  $t_{23}$ ,  $t_{34}$ ,  $t_{\text{нар}}$ , а также тепловые потери через стенку  $Q_{\text{ст}}$ .

Для реализации численных методов расчета пяти неизвестных необходимо составить пять уравнений, описывающих тепловые потери через каждый из слоев и через наружную стенку, которые, естественно, равны между собой. Предварительно необходимо выразить размеры футеровки по диагональным стыкам слоев, выбрать огнеупорные и теплоизоляционные материалы каждого слоя кладки и выразить теплопроводность каждого слоя в функции материала и средней температуры слоя [1].

Например: 1-й слой – шамот класса А (ША), средняя теплопроводность слоя

$$\lambda_1 = 0,98 + 0,000278 \cdot (t_{\text{вн}} + t_{12})/2;$$

2-й слой – шамот-легковес (ШЛ-0,9),

$$\lambda_2 = 0,4 + 0,000383 \cdot (t_{12} + t_{23})/2;$$

3-й слой – перлит вспученный в порошке,

$$\lambda_3 = 0,06 + 0,000186 \cdot (t_{23} + t_{34})/2;$$

4-й слой – шамот легковес (ШЛ-0,9),

$$\lambda_4 = 0,4 + 0,000383 \cdot (t_{34} + t_{\text{нар}})/2.$$

Для исследования влияния толщины одного из слоев, например, третьего слоя на тепловые потери и на закономерность изменения температуры между слоями следует выразить толщину этого слоя через переменную.

Алгоритм реализации моделирования в системе Mathcad следующий:

1) Необходимо задать внутренние размеры стенки печи и толщину слоев в метрах:

$$H_{\text{вн}} = 1 \quad B_{\text{вн}} = 2$$

$$S_1 = 0,23 \quad S_2 = 0,115 \quad S_4 = 0,115;$$

2) Определить размеры футеровки по диагональным стыкам слоев:

$$B_{12} = B_{\text{вн}} + 2 \cdot S_1 \quad H_{12} = H_{\text{вн}} + 2 \cdot S_1$$

$$B_{23} = B_{12} + 2 \cdot S_2 \quad H_{23} = H_{12} + 2 \cdot S_2$$

$$B_{34} = B_{23} + 2 \cdot S_3 \quad H_{34} = H_{23} + 2 \cdot S_3$$

$$B_4 = B_{34} + 2 \cdot S_4 \quad H_4 = H_{34} + 2 \cdot S_4;$$

3) Выразить толщину третьего слоя в виде функции:

$$S_3 = 0,025 \cdot (1 + t/25), \text{ где } t = 0 \dots 200;$$

4) Задать исходные данные и первое приближение неизвестным:

$$t_{\text{окр}} = 20 \quad t_{\text{вн}} = 1000 \quad \alpha = 12$$

$$t_{\text{нар}} = 30 \quad t_{12} = 700$$

$$t_{23} = 600 \quad t_{34} = 300 \quad Q_{\text{ст}} = 1200;$$

5) Составить и разрешить, используя вычислительный блок системы Mathcad, систему пяти уравнений, описывающих тепловые потери через каждый из четырех слоев и наружную стенку:

$$Q_{\text{ст}} = \frac{t_{\text{вн}} - t_{12}}{S_1} \cdot \sqrt{H_{\text{вн}} B_{\text{вн}}} \cdot \sqrt{H_{12} B_{12}} \times$$

$$\times \left( 0,98 + 0,000278 \cdot \frac{t_{\text{вн}} + t_{12}}{2} \right),$$

$$Q_{\text{ст}} = \frac{t_{12} - t_{23}}{S_2} \cdot \sqrt{H_{12} B_{12}} \cdot \sqrt{H_{23} B_{23}} \times$$

$$\times \left( 0,4 + 0,000383 \cdot \frac{t_{12} + t_{23}}{2} \right),$$

$$Q_{ст} = \frac{t_{23} - t_{34}}{S_1} \cdot \sqrt{H_{23} B_{23}} \cdot \sqrt{H_{34} B_{34}} \times$$

$$\times \left( 0,06 + 0,000186 \cdot \frac{t_{23} + t_{34}}{2} \right);$$

$$Q_{ст} = \frac{t_{34} - t_{нар}}{S_1} \cdot \sqrt{H_{34} B_{34}} \cdot \sqrt{H_4 B_4} \times$$

$$\times \left( 0,4 + 0,000383 \cdot \frac{t_{34} + t_{нар}}{2} \right);$$

$$Q_{ст} = (t_{нар} - t_0) \cdot \alpha H_4 L_4.$$

Моделирование с использованием этого метода позволяет не только найти искомые неизвестные для любого частного значения толщины третьего слоя, но и наглядно представить закономерность изменения тепловых потерь, а также температур между слоями, в функции дискретного значения  $S_3$ , что и проиллюстрировано на рис. 2 и 3. На рис. 2 представлена закономерность изменения тепловых потерь в функции толщины третьего слоя, а на рис. 3 – закономерность изменения температур между слоями, позволяющие анализировать и обоснованно подбирать многослойную футеровку печи.

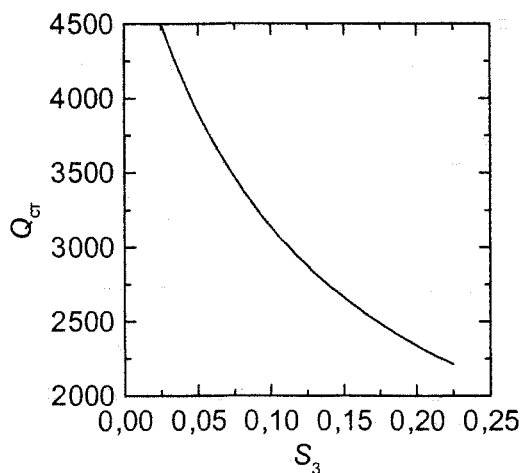


Рис. 2. Изменение тепловых потерь

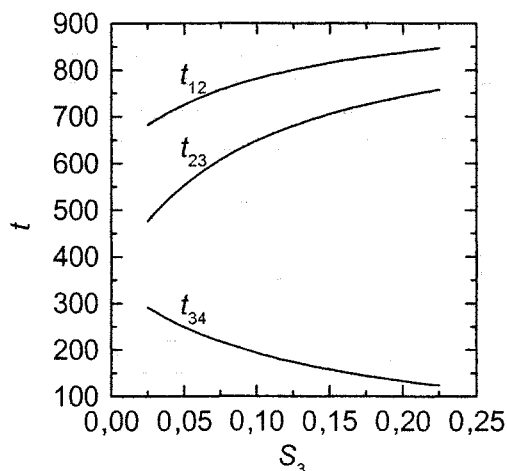


Рис. 3. Изменение температур между слоями

Если выделить внутри футеровки элементарный слой толщиной  $\Delta S = S/N$ , где  $N$  – большое число разбиений, то, используя численный метод, можно найти закономерность изменения температуры внутри каждого слоя. Численный (итерационный) метод решения системы уравнений, записанных для всех слоев футеровки, позволяет установить истинную картину изменения температуры футеровки, которая представлена на рис. 4. Ниже представлен алгоритм определения закономерности изменения температуры футеровки (здесь  $i = 1 \dots N$ ):

$$t_{1_0} = t_{вн}; t_{1_i} = t_{i-1} - \frac{1}{0,98 + 0,000278 \cdot t_{i-1}} \cdot \frac{Q_{ст}}{B_{i-1} H_{i-1}} \cdot \frac{S_1}{N},$$

$$t_{2_0} = t_{1_2}; t_{2_i} = t_{i-1} - \frac{1}{0,4 + 0,000383 \cdot t_{i-1}} \cdot \frac{Q_{ст}}{B_{i-1} H_{i-1}} \cdot \frac{S_2}{N},$$

$$t_{3_0} = t_{2_3}; t_{3_i} = t_{i-1} - \frac{1}{0,06 + 0,000186 \cdot t_{i-1}} \cdot \frac{Q_{ст}}{B_{i-1} H_{i-1}} \cdot \frac{S_3}{N},$$

$$t_{4_0} = t_{3_4}; t_{4_i} = t_{i-1} - \frac{1}{0,4 + 0,000383 \cdot t_{i-1}} \cdot \frac{Q_{ст}}{B_{i-1} H_{i-1}} \cdot \frac{S_4}{N}.$$

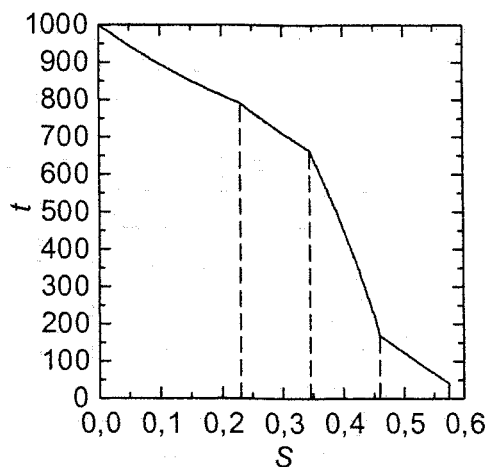


Рис. 4. Изменение температуры в футеровке

Интенсивность падения температуры футеровки зависит от теплового сопротивления кладки. Если вновь воспользоваться итерационным методом и выразить текущее тепловое сопротивление каждого слоя:

$$R_{1_i} = \frac{1}{0,98 + 0,000278 \cdot t_{i-1}} \cdot \frac{S_1}{B_{i-1} H_{i-1}};$$

$$R_{2_i} = \frac{1}{0,4 + 0,000383 \cdot t_{i-1}} \cdot \frac{S_2}{B_{i-1} H_{i-1}};$$

$$R_{3_i} = \frac{1}{0,06 + 0,000186 \cdot t_{i-1}} \cdot \frac{S_3}{B_{i-1} H_{i-1}};$$

$$R_{4_i} = \frac{1}{0,4 + 0,000383 \cdot t_{i-1}} \cdot \frac{S_4}{B_{i-1} H_{i-1}},$$

то мы получим наглядную картину закономерности изменения текущего теплового сопротивления каждого слоя футеровки (рис. 5).

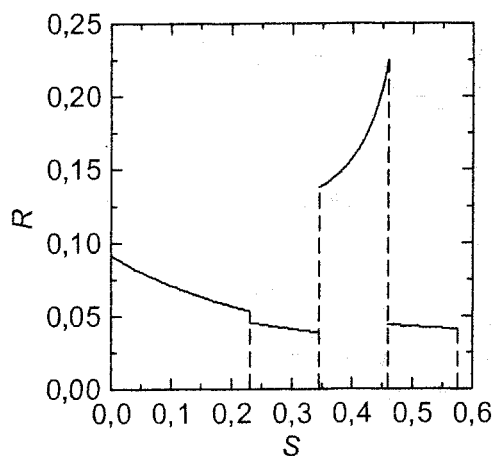


Рис. 5. Изменение теплового сопротивления многослойной футеровки

Таким образом, моделирование тепловых потерь в функции частного значения толщины одного из слоев с использованием ПЭВМ позволяет наглядно представить закономерность изменения тепловых потерь и температур как между слоями, так и внутри футеровки. Анализируя эти закономерности, можно обоснованно подбирать многослойную футеровку печи при ее проектировании.

*Литература*

1 Корягин, Ю.Д. Тепловые и электрические расчеты термических печей / Ю.Д. Корягин. – Челябинск: ЮУрГУ, 2005. – 178 с.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОДГОТОВИТЕЛЬНЫХ И ФИНИШНЫХ ОПЕРАЦИЙ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СВАРНЫХ И БЕСШОВНЫХ ТРУБ

А.В. Выдрин, П.А. Мальцев, Д.В. Луценко, А.Г. Мусеев, В.Н. Лозовой

## Введение

Качество сварных и бесшовных труб формируется последовательно на протяжении всей технологической схемы производства, начиная от раскроя заготовки и кончая отделочными операциями. При этом наиболее существенное влияние на качество труб оказывает, во-первых, качество исходной заготовки и, во-вторых, заключительные операции пластической деформации и термической обработки. Если, в частности, рассматривать процесс производства сварных труб, то одним из доминирующих условий получения качественного сварного шва является качество кромок штрипса, которые, как правило, бывают резанными. Важными характеристиками качества бесшовных труб являются точность геометрических размеров и уровень механических свойств. Большой вклад в формирование точности геометрических размеров и механических свойств горячекатаных бесшовных труб вносит процесс редуцирования. Точность геометрических размеров холоднокатаных труб определяется условиями холодной прокатки. Для определения параметров процессов производства высококачественных труб целесообразно применять математическое, в том числе компьютерное, и физическое моделирование.

## Математическая модель процесса резки штрипса

Правильная настройка ножей при продольной резке штрипса повышает резерв использования ножей, качество резаной кромки и, как следствие, сварных труб. Анализ особенностей процесса резки металлической полосы показал, что оптимальный зазор  $\Delta$  между ножами при порезке той или иной марок стали зависит от пластических свойств металла штрипса. Это требует наличия расчетных методов, позволяющих учитывать связь величины необходимых зазоров  $\Delta$  между дисковыми ножами с пластичностью металла для широкого марочного состава штрипсов.

При разработке методики аналитического определения величины зазора между ножами  $\Delta$ , обеспечивающего высокое качество реза, условно примем расчетную схему с неподвижным нижним ножом (рис. 1).

При этом будем считать, что верхний нож перемещается в вертикальном направлении со скоростью  $V_H$ . Также будем считать, что все смещения частиц металла при резке сосредоточены в слое шириной  $\Delta$ , а остальные части полосы представляют собой жесткие недеформируемые тела.

В этом случае часть металла, расположенная под верхним ножом, будет перемещаться вниз со скоростью  $V_H$ , часть металла, расположенная над нижним ножом, будет оставаться неподвижной, а в слое шириной  $\Delta$  будет происходить изменение скорости смещения материальных частиц от  $V_H$  до нуля. Предположим, что это изменение происходит по линейному закону, т.е.

$$V_y = V_H x / \Delta.$$

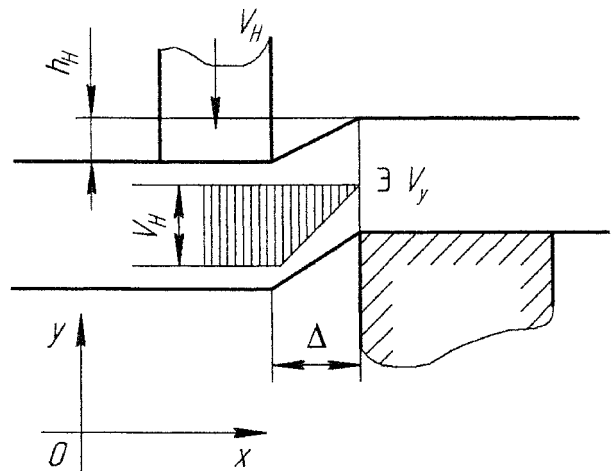


Рис. 1. Схема смещения частиц металла при выполнении реза полосы

Поскольку других изменений кинематического состояния полосы в рассматриваемом случае нет, тензор скоростей деформации  $\xi_{ij}$  будет содержать только две ненулевые компоненты:

$$\xi_{xy} = \xi_{yx} = \frac{1}{2} \frac{\partial v_y}{\partial x} = V_H / 2\Delta.$$

Интенсивность скоростей деформаций сдвига а этом случае будет равна

$$H = \sqrt{4\xi_{xy}^2} = 2\xi_{xy} = V_H / \Delta.$$

В соответствии с физическими уравнениями связи напряженного и деформированного состояния в слое шириной  $\Delta$  будут возникать касательные напряжения

$$\sigma_{xy} = 2T\xi_{xy} / H = T,$$

где  $T$  — интенсивность касательных напряжений.

Поскольку металл находится в пластическом состоянии, согласно условию пластичности  $T = \tau_s$ , т.е.  $\sigma_{xy} = \tau_s$ , что говорит о том, что в слое толщиной  $\Delta$  происходит чистый сдвиг.

Для того чтобы определить величину перемещения ножа, при котором начнется хрупкое разрушение металла, воспользуемся феноменологической теорией разрушения Колмогорова–Богатова [1], согласно которой лавинообразный рост трещин начинается при достижении величины использования ресурса пластичности  $\psi$ , значения равного единице ( $\psi = 1$ ). В общем случае величина  $\psi$ , как известно, вычисляется по формуле

$$\psi = \int_0^{t_p} \frac{H d\tau}{\Lambda_p},$$

где  $t_p$  – время до разрушения;  $\Lambda_p$  – пластичность металла;  $\tau$  – текущее время.

Для выбранной расчетной схемы текущее время можно представить в виде

$$\tau = h_n / V_n,$$

где  $h_n$  – величина перемещения верхнего ножа.

При постоянной скорости перемещения ножа

$$d\tau = \frac{dh_n}{V_n}.$$

В этом случае степень использования ресурса пластичности будет равна

$$\psi = \int_0^{h_n^p} \frac{dh_n}{\Lambda_p \Delta} = \frac{h_n^p}{\Lambda_p \Delta},$$

где  $\Lambda_p$  – пластичность металла, определенная для условий чистого сдвига, например, в опытах на кручение;  $h_n^p$  – величина перемещения ножа, при котором начнется хрупкое разрушение.

В соответствии с критерием разрушения Колмогорова–Богатова

$$\frac{h_n^p}{\Lambda_p \Delta} = 1$$

или

$$h_n^p = \Lambda_p \Delta$$

Известно, что согласно теории Гриффитса механизм разрушения металлов – это механизм отрыва, который происходит под действием растягивающих напряжений. При этом плоскость отрыва всегда перпендикулярна направлению максимального растягивающего напряжения.

Известно также, что на площадках, перпендикулярных главным направлениям, действуют максимальные касательные напряжения. С другой стороны, известно, что площадки главных нормальных напряжений расположены под углом  $\pi/4$  к площадкам максимальных касательных напряжений. Следовательно, поверхность разрушения металла в процессе реза будет располагаться под углом  $\pi/4$  к осям  $OX$  и  $OY$  (см. рис. 1). Для того чтобы осуществить качественный рез без заусенцев и рванин, необходимо, чтобы поверхности разрушения со стороны верхнего и нижнего ножей лежали в одной плоскости (рис. 2).

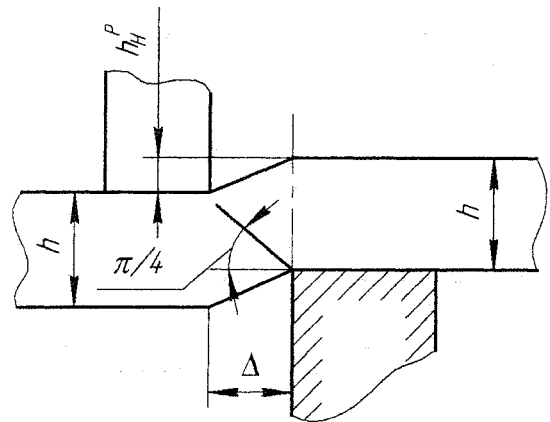


Рис. 2. Геометрия разрушения металла при потере резерва пластичности

Из простых геометрических построений можно получить, что это обеспечивается при условии

$$h - h_n^p = \Delta,$$

где  $h$  – толщина разрезаемой полосы.

С учетом ранее полученных результатов можно записать

$$h = \Delta(1 + \Lambda_p)$$

или

$$\Delta = \frac{h}{1 + \Lambda_p}.$$

Полученная формула для определения оптимальных условий продольного роспуска проката и получения качественного штрипса значительно облегчают и расширяют возможности экспериментальных разработок рекомендаций по технологии повышения качества штрипса и, как следствие, сварных труб. В то же время следует иметь в виду, что расчет величины зазора между ножами имеет оценочный характер, т.к. формула получена с введением ряда допущений и не учитывает возможного износа ножей.

### Компьютерное моделирование процесса холодной прокатки труб

Качество труб, прокатанных на станах ХПТ, с точки зрения точности их геометрических размеров и отсутствия нарушений сплошности металла во многом определяется калибровкой прокатного инструмента. Существующие методы расчета параметров калибровки валков и оправок достаточно трудоемки и не всегда поддаются алгоритмизации. В связи с этим разработан программный продукт, позволяющий автоматизировать процесс расчета калибровок технологического инструмента станов ХПТ с подковообразными и кольцевыми калибрами, а также станов ХПТР. Разработанный алгоритм предусматривает возможность расчета калибровок по методикам МИСиС, НИТИ-НТЗ, УралНИТИ [2]. Известные методики в процессе алгоритмизации были дополнены численными методами решения трансцендентных уравнений, оптимизацией профиля калибра при использова-

нии методики УралНИТИ, а также уточненной методикой определения поврежденности металла. Разработанный программный продукт снабжен базами данных, содержащими технические характеристики станов ХПТ и ХПТР, информацию по механическим свойствам сталей и сплавов, информацию по принятым ГОСТам и стандартам, а также значения ряда условно постоянных величин, которые используются при проведении расчетов. Помимо расчета калибровки, в программе предусмотрена возможность определения размеров копиров для изготовления инструмента на станках различной конфигурации.

С использованием разработанного программного продукта были спроектированы калибровки валков станов ХПТ-32, ХПТ-55 и ХПТ-75 Синарского трубного завода. Трубы, прокатанные в этих валках получились соответствующими предъявляемым требованиям (рис. 3).

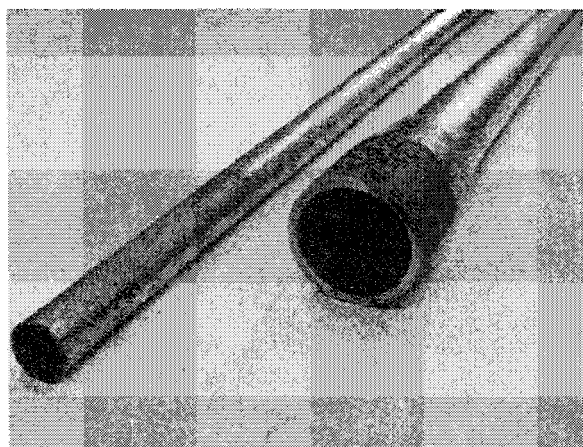


Рис. 3. Конус деформации на трубе, прокатанной по рассчитанной калибровке

Созданный программный продукт, наряду с автоматизированным проектированием калибровок технологического инструмента станов ХПТ и

ХПТР, позволяет также анализировать закономерности, характерные для холодной прокатки труб на предпроектной и проектной стадиях. Это позволяет без существенных материальных и временных затрат заранее выбирать стратегию и конкретные технологические параметры при производстве холоднодеформированных труб различных типоразмеров из разных металлов и сплавов. В качестве примера, на рис. 4 приведены результаты исследования влияния формы калибра на среднее контактное давление.

В табл. 1 показано влияние схемы калибровки валков на поврежденность металла труб из разных марок сталей. Расчеты выполнены применительно к стану ХПТ-32 при прокатке трубы диаметром 22 мм с толщиной стенки 1 мм из заготовки диаметром 32 мм с толщиной стенки 2,7 мм.

Таблица 1  
Значения показателя поврежденности металла труб из различных сталей

Методика расчета калибровки	Марка стали			
	10	45	12Х1МФ	ШХ-15
МИСиС	0,762	1,239	0,516	1,272
НИТИ-НТЗ	0,765	1,242	0,517	1,276
УралНИТИ	0,75	1,216	0,504	1,238

#### Моделирование процесса редуцирования труб

В настоящее время процесс редуцирования труб достаточно хорошо изучен [3], что позволяет с определенной степенью точности анализировать этот процесс и определять его технологические параметры. Тем не менее, большинство методик требует дальнейшего развития и уточнения с целью их практического использования с применением современной компьютерной техники.

В связи с этим был выполнен комплекс работ по созданию и использованию математических моделей процесса редуцирования труб и компью-

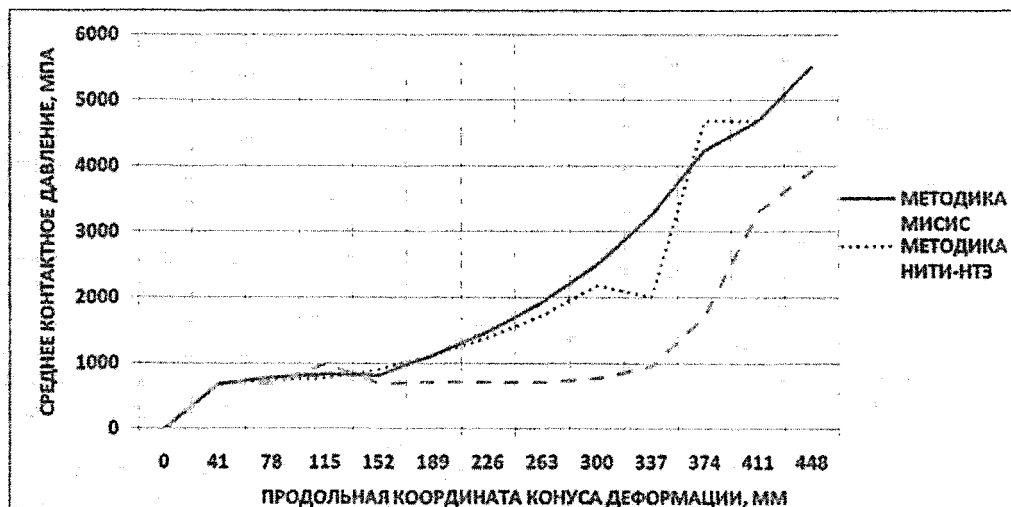


Рис. 4. Влияние способа калибровки валков на распределение среднего контактного давления по длине конуса деформации



терных программ, позволяющий анализировать процесс редуцирования как с межклетевым натяжением труб, так и без него, для углеродистых и легированных марок стали. При этом имеется возможность проводить исследование технологических режимов для редуцирования станов, оснащенных как двух-, так и трехвалковыми клетями. Модель процесса редуцирования разрабатывалась по иерархическому принципу и состоит из нескольких модулей.

Модуль расчета скоростного режима, энергосиловых параметров и калибровки валков редуциционного стана представляет собой компьютерную программу, разработанную в интегрированной среде Borland Delphi. Возможности этой программы и ее использование для анализа скоростных режимов редуциционного стана представлены в работе [4]. В настоящее время продолжается теоретическое исследование на основе моделирования процесса редуцирования труб с использованием этого модуля. В качестве примера на рис. 5 представлены закономерности, описывающие влияние толщины стенки трубы на энергосиловые параметры процесса.

Из представленных графиков видно, что увеличение толщины стенки трубы ведет к росту усилия редуцирования, причем при достижении некоторого значения толщины стенки (на рис. 5 а – 16 мм при диаметре трубы 89 мм) происходит скачкообразное увеличение усилия редуцирования. Реально это обстоятельство приводило к выходу наружного диаметра при редуцировании толстостенных труб за плюсовую границу поля допуска. Компьютерное моделирование позволило скорректировать калибровку валков и обеспечить требуемую точность геометрических размеров. Величина крутящего момента также увеличивается с увеличением толщины стенки, однако при этом, как видно из рис. 5 б, первые и последние клетки оказываются недогруженными. Последнее свидетельствует о

возможности применения неприводных клеток в составе редуциционного стана.

Одним из важнейших вопросов технологии редуцирования является распределение обжатий по клетям, которое необходимо знать для составления таблиц прокатки и определения других технологических параметров. При этом необходимо системное исследование процесса с учетом объективно имеющейся системы ограничений. Для решения этого вопроса разработан модуль расчета режима обжатий, энергосиловых параметров, калибровки валков и настройки редуциционного стана. Модуль реализован в виде компьютерной программы, разработанной в интегрированной среде Borland Delphi. При расчете режима обжатий в качестве базового принимается равномерное распределение обжатий и натяжений трубы в средних клетях стана при обработке тонкостенных труб и падающий режим обжатий при обработке толстостенных труб. Натяжение в головной и калибрующей группах клеток рассчитываются, исходя из тянущей способности валков. Обжатия в головной группе клеток определяются с учетом условий захвата, а в калибрующей – с учетом получения точных значений наружного диаметра.

Разработанная программа использована на Волжском трубном заводе для определения условий физического моделирования процесса редуцирования труб из нержавеющей марки стали. Одним из требований, предъявляемых к таким трубам является уровень механических свойств. Физическое моделирование ставило своей целью определение возможностей процесса редуцирования по управлению структурой и свойствами металла. В результате проведенных исследований выявлено, в частности, что на уровень механических свойств существенно влияет температура редуцирования и для получения товарных труб с высокой группой прочности целесообразно снижать температуру редуцирования (табл. 2).

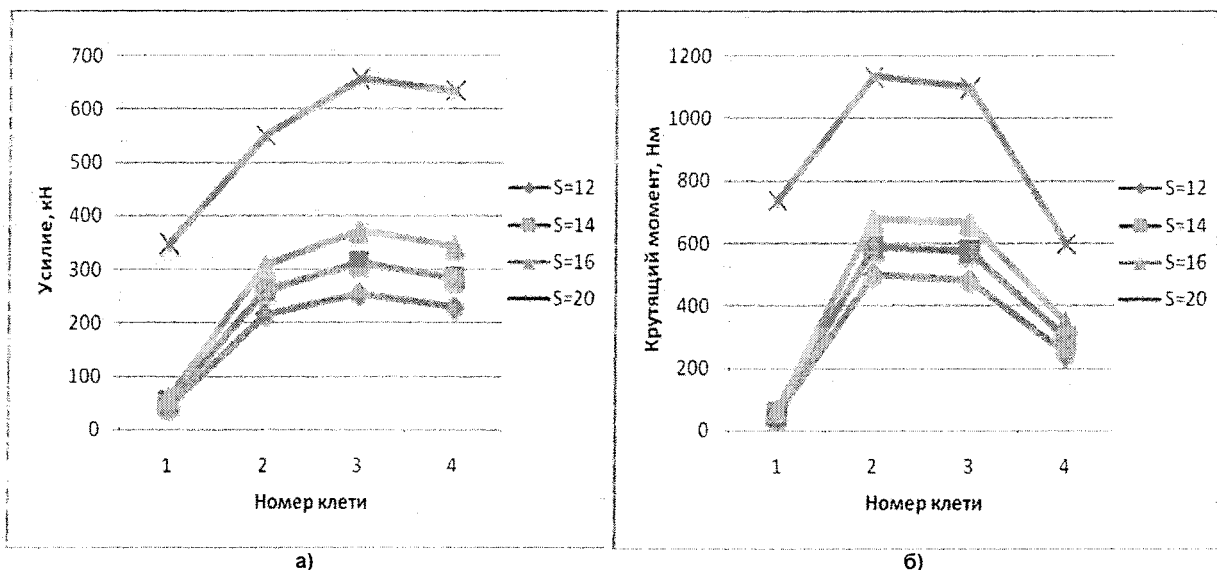


Рис. 5. Влияние толщины стенки трубы на усилие (а) и момент (б) редуцирования

Механические свойства труб после редуцирования

Температура редуцирования, °С	Механические свойства				Микроструктура, балл
	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_T$ , МПа	$\delta_5$ , %	$\sigma_T$ при +350°С, МПа	
760–810	580	255–295	45	199–245	5–6
810–840	547–570	230–282	46–55	172–233	5–7
По ТУ 14-3Р-197	Не менее 549	–	Не менее 37	186-333	Не крупнее 4

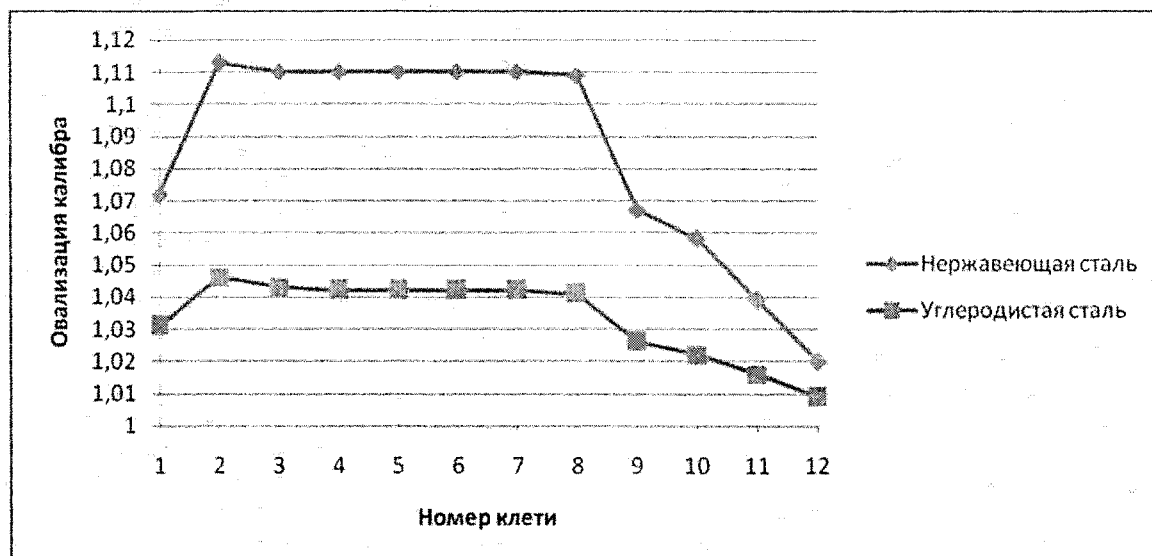


Рис. 6. Овализация калибра при редуцировании труб 102x10 из нержавеющей и углеродистой стали

Особенностью процесса редуцирования труб из коррозионно-стойких марок стали является высокий коэффициент контактного трения. Поскольку трение оказывает существенное влияние на уширение металла, с помощью компьютерной модели выполнен сравнительный анализ калибровок валков для случаев редуцирования труб из углеродистых и коррозионно-стойких марок сталей. Результаты моделирования представлены в виде графиков на рис. 6.

Как видно из рис. 6, овализация калибров при редуцировании труб из нержавеющей сталей должна быть существенно выше, чем при редуцировании труб из углеродистых марок сталей. Это говорит о том, что для получения труб с высокой точностью геометрических размеров нельзя использовать одни и те же валки при редуцировании труб из углеродистой и коррозионно-стойкой марок сталей одного и того же типоразмера.

#### Выводы

1. Для получения качественного сварного шва при производстве труб необходимо обеспечить высокое качество продольного реза кромок. Феноменологическая теория разрушения металлов при обработке давлением позволяет связать пластичность металла с величиной зазора между но-

жами, обеспечивающей отсутствие заусенцев и рванин в плоскости реза.

2. Точность геометрических размеров и целостность металла труб при холодной прокатке зависит от калибровки валков. Созданная система автоматизированного проектирования калибровки технологического инструмента станков ХПТ и ХПТР позволяет анализировать влияние формы инструмента, определенной на основе различных подходов, на параметры холоднодеформированных труб и, тем самым, выбирать наиболее рациональный вариант для каждого конкретного случая.

3. Усилие редуцирования труб возрастает с увеличением толстостенности, причем чем больше толстостенность, тем это возрастание протекает более интенсивно. В связи с этим для компенсации возрастающих упругих деформаций механического оборудования стана, и тем самым повышения точности труб, при увеличении их толстостенности следует уменьшать диаметр калибров валков редуцирующего стана, однако учитывая при этом, что увеличение толстостенности увеличивает усадку профиля при его остывании.

4. При редуцировании труб из коррозионно-стойких марок стали для повышения группы прочности следует уменьшать температуру редуцирования. Калибры валков при редуцировании

коррозионно-стойких марок стали должны иметь большую овализацию по сравнению с калибрами для редуцирования углеродистых марок сталей.

#### Литература

1. Богатов, А.А. Механические свойства и модели разрушения металлов / А.А. Богатов. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2002. – 329 с.
2. Богатов, А.А. Расчет маршрутов изготовления холоднодеформированных труб / А.А. Богатов, О.И. Мижирецкий, А.В. Тропотов. – Свердловск: УПИ, 1989. – 116 с.
3. Технология непрерывной безоправочной прокатки труб / Г.И. Гуляев, П.Н. Ившин, И.Н. Ерохин и др. – М.: Металлургия, 1975. – 264 с.
4. Багаев, Н.Ф. Рационализация скоростных режимов редуцирующего стана с помощью компьютерного моделирования / Н.Ф. Багаев, А.В. Выдрин, А.О. Малкова // Труды XIII Международной научно-практической конференции «ТРУБЫ-2005». – Челябинск: ОАО «РосНИТИ». – 2005. – Т. 2. – С. 41–42.

## ОСОБЕННОСТИ ШАГОВОЙ ПРОКАТКИ ПРЯМЫМ И ОБРАТНЫМ ХОДОМ ПРИ СМЕЩЕНИИ ОСЕЙ ПАР ВАЛКОВ

Г.И. Коваль, С.З. Хабиров, В.Г. Дремин

Анализ результатов экспериментальных исследований нового способа шаговой прокатки прямым и обратным ходом [1, 2] на опытном стане СШР 82,5 и конструкторских работ по созданию промышленных прокатных станков, реализующих данный способ шаговой прокатки, показали практическую целесообразность применения технологического варианта шаговой прокатки прямым и обратным ходом с взаимным смещением осей пар валков вдоль оси прокатки.

Применение такого технологического варианта шаговой прокатки позволяет использовать для его реализации универсальные прокатные клетки. Это дает возможность существенно упростить конструкцию прокатной клетки, привода валков и повысить их нагрузочную способность. Однако при этом уменьшаются углы поворота пар валков, при которых осуществляется деформация металла, в связи с необходимостью дополнительного перемещения осей валков без деформации металла на величину их взаимного смещения вдоль оси прокатки.

Для рассмотрения особенностей шаговой прокатки прямым и обратным ходом при смещении осей пар валков используем рис. 1–4.

Процесс шаговой прокатки квадратной исходной заготовки с размерами поперечного сечения  $H_0$ ,  $B_0$  при получении из нее готового профиля с размерами поперечного сечения  $H_1$ ,  $B_1$

при вытяжке  $\lambda = \frac{H_0 B_0}{H_1 B_1}$  осуществляется следующим образом. Одна пара валков, называемая горизонтальной, обозначена индексом 1, например,  $a_1$  и  $O_1^1$ , вторая пара валков, называемая вертикальной, обозначена индексом 2, например,  $a_2$  и  $O_2^1$ . Валки выполнены переменным радиусом из осей поворота  $O_1$  и  $O_2$  (рис. 1, 2). Они имеют калибрующие, обжимные и холостые участки, ограниченные центральными углами  $\delta_{\text{кал.1}}$ ,  $\delta_{\text{кал.2}}$ ,  $\delta_{\text{обж.1}}$ ,  $\delta_{\text{обж.2}}$ ,  $\delta_{\text{хол.1}}$ ,  $\delta_{\text{хол.2}}$ , а также участки дополнительного перемещения осей поворота валков на величины  $(A+c)$  и  $(A+l)$ , характеризующиеся центральными углами  $\varphi_{A+c}$ ,  $\varphi_{A+l}$ . Границы этих участков для наглядности обозначены  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $v_1$ ,  $\Gamma_1$ ,  $a_2$ ,  $b_2$ ,  $v_2$ ,  $\Gamma_2$ .

Валки постоянно вращаются с окружными скоростями по стрелкам  $V_{\text{вг}}$ ,  $V_{\text{вв}}$ , а их оси поворота перемещаются по стрелкам  $V_0$  и занимают по-

ложения: при обратном ходе  $O_1^1$ ,  $O_1^2$ ,  $O_1^3$ , при прямом ходе  $O_2^1$ ,  $O_2^2$ ,  $O_2^3$ .

Оси горизонтальных валков  $O_1$  смещены вдоль оси прокатки относительно осей  $O_2$  вертикальных валков на величину  $A$ .

Конуса деформации 1 и 2 со стороны заготовки с исходными размерами  $H_0$ ,  $B_0$  смещены вдоль оси прокатки на величину  $c$ , а со стороны готового профиля с размерами  $H_1$ ,  $B_1$  – на величину  $l$ . При этом принимается, что конуса деформации образуют при деформации обжимные и калибрующие участки. Конус деформации 1 образуется при деформации заготовки горизонтальными валками. Конус деформации 2 образуется при деформации заготовки вертикальными валками. Цикл шаговой прокатки после выкатки на заготовке в предыдущих циклах конусов деформации 1 и 2 осуществляется следующим образом.

Процесс прокатки начинается, например, горизонтальной парой валков сначала калибрующими  $a_1 b_1$ , затем обжимным  $b_1 v_1$  участками при перемещении осей валков из положения  $O_1^1$  в  $O_1^2$ . После прокатки на заготовке выкатывается новый конус деформации (рис. 2). При этом оси вертикальной пары валков перемещаются вдоль оси прокатки и вращаются со скоростью  $V_{\text{вв}}$ , не контактируя с заготовкой.

После этого рабочая поверхность горизонтальной пары валков выходит из контакта с заготовкой и поворачивается на угол  $\varphi_{A+c}$  со скоростью  $V_{\text{вг}}$ . Оси этой пары валков перемещаются вдоль оси прокатки из положения  $O_1^2$  (рис. 2) в положение  $O_1^3$  (рис. 3). Величина этого перемещения должна быть равна  $A+c$ . На такую же величину перемещаются оси  $O_2$  вертикальной пары валков в положение  $O_2^3$ , поворачиваясь без контакта с заготовкой со скоростью  $V_{\text{вг}}$  на угол  $\varphi_{A+c}$ . Благодаря этому в контакт с заготовкой вступает обжимной участок  $v_2 b_2$  вертикальной пары валков в заданной точке поверхности исходной заготовки, обеспечивая требуемую для деформации прямым ходом подачу заготовки.

После деформации заготовки обжимным  $v_2 b_2$  и калибрующим участками  $b_2 a_2$  вертикальной пары валков на заготовке образуется новый конус деформации (рис. 4). При этом горизонтальная пара валков, вращаясь со скоростью  $V_{\text{вг}}$ , перемещается

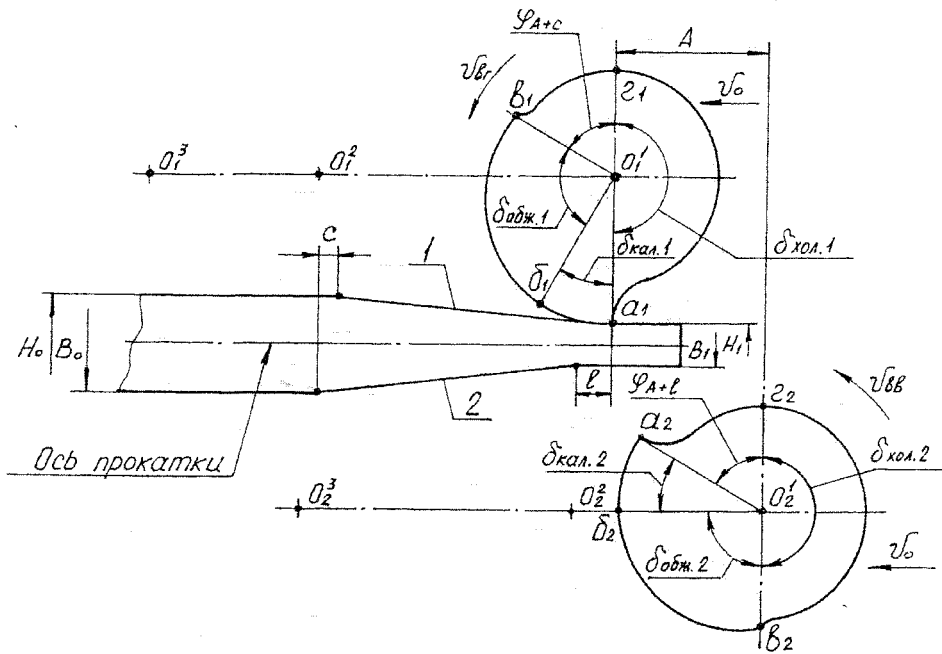


Рис. 1. Начало прокатки обратным ходом

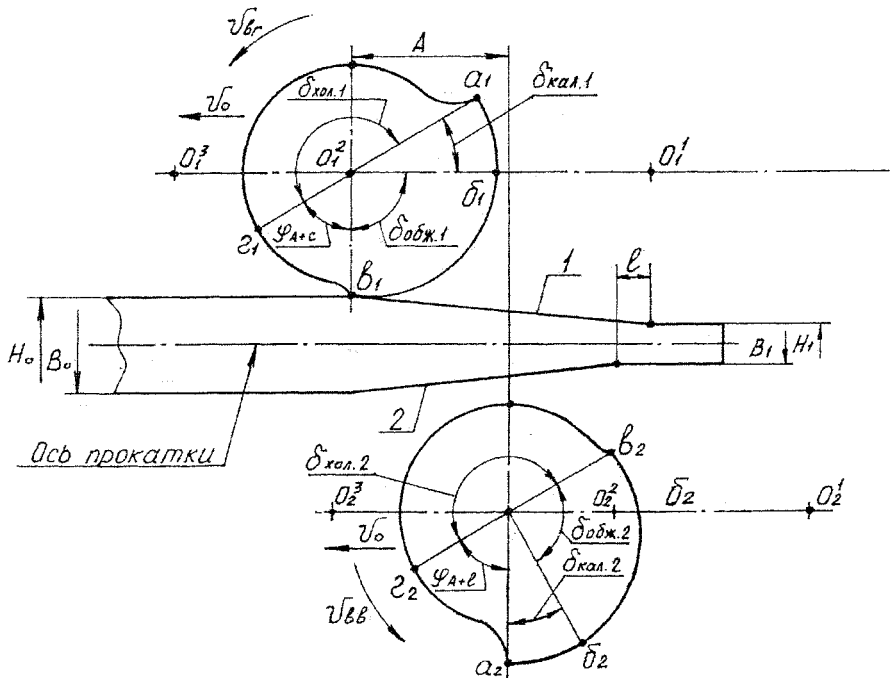


Рис. 2. Окончание прокатки обратным ходом

вдоль оси прокатки со скоростью  $V_0$  без деформации заготовки.

При дальнейшем повороте со скоростью  $V_{вр}$  вертикальная пара валков теряет контакт с заготовкой и перемещается со скоростью  $V_0$  из положения  $O_2^2$  в положение  $O_2^1$  на величину  $A+l$ . За счет этого ось поворота горизонтальной пары валков, перемещаясь вдоль оси прокатки синхронно с

вертикальной парой валков окажется в точке  $O_1^1$ . При этом горизонтальная пара валков повернется со скоростью  $V_{вр}$  в положение, при котором его калибрующий участок начнет деформацию заготовки (рис. 1). Угол поворота двух пар валков при деформации заготовки достигает 240...250 градусов.

Следует отметить также особенности скоростного режима осей валков и их рабочей по-

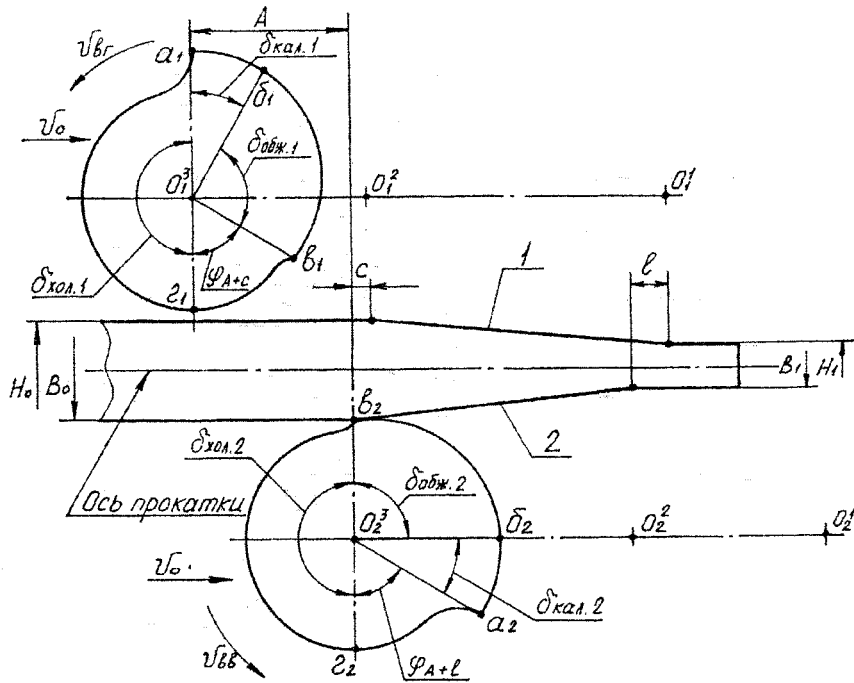


Рис. 3. Начало прокатки прямым ходом

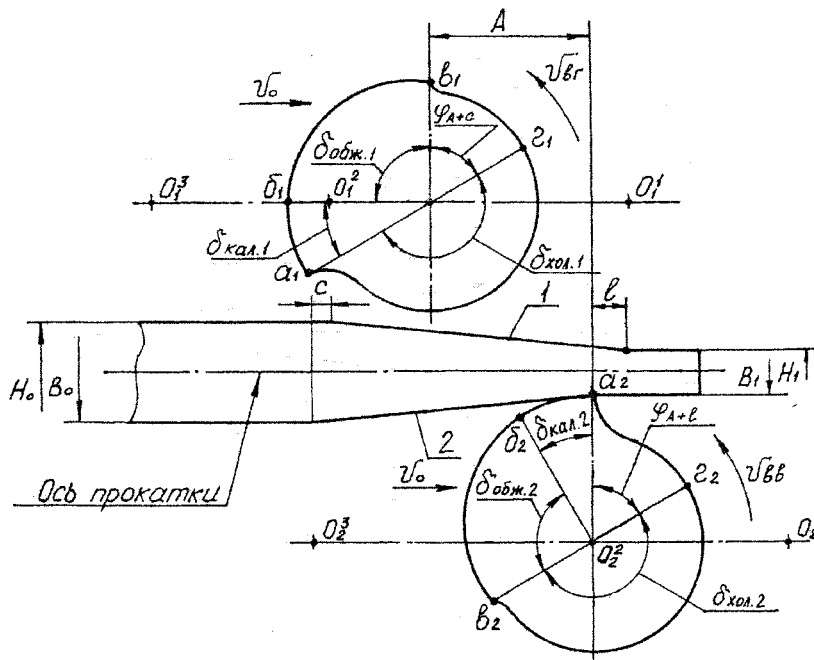


Рис. 4. Окончание прокатки прямым ходом

верхности, влияющие на кинематику перемещения заготовки вдоль оси прокатки и подачу заготовки валками. Согласно рис. 5 деформация заготовки прямым ходом начинается при значительной скорости осей поворота валков после поворота кривошипа привода возвратно-поступательного перемещения на угол  $\varphi_{A+c}$  и заканчивается при скорости осей валков равной или близкой к нулю. Деформация заготовки обратным ходом также начинается при значительной скорости осей валков

после поворота кривошипа на угол  $\varphi_{A+l}$  и заканчивается при скорости осей валков равной или близкой к нулю. Это, как видно из графиков, приведенных на рис. 5, оказывает существенное влияние на скоростной режим перемещения заготовки валками и ее подачу при установившемся процессе прокатки и при выкатке концов заготовки. Положительные значения разности интегральных значений скорости возвратно-поступательного перемещения осей валков и окружной скорости валков,

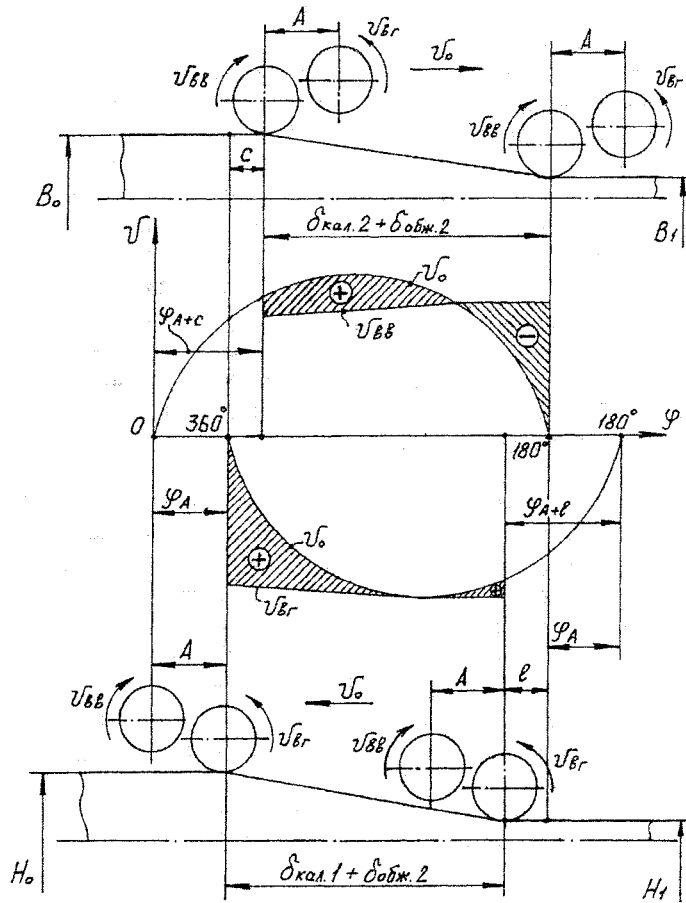


Рис. 5. Скорости осей валков и их рабочей поверхности на разных стадиях прокатки

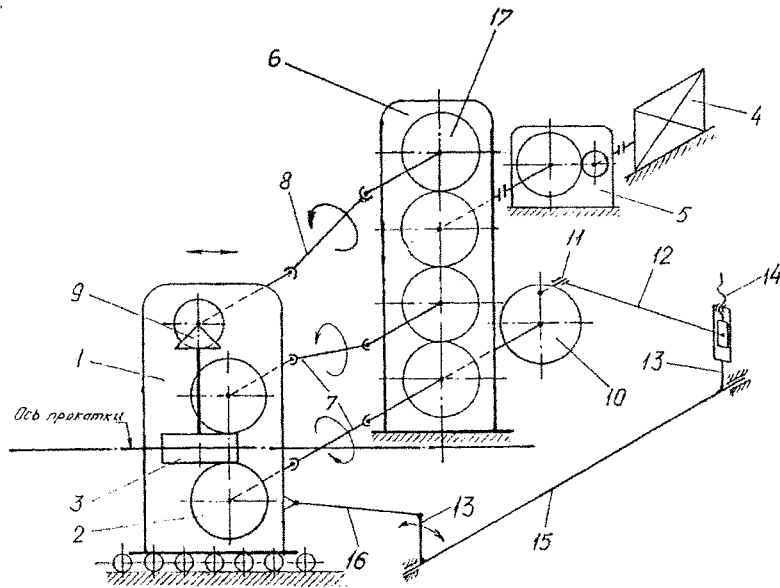


Рис. 6. Кинематическая схема стана ШПС300 после реконструкции: 1 – прокатная клеть; 2 и 3 – валки горизонтальные и вертикальные; 4 – электродвигатель; 5 – редуктор; 6 – клеть шестеренная; 7 и 8 – шпиндели привода горизонтальных и вертикальных валков; 9 – коническая передача привода вертикальных валков; 10 – корпус кривошипа; 11 – кривошип; 12 – шатун; 13 – рычаг; 14 – винт; 15 – вал; 16 – тяга; 17 – дополнительная шестерня

показанные на рис. 5, свидетельствуют о перемещении заготовки в процессе деформации в сторону готового профиля, а отрицательные значения этих параметров показывают перемещение заготовки при деформации в сторону готового профиля.

Анализ этих графиков позволяет говорить о дополнительных возможностях регулирования подачи заготовки валками не только за счет изменения длин рабочих поверхностей пар валков [2], но и за счет варьирования параметров  $A$ ,  $l$  и  $c$ .

Практическая реализация разработанного технологического варианта шаговой прокатки прямым и обратным ходом планируется на опытно-промышленном стане ШПС 300 [3]. Для этого разработан проект его реконструкции с учетом минимизации затрат на эти цели.

Основной задачей реконструкции является изменение направления вращения вертикальной пары валков. Это позволит осуществлять процесс шаговой прокатки одной парой валков прямым ходом, а второй парой валков обратным ходом.

Для решения этой задачи предложено существующую шестеренную клеть 6 стана ШПС 300 (рис. 6) снабдить дополнительным узлом шестеренного вала 16. Разработан рабочий проект реконструкции шестеренной клетки, идет изготовление деталей реконструируемого узла.

Таким образом, разработан новый эффектив-

ный технологический вариант шаговой прокатки прямым и обратным ходом со смещением осей пар валков вдоль оси прокатки, позволяющий применять для его реализации универсальные прокатные клетки.

Суммарный угол поворота пар валков при деформации заготовки достигает 240...250 градусов. Дополнительными параметрами регулирования подачи заготовки валками являются смещение осей пар валков и положений конусов деформации, деформируемых парами валков.

Для практической реализации нового технологического варианта шаговой прокатки разработан проект реконструкции стана ШПС 300.

#### *Литература*

1. Пат. № 2252830 РФ Б.И. 2005. № 15. Способ шаговой прокатки.
2. Коваль, Г.И. Основы нового способа шаговой прокатки / Г.И. Коваль // Вестник ЮУрГУ Серия «Металлургия». – 2005. – Вып. 6. – № 10(50). – С. 72–76.
3. Результаты разработки и исследования новой технологии и оборудования для шаговой прокатки сортовых профилей / Г.И. Коваль, В.Г. Дремлин, В.В. Фоменко и др. // Вестник ЮУрГУ Серия «Металлургия». – 2003. – Вып. 3. – № 2(18). – С. 62–66.



# ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ХОЛОДНОЙ ПРОКАТКИ ТРАПЕЦИЕВИДНОГО ПРОФИЛЯ

**В.С. Нагорнов**

Специфика требований к фасонным профилям высокой точности определяет температурный режим пластической деформации. В этой связи в качестве основной, по крайней мере, на стадии чистовых операций применяют холодную прокатку, волочение и прессование. Каждый из перечисленных способов обработки металлов давлением имеет свою область применения, в том числе с точки зрения точности геометрических размеров продукции.

## Постановка задачи

Целью работы было исследование формоизменения металла и точности геометрических размеров при холодной прокатке трапециевидного профиля высокой точности (рис. 1) по схеме, приведенной на рис. 2.

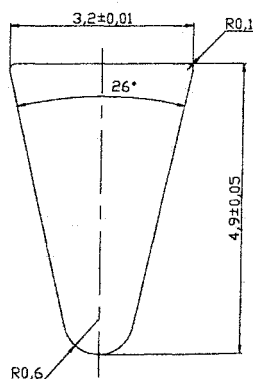


Рис. 1. Трапециевидный профиль

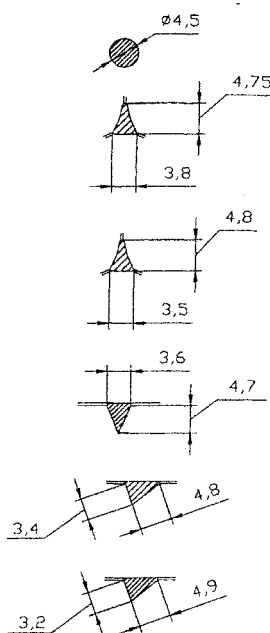


Рис. 2. Схема производства трапециевидного профиля

## Материал и методика исследования

Исходная заготовка – проволока из стали 12Х18Н10Т ГОСТ 18143–72 диаметром 4,5 мм, ТС - 1 кл. точности по ГОСТ 2246–70.

Измерения геометрических размеров прутков длиной 3000 мм опытной партии трапециевидного профиля массой 250 кг выполнены через 100 мм на всей длине каждого прутка посредством микрометра МК О-25 ГОСТ 6507–60 и рычажной скобы «Карл Цейс Йена». Микрометр МК О-25 использовался для измерения высоты профиля, т.е. размера  $4,9 \pm 0,05$  мм, а рычажная скоба с ценой деления 0,002 мм для измерения основания шириной  $3,2 \pm 0,01$  мм.

От каждого десятого прутка, как исходной заготовки, так и готового трапециевидного профиля отобраны образцы длиной 100 мм для последующих контрольных измерений посредством универсального измерительного микроскопа ММИ-2 ГОСТ 8074–56 и оптического измерительного проектора ЧП.

Измерения геометрических размеров готового трапециевидного профиля выполнены после операции правки до непрямолинейности прутка не хуже 3 мм на погонный метр.

Формоизменение металла определялось посредством темплетов на оптическом проекторе ЧП при 50-ти кратном увеличении.

Все измерения выполнены в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.563–96.

Деформирующий инструмент – прокатные валки изготовлены с погрешностью линейных размеров не более 0,002 мм, угловых не более 3' и шероховатостью поверхности ручьев не хуже  $R_a$  0,32.

Полученные экспериментальные данные геометрических размеров обработаны с помощью известных методов с целью установления статистических характеристик, а именно средних значений  $\bar{X}$ , параметров рассеяния  $\sigma_{n-1}$  и  $\sigma_n$  и функций распределения габаритных размеров прутков опытной партии трапециевидного профиля.

## Результаты исследования

Формоизменение металла при прокатке трапециевидного профиля приведено на рис. 3. Поперечные сечения полос соответствуют их выходу из прокатных валков, а взаимное положение «фактической» деформации со стороны каждого из валков, образующих калибр заданной конфигурации.

Из анализа приведенного формоизменения следует, что пластическая деформация сопровождается следующими физическими эффектами:

- локальностью и асимметрией по месту, времени и величине;
- отсутствием устойчивости исходного и прокатанного сечения в части взаимного положения геометрических центров тяжести.

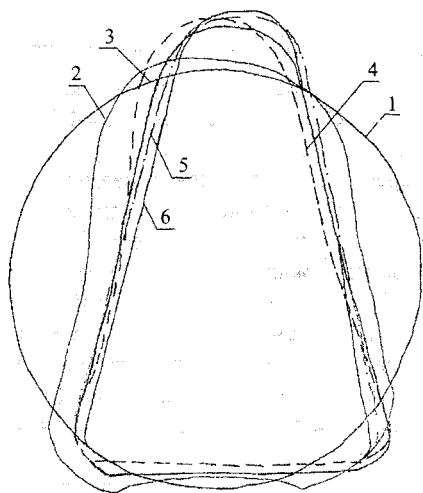


Рис. 3. Формоизменение металла в процессе прокатки: 1 – исходная заготовка; 2 – первый проход; 3 – второй проход; 4 – третий проход; 5 – четвертый проход; 6 – готовый прокат

Во всех случаях, несмотря на принятые меры, пластическая деформация асимметрична с точки зрения места и времени начала деформации по поперечному сечению исходной заготовки. Так плоскость, проходящая через точки касания прокатных валков с исходной заготовкой, всегда ориентирована относительно плоскости, проходящей через оси прокатных валков и горизонтальной плоскости на угол не равный  $180^\circ$  и  $90^\circ$  соответственно. Угол наклона плоскости захвата к вертикальной плоскости достигал  $12^\circ$ , а к горизонтальной –  $6,5^\circ$ . Смещение точек касания прокатных валков с заготовкой для первых двух калибров достигало 2,86 мм.

Асимметрия деформации или обжатием со стороны каждого из прокатных валков приведена ниже в табл. 1.

Локальность и асимметрия деформации на микроуровне предопределена свойствами реальных геометрических поверхностей, взаимодействующих друг с другом, например, шероховатостью поверхностей и их твердостью.

Причины существенной асимметрии деформации на макроуровне, приведенные выше в табл. 1, пока не ясны, и для их установления необходимо провести дополнительные исследования.

Результаты обработки статистических характеристик габаритных размеров исходной заготовки и готового трапециевидного профиля приведены ниже в табл. 2, а зависимости распределения на рис. 4, 5.

Зависимость распределения размера 3,2 мм по основанию трапециевидного профиля, как видно из рис. 4, имеет сложную форму с различным характером изменения функции. Имеют место два участка с резким изменением зависимостей в интервале отклонений размера от номинала –  $0,02 \dots 0,013$  мм и  $0,016 \dots 0,02$  мм. В интервале отклонений размера от номинала –  $0,013 \dots 0,016$  мм кривая распределения имеет 10 экстремальных значений. В границах поля допуска профиля укладывается более половины прокатанных прутков. Что касается параметров рассеяния  $\sigma_{n-1}$ ,  $\sigma_n$ , то на готовом профиле они больше максимальных значений для исходной заготовки.

Зависимость распределения размера 4,9 мм по высоте трапециевидного профиля (рис. 5) также имеет несколько (8) экстремальных значений с максимальным экстремумом при отклонении –  $0,01$  мм от номинального размера. В поле допуска размещается около 97 % измерений. В целом, приведенная на рис. 5 зависимость подчиняется закону нормального распределения Гаусса.

Таблица 1  
Величина обжатия поперечного сечения со стороны прокатных валков

Прокатный валок	Величина обжатия, мм по проходам				
	1	2	3	4	5
Верхний	–	–	0,09	0,084	0,06
Нижний	0,12	0,196	0,14	0,084	0,12
Левый	0,84	0,36	–	–	–
Правый	0,58	0,32	–	–	–

Таблица 2  
Статистические характеристики габаритных размеров

Характеристики, мм	Исходная заготовка		Готовый профиль	
	По горизонтали	По вертикали	Размер 3,2 мм	Размер 4,9 мм
$\bar{X}$	4,5063...4,526	4,5058...4,5223	3,1982	4,9091
$\sigma_{n-1}$	0,004316...0,013291	0,00207...0,008874	0,015005	0,040699
$\sigma_n$	0,002...0,012841	0,002...0,005297	0,014977	0,040662

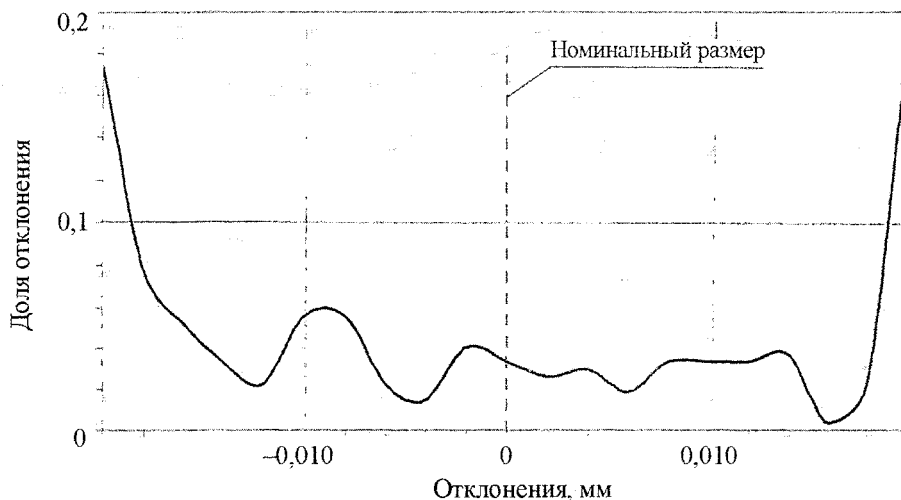


Рис. 4. Зависимость распределения размера 3,2 опытной партии трапецевидного профиля

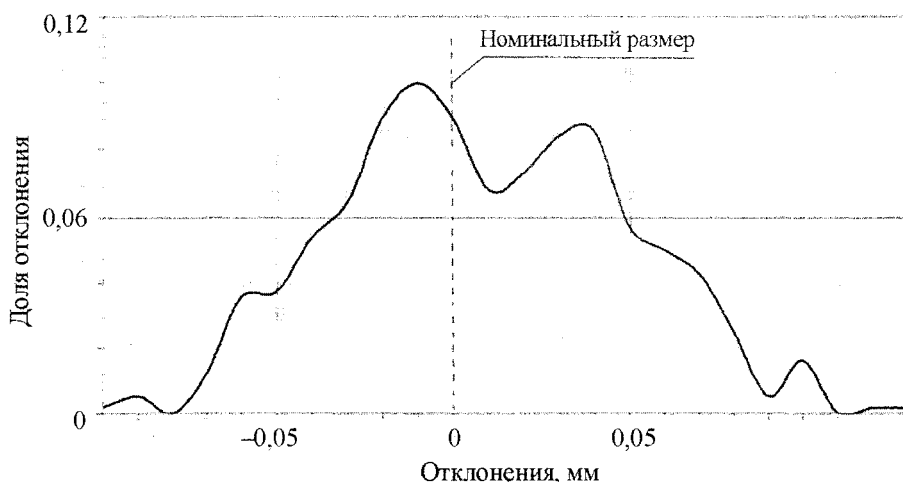


Рис. 5. Зависимость распределения размера 4,9 опытной партии трапецевидного профиля

Рассеяние размера 4,9 мм по сравнению с аналогичным показателем исходной заготовки существенно увеличилось и составило половину поля допуска на размер по высоте. Такое положение объясняется тем, что в двух последних проходах размер по высоте трапецевидного профиля формируется в разьеме калибра за счет свободного уширения материала.

**Заключение**

Разработанная технология холодной прокатки трапецевидного профиля показала возможность производства продукции заданного качества. В то же время технология нуждается в доработке с целью стабилизации отклонений геометрических размеров основания трапецевидного профиля.

## МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО В УСЛОВИЯХ ДЕЙСТВУЮЩИХ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

*В.Г. Дукмасов, Ф.С. Дубинский, О.О. Сиверин*

С целью эффективного применения современных технологий необходима разработка концепции развития предприятия в целом и металлургического комплекса данного предприятия, в частности металлургического

Особенностью крупных машиностроительных предприятий России в момент их становления и развития являлось наличие в их структуре собственных сталеплавильных производств, с помощью которых осуществлялось обеспечение внутренних потребностей в слитках и заготовках. В большинстве своем для этой цели использовались типовые мартеновские цехи. В настоящее время в связи с низкой рентабельностью мартеновского процесса многие предприятия осуществляют переход на электросталеплавильный процесс. Изменение баланса жидкой стали при этом приводит к появлению свободных объемов металла, который можно использовать для обеспечения производств предприятия прокатом.

Такая работа была в последние годы проведена специалистами кафедры ОМД для ряда машиностроительных заводов Уральского региона. Приведем примеры решения такой задачи для конкретных предприятий.

В настоящее время на одном из крупнейших машиностроительных предприятий Среднего Урала планируется переход с мартеновского способа получения стали на электросталеплавильный. В мартеновском цехе пущен в эксплуатацию агрегат комплексной обработки стали АКП-30, разработан проект, предусматривающий вывод из эксплуатации мартеновских печей и установку в пристроенном пролете двух электросталеплавильных печей. После осуществления всех мероприятий в цехе будут производить около 300 тыс. т жидкой стали в год, из которых 100 тыс. т планируется отдавать на нужды фасонно-литейного производства, а 50 тыс. т разливать в слитки. Анализ показал, что 150 тыс. т жидкой стали из общего баланса целесообразно направлять на непрерывную разливку и прокатку для удовлетворения потребности основных производств предприятия в сортовом прокате. Для этого на площадях мартеновского цеха предложено разместить литейно-прокатный комплекс для получения стали круглого и квадратного сечения размером от 50 до 230 мм, длиной до 12 м.

В состав комплекса (рис. 1) входят одноручевая МНЛЗ радиального типа, устанавливаемая в пролете электросталеплавильных печей и стан 900/600/500, размещенный в печном пролете существующего мартеновского цеха.

Выплавленная на электросталеплавильных

печах 1 сталь после комплексной обработки на АКОС АГП-30 и вакуумирования транспортируется к МНЛЗ 2. В качестве исходной заготовки для стана используется непрерывнолитой слиток прямоугольного сечения 340×420 мм. После подогрева в нагревательной печи 3 заготовка подается на линию 4 реверсивной клетки дуо 900 и далее на линию 5 реверсивной клетки дуо 600, в которых в соответствии со схемой прокатки производится деформация металла до размеров полосы 150...230 мм. Для передачи раската к клету дуо 600 используется шлепперное устройство 6. После прокатки металл по транспортному рольгангу подается к пиле 7 горячей резки, где производится отрезка концов и резка полосы на мерные длины. Далее прокат клеймится и поступает на холодильник 8, к паке-тировочным карманам и далее на склад.

Производство среднесортных профилей осуществляется по следующей схеме: заготовка сечением 150×150 мм, полученная в результате прокатки по вышеизложенной технологии, после порезки, охлаждения и осмотра подается с помощью шлепперного устройства в становой пролет где с помощью мостового крана перемещается непосредственно на загрузочный стол нагревательной печи. После нагрева заготовка подается на входную сторону клетки 600. В реверсивной клету дуо 600 заготовка обжимается в соответствии со схемой прокатки, после чего передается к линии 9 клетей трио 500. Прокатка металла в линии клетей 500 проводится до требуемого размера полосы в соответствии со схемой прокатки, после чего раскат при помощи шлепперного устройства подается к пилам для порезки на мерные длины. Далее раскат транспортируется к холодильнику и после охлаждения при помощи транспортной тележки 10 перемещается на склад готовой продукции.

В 2006 году были проведены работы по исследованию состояния металлургического производства и разработке концепции развития одного из машиностроительных заводов Пермского края. В настоящее время на предприятии имеется современный электросталеплавильный цех, обеспечивающий слитками собственное кузнечно-прессовое производство и заготовками сорто- и листопркатное производство. Прокатные мощности предприятия морально и физически устарели и не могут конкурировать с большинством подобных станов в России по качеству проката. В рамках исследования были рассмотрены различные варианты реконструкции и, в качестве основного решения, предложено объединить листопркатное и сортопркатное производства предприятия в единый комплекс.

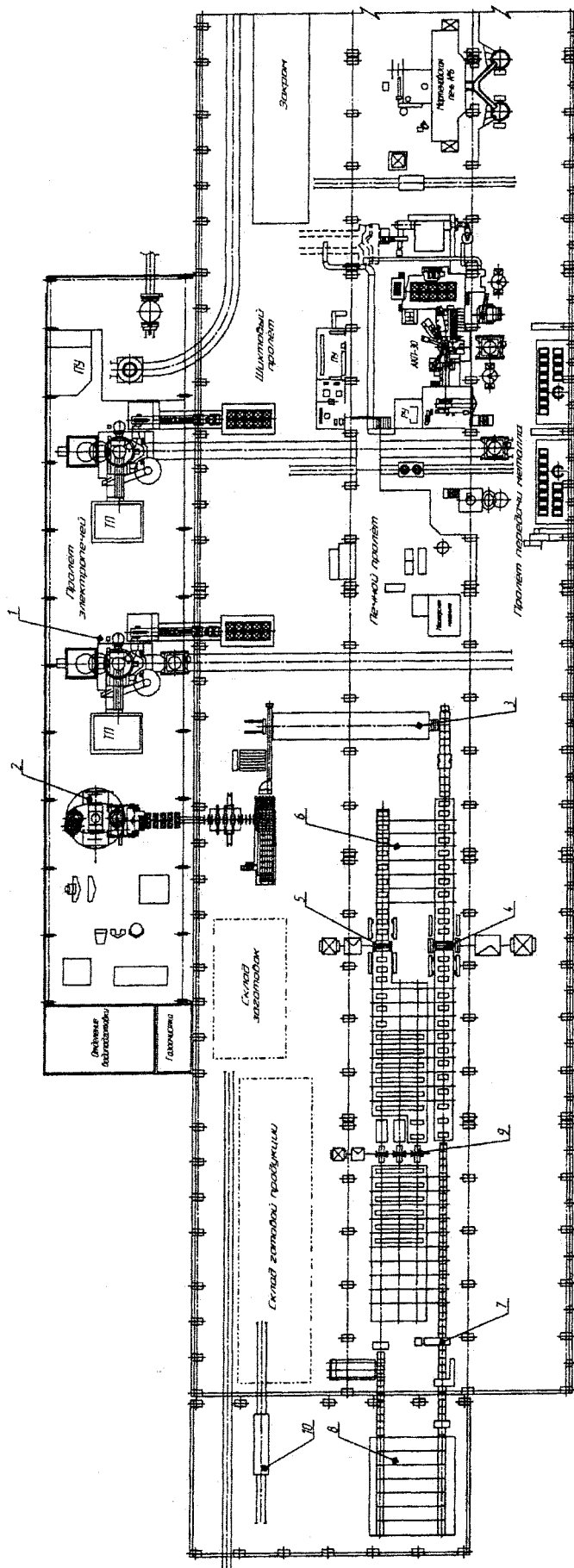


Рис. 1. Литейно-прокатный комплекс «МНЛЗ» — крупносортно-среднесортный стан 900/600/500»: 1 — участок сталеплавильных печей; 2 — МНЛЗ; 3 — нагревательная печь; 4 — линия реверсивной клетки дуо 900; 5 — линия реверсивной клетки дуо 600; 6 — шлеперное устройство; 7 — пила горячей резки; 8 — холодильник; 9 — линия клетей трио 500; 10 — передаточная тележка

Новый комплекс «толстолистовой стан кварто 2000 – крупносортовый стан 650» (рис. 2) с общим адьюстажным участком и участком нагревательных печей предложено разместить на существующих площадях мартеновского и листопрокатного цеха и в новом здании на свободной площади между цехами.

В качестве заготовки на стане используются литые слябы толщиной 150...250 мм, шириной 900...1100 мм и длиной до 1740 мм.

Готовый прокат: с обрезными кромками: толщина – 8...30 мм, ширина до 1600 мм, длина до 12 м; с катаными кромками: толщина – 35...160 мм, ширина до 1600 мм, длина до 12 м.

Заготовки с участка непрерывной разливки подаются к нагревательным печам 1. Нагретые слябы из печи подаются на приемный рольганг 2 и после удаления окалины по приемному рольгангу поступают на прокатку в реверсивную универсальную прокатную клетку 2000 (3). В процессе прокатки контролируется величина обжатий по проходам, производится контроль температуры раската между проходами. В установке контролируемого охлаждения 4, при необходимости, осуществляется регулирование температуры раската перед чистовыми проходами. После прокатки до необходимой толщины раскат по рольгангу поступает на порезку к гильотинным ножницам 5, где производится обрезка концов и порезка на мерные длины. Далее раскат поступает к дисковым ножницам 6 с кромкокрошительными ножницами для обрезки кромок и далее в установку ускоренного охлаждения 7, на выходе из которой подвергается правке в правильной машине 8. После правки полоса передается на холодильник 9, с которого по рольгангу поступает на инспекторский стол для контроля и клеймения. Готовая продукция с помощью кранового оборудования перемещается на промежуточный склад готовой продукции и по железнодорожным путям перемещается на склад готовой продукции стана либо при необходимости в отделение отделки и термообработки.

При необходимости увеличения объема производства листового проката используется первая реверсивная клетка дуо 750 крупносортового стана с вальками для прокатки листа. При этом после сбива окалины в установке гидросбива сляб по рольгангу поступает на прокатку в реверсивную клетку дуо 750, где выполняются черновые проходы. После прокатки в реверсивной клетке дуо 750 раскат по рольгангу подается в установку гидросбива окалины для повторного удаления окалины перед чистовыми проходами. Далее раскат по рольгангу поступает на прокатку в универсальную клетку кварто 2000, где прокатывается до необходимой толщины. После прокатки в клетке 2000 технологическая схема остается прежней.

Использование сортовой реверсивной клетки дуо 750 в качестве черновой позволяет осуществить классическую схему прокатки толстых лис-

тов, использующуюся на большинстве толстолистовых станков в России и в мире.

Крупносортовый стан 650 использует, общий с листопрокатным станом, участок печей для нагрева заготовок.

В качестве исходной заготовки на стане используется слиток сечением 270×270 мм, длиной 1000...1500 мм.

Готовый прокат: круг диаметром 70...200 мм, квадрат 60...200 мм, длиной до 12 м.

После нагрева заготовка транспортируется рольгангом к установке гидросбива 10 и после удаления окалины заготовка подается на входную сторону участка реверсивных прокатных клеток дуо 750 (11, 12), где производится деформация металла в соответствии со схемой прокатки до требуемого размера полосы. Готовый прокат выдается из клетки дуо 650 (13), а подкат к ней может поступать из первой или второй клетки в соответствии со схемой прокатки.

После прокатки в клетке раскат подается к пиле горячей резки 14, где производится обрезка концов полосы и резка полосы на мерные длины. Далее прокат клеймится на механизированном клеймителе и поступает на холодильник 15 и к пакетировочным карманам. При необходимости охлаждения проката в кессонах, прокат по рольгангу поступает к карману.

После охлаждения металл из пакетировочных карманов передается на участки термообработки и отделки готовой продукции.

Предложенная реконструкция прокатного производства предприятия позволит:

- 1) увеличить объемы производства листового и сортового проката;
- 2) снизить затраты на нагрев заготовки и уменьшить образование окалины;
- 3) повысить качество поверхности листа;
- 4) повысить качество прокатки и отделки сортовой стали на современном участке отделки сорта;
- 5) получать лист с прогнозируемыми качественными и геометрическими параметрами;
- 6) производить лист длиной до 12 м и толщиной до 30 мм с обрезными кромками;
- 7) увеличить выход годного на листе толщиной до 30 мм и повысить качество катаной кромки для листа толщиной свыше 30 мм;
- 8) расширить сортамент на крупносортовом стане и осуществить производство трубной заготовки;
- 9) проводить реконструкцию прокатного производства без остановки действующих производств;
- 10) максимально использовать существующие производственные площади;
- 11) использовать одни и те же нагревательные печи для производства листа и сортовых профилей.

Предложенное решение позволит оперативно менять программу прокатки: прокатывать одновременно

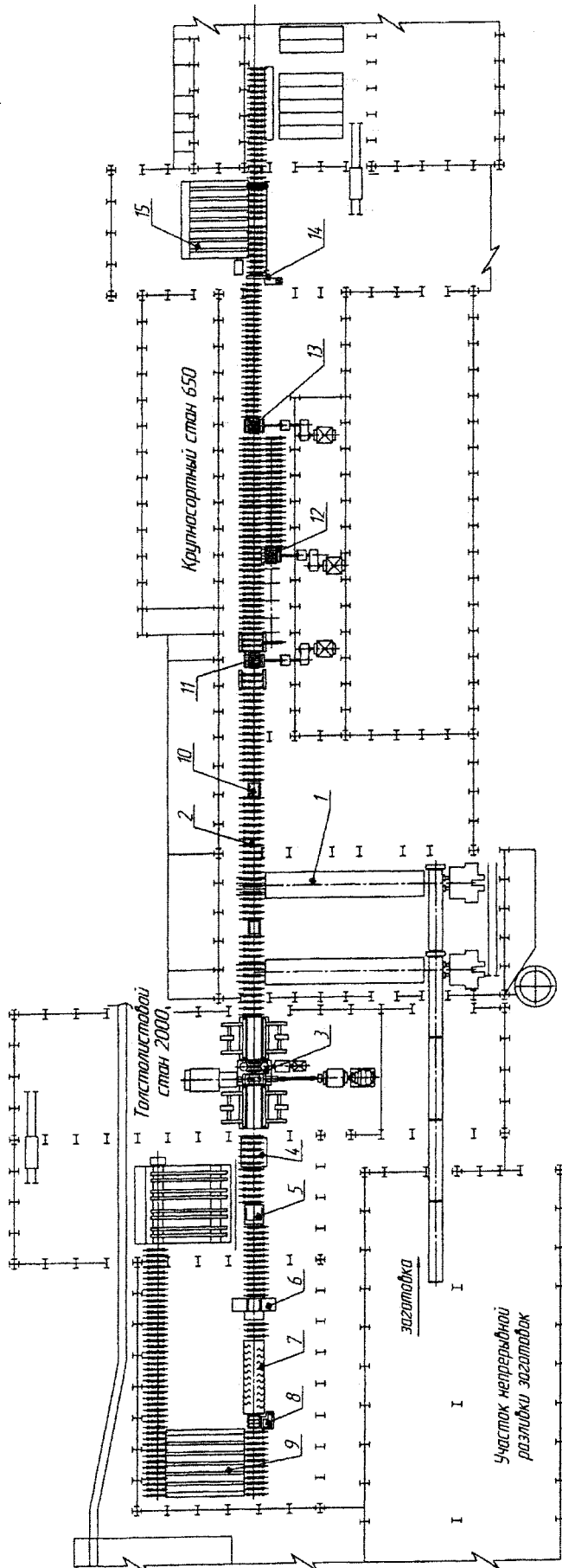


Рис. 2. Прокатный комплекс «толстолистовой стан 2000 – крупнолистовой стан 650»: 1 – нагревательная печь; 2 – приемный рольганг; 3 – линия реверсивной универсальной прокатной клети 2000; 4 – установка контролируемого охлаждения; 5 – дисковые ножницы; 6 – гильотинные ножницы; 7 – установка ускоренного охлаждения; 8 – правильная машина; 9 – охлаждающая машина; 10 – установка гидросбива окислы; 11, 12, 13 – линия реверсивной клети дуо 750; 14 – пила горячей резки; 15 – холодильник

---

лист и крупный сорт либо прокатывать только лист или только сорт в зависимости от пакета заказов на предприятии на текущий период.

Следует отметить, что для успешного функционирования подобных производств помимо прокатного производства целесообразно предусматривать создание на предприятии собственного комплекса по переработке и подготовке шихтовых материалов для электросталеплавильного произ-

водства, а также агрегатов для комплексной обработки и вакуумирования стали.

Разработанный общий подход и основные требования к реконструкции металлургического передела могут быть использованы для создания нового либо модернизации существующего прокатного производства на большинстве предприятий и объединений металлургического и машиностроительного профиля с учетом их потребностей и возможностей.



# ПРЕВРАЩЕНИЯ В ХРОМОВЫХ РУДАХ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ЦЕНТРАЛЬНОЕ» МАССИВА РАЙ-ИЗ ПРИ НАГРЕВЕ В ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

*К.И. Невраева, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов*

Для процесса выплавки углеродистого феррохрома в открытых рудовосстановительных печах характерна значительная разница температурных и окислительно-восстановительных условий по высоте ванны. По мере опускания шихты температура растет, окислительные условия меняются на восстановительные. Несмотря на наличие в шихте твердого восстановителя, нельзя полностью исключать частичное развитие окислительных процессов в рудных материалах в верхних горизонтах печи. Это связано с влиянием атмосферы открытых печей и выделением влаги из кристаллогидратов при нагреве. Поскольку окислительные процессы изменяют химический и фазовый состав рудных материалов, нами были исследованы превращения, протекающие в хромовых рудах при нагреве в окислительных условиях. Исследование проводили дериватографическим методом в двух температурновременных режимах: нагрев до 1000 °С со скоростью 10 °С/мин; нагрев до 1500 °С со скоростью 15 °С/мин.

В соответствии с результатами выполненного нами химического анализа (табл. 1), хромовые руды месторождения «Центральное» массива Рай-Из, поступающие на ОАО «ЧЭМК» (Челябинский электрометаллургический комбинат) были условно разделены по содержанию в них оксида хрома

на три представительные группы: низкохромистые (РИ-1), среднехромистые (РИ-2), и высокохромистые (РИ-3).

Минералогический состав руды массива Рай-Из по данным рентгенофазового анализа включает: хромпикотит  $(Mg, Fe)(Cr, Al)_2O_4$ ; магнохромит  $MgCr_2O_4$ ; серпентин  $Mg_6(OH)_8[Si_4O_{10}]$ ; оливин  $(Fe, Mg)_2[SiO_4]$ ; брусит  $Mg(OH)_2$ .

Экспериментально установлено, что во время нагрева до температур 700–1000 °С, вследствие потери конституционной воды вмещающей породой (серпентины, хлориты), изменяется структура руды с образованием трещин и пор (рис. 1).

Открытая пористость хромовых руд массива Рай-Из в состоянии поставки и после нагрева в окислительных условиях определялась в соответствии с требованиями ГОСТ 2409-95. Теоретическую общую пористость оценивали по массе удаленной конституционной воды. Для расчета распределения открытой пористости по размерам пор применялся модифицированный метод взаимного вытеснения жидкостей [1–3]. Сопоставление результатов дериватографического анализа хромовой руды РИ-1 при нагреве до 1500 °С (скорость нагрева 15 °С/мин) с изменением ее пористости представлено на рис. 2. Характерные температуры нагревания образца перед определением пористо-

Таблица 1

Образец	Химический состав хромовых руд, мас.%					
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>
РИ-1	36,42	8,73	2,68	6,62	26,57	12,25
РИ-2	41,94	9,55	3,30	7,58	23,55	10,26
РИ-3	49,68	10,95	2,99	7,00	20,38	7,06

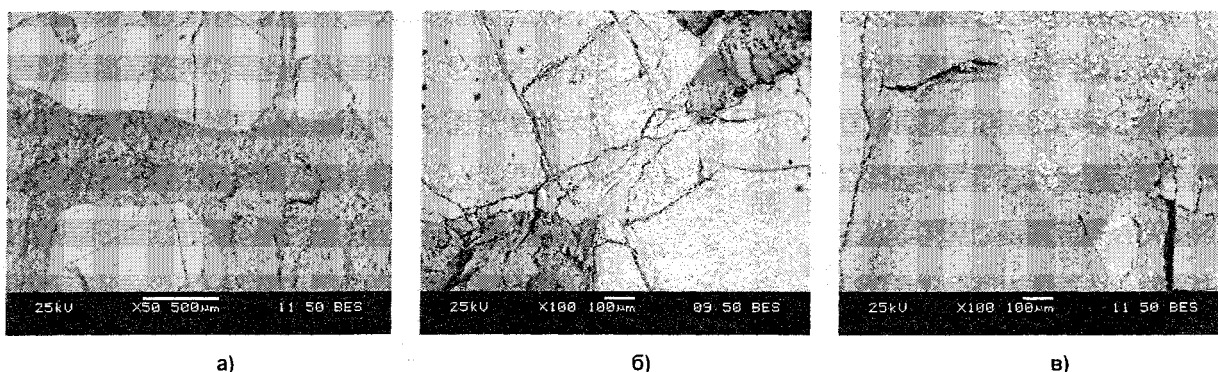


Рис. 1. Микроструктура кусковых образцов хромовой руды РИ-2: а – в состоянии поставки; б, в – после нагрева в окислительных условиях до 1000 °С (скорость 10 °С/мин) без изотермической выдержки и с изотермической выдержкой в течение 240 минут соответственно. Светлая область – зерно хромшпинелида, темная область – вмещающая порода

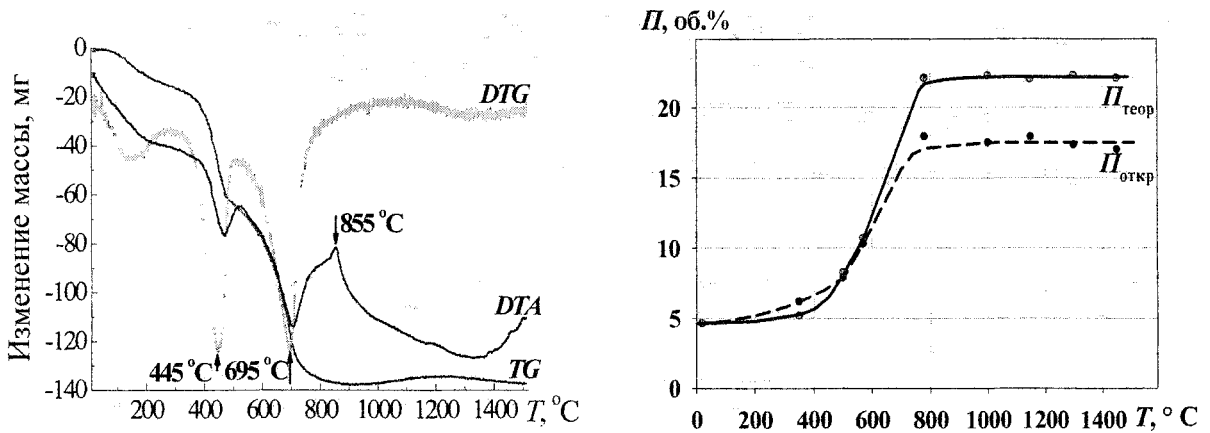


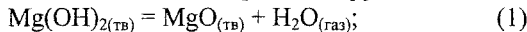
Рис. 2. Сопоставление превращений в руде при окислительном нагреве с изменением ее пористости: DTG – скорость изменения массы образца; DTA – дифференциальный термический анализ; TG – изменение массы образца,  $P_{\text{теор}}$  – теоретическая пористость,  $P_{\text{откр}}$  – открытая пористость

сти согласованы с фазовыми превращениями руды при нагреве.

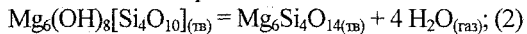
Результаты исследований показали, что по достижении температур 780–800 °С пористость хромовых руд возрастает в 4–5 раз и остается практически неизменной при дальнейшем нагреве до 1500 °С. Значения пористости руд связаны с количеством нерудной составляющей – наибольшие значения достигаются в более бедных рудах. Установлено, что основная доля пористости при нагреве руды до 1000 °С определяется порами 0,5–10 мкм.

По результатам дериватографических исследований, рентгенофазового и химического анализа нами были определены превращения, протекающие в хромовой руде месторождения «Центральное» массива Рай-Из при нагреве в окислительных условиях:

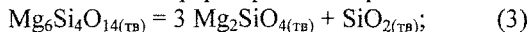
- 425–475 °С – дегидратация брусита:



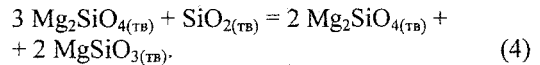
- 500–800 °С – удаление конституционной воды из вмещающей породы:



- 840–900 °С – распад обезвоженного серпентина с выделением форстерита и кварца:



- 1000–1500 °С – химическое взаимодействие  $\text{SiO}_2$  и форстерита с образованием метасиликата магния:



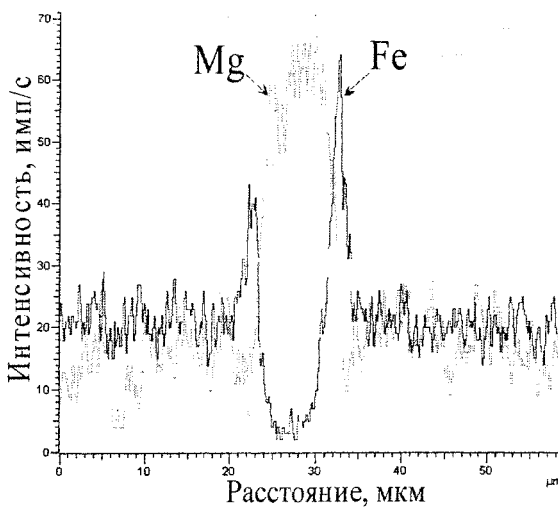
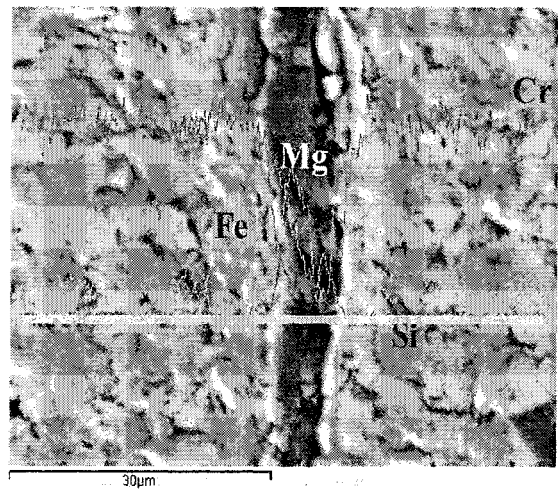
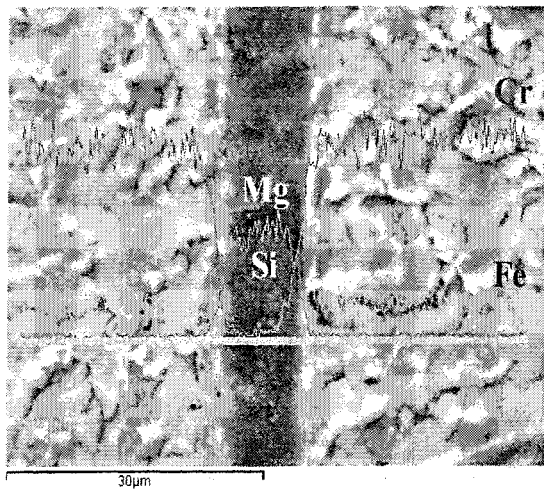
Изменение химического состава зерна хромшпинелида в результате нагрева в окислительных условиях до 1000 °С в зависимости от продолжительности изотермической выдержки (60, 120, 180 и 240 минут) представлено в табл. 2.

При изотермической выдержке в течение 240 минут (рис. 1) руда утратила зональное строение. Рудные зерна в целом сохранили исходные очертания, однако границы зерен приобрели нечеткий характер в результате взаимодействия с нерудной фазой, также изменяется состав хромшпинелида. Содержание железа в зерне хромшпинелида при изотермической выдержке в течение 240 минут уменьшилось примерно в 2 раза, одновременно отношение Cr/Fe увеличилось с 2,84 до 6,00, что обусловлено диффузией катионов железа из решетки хромшпинелида.

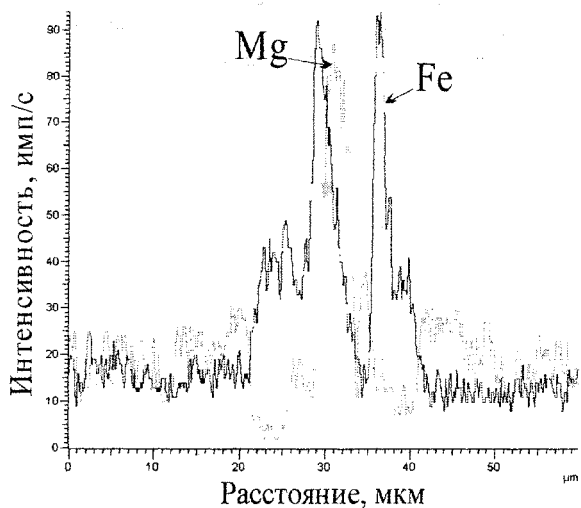
В руде после нагрева в окислительных условиях без изотермической выдержки по сравнению с рудой в состоянии поставки, центральная часть зерна хромшпинелида остается без изменений, а по границе с нерудным минералом наблюдается увеличение содержания железа. Увеличение продолжительности выдержки образцов руды до 180–240 минут усиливает изменения в краевой части зерна хромшпинелида (рис. 3):

Таблица 2  
Химический состав зерна хромшпинелида хромовой руды РИ-2 по данным МРСА (мас.%) в состоянии поставки и после нагрева в окислительных условиях до 1000 °С (скорость 10 °С/мин) с последующей изотермической выдержкой

Продолжительность изотермической выдержки	O	Mg	Al	Cr	Fe
состояние поставки	25,41	8,43	6,22	44,34	15,59
без выдержки	27,59	7,62	4,67	47,05	13,07
60 минут	26,26	7,93	4,99	47,11	13,71
120 минут	32,06	9,01	5,47	41,80	11,66
180 минут	27,60	8,61	5,03	45,92	12,85
240 минут	29,96	10,91	5,24	46,20	7,69



а)

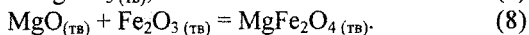
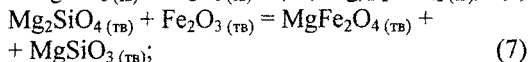
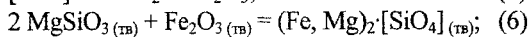
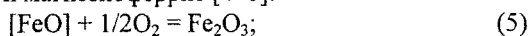


б)

Рис. 3. Результат линейного сканирования образцов хромовой руды РИ-2 после нагрева в окислительных условиях до 1000° С (скорость 10 °С/мин): а – без изотермической выдержки; б – изотермическая выдержка в течение 240 минут. Светлая область – зерно хромшпинелида, темная область – вмещающая порода

- зона, обогащенная железом, становится шире;
- примыкающий к хромшпинелиду магниевый силикат обогащается железом, и по содержанию железа сравнивается с зерном хромшпинелида.

По данным дериватографического и рентгенофазового анализа было установлено, что при температурах 900–1000 °С оксиды железа из зерна хромшпинелида мигрируют в магниевые силикаты, образуя при этом оливины, метасиликат магния и магнезиоферрит [4–6]:



Для расчета коэффициента диффузии катионов железа в магниевые силикаты использовали второй закон диффузии Фика [7]. Коэффициент диффузии железа к границе «зерно хромшпинелида – вмещающая порода» составил  $(0,5-2) \cdot 10^{-9}$ , м<sup>2</sup>/с.

### Выводы

1. Установлено, что по достижении температуры нагрева хромовых руд 780–800 °С их пористость возрастает в 4-5 раз и остается практически неизменной при последующем нагреве вплоть до 1500 °С. Основная доля пористости при нагреве руды до 1000 °С определяется порами с размерами 0,5–10 мкм.

2. Установлено, что при нагреве в окислительных условиях до 900–1000 °С катионы железа из зерна хромшпинелида диффундируют к границе раздела «зерно хромшпинелида – вмещающая порода» и концентрируются на этой границе, образуя магнезиоферрит  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  и оливин  $(\text{Fe, Mg})_2[\text{SiO}_4]$ .

3. По результатам анализа динамики процессов распределения катионов железа на границе «зерно хромшпинелида – вмещающая порода», определен коэффициент диффузии катионов железа в хромшпинелиде в условиях окислительного обжига при 1000 °С –  $(0,5-2) \cdot 10^{-9}$ , м<sup>2</sup>/с.

### Литература

1. Невраева, К.И. Пористость хромовых руд месторождения «Центральное» массива Рай-Из при нагреве до 1500 °С / К.И. Невраева, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов // Сб. тр. Международной заочной науч.-практической конф. «Наука и устойчивое развитие общества. Наследие В.И. Вернадского». – Тамбов: ТОГУП «Тамбовполиграфиздат», 2006. – С. 49–50.
2. Невраева, К.И. Исследование пористости хромовых руд месторождения «Центральное» массива Рай-Из / К.И. Невраева, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов // Вестник ЮУрГУ Серия «Металлургия». – 2006. – Вып. 7 – № 10(65). – С. 43-48.
3. Невраева, К.И. Изменение пористости хромовых руд месторождения «Центральное» массива Рай-Из при нагреве до 1500 °С / К.И. Невраева, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов // Межрегион. сб. науч. тр. «Процессы и оборудование металлургического производства» / под ред. О.С. Железкова. – Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ», 2006. – Вып. 7 – С. 290–294.
4. Карякин, Л.И. О взаимодействии хромитовых руд с магнезиальными силикатами при нагревании / Л.И. Карякин, П.Д. Пяткоп // Физико-химические основы керамики: сб. статей. – М.: Промстройиздат, 1956.
5. Лисняк, С.С. Поведение хромитов при нагревании в восстановительной и окислительных газовых средах / С.С. Лисняк, А.М. Беликов, А.Н. Морозов // Огнеупоры. – 1962. – № 9 – С. 417–420.
6. Морозов, А.Н. Изменение состава и структуры хромистых руд в процессе их нагревания и восстановления / А.Н. Морозов, С.С. Лисняк, А.М. Беликов // Сталь. – 1963. – № 2. – С. 137–139.
7. Физические основы металлургии / Я.С. Уманский, Б.Н. Финкельштейн, М.Е. Блантер и др. – М.: Металлургиздат, 1955. – 724 с.

## ИЗГОТОВЛЕНИЕ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ ПО СПОСОБУ «КОНДЕНСИРОВАННОЕ ГОРЕНИЕ – ПРОПИТКА»

*И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов, А.В. Сенин, В.М. Лопатко*

Производство металлокерамических композитов методом «конденсированное горение – пропитка» относится к новой технологии, в которой «СВС-процесс»\* сочетается с пропиткой синтезированного материала металлическим расплавом. Процесс осуществляется в две последовательные и неразрывные во времени стадии в металлическом расплаве. На первой стадии протекает безгазовое конденсированное горение прессовки из металлотермичной шихты с формированием пористого металлокерамического каркаса. На второй стадии, следующей сразу за первой, происходит пропитка сформированного каркаса расплавленным металлом. В результате образуются два взаимно проникающих каркаса: металлический и керамический. Формирование керамического каркаса несколько опережает последующую пропитку его металлическим расплавом. Макроструктура и свойства композита определяются многими факторами: составом шихты; температурой и скоростью горения; перераспределением компонентов между фазами композита при высокотемпературном химическом взаимодействии; количеством упрочняющих добавок и стабильностью их свойств в ходе процесса. В качестве материалов, упрочняющих керамическую матрицу композита, могут использоваться керамические наполнители – оксиды, карбиды, нитриды и др.

Детали технологического процесса определяются условиями работы материала. В том случае, если речь идет о создании функциональных композиционных материалов с необходимым набором свойств в готовом литом изделии, разработка технологии начинается с оценки прочности компонентов конечной структуры композиционного материала. Свойства исходных шихтовых материалов и компонентов не остаются неизменными после реализации высокотемпературного синтеза. Набор известных характеристик, таких как прочность, пластичность, твердость, модуль упругости и сдвига, не определяет однозначно работу материала или конструкции в целом при высокоскоростном ударе. В этом случае работоспособность композиционного материала определяется по величине энергии атомизации его компонентов, которая является функцией состава [1]. Следует также учитывать изменение механических характеристик различных упрочняющих добавок, которые не участвуют в химическом процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, но

подвергаются термическому удару во фронте горения.

Термичность шихты определяет «СВС-процесс» в целом, полноту химического взаимодействия компонентов шихты, температуру во фронте горения, скорость процесса и др. При низкой термичности шихты горение не происходит, при высокой наблюдается расслоение продуктов реакции. В наших работах [2–4] определена термичность шихт, которая в интервале 40–60 кДж/г-моль обеспечивает нормальное протекание технологического процесса. В основе получения металлокерамического материала заложен процесс послойного конденсированного горения исходной шихты. Образование композиционного материала с керамическим каркасом, пропитанным металлом, может происходить в следующих случаях. Во-первых, если максимальная температура во фронте горения не выше интервала температур затвердевания того компонента, который формирует каркас материала композиционного материала. Во-вторых, если жидкие продукты восстановления находятся в зоне реакции непродолжительное время, а это зависит от ширины зоны реакции и скорости ее распространения по шихте. Возможную температуру горения, а также зависимость ее от состава шихты можно определить из анализа условий теплового баланса процесса. В общем случае теплота  $Q$  поступает в систему от различных источников и общее количество ее может быть представлено в следующем виде:

$$Q = Q_{x.p.} + Q_{под} + Q_{Me}^{внеш} + Q_{Me}^{P-P} + Q_{шл}^{P-P} - Q_{потерь}, \quad (1)$$

где  $Q_{x.p.}$  – тепловыделение в химических реакциях;  $Q_{под}$  – теплота от предварительно подогретой шихты;  $Q_{Me}^{внеш}$  – теплота от внешнего источника – жидкого металла;  $Q_{Me}^{P-P}$  и  $Q_{шл}^{P-P}$  – тепловыделение при образовании металлических и шлаковых расплавов (расплавов);  $Q_{потерь}$  – потери теплоты из зоны горения во внешнюю среду или на прогрев прилегающих к зоне горения слоев шихты.

Под затратами теплоты понимается то количество теплоты, которое сообщается продуктам реакции, чтобы нагреть их от исходной температуры до требуемой температуры процесса. Для определения затрат необходимо рассчитать изменение энтальпии продукта в интервале температур от  $T_{исх}$  до  $T_m$ . Если принять  $T_{исх} = 298$  К, то суммарные затраты подсчитываются следующим образом:

\* «СВС-процесс» – самораспространяющийся высокотемпературный синтез материалов, в основе которого лежит элементотермия.

$$\Delta H_{298}^{T_m} = \left( \Delta H_{298}^{T_{пл}^{Me}} + \Delta H_{298}^{T_{пл}^{шл}} \right) + \left( \Delta H_{пл}^{Me} + \Delta H_{пл}^{шл} \right) + \left( \Delta H_{T_{пл}}^{T_m} + \Delta H_{T_{пл}}^{T_m} \right), \quad (2)$$

где  $\Delta H_{298}^{T_m}$  – изменение энтальпии продуктов реакции при нагреве от 298 К до максимальной температуры  $T_m$ ;  $\Delta H_{298}^{T_{пл}^{Me}}$ ,  $\Delta H_{298}^{T_{пл}^{шл}}$  – изменение энтальпии твердого металла и шлака от 298 К до температуры плавления металла и шлака соответственно;  $\Delta H_{пл}^{Me}$ ,  $\Delta H_{пл}^{шл}$  – изменение энтальпии металла и шлака при их плавлении;  $\Delta H_{T_{пл}}^{T_m}$ ,  $\Delta H_{T_{пл}}^{T_m}$  – изменение энтальпии жидких металла и шлака от температуры плавления до  $T_m$ .

В практике металлургических процессов, где конечными продуктами являются металлы и отвальный шлак, для описания зависимости температуры расплава от состава шихты часто используют эмпирические зависимости. Например, при восстановлении оксидов  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Mn_2O_3$  алюминием до жидких продуктов расчет адиабатической температуры  $T_m$  определяется в работе [5]:

$$T_m = 30,5\delta Q - 130, \quad (3)$$

где  $\delta Q$  – среднее теплосодержание одного грамма атома расплава.

Для восстановления  $Nb_2O_5$ ,  $MoO_3$ ,  $TiO_2$ ,  $WO_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $ZrO_2$  алюминием расчетная формула имеет другие коэффициенты:

$$T_m = 32,7\delta Q - 210. \quad (4)$$

Формулы (3, 4) позволяют рассчитать  $T_m$  с погрешностью  $\pm 50$  °С для восстановления чистых оксидов, но для реальных систем рекомендуется проводить корректировку. На наш взгляд, оценка со сравнительно невысокой точностью  $T_m$  для металлургического восстановления шихт с разделением металла и шлака в плавильном горне оправдана. В технологии «СВС-процесс – пропитка» следует дополнительно учитывать подводимое металлическим расплавом тепло, но главный недостаток формул (3, 4) в том, что для высокотемпературного процесса сложной химической технологии точность определения  $T_m$  неприемлема. Расчет  $T_m$  проводится для конкретных шихт путем сопоставления  $Q$  и  $\Delta H_{298}^{T_m}$  и требует программу машинных расчетов. Если  $T_m$  оказывается меньше необходимой, то следует повысить термичность шихты, варьируя ее составом.

После реализации «СВС-процесса» получается пористый продукт, который на следующей стадии непрерывного процесса пропитывается металлом, в который погружена исходная прессовка. Если цель процесса – получение литых деталей с композиционной сердцевиной, то жидкий металл для пропитки синтезированной сердцевины поступает из прибыльной части отливки. Основным условием пропитки является смачивание металлом

первичного продукта высокотемпературного синтеза. Только при выполнении этого условия в результате капиллярной пропитки металл заполняет поры первичного продукта синтеза и формирует, в конечном счете, керамическую матрицу композиционного материала, отличающуюся по составу от заливаемого металла. Происходит дополнительное легирование заливаемого металла продуктами предшествующего «СВС-процесса» и не участвующими в процессе горения добавками (прежде всего карбидами металлов). В конечном счете, формируется структура градиентного материала с плавно меняющимися свойствами металлической матрицы. Металлокерамический элемент с набором новых физико-химических и прочностных характеристик, отсутствующих у заливаемого металла, становится частью литой детали. Стальные гетерогенные отливки с залитыми предварительно изготовленными высокопрочными закладными элементами расслаиваются при импульсном нагружении и утрачивается эффект градиента свойств по сечению конструкции. Поэтому разделить во времени процесс на две протекающие стадии невозможно из-за утраты целого ряда свойств готового изделия.

Другое применение способ «конденсированное горение – пропитка» нашел при иммобилизации высокоактивных отходов радиохимического производства. В данном направлении в металлокерамической сердцевине, а точнее в ее керамической матрице, при реализации процесса компактируются предварительно введенные в исходную шихту оксиды радиоактивных материалов. Каждый из процессов имеет свои нюансы, но в основу их положена технология «СВС-процесса», протекающая с участием металлических и оксидных расплавов. Керамический каркас различного состава образуется на основе  $Al_2O_3$ , полученного в результате алюминотермического процесса. На смачивание металлическим расплавом керамического каркаса сильно влияет добавка бария.

Для определения влияния добавок бария на смачивание  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ , представляющих основу алюмосиликатов, расплавом стали X18H10T применяли подложки из поликора и кварца. Результаты исследований представлены на рис. 1. Влияние добавок бария на поверхностное натяжение стали, измеренное методом большой капли, представлено на рис. 2.

Значение поверхностного натяжения стали X18H10T исследуемого состава, полученное экспериментально, ( $\sigma = 1400$  мДж/м<sup>2</sup>) сравнивали с расчетным. Для расчета поверхностного натяжения воспользовались формулой [6]:

$$\sigma = \sigma_{Fe} - 2000 \lg \sum_{i=1}^k F_i x_i, \quad (5)$$

где  $F_i$  – параметр, характеризующий капиллярную активность легирующей добавки;  $\sigma_{Fe} = 1800$  мДж/м<sup>2</sup>;  $x_i$  – молярная доля компонента в расплаве.

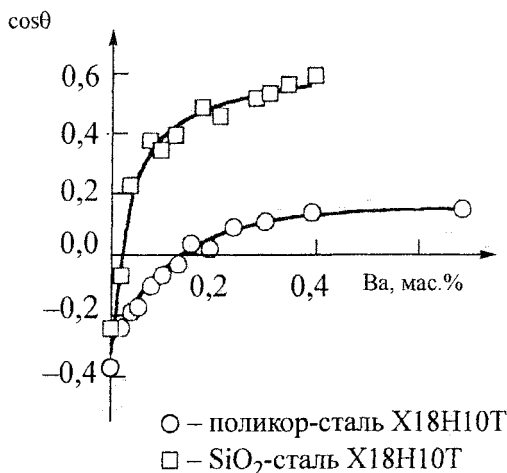


Рис. 1. Зависимость краевого угла смачивания для различных контактных пар от добавок бария при 1600 °С

Значения параметров капиллярной активности компонентов стали для 1600 °С по данным С.И. Попеля [6]:

Элемент	Fe	C	Si	Mn	Ni	Cr	Ti
$F_i$	1	2	2,2	5,0	1,4	2,5	0,12
	V	Mo	P	S	O	N	
	0,6	0,45	1,5	500	1000	150	

Поверхностное натяжение стали X18H10T ( $\sigma_{ст} = 1396$  мДж/м<sup>2</sup>), вычисленное по формуле (5) практически совпадает с экспериментальным. По экспериментальным результатам определено значение капиллярной активности бария  $F_{Ba} = 1000$ , которое по величине практически равно параметру капиллярной активности кислорода. Значения параметра капиллярной активности для бария можно рассчитать следующим образом [6]:

$$F_i = \exp \left[ \frac{(\sigma_{Fe} - \sigma_i) \omega_{Fe}}{RT} \right], \quad (6)$$

где  $\sigma_{Fe}$  и  $\sigma_i$  – поверхностное натяжение железа и добавляемого компонента,  $\omega_{Fe}$  – поверхностная мольная площадь железа,  $R$  – универсальная газовая постоянная.

С принятыми значениями  $\sigma_{Fe} = 1800$  мН/м,  $\sigma_{Ba} = 330$  мН/м,  $\omega_{Fe} = 3,4 \cdot 10^4$  м<sup>2</sup> [6] расчетная величина  $F_{Ba} = 900$  для 1873 К близка значению, найденному по экспериментальным результатам ( $F_{Ba} = 1000$ ). При сравнительной оценке экспериментально найденного и расчетного параметра капиллярной активности следует отдавать предпочтение экспериментальному, так как формула (6) не учитывает влияние других компонентов на капиллярную активность в многокомпонентных расплавах. Поверхностная концентрация бария определялась из соотношения:

$$x_{Ba}^w = \frac{x_i F_i}{\sum_{i=1}^k x_i F_i}, \quad (7)$$

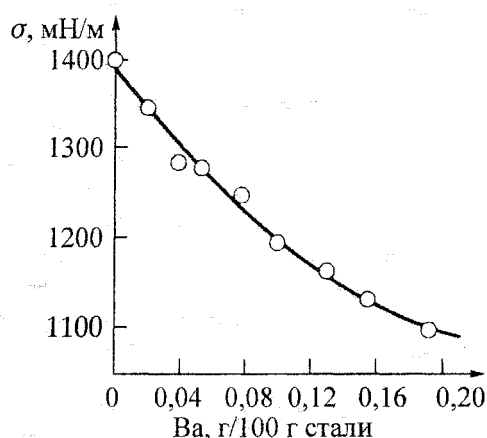


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения стали X18H10T от добавок бария при 1600 °С

и составляет 20,0 % при введении бария в расплав из расчета 0,1 г/100 г стали. Для сравнения определена поверхностная концентрация других окислителей  $x_{Si}^w = 1,2$  % и  $x_{Mn}^w = 2,2$  %.

Экспериментальное сравнение эффекта смачивания  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  сталью X18H10T от добавок бария показано на рис. 3. В практике производства используется не чистый барий, а легированный барием ферросилиций. Алумосиликатные керамические материалы, основные компоненты которых представляют  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ , занимают промежуточное положение между чистыми  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ .

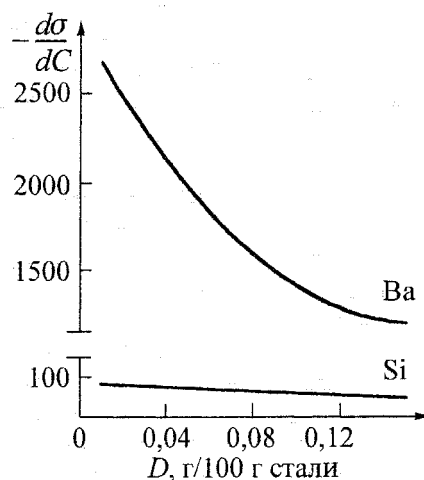


Рис. 3. Сравнение влияния добавок бария и кремния на поверхностное натяжение стали X18H10T при 1600 °С

Из поверхностно-активных добавок наибольшим влиянием на поверхностные свойства стали обладают Ba и Ti. Барий обладает сильными поверхностно-активными свойствами наряду с окислительной способностью и при его добавке в жидкую сталь во время разлива способен защитить поверхность разливаемой стали от взаимодействия с окислительной атмосферой, а также усилить капиллярную пропитку алумосиликатов

коррозионностойкой сталью. Нами исследовалось также влияние Тi на смачивание корундовой керамики. Экспериментально установлено методом измерения краевого угла смачивания, что присутствие в железо-хромовом расплаве более 3,5 % Тi приводит к полному смачиванию корундовой керамики. В обычных условиях сталь не смачивает корундовую керамику, для которой краевой угол смачивания  $\theta$  составляет  $120^\circ$ – $140^\circ$ . В результате конденсированного горения при добавке в термитную шихту Тi керамический каркас оказывается металлизированным железохромовым продуктом восстановления, чем создаются условия для пропитки первичного продукта горения сталью за счет капиллярных сил. Более подробно о влиянии Тi на поверхностные свойства в системе Fe–Cr изложено в нашей работе [7].

Время пропитки связано со временем затвердевания металла при производстве отливок с композиционной сердцевиной и определяется из совместного решения уравнения Пуазейля и Лапласа для жидкостей. Зависимость его от ряда параметров ( $l, b, \eta, \sigma, r, \theta$ ) имеет вид:

$$\tau = \frac{2l^2 b \eta}{\sigma r \cos \theta}, \quad (8)$$

где  $l$  – длина капилляра,  $b$  – коэффициент ветвления капилляра ( $b=1,2-1,4$ ),  $\eta$  – вязкость расплава,  $\sigma$  – поверхностное натяжение расплава,  $r$  – гидравлический радиус капилляра,  $\theta$  – краевой угол смачивания. Вязкость и поверхностное натяжение расплава зависят также от температуры, для которых  $\eta=f(T)$  и  $\sigma=f(T)$  известны. Таким образом, обладая необходимой базой данных для расчета из формулы (8) определяется время пропитки, которое должно быть согласовано со временем затвердевания жидкого металла.

Применение метода «СВС-пропитка» для иммобилизации отходов радиохимических производств требует знания термодинамической устойчивости металлокерамической матрицы, в которую включены высокоактивные отходы. В связи с этим требованием нами выполнены исследования распределения между  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$  оксидов подгруппы лантана, являющихся аналогом актиноидов [8]. По результатам исследования получена связь между порядковым номером элемента и его способностью внедряться в решетку  $ZrO_2$  или  $Al_2O_3$  в сравнении с  $Y_2O_3$ , принятого за меру сравнения, рис. 4. Оксид церия, являющийся аналогом урана и плутония, образует алюминаты, а  $ZrO_2$  в присутствии  $Al_2O_3$  не является матрицей для внедрения  $SeO_2$ . Руководствуясь анализом равновесия между металлической и керамической матрицей, следует разрабатывать технологический процесс. Дополнительно о высокотемпературной иммобилизации радиоактивных отходов в металлокерамических материалах можно ознакомиться в наших работах [10, 11].

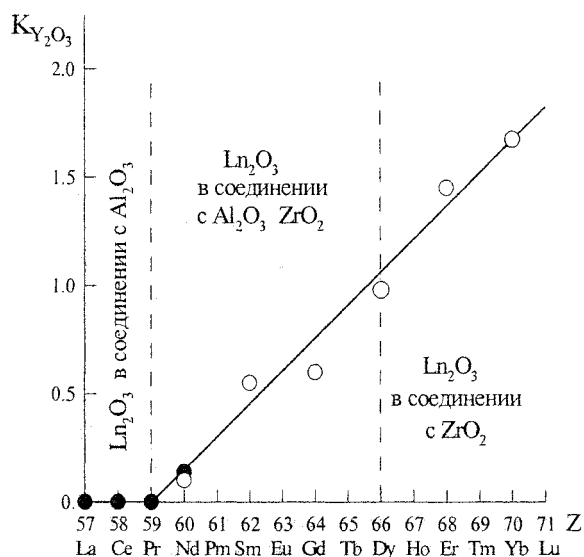


Рис. 4. Способность оксидов элементов подгруппы лантана стабилизировать высокотемпературную модификацию  $ZrO_2$  в системе  $Al_2O_3$ – $ZrO_2$ – $Ln_2O_3$  в сравнении с  $Y_2O_3$ : ○ – данные авторов; ● – данные работы [9]

Реализованный в промышленных условиях вариант способа имеет следующие характеристики. Основа шихты – порошки (фракции менее 1 мм) хромовой руды и хромового концентрата, гематита, алюминия, ферротитана, гранулы наполнителя SiC, TiN,  $Al_2O_3$ . Термичность шихты 40...60 кДж/(моль атомов); ширина зоны конденсированного горения 2...14 мм; температура горения 1600...2000 °С; скорость горения 0,2...1,1 мм/с. Первичный продукт синтеза имеет плотность 2400 кг/м<sup>3</sup> при пористости 45...50 об.%, после пропитки металлом оболочки конечная плотность – 4800...5000 кг/м<sup>3</sup>. Керамическая матрица – керамика на основе  $Al_2O_3$  с гранулами керамического наполнителя, металлическая матрица – конструкционная сталь. Изготовлены детали массой от 40 до 6000 кг.

#### Литература

1. Пашкев, И.Ю. Прогнозирование разрушения при высокоскоростном ударе и импульсном нагружении по термодинамическим характеристикам материала преграды / И.Ю. Пашкев // Тр. междунар. конф. «V Забавихинские научные чтения». – Снежинск: Изд-во РФЯЦ-ВНИИТФ, 1999 – С. 77–83.
2. А.с. № 236408 от 24.01.1985 / И.Ю. Пашкев и др.
3. Патент РФ № 2096844 от 20.11.1997 / И.Ю. Пашкев и др.
4. Сенин, А.В. Расчет состава фаз, образующихся при металлургическом восстановлении оксидных материалов / А.В. Сенин, И.Ю. Пашкев // Физико-химические основы металлургических процессов: сб. науч. тр. – Челябинск: ЧГТУ, 1992. – С. 74–89
5. Аллюминотермия / Н.П. Лякишев и др. // М.: Металлургия, 1978. – 424 с.



6. Попель, С.И. Поверхностные явления в расплавах / С.И. Попель. – М.: Металлургия, 1994. – 432 с.

7 Пашкеев, И.Ю Поверхностные свойства феррохрома; легированного титаном / И.Ю Пашкеев, И.Е. Гнездилова // Физико-химические основы металлургических процессов: сб. науч. тр. – Челябинск: ЧПИ, 1987 – С. 12–15.

8. Пашкеев, И.Ю. Взаимодействие  $ZrO_2$  в расплавах системы  $Al_2O_3-ZrO_2$  с добавками оксидов подгруппы лантана / И.Ю. Пашкеев // Вестник ЮУрГУ Серия «Металлургия». – 2005. – Вып. 5. – № 3(43). – С. 92–95.

9 Исследование процесса стабилизации  $ZrO_2$  в циркониевом электрокорунде/ Ю.С. Кузнецов,

В.Т. Ивашильников, Г.Г. Михайлов и др. // Вопросы производства и обработки стали: сб. науч. тр. – Челябинск: ЧПИ, 1979 – № 229 – С. 122–128.

10. Состояние и проблемы высокотемпературной иммобилизации высокоактивных отходов в металлокерамических материалах / И.Ю. Пашкеев, А.В. Сенин, В.В. Дроздов, Г.В. Студеникин // Вопросы радиационной безопасности. – 1997 – № 4. – С. 16–27

11. Ильин, Е.Н. Иммобилизация радиоактивных отходов в металлокерамических материалах методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е.Н. Ильин, И.Ю. Пашкеев, А.В. Сенин // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2001. – № 3. – С. 62–70.

## ТЕРМОДИНАМИКА ФОРМИРОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПРОТИВОПРИГАРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ЛИТЕЙНЫХ ФОРМАХ И СТЕРЖНЯХ

*Е.Г. Антошкина, В.А. Смолко*

При формировании поверхностного слоя противоположного покрытия на формах и стержнях имеют место процессы, в ходе которых компоненты, взаимодействуя друг с другом, обмениваются импульсом, энергией, а при наличии химических реакций и массой. Описание обменных процессов в рамках парных взаимодействий компонентов позволяет учесть их индивидуальные свойства (размер частиц, их шероховатость, адгезионные свойства и т.д.). В работе [1] в дополнение к парным взаимодействиям предлагается новая форма взаимодействия – кластерная, порождающая новые тензор взаимодействия и потоки энергии.

При воздействии на многокомпонентные системы (МКС), например, при смесеприготовлении, получении суспензий, нагревании (сушке) происходит перемещение компонентов, их перемешивание, деформации, фазовые переходы, химические реакции и другие изменения.

Теория МКС далека от завершения и идет по пути создания, изучения и применения частных моделей.

Наиболее общими из моделей МКС являются модели взаимодействующих континуумов, в которых поведение каждого компонента определяется законами сохранения, записанными для величин макроуровня. Каждый компонент с номером  $i$  имеет физические характеристики:  $P_i$  – давление,  $T_i$  – температуру,  $\rho_i$  – плотность,  $E_i$  – удельную внутреннюю энергию,  $S_i$  – энтропию и др. Термодинамические характеристики  $i$ -го компонента связаны уравнением состояния.

Многокомпонентная система (противопригарное покрытие) как в жидком состоянии (противопригарная краска), так и в твердом находится в неравновесном состоянии. Для случая квазиравновесного состояния МКС можно записать:

$$P_i = P_j, T_i = T_j \text{ и } \rho_i = \rho_j.$$

Если хотя бы одно из этих условий не выполняется, МКС находится в неравновесном состоянии. В системе происходят релаксационные процессы установления равновесия, в которых компоненты обмениваются импульсом, энергией и т.д.

Практически состояние равновесия не достигается, это возможно при фенитезимальном (бесконечно малом) приращении времени, поэтому мы имеем неравновесные системы.

Поверхность ингредиентов противоположных покрытий гетерогенна, поэтому кластеры неравновесных дефектов на поверхности твердых частиц (кварца, оксидов металла и др.) вызывают выделе-

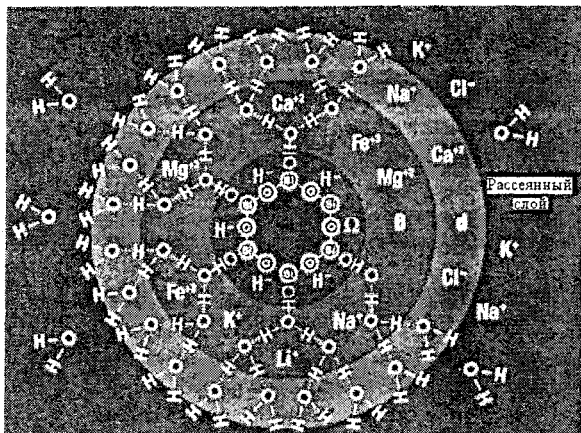
ние особых по своему состоянию групп атомов на их поверхности – поверхностных кластеров [2]. Пространственная неравномерность распределения дефектов, вследствие объединения их в кластеры, вызывает значительные локальные возмущения в электронной плотности поверхностных атомов, что порождает соответствующую электронную неоднородность – «пятнистость» поверхности зерен кварца и других минералов и ингредиентов, входящих в смеси и суспензии.

К числу основных факторов, определяющих структурно-реологические свойства дисперсных систем, относятся: сила сцепления в контактах между частицами и координационное число (т.е. число контактов, приходящихся на одну частицу), зависящее от концентрации дисперсной фазы в дисперсионной среде, ее дисперсности и распределения частиц по размеру.

В свою очередь, сила сцепления в контакте между частицами есть функция от эффективного значения константы межмолекулярного взаимодействия конденсированных фаз, расстояния между частицами, кривизны их поверхности, электростатического потенциала [4].

Например, поверхность кремнезема склонна притягивать воду с образованием структурированной воды (три слоя молекул) на своей поверхности [3]. В коллоидной и кластерной химии разработаны методы (ЯМР, рентгеноструктурного анализа и др.), позволяющие определять участки на силикатах и других минералах, в которых идентифицируется присутствие различных комплексов (водных кластеров). На рисунке схематично представлено зерно кварца с аутигенной пленкой и показаны возможные варианты образования кластеров в водном растворе – противоположной краске с ионами, входящими в суспензию ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и т.д.) и поверхностными минералами. Заряд вокруг крупной коллоидной частицы характеризуется дзета-потенциалом ( $\xi$ , мВ).

Повышение концентрации анионов, вносимых в суспензию коллоидных частиц, вызывает сжатие двойного электрического слоя (ДЭС) вокруг частиц силикатного материала. Адсорбция продолжается до тех пор, пока не происходит увеличение  $\xi$ -потенциала (при концентрации анионного раствора 0,1 мМ он составляет 57 мВ). При дальнейшем повышении концентрации анионов происходит увеличение  $\xi$ -потенциала до его максимального значения (при концентрациях анионного раствора 0,35 мМ он составляет 70 мВ), и формируется монослой.



Поверхность раздела фаз кремнезем – вода

Таким образом, на стадиях получения противопригарных красок (перемешивание, введение различных ингредиентов, ПАВ, доведения до требуемой вязкости, рН) имеют место процессы структурирования и деструкции, сопровождающиеся формированием кластеров, клатратов (молекулярных, решетчатых) и химических связей. При этом изменяется и величина  $\xi$ -потенциала суспензии и ее седиментационная устойчивость, кроющая способность и адгезия краски с формовочной и стержневой смесью, происходит обмен энергией, массой в неравновесной МКС.

На стадии формирования противопригарного покрытия (проявление или тепловое воздейст-

вие) также происходят процессы структурирования и деструкции образования водородных или других химических связей между компонентами, связующим и клатратами, что приводит к возникновению напряжений и образованию трещин в покрытиях, его отслоению и уменьшению поверхностной прочности покрытия.

Поэтому, следовательно, необходимо знать и управлять структурно-реологическими свойствами дисперсных систем на каждой стадии получения краски (суспензии) и покрытия. Знать термодинамические параметры ( $\xi$ ,  $T$ ,  $p$  и т.д.), механизм структурирования покрытия и формирования прочного его сцепления с формовочной и стержневой смесью за счет импрегнирования краски в поры смеси и образования различных видов химической связи, адгезии и когезии между ингредиентами покрытия с целью получения отливок с чистой, беспригарной поверхностью.

#### Литература

1. Куропатенко, В.Ф. Модель многокомпонентной среды / В.Ф. Куропатенко // Доклады АН. – 2005. – № 6. – С. 761–763
2. Кипнис, А.Я. Кластеры в химии / А.Я. Кипнис. – М.: Знание, 1981. – 64 с.
3. Парди-Ллойд, К. Технология микрокластерных минералов / К. Парди-Ллойд, П. Фланаган. – М.: Корал Клаб, 2002. – 52 с.
4. Овчаренко, Ф.Д. Мир опознанных величин / Ф.Д. Овчаренко. – М.: Знание, 1979. – 64 с.

## ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА КОКСОВАНИЯ И УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕЙ ПЫЛИ НА КОЭФФИЦИЕНТ АНИЗОМЕТРИИ ПЕКОВОГО КОКСА

*Б.Ш. Дыскина, Е.М. Малютина*

С развитием цивилизации проблема охраны окружающей среды все более приобретает планетарный характер. Особенность электродного производства – интенсивное образование углеродсодержащей пыли. Соответственно, на всех технологических переделах действует система пылеулавливания. В зависимости от точки сбора различают пыль сырого и прокаленного коксов, антрацитов и термоантрацитов, пересыпочных материалов печей обжига и графитации, а также пыль механической обработки графитированных и обожженных изделий. Многие годы фильтровая пыль систематически вывозилась и поныне вывозится на свалку. Согласно данным авторов работы [1], в 1982 году количество углеродсодержащих отходов, вывезенных на свалку, по советской электродной подотрасли составило 26,8 тыс. тонн, из них фильтровой пыли – 17,1 тыс. тонн, в том числе по одному из электродных заводов – 4,5 тыс. тонн. Хотя в 80-е годы была разработана комплексная программа по снижению потерь и рациональному использованию отходов, этот же электродный завод в 2005 году вывез на свалку еще большее количество фильтровой пыли – порядка 7 тыс. тонн.

В настоящих условиях дефицитной сырьевой базы электродной подотрасли России, обусловленной отсутствием производства малосернистых нефтяных и пековых коксов для графитированных электродов, ограниченным производством пекового электродного кокса [2–4], проблема рекуперации электрофильтровой пыли, содержащей углерод в пределах 95–98 %, остается актуальной. Одновременно вовлечение пыли в технологию могло бы привести к снижению твердых выбросов и сокращению площади свалок.

Электрофильтровые углеродсодержащие пыли неоднородны по гранулометрическому составу, удельной поверхности и зольности [5], что является препятствием для прямого использования их в качестве сырьевого материала. В литературе известны способы применения углеродсодержащих пылей:

- в качестве компонента угольной шихты [6];
- в качестве окускованного твердого топлива [7];
- путем изготовления нудель-графита и после-

дующим его использованием как технологического сырья для производства угольной продукции [5].

Однако эти способы не получили широкого промышленного внедрения.

Для данного исследования выбраны угольная (УП) и графитированная (ГП) пыли Челябинского электродного завода, отобранные с электрофильтров цеха механической обработки угольной и графитированной продукции, соответственно (табл. 1). В технологии производства угольной продукции основные сырьевые материалы термоантрацит и каменноугольный пек перерабатывают по схеме: прессование → обжиг (900–1000 °С); графитированной – прокаленные нефтяной или пековый коксы и пек – по схеме: прессование → обжиг (900–1000 °С) → охлаждение до температуры окружающей среды → графитация (~2500 °С). Из этого следует, что угольная пыль состоит, в основном, из частиц термоантрацита и кокса связующего, полученного при температурах порядка 1000 °С; графитированная – прокаленного нефтяного или пекового кокса шлюс кокса связующего, прошедшие двухстадийную термообработку 1000 и 2500 °С с промежуточным охлаждением. На наш взгляд, исходя из основного состава этих пылей, они могли бы быть вполне пригодны в качестве наполнителя при производстве пекового кокса.

С использованием проб этих пылей нами изготовлены лабораторные образцы пекового кокса из среднетемпературного каменноугольного пека Челябинского КХП (ГОСТ 10200–83). Качество пека представлено в табл. 2.

Количество наполнителя, введенного в пек – 10, 20, 30 и 40 % и контрольная проба – без добавок. Коксование проводили в режиме полукоксования с конечной температурой 500 °С и коксования – 900 °С, а также в режиме, моделирующим коксование полукокса (500 + 900 °С). Режимы термообработки представлены на рис 1.

В режиме полукоксования (500 °С) с наполнителем в количестве 10 и 20 % получен кусковой пековый кокс серо-черного цвета, при большем содержании – получена коксовая мелочь с содержанием частиц более 4 мм до 80 %. В режиме коксования (900 °С) получен кусковой пековый кокс во всех пробах.

Таблица 1

Характеристика проб углеродсодержащей электрофильтровой пыли

Пробы ЭФ пыли	Зольность, %	Д <sub>и</sub> , г/см <sup>3</sup>	Сера, %	Массовая доля частиц менее 0,05 мм, %
графитированной	0,56–1,12	2,18	0,33	67,44
угольной	2,18	1,71	0,78	44,48

Таблица 2

Показатели качества каменноугольного пека

Наименование показателя	Значение	Норма ГОСТ 10200-83		
		марка А	марка Б	марка В
Температура размягчения, °С	66,5	65-70	67-73	85-90
Массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле ( $\alpha$ -фракция), %	32,26	24-28	25-31	не менее 31
Выход летучих веществ, %	62,5	59-63	58-62	53-57
Зольность, %	0,23	не более 0,3		

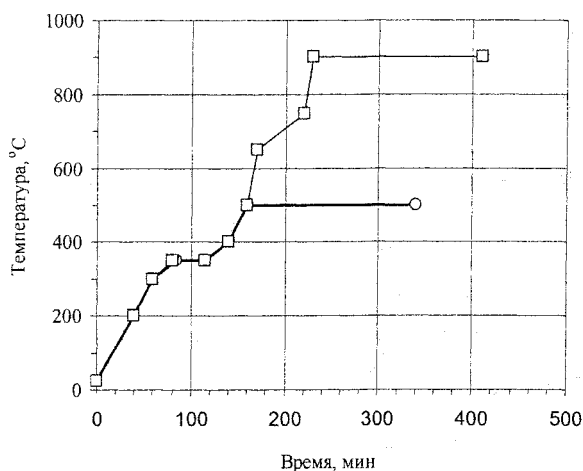


Рис. 1. Графики коксования: □ – 900 °C и полукоксования ○ – 500 °C.

Макроструктура образцов кокса с графитированной пылью менее плотная, чем с угольной, пористость равномерная по всей поверхности. У коксов с угольной пылью – пористость менее равномерная. На всех образцах полученного кокса проведено определение коэффициента анизотрии частиц размером 1–2 мм. Результаты представлены в табл. 3.

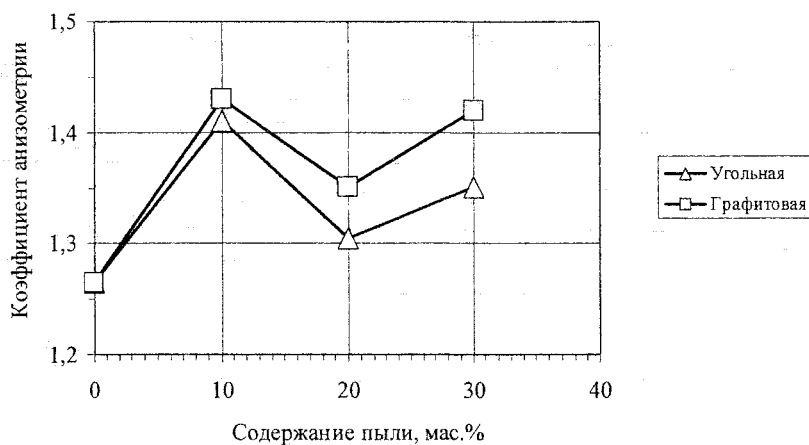
Из табл. 3 видно, что при однократной термообработке введение наполнителя обусловило повышение анизотрии частиц на 12,6–6,3 % в режиме полукоксования, и на 6,5–3,3 % – коксования. Двукратная термообработка (полукоксование → охлаждение → коксование) заметно способствовала увеличению анизотрии частиц контрольного пекового кокса на 15,4–11,8 %. В этом режиме наполнение пека пылевыми частицами способствовало получению пекового кокса более изотропной структуры: коэффициент анизотрию частиц снизился при добавке 10 % пыли на 4,9–6,3 %; 20 % – на 2,8–0,7 % и 30 % – на 3,5–2,1 %.

Влияние материала пыли особенно заметно при полукоксовании пека. Характер зависимости анизотрии частиц пекового кокса от количества наполнителя одинаковый (рис. 2а), но графитированная пыль в большей мере способствует повышению анизотрии зерен кокса. Это может быть связано с ориентирующим влиянием структуры графита на мезофазные превращения, а возможно и меньшей зольностью графитированной пыли. В работе [8] методом реплик на электронном просвечивающем микроскопе выявлено, что скол кокса из пека без наполнителей имеет мелкоглобулярное строение с размером глобул 0,1–0,2 мкм. Введение в пек термоантрацита привело к увеличению размеров глобулярных образований до 0,4–0,6 мкм, а графита – до 0,35–1,30 мкм, наблюдались и очень крупные единичные глобулы до 2 мкм. В работе [9] показано, что снижение зольности с 1,70 до 0,28 % приводит к увеличению коэффициента анизотрии удельного электросопротивления пекового кокса с 1,12 до 1,33; линейного термического расширения – с 1,05 до 1,33.

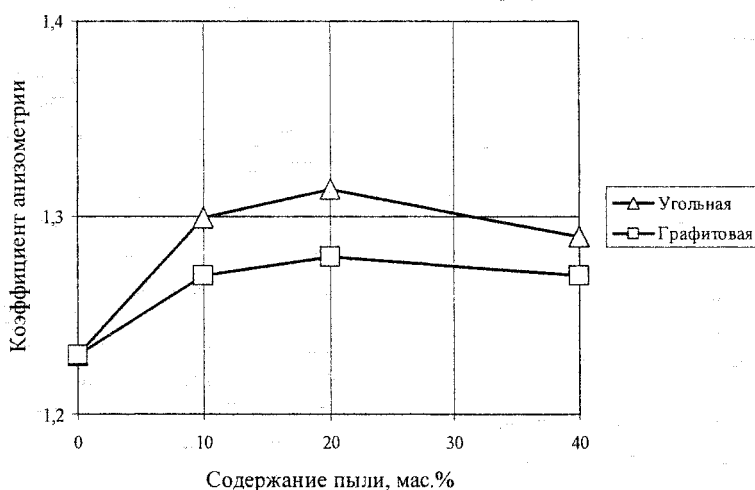
Разность влияния графитированной и угольной пылей возрастает пропорционально увеличению количества ( $\Delta = 0,19x$ ). При наполнении 30 % разность составила 5,2 %. В образцах режима коксования (900 °C) влияние материала пыли значительно меньше. При наполнении 10–20 % разница составила 2,3 %, более анизотричны образцы с угольной пылью. С увеличением количества пыли разность снизилась до 1,6 % с преобладающим влиянием на анизотрию графитированной пыли (рис. 2б). Полукоксов, полученный в режиме 500 °C, подвергли коксованию при 900 °C. Повторная термообработка обусловила выравнивание коэффициента анизотрии частиц пекового кокса с наполнением, независимо от вида и количества пыли. При этом у всех образцов пекового кокса двухстадийной обработки уровень анизотрии выше, чем

Таблица 3  
Влияние режима коксования и количества наполнителя на коэффициент анизотрии пекового кокса

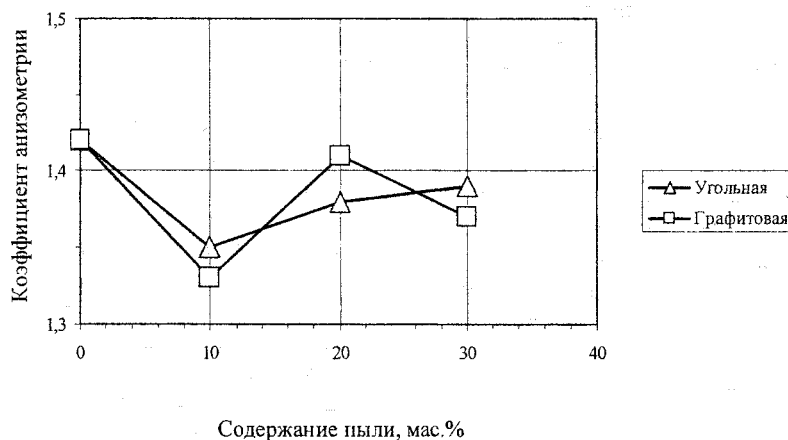
Режим коксования	Количество пыли								Пек без пыли
	10 %		20 %		30 %		40 %		
	УП	ГП	УП	ГП	УП	ГП	УП	ГП	
500 °C	1,41	1,43	1,30	1,35	1,35	1,42	–	–	1,27
900 °C	1,30	1,27	1,31	1,28	–	–	1,27	1,29	1,23
500 + 900 °C	1,35	1,33	1,38	1,41	1,39	1,37	–	–	1,42



а)



б)



в)

Рис. 2. Зависимость коэффициента анизотропии от количества наполнения и режима коксования: а – 500 °C; б – 900 °C; в – 500 + 900 °C

полученных однократным нагревом при 900 °C (рис. 2в). По всей видимости, структура кокса, сформировавшаяся в режиме полукоксования (500 °C) или охлаждения замораживается, а затем при повторном нагреве (прокалке) стабилизируется, и в значительной мере, сохраняется. При однократном нагреве до 900 °C (без выдержки при 500 °C) скорость нагрева, очевидно, превышает

скорость образования устойчивых структурных составляющих, формирующих анизотропные свойства зерновых фракций кокса.

В промышленности пековый кокс получают коксованием в камерных печах. Максимальная температура в осевой плоскости коксового пирога составляет 900–1100 °C, в периферии близ стенок камеры может достигать 1200–1300 °C. Пробы

промышленного пекового кокса из объема коксового пирога и пристеночные отличаются макроструктурой. Кокс из объема крупнопористый, серо-черного цвета, характеризуется волокнистой структурой, коэффициент анизотропии составил 1,52. Пристеночные образцы кокса – более плотные мелкопористые, матовые с коэффициентом анизотропии, равным 1,36. Таким образом, чем выше температура и скорость коксования сырья, тем меньше анизотропия полученного кокса. Поскольку объем лабораторного коксования был невелик, анизотропия зерен лабораторных коксов близка к анизотропии промышленного пристеночного кокса. Из табл. 3 видно, что режим коксования, моделирующий промышленный, способствует формированию более изотропного кокса.

В электродных технологиях используют прокаленные коксы. Температура прокаливания 1200–1300 °С. Прокаливанию подвергают, так называемые «сырые» нефтяные коксы замедленного коксования, полученные при температурах 450–500 °С, прокаливают и пековые коксы камерного коксования. Этим в большей мере реализуется способ сохранения анизотропных структур в нефтяных коксах и изотропных – в пековых. Наполнение пека графитированной и угольной пылью в исследованных количествах позволяет поддерживать уровень анизотропии пекового кокса не ниже, чем у пекового полукокса. С повышением анизотропии частиц кокса, соответственно, возрастает и анизотропия таких свойств, как удельное электросопротивление, линейное термическое расширение изделий на его основе.

Таким образом, применение фильтровой углеродсодержащей пыли в технологии производства пекового кокса целесообразно с точки зрения регулирования качества пекового кокса и утилизации пыли.

### Выводы

1. Экспериментально выявлено, что наполнение среднетемпературного пека фильтровой графитированной или угольной пылью приводит к формированию кускового пекового кокса при введении пылей до 20 % в режиме полукоксования; до 40 % – в режиме коксования.

2. Показано, что повышению анизотропии прокаленного пекового кокса способствует прокатка предварительно полученного полукокса без добавок или с 20–30 %-ным наполнением углеродсодержащей пылью. Режим коксования с одно-

кратным нагревом до 900 °С, моделирующий промышленный, способствует формированию наиболее изотропного кокса без введения добавок.

### Литература

1. Классификация, учет и использование вторичных материальных ресурсов в электродном производстве / В.Г. Зеленкин, Л.А. Шкатова, Н.П. Шахина и др. // Тезисы докладов и сообщений V всесоюзной научно-технической конференции электродного производства «Повышение качества и эксплуатационной стойкости углеродной продукции», 1983. – С. 71–73
2. Проблема кокса для производства графитированных электродов / П.Б. Рабин, Н.И. Воробьев, Н.Р. Сайфуллин и др. // Сб. науч. тр. «Современные проблемы производства и эксплуатации углеродной продукции». – Челябинск, 2000. – С. 26–27
3. Селезнев, А.Н. Проблема сырьевой базы электродной промышленности // А.Н. Селезнев, В.И. Костиков, Н.Н. Шипков // Химия твердого топлива. – 1999 – № 4. – С. 64–68.
4. Селезнев, А.Н. Углеродистое сырье для электродной промышленности / А.Н. Селезнев. – М.: Профиздат, 2000. – 85 с.
5. Туйчина, О.Г. Использование отходов электродного производства в технологии изготовления футеровочных блоков / О.Г. Туйчина, Н.Г. Пуль, Н.Ф. Кондрашенкова // Тезисы докладов и сообщений V всесоюзной научно-технической конференции электродного производства «Повышение качества и эксплуатационной стойкости углеродной продукции». – Челябинск, 1983. – С. 337–340.
6. Коксовая пыль как компонент угольной шихты / С.Д. Тихов, А.В. Березин, П.Д. Нагибин и др. // Кокс и химия. – 2004. – № 2. – С. 10–13.
7. Ухов, О.А. Получение брикетированного связующего и регулирование физико-химических свойств формованного топлива-восстановителя: автореферат дис. канд. техн. наук / О.А. Ухов. – Уфа, 1983. – 23 с.
8. Структурные особенности кокса из пека при добавлении различных наполнителей / О.Б. Громова, С.Н. Михайлец, В.Е. Громов, Ю.К. Сухов // Тезисы докладов и сообщений VI всесоюзной научно-технической конференции электродной промышленности. – Челябинск, 1988. – С. 17
9. Фиалков, А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе / А.С. Фиалков – М.: Аспект Пресс, 1997. – 718 с.

## ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛЕКСАНДРИТА ПРИ ИНДУКЦИОННОМ НАГРЕВЕ

*Д.А. Винник, С.А. Арчугов, Г.Г. Михайлов,  
С.М. Лукавий, В.В. Дьячук, Д.А. Жеребцов*

### Введение

Александрит – наиболее ценная разновидность хризоберилла (алюмината бериллия). Найденный впервые на Урале в 1834 году этот минерал, по легенде, днем становился изумрудом, а ночью превращался в пурпурный рубин. Позднее этот эффект стали называть александритовым. Считается, что он символизирует жизнь с ее метаморфозами [1].

На территории бывшего СССР находится всего лишь несколько его мелких месторождений в окрестностях п. Малышево Екатеринбургской области. Эти месторождения уже истощены и в промышленных масштабах не эксплуатируются.

Ценность александрита определяется в первую очередь его применением в качестве ювелирного материала. На мировом рынке цены на природные ограненные камни доходят до семисот тысяч рублей за карат. Синтетические камни продаются по ценам до пятнадцати тысяч рублей за карат (граненые), что соответствует ценам на ограночное сырье до пяти тысяч рублей.

Технические применения монокристаллов александрита (синтетических) ограничиваются в настоящее время использованием их в качестве активных элементов перестраиваемых лазеров инфракрасного диапазона для техники атмосферного зондирования (лидары) и медицины.

Технической задачей, на решение которой была направлена данная работа, является создание способа, обеспечивающего выращивание монокристаллов хризоберилла и его разновидностей в условиях гарантированного затравливания единичного монокристалла низкотемпературной фазы и последующего разрастания его в области устойчивости этой фазы с высокой массовой скоростью роста.

### Экспериментальная установка

Эксперименты проводили при температурах вблизи температуры плавления хризоберилла (1870 °С) на модернизированных промышленных ростовых установках «Кристалл-3М» (рис. 1), для которых была разработана новая схема регулирования температуры и система графито-молибденовых арматурных и экранирующих элементов. Несущим элементом конструкции являлась графитовая труба с наружным диаметром 125 мм и термоизоляцией из графитового войлока. Верхняя и нижняя крышки выполнены многослойными из компактного графита и войлока. Для очистки газа

в процессе плавки использовалась титановая губка в поддоне, устанавливавшаяся на верхней крышке.

Установка состоит из кристаллизатора, вакуумной системы, тиристорного преобразователя частоты БПИ 60-006, пульта управления, блока подготовки газов.

Для достижения высокого вакуума в камере 1 используют насос предварительного разрежения НВР-16Д и турбомолекулярный насос ТМН1500.

Напуск аргона производился после достижения высокого вакуума  $(5-7) \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. при прогреве до 1500 °С.

Выращивание кристаллов вели из молибденовых тиглей с использованием молибденовых формообразователей и экранов в атмосфере аргона при давлении 1 атм.

Ввиду весьма высокой температуры плавления хризоберилла, выходящей, во-первых, за гостуемые пределы градуировки термодар ВР5/20, а, во-вторых, по причине сильного дрейфа термодар, о температуре в зоне кристаллизации судили только по активной мощности на индукторе.

Сигнал для системы регулирования, пропорциональный этой активной мощности, снимался со штатного аналогового перемножителя ( $U \cdot I$ ) и подавался на регулятор Р17.

В этой статье будет рассмотрена серия опытов по выращиванию монокристаллов александрита массой до 180 г

Эксперименты проводили в тигле с внутренним диаметром 66 мм. Предварительными опытами была установлена наиболее простая и надежная конструкция теплового узла – труба с крышкой из графита, представляющая собой в сборе муфель (рис. 2).

Для предотвращения перегрева затравки крышка теплоизолирована сверху кольцом графитового войлока.

### Экспериментальная часть

Поставленная задача решается тем, что в качестве исходной используют шихту, в которой по сравнению со стехиометрическим составом увеличено содержание одной из ее составляющих, а именно: или оксида бериллия на 3–6 мас.%, или оксида алюминия на 5–6 мас.% при соответствующем уменьшении содержания другой составляющей. Затравливание монокристалла осуществляют при температурах ниже фазового перехода хризоберилла (около 1853 °С, [2]), а выращивание ведут в режиме снижения температуры, в том числе



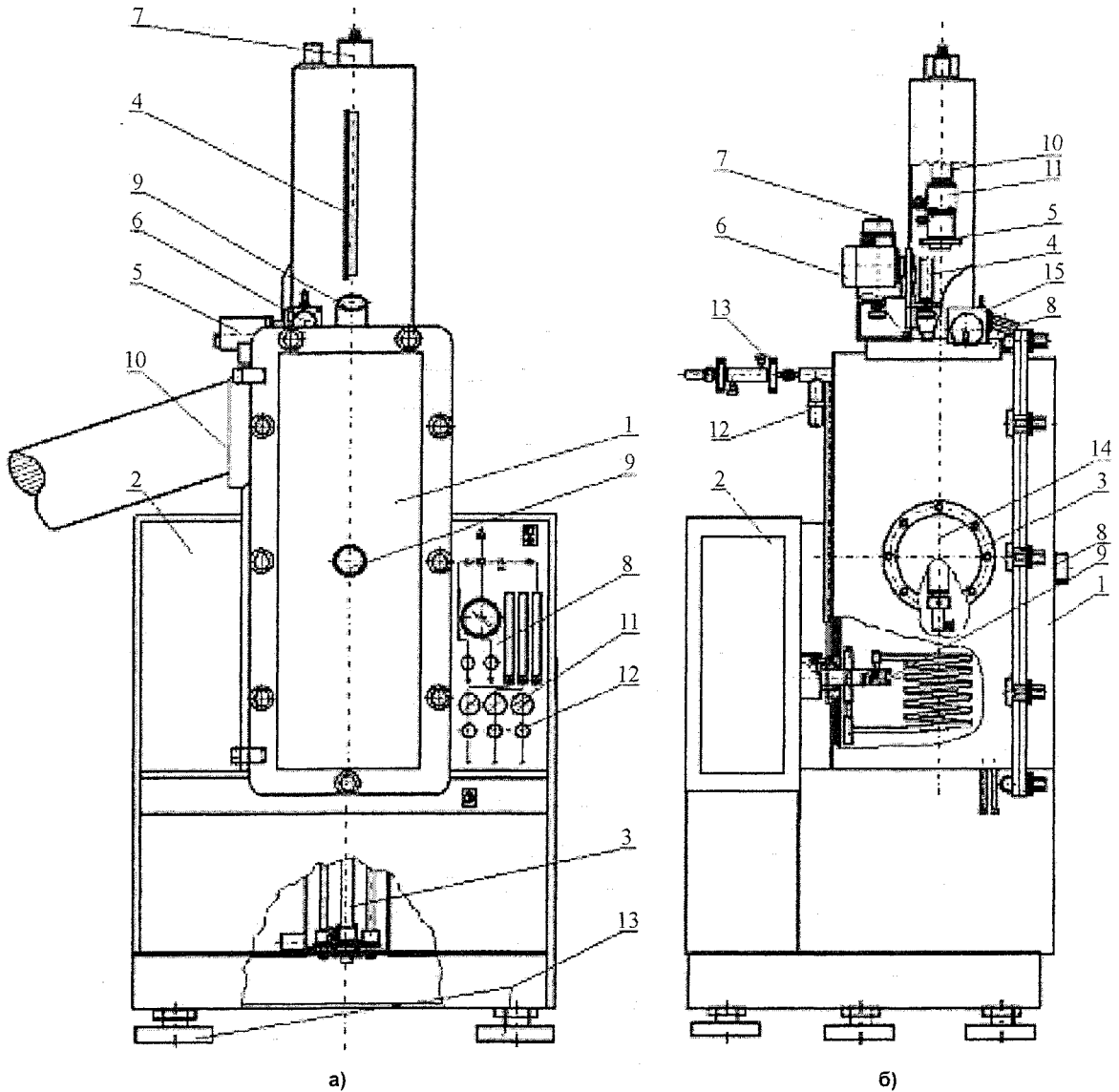


Рис. 1. Установка «Кристалл 3М»: а – фронтальный вид; б – вид сбоку.

1 – ростовая камера; 2 – конденсаторный шкаф; 3 – фланец вакуум-провода; 4 – вал-шестерня привода вращения верхнего штока; 5 – ведомая шестерня вращения верхнего штока; 6 – двигатель установочного перемещения верхнего штока; 7 – двигатель привода вращения верхнего штока; 8 – гляделки; 9 – водоохлаждаемый узел крепления индуктора; 10 – весы; 11 – узел подвода воды к верхнему штоку; 12 – пружинный взрывной клапан; 13 – устройство охлаждения проточного газа; 14 – верхний шток; 15 – шаговый двигатель рабочего хода

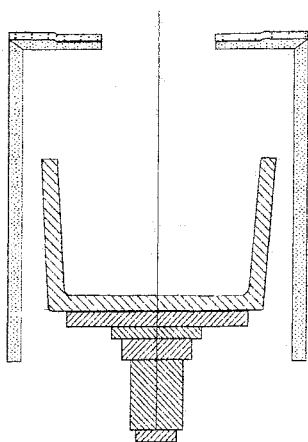


Рис. 2. Тигель в нижнем положении в графитовом муфеле

и ниже температур эвтектик. Эти температуры равны 1835 °С при увеличенном содержании в шихте оксида бериллия и 1850 °С при увеличенном содержании в шихте оксида алюминия (рис. 3).

Охлаждение производят со скоростью 0,5–4 °С/час. Исходная шихта может содержать сеткообразующие катионы, например,  $V^{3+}$  или  $Si^{4+}$ , в виде соответствующих оксидов в количестве 0,3–0,5 мас. %.

Описываемый способ выращивания основан на свойстве перехода эвтектических составов в метастабильную область, в результате чего до определенных пределов не происходит ни гомогенного (в растворе), ни гетерогенного (на чужеродной подложке) образования соседних фаз  $3BeO \cdot Al_2O_3$  и  $BeO \cdot 3Al_2O_3$ , и охлаждение может быть продолже-

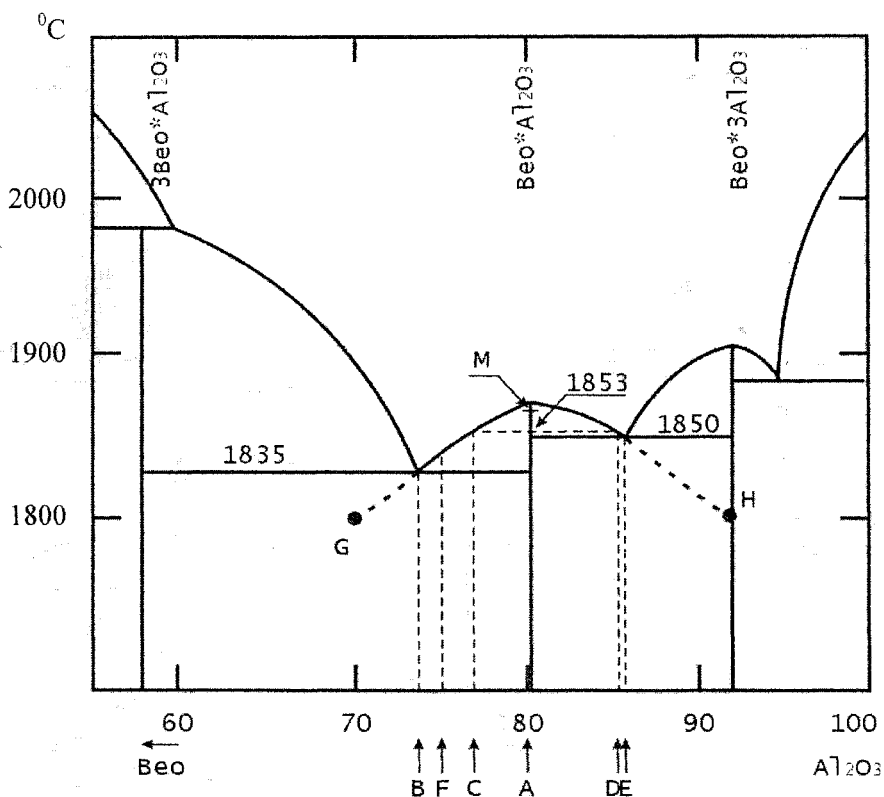


Рис. 3. Фрагмент диаграммы состояния  $\text{BeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

но значительно ниже температур эвтектик. При этом растет только кристалл хризоберилла, оставаясь в пределах области своей термодинамической устойчивости. Скорость охлаждения выбирают исходя из условия получения чистого материала, учитывая, что чем выше скорость охлаждения, тем выше скорость роста кристалла, и при скорости более  $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{час}$  в кристалле начинается образование дефектов.

Способ иллюстрируется рисунком, на котором изображена часть фазовой диаграммы состояния системы  $\text{BeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  [3]. Введение в шихту хромофорных примесей  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и/или  $\text{V}_2\text{O}_5$ , концентрации которых составляют доли массовых процентов, не вносит в диаграмму существенных изменений.

Выращивание качественных монокристаллов возможно в интервалах В-С и D-Е. С точки зрения максимального выхода хризоберилла выгодно брать составы С или D, однако с учетом возможных флуктуаций температуры поверхности раствора, подъема мениска по затравке и необходимости ее частичного растворения перед началом роста следует выбирать составы, лежащие внутри указанных интервалов, например, состав F. Шихту расплавляют, гомогенизируют и опускают в нее вращающуюся затравку при температуре на  $1-2$  градуса выше температуры ликвидус. После частичного растворения затравки начинают снижение температуры со скоростью, обеспечивающей сохранение мениска до начала разрастания кристалла. Процесс кристаллизации, в зависимости от состава

исходной шихты, заканчивают либо в точке G, либо в точке H, что в обоих случаях соответствует примерно  $1800\text{ }^\circ\text{C}$ . При достижении этой температуры около 50 % массы исходной шихты превращается в хризоберилл. Для «затягивания» процесса кристаллизации за счет увеличения вязкости раствора в исходную шихту, на стадии ее подготовки, вводят сеткообразующие катионы  $\text{V}^{3+}$  или  $\text{Si}^{4+}$  в виде соответствующих оксидов в количестве 0,3–0,5 мас.%. Существенного изменения температур при этом не происходит, однако скорость охлаждения должна быть значительно снижена. При этом выход хризоберилла достигает 75 % от массы исходной шихты.

#### Выводы

В результате проведенных исследований было установлено влияние элементов ростовых систем и режимов выращивания на качество получаемых кристаллов, выявлены оптимальные. Оработана технология выращивания его массивных монокристаллов по методу Киропулоса.

#### Литература

1. Козлов, Ю.С. Александрит / Ю.С. Козлов. – М.: Наука, 2003. – 74 с.
2. Гуров, В.В. Исследование высокотемпературного полиморфного перехода в хризоберилле / В.В. Гуров, Е.Г. Цветков // Неорганические материалы. – 1998. – № 7. – С. 864–866.
3. Phase Diagrams For Ceramists / S.M. Lang, C.L. Filmore, L.H. Maxwell, F. Ya. Galakhov // The American Ceramic Society. – 1964. – V 1, № 1. – P 99

## К 100-ЛЕТИЮ ПАВЛА ВАСИЛЬЕВИЧА ЧЕРНОГОРОВА

**Б.А. Кулаков, Б.Э. Клецкин**

7 июля 2008 г. исполнится 100 лет со дня рождения Павла Васильевича Черногорова.

Черногоров Павел Васильевич окончил заочное отделение Ленинградского политехнического института в 1935 году. Трудовую деятельность начал модельщиком на предприятиях Ленинграда. После окончания института работал старшим технологом, начальником технического бюро цеха, руководителем проектной группы, а в 1943 году назначен главным металлургом Сталинградского тракторного завода. Затем – главным металлургом завода № 174 (Омск), главным металлургом Челябинского тракторного завода (1951–1953), главным инженером завода № 200 (ныне «Станкомаш»). В 1956 году Черногоровым П.В. организована кафедра «Литейное производство» в Челябинском политехническом институте (ЧПИ, ныне ЮУрГУ), заведующим которой он был избран, а в 1957 утверждён в учёном звании профессора. Награждён орденами Трудового Красного Знамени, Знак Почета, Красной Звезды, удостоен почетного звания «Заслуженный машиностроитель России». С 1958 по 1964 г. работал проректором ЧПИ по научной работе, а заведующим кафедрой с 1956 по 1982 гг.

Профессиональный опыт руководителя производства и преподавателя Павла Васильевича сочетались с разносторонними интересами. Работавшие с ним помнят о его любви к пению и музыке, театру, спорту.

Присущие Павлу Васильевичу трудолюбие, требовательность, внимание и соучастие в жизненных ситуациях преподавателей и студентов заложили на кафедре основы деловых, бесконфликтных отношений, взаимовыручки, дружелюбия.

Стремление к новизне, совершенствованию нашло выход в открытии на кафедре в 1963 г. аспирантуры. В числе первых защитили диссертации преподаватели кафедры А.П. Никифоров, В.А. Изосимов, Ю.Е. Небогатов и первые выпускники В.А. Иоговский, В.И. Швецов, Ю.Н. Апполонов. Кандидатами наук под руководством Павла Васильевича стали многие выпускники шестидесятых – семидесятых годов, часть из которых пополнили преподавательский коллектив ЮУрГУ. П.В. Черногоров считается основателем Южно-Уральской школы литейщиков.

Среди выпускников кафедры, работа которой определяется деятельностью научно-педагогической школы: председатель Челябинского областного законодательного собрания Давыдов В.Ф., губернатор Рязанской области Меркулов Г.К., гл. металлург Минавтопрома СССР Ковалев Ф.И., зам. министра станкостроительной и инструментальной промышленности СССР Доброжанов А.И., Прези-

дент Академии наук Чувашии Илларионов И.Е.; директора и управляющие предприятий: Щетинин А.П. (ОНК, г. Орск), Спасский А.Е. (Станколит, г. Москва), Толстых В.С. (Трубодеталь, г. Челябинск), Глухов А.Я. (ЗАМО, г. Туймазы), Козловский А.М. (УралЛуктрубмаш, г. Челябинск), Кожевников Ю.А. (КМЗ, г. Катав-Ивановск), Золотухин С.А. (КАМАЗ, г. Набережные Челны), Зильбер Л.М., Смердин О.М. (ЧТЗ, г. Челябинск), Щапин Н.В. (ЛМЗ, Челябинск); главные инженеры и специалисты: Береснев В.В., Орлов Г.М. (ЧТЗ), Московенко А.М. (КТИАМ, г. Челябинск), Папшев В.А., Махетов А.В. (ЧЗСДМ, г. Челябинск), Мешков В.И. (Станкомаш г. Челябинск).

В 1968–70 гг. на кафедре были организованы две отраслевые научно-исследовательские лаборатории при Министерстве оборонной промышленности (руководитель Черногоров П.В.) и Минтракторсельхозмаше (руководитель Васин Ю.П.). Научная работа велась по двум направлениям: производство крупных стальных отливок для бронетанковой техники и разработка прогрессивных формовочных процессов и смесей для литья черных и цветных металлов, в том числе, тугоплавких и жаропрочных.

Проведенная большая работа позволила создать теорию и технологию процесса изготовления крупных стальных отливок в облицованном керамикой кокиле с использованием экзотермического подогрева прибылей. Он стал базовым в нашей стране, а также в ряде зарубежных стран: Индия, Сирия, Иран, куда были проданы технологические разработки и конструкции оснастки.

Коллективом кафедры опубликовано 9 монографий, более 1000 научных статей, получено более 200 авторских свидетельств и патентов на изобретения, а также диплом на научное открытие. Ряд из них запатентованы за рубежом: в Бразилии, Германии, Чехословакии, Франции.

Разработанные на кафедре новые технологии изготовления крупных форм из жидкостекольных самотвердеющих смесей (Черногоров П.В., Никифоров А.П.) в 1965 г. выдвигались на Ленинскую премию. Доценты Изосимов В.А. и Смолко В.А. работали в 70–80-х годах преподавателями в Алжире в Аннабинском университете.

В настоящее время на кафедре учебный процесс ведут 2 профессора, д.т.н.; 5 доцентов, к.т.н.; 1 ассистент, к.т.н. (средний возраст 46 лет), идет подготовка бакалавров по направлению 150100 – «Металлургия» и специалистов по специальности 150104 – «Литейное производство черных и цветных металлов» по очной, заочной и очно-заочной форме по трем специализациям:

- 
- литейное производство черных и цветных металлов;
  - технология производства точных, художественных и ювелирных изделий методом литья;
  - управление и маркетинг в литейном производстве.

За 50 лет кафедрой подготовлено около 2500 специалистов. Потребности в специалистах литейщиках большие и заявки на них приходят не только из Челябинска и Уральского Федерального округа, но и из других регионов страны: городов

Череповца, Иркутска, Ульяновска, Оренбурга, Новороссийска, Калининграда, Московской обл. и т.д. На дневном (очном) отделении кафедра в последнее время выпускает ежегодно 25–32 инженеров при заявках с предприятий на них в 1,5–2,0 раза больше.

Сегодня можно твердо утверждать, что все позитивное заложенное Черногоровым П.В. в кафедру при ее основании успешно развивается и это подтверждается результатами работы.

**ВЕСТНИК  
ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

**№ 21(93) 2007**

**Серия «МЕТАЛЛУРГИЯ»**

**Выпуск 9**

---

Издательство Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 15.10.2007. Формат 60×84 1/8. Печать трафаретная.  
Усл. печ. л. 6,97. Уч.-изд. л. 7,5. Тираж 500 экз. Заказ 368/72.

---

Отпечатано в типографии Издательства ЮУрГУ.  
454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76