

ВЕСТНИК

**ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

**№9 (109)
2008**

ISSN 1990-8482

СЕРИЯ

«МЕТАЛЛУРГИЯ»

Выпуск 10

*ПОСВЯЩАЕТСЯ
65- ЛЕТИЮ ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА*

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.**, **Рощин В.Е.**

СОДЕРЖАНИЕ

ВЛАСОВ В.Н. Термодинамическая модель шлакового расплава с произвольным числом сортов катионов и анионов	3
АСАНОВ А.В., АНОШКИН И.В., МАЛЬКОВ Н.В., СЕНИН А.В., РОЩИН А.В. Влияние химического состава и температуры на вязкость высокотитанистых шлаков	7
ГУДИМ Ю.А., ЗИНУРОВ И.Ю., КИСЕЛЕВ А.Д., ШУМАКОВ А.М. Рациональные способы интенсификации плавки в современных дуговых сталеплавильных печах ...	10
ЧУМАНОВ И.В., ПЯТЫГИН Д.А., ВОРОНА Е.А. К вопросу о получении расходуемых электродов для электрошлакового переплава с использованием металлургических окатышей	14

Содержание

ДАНИЛОВА И.И., МАРКИН В.В., СМОЛЯКОВА О.В., РОЩИН В.Е., ИЛЬИН С.И., ГОЙХЕНБЕРГ Ю.Н. Производство аморфной и нанокристаллической ленты методом литья на одновалковой МНЛЗ	16
ВЫДРИН А.В., БАРИЧКО Б.В. Развитие схемы бескалибрового волочения проволоки в роликовых волоках	22
МИРЗАЕВ Д.А., ОКИШЕВ К.Ю., МИРЗОЕВ А.А., ШАБУРОВ Д.В., ВАЛИТОВ В.Г., СОЗЫКИНА А.С. Ближнее упорядочение в бинарных сплавах железо–хром и железо–марганец и его влияние на мартенситное превращение	25
МИХАЙЛОВ Г.Г., САМОЙЛОВА О.В., ТРОФИМОВ Е.А., СИДОРЕНКО А.Ю., ПАШКЕЕВ И.Ю. Термодинамика процессов взаимодействия в системе Cu–Ni–O	31
ЕЛГИН В.М., ЗВОНКОВ А.А., КОРЯГИН Ю.Д., МИРЗАЕВ Д.А., ИБРАГИМОВ Х.М., ОКИШЕВ К.Ю. Соотношение пределов текучести при сжатии и растяжении у штампованных изделий из двухфазных сплавов на основе Mg–Li–Al	34
ЗНАМЕНСКИЙ Л.Г., ИВОЧКИНА О.В., ВАРЛАМОВ А.С., СУДАРИКОВ М.В. Плакированные обсыпки в литье по выплавляемым моделям	37
АНТОШКИНА Е.Г., СМОЛКО В.А. Разработка противопригарных покрытий литейных форм и стержней с использованием регенерированных продуктов абразивного производства	41
ГУРЛЕВ В.Г. Алюмосиликатные связующие композиции для изготовления литейных форм и стержней при производстве литых заготовок и социально-экономическая оценка условий труда	44
ДЫСКИНА Б.Ш., МАЛЮТИНА Е.М., СМОЛКО В.А., ЛЫСОВА Г.А. Теоретическое обоснование расхода сырьевых материалов в производстве графитированных электродов и ниппелей	51
ПАШНИНА О.М., ДУБРОВИН В.К. Применение активированных шлакосиликатных отходов в литейном производстве	54
ВОЛЬХИН А.И., ЕЛИСЕЕВ Е.И., КОЛЕСОВ Г.Н., ОГНИВОВА Е.Н. Определение концентрации кислорода в медном расплаве	56

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ШЛАКОВОГО РАСПЛАВА С ПРОИЗВОЛЬНЫМ ЧИСЛОМ СОРТОВ КАТИОНОВ И АНИОНОВ

В.Н. Власов

Жидкие металлургические шлаки в соответствии с их физико-химическими характеристиками относят к категории ионных расплавов [1, 2]. Известно, что главными исходными составляющими металлургических шлаков являются оксиды. Помимо оксидов исходными компонентами шлаков могут являться также фториды, сульфиды и некоторые другие группы соединений, поставляющие в расплав при плавлении различные сорта катионов и анионов.

Термодинамические свойства шлаковых расплавов определяются их составом и температурой. Поскольку диапазон составов промышленных шлаков широк, экспериментальное исследование их термодинамических характеристик представляет сложную задачу. Изучение даже таких относительно простых объектов, как тройные или четверные системы, является трудоемким и длительным. Исследование свойств пяти-, шестикомпонентных и более сложных систем является еще более сложным, поэтому в литературе содержатся сведения о результатах экспериментального изучения лишь их отдельных фрагментов. В условиях значительного дефицита экспериментальной информации [3–5] основные надежды на получение термодинамических данных о сложных по составу жидких шлаках связываются с модельными методами химической термодинамики, опирающимися на экспериментальные данные о свойствах простых систем, и связывающих на основе теоретических положений свойства простых и многокомпонентных расплавов.

В работе [6] было опубликовано описание термодинамической модели оксидного шлакового расплава, содержащего один сорт анионов – анионы кислорода. В основу этой модели были положены представления об островной структуре ионных расплавов, находящихся в условиях относительно небольшого перегрева над температурой ликвидуса [7]. Теоретические положения термодинамической модели сводились к следующему. Структурными составляющими шлакового расплава являются простейшие по составу ионы, сгруппированные в микрокомплексы (островки), имеющие в пределах нескольких координационных сфер кристаллоподобное упорядочение по типу твердых фаз. Островки неупорядочены во взаимном расположении относительно друг друга, являются неустойчивыми короткоживущими динамическими образованиями, связанными друг с другом непрерывным обменом частиц. Эти образования отражают усредненный состав расплава, разрушаясь в одном месте, они возникают в дру-

гом и поэтому не могут рассматриваться в качестве микро-фаз. Координационные числа катионов в таких микрокомплексах постоянны и по своим величинам близки к координационным числам соответствующих катионов в жидких простых оксидах. Предложенная термодинамическая модель показала свою хорошую эффективность в термодинамических расчетах [8–12]. Это сделало целесообразным расширение области ее применения на более сложные по составу (полианионные) шлаковые расплавы, что и стало задачей данной работы.

Рассмотрим ионный расплав, содержащий k сортов катионов и l сортов анионов. Допустив при образовании расплава полную электролитическую диссоциацию всех исходных компонентов на простейшие катионы и анионы, выразим общее количество катионов ($N_{\text{кат}}$) и общее количество анионов ($N_{\text{ан}}$) в расплаве соотношениями:

$$N_{\text{кат}} = N_0 \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l v_{ij}^+ m_{ij}, \quad (1)$$

$$N_{\text{ан}} = N_0 \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l v_{ij}^- m_{ij}. \quad (2)$$

Здесь N_0 – число Авогадро; v_{ij}^+ и v_{ij}^- – количества катионов и анионов (соответственно), образующихся при диссоциации молекулы компонента (ij); m_{ij} – числа молей исходных молекулярных компонентов (ij) в системе.

Ионные доли катиона произвольного сорта (s) и аниона произвольного сорта (t) в расплаве в этом случае будут определяться уравнениями:

$$x_s = \sum_{j=1}^l v_{sj}^+ m_{sj} / N_{\text{кат}}, \quad (3)$$

$$y_t = \sum_{j=1}^l v_{jt}^- m_{jt} / N_{\text{ан}}. \quad (4)$$

Будем считать, что зависимость среднего значения координационного числа катиона сорта (s) в полианионном расплаве \bar{z}_s^+ (равного среднему числу анионов в его ближайшей координационной сфере) от анионного состава расплава характеризуется функцией

$$\bar{z}_s^+ = \sum_{j=1}^l z_{sj}^+ y_j, \quad (5)$$

в которой величины z_{sj}^+ соответствуют значениям координационных чисел катиона сорта (s) в чистых жидких компонентах (sj).

Представим энергию расплава в виде суммы

энергий чистых жидких компонентов и избыточной энергии, характеризующей эффект образования расплава

$$E = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l m_{ij} E_{ij}^0 + E^{изб}. \quad (6)$$

Здесь E_{ij}^0 – молярная энергия чистого жидкого компонента (ij).

Появление слагаемого $E^{изб}$ будем связывать с двумя главными факторами: различиями в структурах жидких компонентов и зависимостью величин энергий связей между катионами и анионами в расплаве от состава расплава.

Число связей катионов сорта (i) в расплаве с окружающими их анионами будем определять соотношением

$$N_{св} = \sum_{j=1}^l v_{ij}^+ m_{ij} N_0 z_i^+ = \sum_{j=1}^l v_{ij}^+ m_{ij} N_0 (z_{ij}^+ y_j). \quad (7)$$

Зависимость избыточной энергии связи между катионом сорта (i) и анионом сорта (j) в расплаве от состава расплава опишем с помощью ряда

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ij} = & \sum_{m=1}^{i-1} \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial x_m} \right) x_m + \sum_{m=i+1}^k \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial x_m} \right) x_m + \\ & + \sum_{n=1}^{j-1} \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial y_n} \right) y_n + \sum_{n=j+1}^l \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial y_n} \right) y_n. \end{aligned} \quad (8)$$

В суперпозиционном приближении с учетом (7) конфигурационную энергию расплава можно представить в виде:

$$\begin{aligned} E = & \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l E_{ij}^0 m_{ij} + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l \mu_{ij}^+ m_{ij} N_0 y_j z_{ij}^+ \varepsilon_{ij} = \\ = & \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l E_{ij}^0 m_{ij} + \left(N_0 \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l v_{ij}^+ m_{ij} \right) \sum_{i=1}^k x_i \sum_{j=1}^l y_j (N_0 z_{ij}^+ \varepsilon_{ij}). \end{aligned} \quad (9)$$

Приняв во внимание, то что

$$\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l v_{ij}^+ z_{ij}^+ = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l v_{ij}^- z_{ij}^-, \quad (10)$$

выражение (9) с учетом (2) и (8) преобразуем к виду

$$\begin{aligned} E = & \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l E_{ij}^0 m_{ij} + \left(N_0 \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l v_{ij}^+ m_{ij} \right) \times \\ & \times \sum_{j=1}^l y_j \left[\sum_{i=1}^{j-1} x_i x_m N_0 z_{ij}^+ \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial x_m} \right) + \right. \\ & + \sum_{i=1}^k \sum_{m=1}^{i-1} x_i x_m N_0 z_{ij}^+ \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial x_m} \right) \left. + \left(N_0 \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l v_{ij}^- m_{ij} \right) \sum_{i=1}^k x_i \times \right. \\ & \times \left[\sum_{j=1}^{i-1} y_j y_n N_0 z_{ij}^- \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial y_n} \right) + \right. \\ & + \sum_{j=1}^l \sum_{n=j+1}^l y_j y_n N_0 z_{ij}^- \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial y_n} \right) \left. \right]. \end{aligned} \quad (11)$$

Перегруппировав выражение (11) и введя дополнительные обозначения, приведем его к виду

$$\begin{aligned} E = & \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l E_{ij}^0 m_{ij} + \\ & + \left(\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l v_{ij}^+ m_{ij} \right) \sum_{j=1}^l y_j \left(\sum_{i=1}^{j-1} \sum_{m=i+1}^k x_i x_m \Omega_{im}^{(j)} \right) + \\ & + \left(\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l v_{ij}^- m_{ij} \right) \sum_{i=1}^k x_i \left(\sum_{j=1}^{i-1} \sum_{n=j+1}^l y_j y_n \Omega_{in}^{(i)} \right). \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь

$$\Omega_{im}^{(j)} = N_0 \left[z_{ij}^+ \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial x_m} \right) + z_{mj}^+ \left(\frac{\partial \varepsilon_{mj}}{\partial x_i} \right) \right], \quad (13)$$

$$\Omega_{in}^{(i)} = N_0 \left[z_{ij}^- \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial y_n} \right) + z_{in}^- \left(\frac{\partial \varepsilon_{in}}{\partial y_j} \right) \right] \quad (14)$$

– функции, характеризующие энергии образования бинарных расплавов из жидких молекулярных компонентов (ij) и (nj) (имеющих одинаковый анион сорта j) и бинарных расплавов из жидких молекулярных компонентов (ij) и (in) (имеющих одинаковый катион сорта i), а z_{ij}^+ – координационные числа анионов в жидких компонентах (ij).

Допустим, что в расплавах с общими анионом сорта j концентрационные зависимости величин ε_{ij} и ε_{mj} описываются функциями

$$\varepsilon_{ij} = a_{mj}^{(j)} x_m + b_{im}^{(j)} x_i x_m, \quad (15)$$

$$\varepsilon_{mj} = a_{ij}^{(j)} x_i + b_{im}^{(j)} x_i x_m, \quad (16)$$

а в расплавах с общим катионом сорта i функциями

$$\varepsilon_{ij} = a_{in}^{(i)} y_n + b_{in}^{(i)} y_j y_n, \quad (17)$$

$$\varepsilon_{ij} = a_{ij}^{(i)} y_j + b_{in}^{(i)} y_j y_n, \quad (18)$$

в которых параметры $a_{mj}^{(j)}$, $b_{im}^{(j)}$, $a_{in}^{(i)}$, $b_{ij}^{(i)}$ являются энергетическими константами. Подставив (15), (16) в (13), а (17), (18) в (14) и проведя дифференцирование, получим

$$\Omega_{im}^{(j)} = Q_{ij}^{(j)} + (z_{ij}^+ - z_{mj}^+) \cdot (x_i - x_m) q_{im}^{(j)}, \quad (19)$$

$$\Omega_{in}^{(i)} = Q_{ij}^{(i)} + (z_{ij}^- - z_{in}^-) \cdot (y_j - y_n) q_{in}^{(i)}. \quad (20)$$

Здесь

$$Q_{ij}^{(m)} = N_0 \left(z_{ij}^+ a_{mj}^{(j)} + z_{mj}^+ a_{ij}^{(j)} \right), \quad (21)$$

$$Q_{in}^{(i)} = N_0 \left(z_{ij}^- a_{in}^{(i)} + z_{in}^- a_{ij}^{(i)} \right), \quad (22)$$

$$q_{im}^{(j)} = N_0 b_{im}^{(j)}, \quad (23)$$

$$q_{in}^{(i)} = N_0 b_{in}^{(i)}. \quad (24)$$

– энергетические параметры модели.

Введя в рассмотрение функцию состава расплава

$$\xi = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l v_{ij}^+ m_{ij} / \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l v_{ij}^- m_{ij}, \quad (25)$$

равную отношению общего числа молей катионов к общему числу молей анионов в расплаве, с учетом записанных выше соотношений получим выражения для энергии расплава и парциальной молярной энергии произвольного компонента (st) в расплаве.

$$E = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l E_{ij}^0 m_{ij} + \left(\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l v_{ij}^+ m_{ij} \right) \cdot \left[\left(\sum_{j=1}^l y_j \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{m=i+1}^k x_i x_m Q_{im}^{(j)} + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{m=i+1}^k x_i x_m (z_{ij}^+ - z_{mj}^+) \cdot (x_i - x_m) q_{im}^{(j)} \right) + \frac{1}{\xi} \left(\sum_{i=1}^k x_i \sum_{j=1}^{l-1} \sum_{n=j+1}^l y_j y_n Q_{in}^{(j)} + \sum_{j=1}^{l-1} \sum_{n=j+1}^l y_j y_n (z_{ij}^- - z_{in}^-) \cdot (y_j - y_n) q_{in}^{(j)} \right) \right], \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \overline{E}_{st} &= E_{st}^0 + \sum_{j=1}^l y_j \left\{ v_{st}^+ \left[\sum_{i=1}^{s-1} x_i \left(Q_{is}^{(j)} + (x_i - 2x_s) (z_{ij}^+ - z_{sj}^+) q_{is}^{(j)} \right) + \sum_{i=s+1}^k x_i \left(Q_{si}^{(j)} + (x_i - 2x_s) (z_{ij}^+ - z_{sj}^+) q_{si}^{(j)} \right) - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{m=i+1}^k x_i x_m \left(Q_{im}^{(j)} + 2(x_i - x_m) \cdot (z_{ij}^+ - z_{mj}^+) q_{im}^{(j)} \right) \right] + \right. \\ &+ v_{st}^- \xi \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{m=i+1}^k x_i x_m \left(Q_{im}^{(t)} - Q_{im}^{(j)} \right) + (x_i - x_m) \left[(z_{it}^+ - z_{mt}^+) q_{im}^{(t)} - (z_{ij}^+ - z_{mj}^+) q_{im}^{(j)} \right] \left. \right\} + \\ &+ \sum_{i=1}^k x_i \left\{ v_{st}^- \left[\sum_{j=1}^{l-1} y_j \left(Q_{it}^{(j)} + (y_j - 2y_t) (z_{ij}^- - z_{it}^-) q_{it}^{(j)} \right) + \sum_{j=t+1}^l y_j \left(Q_{ti}^{(j)} + (y_j - 2y_t) (z_{ij}^- - z_{it}^-) q_{ti}^{(j)} \right) - \right. \right. \\ &- \sum_{j=1}^{l-1} \sum_{n=j+1}^l y_j y_n \left(Q_{in}^{(j)} + 2(y_j - y_n) \times \right. \\ &\times (z_{ij}^- - z_{in}^-) q_{in}^{(j)} \left. \right) \left. \right] + \frac{v_{st}^+}{\xi} \sum_{j=1}^{l-1} \sum_{n=j+1}^l y_j y_n \left(Q_{is}^{(j)} - Q_{it}^{(j)} \right) + \\ &+ (y_j - y_n) \left[(z_{sj}^- - z_{sn}^-) q_{is}^{(j)} - (z_{ij}^- - z_{mj}^-) q_{im}^{(j)} \right] \left. \right\}. \quad (27) \end{aligned}$$

Энтропия расплава выразим соотношением

$$S = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l S_{ij}^0 m_{ij} + S^{\text{ид}} + S^{\text{изб}}, \quad (28)$$

в котором: S_{ij}^0 – молярная энтропия чистого жидкого компонента (ij), $S^{\text{ид}}$ – энтропия образования

совершенного ионного раствора, а $S^{\text{изб}}$ – избыточная энтропия смешения жидких компонентов.

Поскольку теплоемкость шлакового расплава примерно соответствует аддитивно сложенным теплоемкостям чистых жидких компонентов, будем считать слагаемые $S^{\text{ид}}$ и $S^{\text{изб}}$ независимыми от температуры и являющимися лишь функциями состава расплава.

Энтропия образования совершенного ионного раствора определяется произведением чисел случайных перестановок катионов друг с другом и анионов друг с другом. Ее концентрационная зависимость характеризуется формулой

$$S^{\text{ид}} = -R \left[\sum_{i=1}^k \left(\sum_{j=1}^l v_{ij}^+ m_{ij} \right) \ln(x_i) + \sum_{j=1}^l \left(\sum_{i=1}^k v_{ij}^- m_{ij} \right) \ln(y_j) \right]. \quad (29)$$

Концентрационную зависимость избыточной энтропии смешения представим в виде уравнения

$$S^{\text{изб}} = \left(\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l v_{ij}^+ m_{ij} \right) \cdot \left[\sum_{j=1}^l y_j \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{m=i+1}^k x_i x_m \alpha_{im}^{(j)} + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{m=i+1}^k x_i x_m (z_{ij}^+ - z_{mj}^+) (x_i - x_m) \beta_{im}^{(j)} \right] + \frac{1}{\xi} \left(\sum_{i=1}^k x_i \sum_{j=1}^{l-1} \sum_{n=j+1}^l y_j y_n \alpha_{in}^{(j)} + \sum_{j=1}^{l-1} \sum_{n=j+1}^l y_j y_n (z_{ij}^- - z_{in}^-) (y_j - y_n) \beta_{in}^{(j)} \right), \quad (30)$$

в котором $\alpha_{im}^{(j)}$, $\beta_{im}^{(j)}$, $\alpha_{in}^{(j)}$, $\beta_{in}^{(j)}$ являются постоянными величинами (энтропийными параметрами модели).

Воспользовавшись зависимостями (29) и (30) проведя дифференцирование уравнения (28) по числу молей произвольного компонента (st) получим выражение для парциальной молярной энтропии компонента,

$$\begin{aligned} \overline{S}_{st} &= S_{st}^0 + \sum_{j=1}^l y_j \left\{ v_{st}^+ \left[\sum_{i=1}^{s-1} x_i \left(\alpha_{is}^{(j)} + (x_i - 2x_s) (z_{ij}^+ - z_{sj}^+) \beta_{is}^{(j)} \right) + \sum_{i=s+1}^k x_i \left(\alpha_{si}^{(j)} + (x_i - 2x_s) (z_{ij}^+ - z_{sj}^+) \beta_{si}^{(j)} \right) - \right. \right. \\ &- \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{m=i+1}^k x_i x_m \left(\alpha_{im}^{(j)} + 2(x_i - x_m) \times \right. \\ &\times (z_{ij}^+ - z_{mj}^+) \beta_{im}^{(j)} \left. \right) \left. \right] + v_{st}^- \xi \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{m=i+1}^k x_i x_m \left(\alpha_{im}^{(t)} - \alpha_{im}^{(j)} \right) + \\ &+ (x_i - x_m) \left[(z_{it}^+ - z_{mt}^+) \beta_{im}^{(t)} - (z_{ij}^+ - z_{mj}^+) \beta_{im}^{(j)} \right] \left. \right\} + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{i=1}^k x_i \left\{ v_{st}^{-} \left[\sum_{j=1}^{t-1} y_j \left(\alpha_{(i)}^{jt} + (y_j - 2y_t) (z_{ij}^{-} - z_{it}^{-}) \beta_{(i)}^{jt} \right) + \right. \right. \\
& + \sum_{j=t+1}^l y_j \left(\alpha_{(i)}^{jt} + (y_j - 2y_t) (z_{ij}^{-} - z_{it}^{-}) \beta_{(i)}^{jt} \right) - \\
& - \sum_{j=1}^{t-1} \sum_{n=j+1}^l y_j y_n \left(\alpha_{(i)}^{jn} + 2(y_j - y_n) (z_{ij}^{-} - z_{in}^{-}) \beta_{(i)}^{jn} \right) \left. \right] + \\
& + \frac{v_{st}^{+}}{\xi} \sum_{j=1}^{t-1} \sum_{n=j+1}^l y_j y_n \left(\alpha_{(s)}^{jn} - \alpha_{(i)}^{jn} \right) + (y_j - y_n) \times \\
& \times \left[\left(z_{sj}^{-} - z_{sn}^{-} \right) \beta_{(s)}^{jn} - \left(z_{ij}^{+} - z_{mj}^{+} \right) \beta_{(m)}^{(j)} \right] \left. \right\}. \quad (31)
\end{aligned}$$

Используя уравнения (27) и (31) несложно перейти к выражению для химического потенциала произвольного компонента (st) в шлаковом расплаве

$$\mu_{st} = \overline{E}_{st} - T \overline{S}_{st}, \quad (32)$$

а также к выражению для его активности

$$a_{(st)} = \exp \left(\frac{\overline{E}_{st}^{изб} - T \overline{S}_{st}^{изб}}{RT} \right). \quad (33)$$

Термодинамическая модель шлакового расплава с произвольным числом сортов катионов и анионов, предложенная в данной работе, сохраняет все основные достоинства опубликованной ранее [6] модели оксидного шлака. Полученные термодинамические зависимости связывают свойства простых и неограниченно сложных по составу систем, обладают хорошими интерполяционными возможностями, разумной гибкостью, изменяющейся в зависимости от структуры и природы исходных компонентов расплава. В силу указанных обстоятельств выведенные соотношения могут найти практическое применение в термодинамических исследованиях, направленных на обобщение и дополнение имеющейся информации о свойствах шлаковых расплавов, моделировании термодинамических характеристик жидких шлаков, а также в расчетах высокотемпературных равновесий в системах с их участием.

Выводы

1. С учетом ионной природы жидких шлаков на основе островной модели строения ионных жидкостей разработана термодинамическая модель шлакового расплава, содержащего произвольное число сортов катионов и анионов.

2. Выведены уравнения для основных термодинамических характеристик жидких шлаков (энтальпии и энтропии образования расплавов, парциальных молярных свойств компонентов, активности компонентов), выражающие их зависимость от состава и температуры системы.

3. Полученные соотношения связывают свойства простых и сложных по составу ионных рас-

плавов, обладают хорошими интерполяционными возможностями и могут найти практического применения в термодинамических исследованиях.

Литература

1. Есин, О.А. Физическая химия пирометаллургических процессов / О.А. Есин, П.В. Гельд. – М.: Металлургия, 1966. – Ч. 2. – 704 с.
2. Кожеев, В.А. Термодинамика металлургических шлаков / В.А. Кожеев. – Свердловск: Металлургиздат, 1955. – 163 с.
3. Эллиот, Д.Ф. Термохимия сталеплавильных процессов / Д.Ф. Эллиот, М. Глейзер, В. Рамакришна. – М.: Металлургия, 1969. – 252 с.
4. Атлас шлаков: справ. изд.; пер. с нем. – М.: Металлургия, 1985. – 208 с.
5. Slag Atlas. 2nd Edition. Verlag Stahleisen GmbH. Dusseldorf, 1995. – 616 s.
6. Власов, В.Н. К термодинамике жидких металлургических шлаков / В.Н. Власов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2004. – Вып. 4. – № 8(37). – С. 3–8.
7. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов / Э.А. Пастухов, Н.А. Ватолин, В.Л. Лисин, В.М. и др. – Екатеринбург: УрО РАН, 2003. – 335 с.
8. Власов, В.Н. Высокотемпературные фазовые равновесия и термодинамические свойства расплавов в системе CaO-SiO_2 / В.Н. Власов, Е.А. Мамонтова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2005. – Вып. 6. – № 10(50). – С. 21–26.
9. Власов, В.Н. Комплексное моделирование высокотемпературных фазовых равновесий в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ / В.Н. Власов, С.В. Герасимова // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: труды 8 Российского семинара. – Курган: Изд-во Курганского гос. ун-та, 2006. – С. 46–48.
10. Власов, В.Н. Фазовые равновесия и термодинамические свойства расплавов в системе MgO-SiO_2 / В.Н. Власов, А.А. Беляев // Современные проблемы электрометаллургии стали: материалы XIII Международной конф. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ. – Ч. 1. – 2007. – С. 82–88.
11. Власов, В.Н. Термодинамическое моделирование распределение элементов в процессах выплавки силикомарганца в рудовосстановительных электропечах / В.Н. Власов, Ю.А. Агеев, В.Б. Шмыга // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2003. – Вып. 3. – № 2(18). – С. 47–50.
12. Власов, В.Н. Влияние состава шлака выплавки силикомарганца на содержание в нем оксида марганца / В.Н. Власов, Ю.А. Агеев, В.Б. Шмыга // Проблемы и перспективы развития ферросплавного производства ОАО «ТНК Казхром» – Актобе. – 2003. – С. 425–429.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВЯЗКОСТЬ ВЫСОКОТИТАНИСТЫХ ШЛАКОВ

А.В. Асанов, И.В. Аношкин, Н.В. Мальков, А.В. Сенин, А.В. Рощин

Железотитановые руды Южно-Уральских месторождений относятся к среднетитанистым. Отношение Fe/TiO_2 в концентратах из этих руд составляет 4...6. В связи с этим получение чугуна из них в доменных печах практически не возможно [1].

Южно-Уральские железнотитановые концентраты предлагается перерабатывать по двухстадийной схеме, предусматривающей на первой стадии карботермическую твердофазную металлизацию концентрата, а на второй – жидкофазное разделение продукта металлизации на ванадиевый чугун и титановый шлак [2]. Полнота протекания процесса жидкофазного разделения металла и шлака в значительной степени определяется вязкостью образующегося шлака.

В связи с этим целью данной раздела работы является экспериментальное исследование влияния химического состава и температуры на вязкость шлаков системы $\text{TiO}_2\text{--CaO--SiO}_2\text{--FeO--MgO--Al}_2\text{O}_3$ и получению математической зависимости вязкости шлака от его состава в виде полинома n -й степени:

$$y = b_0 + \sum_i b_i x_i + \sum_{i \neq j} b_{ij} x_i x_j + \dots,$$

где y – параметр оптимизации шлака (вязкость); x_i – процентное содержание компонентов; b_i – коэффициенты полинома, характеризующие влияние компонента шлака на параметр оптимизации; b_{ij} – коэффициенты парного взаимодействия компонентов.

Ранее проводились исследования свойств шлаков флюсовой плавки титаномагнетитовых руд в РВП, содержащих около 60 % TiO_2 . Шлаки бесфлюсовой плавки содержат до 90 % TiO_2 . Свойства этих шлаков не исследовались.

В данной работе изучали свойства шлаков содержащих от 55 до 95,5 % TiO_2 .

Для определения влияния компонентов шлака на вязкость и температуру затвердевания и нахождения уравнений связи свойств шлака с его составом в виде полинома в работе был применен метод полного факторного эксперимента (ПФЭ) [3]. Для выполнения ПФЭ была составлена матрица планирования. Базой для составления матрицы служил химический состав шлака, полученный в результате расчета материального баланса процесса переработки железнотитанового концентрата по двухстадийной схеме и в результате лабораторных экспериментов по реализации двухстадийной схемы [2].

При расчете материального баланса и в лабораторных экспериментах использовался медведевский железнотитановый концентрат, содержащий 58 % $\text{Fe}_{\text{общ}}$, 12,6 % TiO_2 , 0,8 % V_2O_5 , 3,0 % SiO_2 , 0,15 % CaO , 1,8 % MgO , 0,2 % MnO , 0,3 % Cr_2O_3 , 2,6 % Al_2O_3 и челябинский коксик. При расчете материального баланса считали (и это было подтверждено лабораторными экспериментами), что при твердофазном восстановлении степень восстановления железа и ванадия 100%, а титана 0 %. Шлак, получаемый при жидкофазном разделении металлизированного концентрата содержит 5,0 % FeO , 15,0 % SiO_2 , 10,0 % CaO , 10,0 % Al_2O_3 , 2,0 % MgO , 58,0 % TiO_2 .

Изменяющимися добавками при составлении матрицы планирования являлись содержания оксидов FeO , CaO , SiO_2 , Al_2O_3 в расплаве. Матрица ПФЭ содержит 16 опытов плана (таблица).

Химический состав опытных шлаков

Номер шлака	Содержание компонентов, %					
	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂
1	5	15	10	10	2	58
2	0,5	15	10	10	2	62,5
3	5	2	10	10	2	71
4	0,5	2	10	10	2	75,5
5	5	15	0	10	2	68
6	0,5	15	0	10	2	72,5
7	5	2	0	10	2	81
8	0,5	2	0	10	2	85,5
9	5	15	10	0	2	68
10	0,5	15	10	0	2	72,5
11	5	2	10	0	2	81
12	0,5	2	10	0	2	85,5
13	5	15	0	0	2	78
14	0,5	15	0	0	2	82,5
15	5	2	0	0	2	91
16	0,5	2	0	0	2	95,5

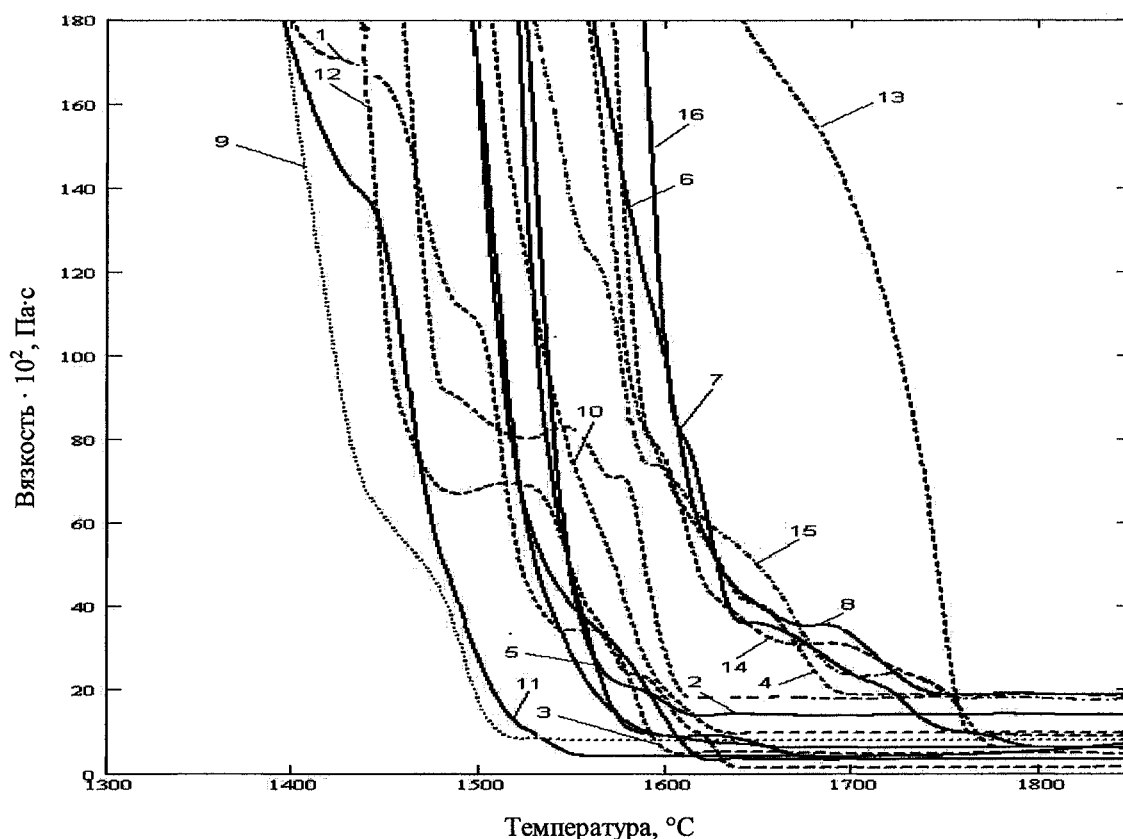


Рис. 1. Влияние температуры на вязкость опытных шлаков. Цифры у линий – номера шлаков в таблице

Для исследования вязкости опытных шлаков в работе использовали вибрационный вискозиметр [4].

Опытные шлаки составлялись из химически чистых оксидов TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 .

Результаты определения вязкости приведены на рис. 1. Характер зависимости вязкости от температуры свидетельствует о том, что опытные шлаки короткие с высокой кристаллизационной способностью, вязкость их при охлаждении резко увеличивается в узком температурном интервале. Для обработки полученных данных была применена методика полного факторного эксперимента. Это позволило получить математическую зависимость вязкости от его состава для температуры 1800 °C. Она имеет вид:

$$\Delta \eta = -0,58 (\% \text{FeO}) + 0,05 (\% \text{SiO}_2) - 0,28 (\% \text{CaO}) + 0,1 (\% \text{Al}_2\text{O}_3).$$

Вязкость опытных шлаков уменьшается при увеличении в них содержания CaO , SiO_2 , FeO , а увеличение содержания Al_2O_3 приводит к повышению вязкости шлаков.

Для анализа полученных в экспериментах результатов при помощи программного комплекса «TERRA» [5] был выполнен термодинамический анализ процессов, протекающих в жидком шлаке при температуре 1500...1850 °C и общем давлении в системе равном 1 атм. Установлено, что в исследованном температурном интервале в шлаке могут присутствовать TiO_2 , Ti_3O_5 , Ti_4O_7 , Ti_2O_3 и туго-

плавкие титанаты алюминия и магния (рис. 2). Температура плавления $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ – 1860 °C, $\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ – 1680 °C, $\text{MgO} \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$ – 1658 °C [6].

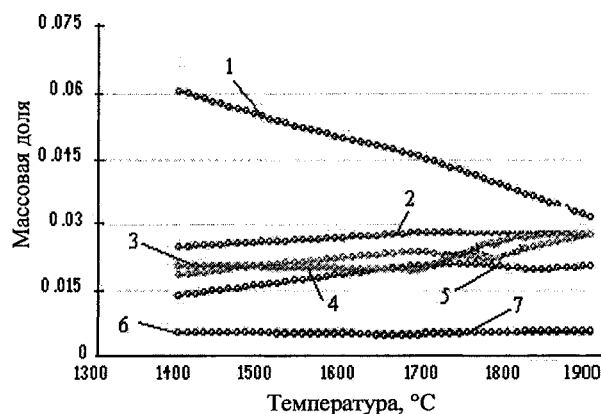


Рис. 2. Влияние температуры на содержание в шлаке TiO_2 (1), Al_2TiO_5 (2), Ti_3O_5 (3), Ti_4O_7 (4), Ti_2O_3 (5), MgTiO_3 (6), MgTi_2O_5 (7)

Вязкость титановых шлаков определяется присутствием в расплаве титаноокислородных анионов [7]. Соотношение эффективных ионных радиусов Ti^{+4} (0,64 Å) и O^{2-} (1,32 Å) равно 0,485, что отвечает координационному числу 6. Таким образом, титан в шлаковом расплаве может образовывать комплексный анион TiO_6^{-8} , который является структурной составляющей химического соединения Ti_3O_5 (аносовит).

Благодаря близости структурных комплексов (TiO_6^{-8}) в жидком и твердом состоянии титановые шлаковые расплавы имеют высокую кристаллизационную способность. Анион (TiO_6^{-8}) аналогично (SiO_4^{-4}) является простым структурным образованием в расплаве, что обуславливает низкую вязкость жидких титановых шлаков.

Аносовит имеет сложный состав. Примеси, содержащиеся в шлаке, находятся в нем в виде твердого раствора. Возможны следующие варианты изоморфизма: $\text{Ti}^{+4} + \text{Ti}^{+2} = 2\text{Ti}^{+3}$; $\text{Ti}^{+3} \leftrightarrow \text{Al}^{+3}$, Fe^{+3} , Cr^{+3} ; $\text{Ti}^{+2} \leftrightarrow \text{Fe}^{+2}$, Mn^{+2} , Mg^{+2} .

Замена Ti^{+3} на Al^{+3} способствует увеличению вязкости расплава. Содержащийся в расплаве Al_2O_3 образует простые и не громоздкие анионы AlO_6^{-9} . Аналогично аниону TiO_6^{-8} они не должны увеличивать вязкость шлакового расплава. Однако при температуре плавкости вязкость высокотитановых шлаков определяется не только наличием сложных структурных комплексов, но и количеством взвеси кристалликов титановых минералов, их размерами, температурой плавления. Примеси, уменьшающие температуру плавления аносовита, будут уменьшать вязкость шлакового расплава (FeO), а примеси, повышающие температуру плавления, будут увеличивать вязкость шлакового расплава (Al_2O_3 и MgO) [7].

Таким образом, в результате выполненной работы исследовано влияние химического состава

на вязкость синтетических шлаков системы $\text{CaO-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO-TiO}_2$. Получена математическая зависимость вязкости от состава. В результате реализации ПФЭ определено влияние каждого компонента расплава на вязкость сложной системы.

Литература

1. Пирометаллургическая переработка комплексных руд / Л.И. Леонтьев, Н.А. Ватолин, С.В. Шаврин, Н.С. Шумаков – М.: Металлургия, 1997. – 432 с.
2. Роцин, А.В. Селективное восстановление и пирометаллургическое разделение металлов титаномагнетитовых руд / А.В. Роцин, В.П. Грибанов, А.В. Асанов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2006.
3. Монтгомери, Д.К. Планирование эксперимента и анализ данных / Д.К. Монтгомери; пер. с англ. – Л.: Судостроение, 1980. – 384 с.
4. Верушкин, В.В. Высокотемпературный вискозиметр для исследования вязкости расплавов тугоплавких шлаков / В.В. Верушкин, В.П. Грибанов.
5. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов / Г.Б. Синярев, Н.А. Ватолин, Б.Г. Трусов, Г.К. Моисеев. – М.: Наука, 1982. – 263 с.
6. Атлас шлаков: справ. изд. / пер. с нем. – М.: Металлургия, 1985. – 208 с.
7. Резниченко, В.А. Электротермия титановых руд / В.А. Резниченко. – М.: Наука, 1969. – 207 с.

РАЦИОНАЛЬНЫЕ СПОСОБЫ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПЛАВКИ В СОВРЕМЕННЫХ ДУГОВЫХ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПЕЧАХ

Ю.А. Гудим, И.Ю. Зинуров, А.Д. Киселев, А.М. Шумаков

Прогресс в развитии электротехники, машиностроения, производства огнеупоров и электродов, появление водоохлаждаемых панелей стен и свода позволили в последней четверти XX века скачкообразно интенсифицировать плавку стали в результате широкого применения сверхмощных дуговых печей и разработанной для них современной технологии плавки с использованием «альтернативных» источников энергии. Показатели электроплавки стали продолжают улучшаться.

Однако по-прежнему остаются актуальными проблемы максимального увеличения производительности дуговых печей при сравнительно небольших дополнительных капитальных затратах, уменьшении тепловых нагрузок от мощных электрических дуг на футеровку печи за счет увеличения расхода «альтернативных» источников энергии при уменьшении расхода электроэнергии на плавку.

В современном электросталеплавильном производстве используют как отдельно, так и комплексно различные способы интенсификации плавки:

- применяют топливно-кислородные горелки для подогрева и ускорения плавления лома;
- окисляют газообразным кислородом дополнительно вводимый в печь углерод для увеличения прихода тепла;
- окисляют газообразным кислородом часть железа шихты для увеличения прихода тепла и ускорения формирования основного окислительного шлака;
- используют жидкий чугун в качестве составляющей шихты для ускорения расплавления лома за счет физического тепла и тепла реакций окисления составляющих чугуна;
- подогревают лом, используя физическое тепло отходящих печных газов;
- применяют специальные фурмы для дожигания СО в рабочем пространстве печи;
- используют газообразный кислород для интенсификации окислительного периода плавки;
- применяют донную или глубинную продувку ванны инертным газом;
- применяют специально подготовленный лом, работают с «болотом» на вспененном шлаке.

В результате «массированного» применения различных способов интенсификации в современных электросталеплавильных цехах существенно возросли удельные расходы «альтернативных» энергоносителей: природного газа до 8–10 м³/т стали, кокса или угля до 15 кг/т; газообразного кислорода до 45 м³/т. В связи с этим длительность

плавки в сверхмощных печах большой емкости сократилась до 40–60 мин. Но, к сожалению, снизился выход жидкого металла до 86–92 % от массы загруженных железосодержащих материалов (в старых печах, работавших без существенной интенсификации плавки выход годного по железу составлял не менее 96–96,5 %). За плавку в современной дуговой печи теряется 8–14 % железа шихтовых материалов, из них 3,5–8,5 % в виде оксидов железа шлака, 2,5–3,0 % – в виде королек и мелкого скрапа в шлаке и до 1,5–2,5 % с отходящими газами. Возросшие объемы производства электроплавки делают актуальной проблему рециклинга железа, содержащегося в печных шлаках и шламах газоочистки.

Использование различных видов «альтернативной» энергии в современных сверхмощных печах неравноценно при учете величины эксплуатационных затрат, влияния на себестоимость выплавляемого металла. Экономическая эффективность применения конкретного вида «альтернативной» энергии при выплавке стали в дуговой печи в значительной степени определяется стоимостью одного кВт·ч тепловой энергии, усвоенной выплавляемой сталью.

Нами выполнена сравнительная оценка стоимости одного кВт·ч тепловой энергии, полученной металлом и шлаком, на одном из отечественных заводов при использовании различных энергоносителей (см. таблицу).

При проведении расчетов приняли следующие допущения: степень полезного использования расплава тепла, выделяющегося в электрических дугах, составляет 75 %; в стоимость тепловой энергии, полученной ванной от дуг, включена стоимость израсходованных электродов; усвоение тепла от окисления кислородом железа и других компонентов шихты (Mn, Si) – 100 %, усвоение тепла от сжигания природного газа в газокислородных горелках – 50 %; степень дожигания СО до СО₂ в объеме печи – 50 %; усвоение тепла от дожигания СО – 30 %. Температуру заливаемого в печь чугуна принимали равной 1300 °С. Стоимость израсходованного кислорода и затраты на его подогрев учитывали для всех вариантов его использования.

Приводимые в таблице результаты расчетов показывают, что наименьшая стоимость 1 кВт·ч тепловой энергии, переданной металлу и шлаку, обеспечивается при сжигании природного газа в газокислородных горелках, она намного ниже стоимости энергии, передаваемой металлу и шлаку дугами. Наиболее высокой является стоимость

Стоимость 1 кВт·ч энергии (G), усваиваемой металлом и шлаком, при использовании различных ее видов

Вид энергии	G	
	руб.	%
Электроэнергия, вводимая в печь	1,22	100,0
Энергия реакции окисления железа шихты газообразным кислородом	2,89	236,9
Энергия окисления углерода шихты (лома, кокса, порошка углерода) газообразным кислородом	1,53	125,4
Энергия от сжигания природного газа в газокислородных горелках	0,39	32,0
Энергия, полученная от применения жидкого чугуна (физическое тепло и энергия реакций окисления компонентов чугуна кислородом)	2,30	188,5

тепловой энергии, получаемой при окислении железа шихтовых материалов газообразным кислородом. Энергия, получаемая расплавом от окисления углерода, вносимого ломом и коксом, несколько дороже, чем энергия, вносимая дугами, но замена дорогостоящего кокса на более дешевый уголь, существенно снизит ее стоимость.

Поэтому для снижения расходов по переделу и, соответственно, себестоимости стали, производство ее в дуговой электропечи желательно организовать таким образом, чтобы увеличить долю энергии, вносимой в рабочее пространство газокислородными горелками и окислением углерода кислородом и уменьшить количество железа, окисляемого газообразным кислородом.

Использование в шихте жидкого чугуна заметно сокращает продолжительность расплавления шихты, но стоимость 1 кВт·ч энергии, передаваемой при этом металлу и шлаку, высока вследствие значительной цены чугуна.

Из приведенного на рис. 1 энергетического баланса типичной плавки в современной сверхмощной дуговой печи (ЕАФ), доля энергии сжигания природного газа в газокислородных горелках в приходной части баланса сравнительно невелика и находится на уровне 10 %. В большинстве случаев в современных дуговых печах установлены стационарные стеновые газокислородные горелки, мощность и продолжительность работы которых ограничены из-за недожога топлива, возникающего при прохождении продуктов полного сгорания природного газа через нагретый лом. С увеличением температуры лома и приближением к температуре плавления недожог топлива резко возрастает. Поэтому стационарные стеновые горелки могут эффективно работать не более 15 мин от включения печи, а повышение их единичной мощности не имеет смысла, так как еще более сокращает время эффективной работы горелок.

Несмотря на это, металлурги стремятся найти способы организации более дешевого расплавления лома с повышенным расходом «первичных» или «альтернативных» теплоносителей (природного газа и угля), особенно учитывая меньшее суммарное выделение «парникового» газа CO₂.

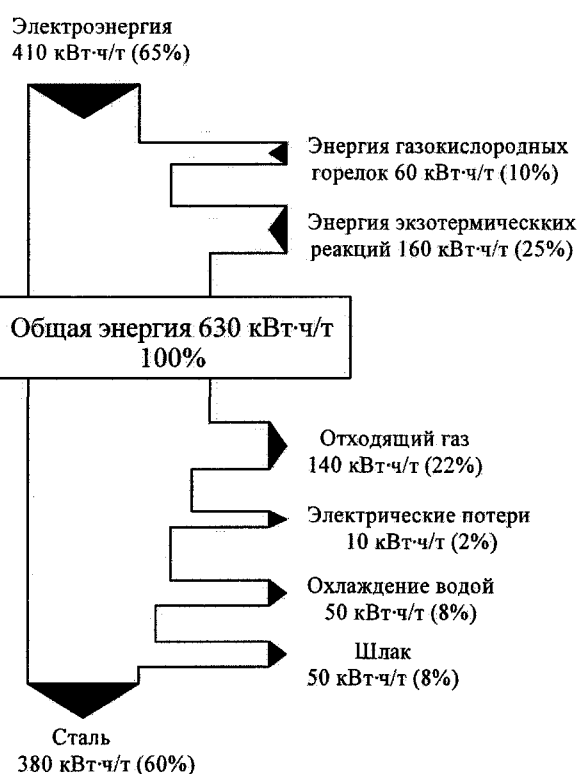


Рис. 1. Типичный энергетический баланс плавки стали в современной сверхмощной дуговой печи

К настоящему моменту предложены и частично используются следующие способы увеличения расхода «альтернативных» теплоносителей при расплавлении лома:

- увеличение количества стеновых горелок в электропечи без увеличения их единичной мощности;
- применение горелок, позволяющих изменять направление факела с увеличенной единичной мощностью;
- разделение времени работы топливокислородных горелок и электрических дуг (двухстадийный процесс плавки в электропечи; концепция FAF-топливно-дуговой печи);
- разделение в пространстве сжигания топлива и работы электрических дуг (агрегат SMS Demag и др.).

Каждый из этих способов имеет свои достоинства и недостатки и может применяться на практике.

Увеличение числа горелок создает определенные трудности по их размещению в стенах печи и увеличивает затраты на обслуживание печной установки. Несмотря на это, известна успешно работающая 90-тонная печь Danarc, на которой установлены 12 горелок общей мощностью 42 МВт [1].

Удобнее увеличивать единичную мощность газокислородных горелок, сделав их поворотными, способными изменять направление факела в значительных пределах. При работе такой горелки факел перемещается от уже нагретых к относительно холодным объемам лома, зона действия факела увеличивается в несколько раз и во столько же раз может быть увеличена полезная мощность горелки.

В 80-е годы XX века в НИИМе (г. Челябинск) под руководством профессора Ю.Н. Тулуевского были созданы поворотные сводовые горелки мощностью 15 МВт [2]. Эти горелки успешно применяли на 100-тонных печах ЧМК и 200-тонных печах завода «Красный Октябрь», причем на 200-тонной печи суммарная мощность двух сводовых и одной оконной горелки составила 40 МВт [2].

Сводовые поворотные горелки сложны в обслуживании, и в настоящее время их не применяют.

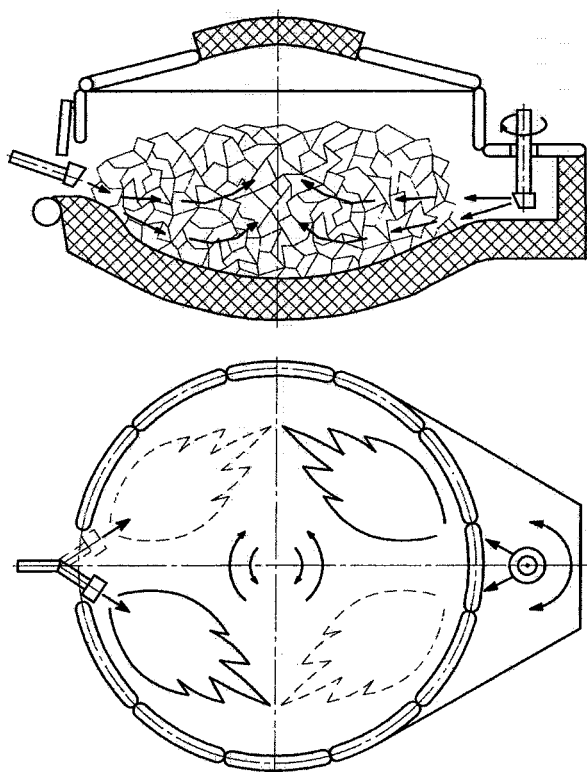


Рис. 2. Схема установки высокоомощных газокислородных горелок в рабочем окне и эркерной части печи

Более эффективным вариантом воплощения идеи изменяющегося направления факела является установка высокоомощной поворотной горелки в

имеющемся эркере печи [3]. Горелку вводят в рабочее пространство через отверстие в крышке эркера только на время нагрева лома, затем выводят из печи и отводят в сторону, чтобы не мешать обслуживанию печи (рис. 2).

Еще большее увеличение доли альтернативного тепла от сжигания природного газа может быть достигнуто в дуговых печах со специально устроенными эркерами для ввода в рабочее пространство печи мощных поворотных газокислородных горелок.

Наиболее эффективно принцип максимального использования тепла от сжигания природного газа и каменного угля в рабочем пространстве дуговой печи может быть реализован при ведении двухстадийного процесса плавки в топливно-дуговой печи (FAF), предложенной Ю.Н. Тулуевским с соавторами [2, 4, 5]. На первой стадии процесса в этой печи лом подогревается топливно-кислородными горелками, затем почти до температуры плавления теплом угля, окисляемого газообразным кислородом, на второй стадии лом плавится и нагревается расплавом теплом электрических дуг.

Из приведенного на рис. 3 расчетного энергетического баланса плавки в FAF, видно, что тепло, вводимое в FAF электроэнергией, составляет 14 % общего прихода тепла.

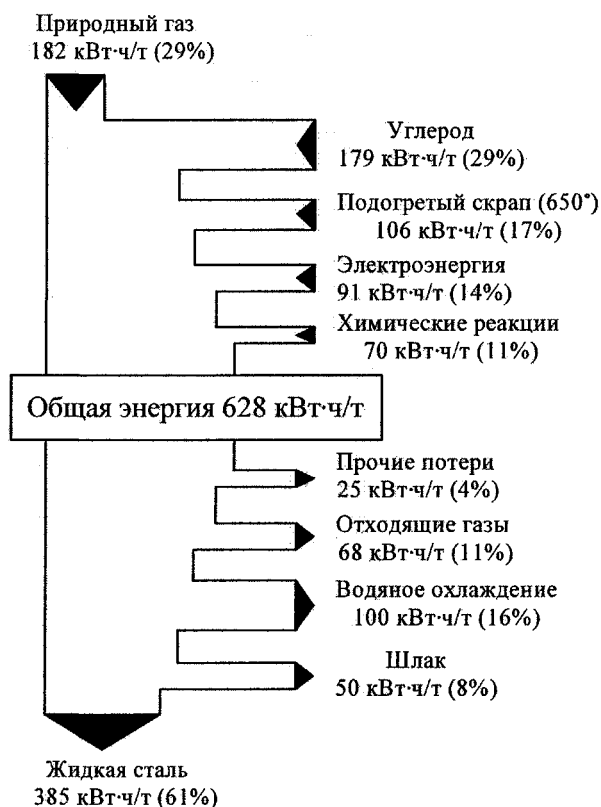


Рис. 3. Расчетный энергетический баланс двухстадийного процесса плавки стали в топливно-дуговой печи (FAF), оборудованной высокоомощными газокислородными горелками

Еще большее уменьшение доли тепла электрических дуг в общем расходе энергии на произ-

водство стали из лома может быть получено при разделении в пространстве сжигания альтернативных теплоносителей и работы электрических дуг, фирма SMS Demag GmbH предлагает для этого схему, предусматривающую расплавление лома в вертикальном прямоточном реакторе теплом «альтернативных» теплоносителей, нагрев и рафинирование расплава в рядом расположенной дуговой печи (EAF), и сообщает о готовности к внедрению этой схемы в производство [6]. Возможны и другие варианты реализации подобной схемы.

Таким образом, для улучшения показателей передела лома в сталь процесс производства металла желательно организовать так, чтобы увеличить долю энергии, вносимой природным газом и углем, и уменьшить количество железа, окисляемого газообразным кислородом.

Литература

1. Мичилан, А. Печь Danarc фирмы Danieli в плавильном цехе завода фирмы ABS / А. Мичилан,

Г. Лаварони, А. Фиор // *Электromеталлургия*. – 2000. – № 4. – С. 8–14.

2. Факельно-дуговые процессы электроплавки / Ю.Н. Тулуевский, В.Г. Мизин, И.Ю. Зинуров и др. // *Сталь*. – 1988. – № 8. – С. 42–46.

3. Пат. Российская Федерация, № 18387736. Дуговая сталеплавильная печь / Ю.Н. Тулуевский, А.Г. Мянник, И.Ю. Зинуров и др.

4. Toulouevski, Y.N. Two-stage Fuel Arc Furnace (FAF) – new concert for energy optimization in electric syeel-making / Y.N. Toulouevski, A. Fleisher, I.Y. Zinurov // *Metallurgical Plant and Technology International*. – 1998. – № 5. October. – P. 76–82.

5. Toulouevski, Y.N. Outlook for reduction in energy consumption of electric are furnaces / Y.N. Toulouevski, I.Y. Zinurov // *7th European Electric Steel-making Conference, Venece, Italy*. – 2002, *Proceedings*. – V. 1. – P. 157–164.

6. Falkenreck, U. New scrap-based steelmaking process predominantly using primary energy / U. Falkenreck, W. Weischedel // *MPT International*. – 3/2007. – P. 52–55.

К ВОПРОСУ О ПОЛУЧЕНИИ РАСХОДУЕМЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОГО ПЕРЕПЛАВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТАЛЛИЗОВАННЫХ ОКАТЫШЕЙ*

И.В. Чуманов, Д.А. Пятыгин, Е.А. Ворона

Методом электрошлакового переплава (ЭШП) получают высококачественные стали и сплавы, используемые в различных отраслях промышленности, прежде всего для изготовления наиболее ответственных узлов и механизмов. Однако себестоимость электрошлакового металла достаточно высока, что объясняется в первую очередь высокими затратами на изготовление расходных электродов, которые составляют в зависимости от степени легирования и способа получения 65–85 % от общей себестоимости. Одним из путей снижения себестоимости электрошлакового металла является формирование литых расходных электродов с использованием металлизированных окатышей (МО). Это позволит исключить из технологической схемы производства металла ЭШП, такие трудоемкие операции по изготовлению электродов, как ковка или прокатка. Кроме того, использование электродов со значительной долей МО, даст возможность получать металл после ЭШП с низким содержанием серы, фосфора, а также примесей цветных металлов.

Среди требований предъявляемых к расходным электродам, а в особенности к комбинированным, приоритетным является их механическая прочность необходимая для дальнейшего стабильного ведения электрошлакового процесса, а также равномерное распределение металлизированных окатышей и лигатуры по всему объему электрода, что необходимо для обеспечения химической однородности будущего слитка. При подготовке смеси, состоящей из МО и жидкой лигатуры, следует рассчитать время смешения, скорости их совместной подачи и температуры составных частей. С одной стороны, в процессе получения расходных электродов необходимо предотвратить образование скоплений (сцеплений) МО. С другой

стороны, длительное смешение и высокие температуры предварительного подогрева МО, приведет к подплавлению поверхностного слоя окатышей, что увеличит расход энергии и тем самым снизит эффективность и привлекательность предлагаемой технологии [1].

В работе [2] рассмотрена математическая модель теплофизических процессов, протекающих при формировании электрода из МО и жидкой матрицы. Разработанная модель позволяет определить температуру предварительного подогрева металлизированных окатышей и заливаемой жидкой лигатуры, а также скорости их совместной подачи. На основе полученной математической модели были рассчитаны оптимальные технологические параметры формирования расходного электрода для электрошлакового переплава, с использованием МО.

В настоящей работе проведены эксперименты по заливке окатыша жидким расплавом. Использовались металлизированные окатыши производства ОАО «Оскольский электрометаллургический комбинат», степень металлизации которых достигает 96 %, и мягкое железо – в качестве лигатуры.

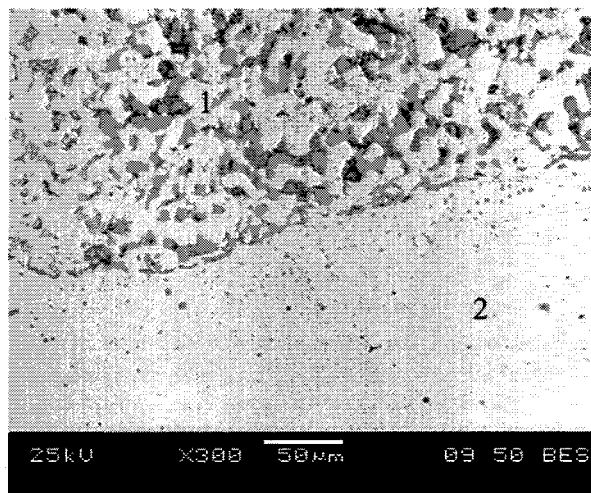
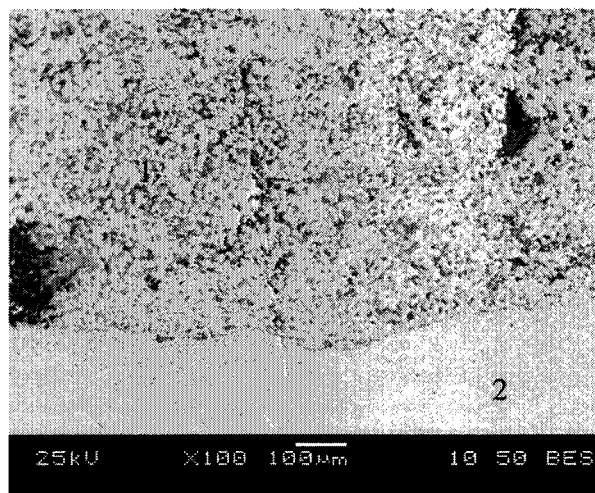
Химический состав металлизированных окатышей представлен в таблице.

Окатыши заливали как без предварительного подогрева, так и с подогревом от 200 до 800 °С с интервалом в 200 °С. Из полученных отливок были вырезаны образцы и исследованы на электронном микроскопе JEM 2100, в ходе которого был определен химический состав металлической и окисной составляющей окатыша, лигатуры, металла пограничной зоны и неметаллических включений. Анализ результатов показал, что механическая прочность электрода обеспечивается при предварительном подогреве окатышей до температур 200–400 °С, что хорошо согласуется с данны-

Химический состав металлизированных окатышей ОАО «ОЭМК»

Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %
Fe _{общ}	90,50	Pb	0,001
Fe _{мет}	87,00	Sb	0,001
C	1,700	As	0,001
S	0,004	SiO ₂	3,900
P	0,011	CaO	2,000
Ti	0,020	Al ₂ O ₃	0,280
Cu	0,006	MgO	0,260
Zn	0,002	MnO	0,035
Sn	0,002		

* Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МД-2610.2008.8.



Микроструктура пограничного слоя «окатыш – лигатура»:
1 – окатыш, 2 – лигатура

ми, полученными с использованием математической модели [2]. Это можно объяснить тем, что с повышением температуры подогрева МО начинают более интенсивно протекать процессы их вторичного окисления, тем самым, препятствуя сплавлению окатыша с металлической матрицей.

Полученная микроструктура пограничного слоя «окатыш – лигатура» ($t_{\text{ок}} = 400^\circ\text{C}$) представлена на рисунке. По полученной микроструктуре можно судить о степени взаимодействия металлизированного окатыша и жидкой лигатуры, что в свою очередь определяет механическую прочность расходуемого электрода.

Следующий этап исследований включал в себя непосредственное получение расходуемого электрода. Были предусмотрены следующие технологические операции: предварительно подогретые до температуры 400°C металлизированные окатыши диаметром 12...14 мм, подавали одновременно с жидким расплавом заданного химического состава при температуре $1600...1620^\circ\text{C}$ в изложницу. Одновременная подача металлизированных окатышей и жидкого металла осуществлялась в соотношении 3 : 1. В качестве изложницы использовались сифонные трубки, набранные по типу

центральной в металлическом кожухе, а для пропитки металлизированных окатышей в качестве жидкого расплава была выбрана марка стали 40Х. Предварительный анализ качества полученного электрода показал хорошую пропитку и удовлетворительную поверхность наряду с достаточной механической прочностью.

Литература

1. О глубине пропитки расплавом засыпки из металлизированных окатышей при формировании расходуемых электродов для электрошлакового переплава / В.И. Чуманов, В.И. Потапов, И.В. Чуманов, Е.А. Ворона // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2005. – Вып.6. – № 10(50). – С. 48–50.
2. Ворона, Е.А. Теплофизические процессы, протекающие при формировании расходуемого электрода для ЭШП с использованием металлизированных окатышей / Е.А. Ворона, И.В. Чуманов, В.И. Потапов // Современные проблемы электрометаллургии стали: материалы XIII Международной конференции. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ. – 2007. – С. 95–96.

ПРОИЗВОДСТВО АМОРФНОЙ И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЛЕНТЫ МЕТОДОМ ЛИТЬЯ НА ОДНОВАЛКОВОЙ МНЛЗ

*И.И. Данилова, В.В. Маркин, О.В. Смолякова,
В.Е. Роцин, С.И. Ильин, Ю.Н. Гойхенберг*

ОАО «Ашинский металлургический завод» уже на протяжении 24 лет (с 1984 года) производит быстрозакаленные аморфные и нанокристаллические сплавы на железной, никелевой и кобальтовой основе. В настоящее время завод является крупнейшим в России производителем аморфных и нанокристаллических металлов в виде тонкой (микронных размеров) ленты. Выпуск продукции из аморфных и нанокристаллических сплавов достигает нескольких сотен тонн в год.

Лента изготавливается методом намораживания (спиннигования) расплава на полированную поверхность охлаждаемого водой вала, движущуюся с линейной скоростью 20...30 м/с. Скорость охлаждения расплава на поверхности вала составляет примерно 10^6 °C в секунду. Такой скорости охлаждения недостаточно для аморфизации чистых металлов, критическая скорость охлаждения которых составляет 10^{10} ... 10^{12} °C [1], но достаточно для отвердевания без кристаллизации расплавов некоторых сплавов.

Способность к отвердеванию без кристаллизации повышается при образовании растворов замещения, для получения которых в зависимости от состава основы применяют легирующие элементы никель, хром, железо, молибден, медь. Весьма существенно повышают склонность металлов к переохлаждению примеси внедрения. Поэтому для легирования аморфизирующихся при технически оправданных значениях скорости охлаждения сплавов в качестве элементов-аморфизаторов, образующих растворы внедрения, практически всегда в разных комбинациях используют бор, кремний, углерод.

Технологический процесс получения аморфной ленты осуществляется в два этапа. На первом этапе в вакуумных индукционных печах выплавляют заготовку – исходный аморфизирующийся сплав необходимого состава, а на втором производится плавление порции заготовки и получение аморфной ленты на машинах разлива. Для выплавки заготовки аморфизирующихся сплавов в качестве шихтовых материалов используют железо марки ЖЧК (железо чистое конвертерное), никель электролитический марок Н-1, Н-2 или Н-3, кобальт металлический марок К0 или К1, медь марки М1, кристаллический кремний. Бор в исходный аморфизирующийся сплав вводят в виде предварительно сплавленных в вакуумной индукционной печи лигатур железо-бор, никель-бор, кобальт-бор с содержанием бора от 7 до 18 %.

Подготовленные шихтовые материалы загружают в тигель вакуумной индукционной печи ИСВ-0,6НИИЗ. После расплавления шихты и растворения всех добавок производится перегрев расплава на 80...100 °C выше температуры ликвидус, выдержка при этой температуре, отбор проб для анализа химического состава, затем охлаждение расплава до температуры слива и слив в массивную чугунную изложницу специальной конструкции. Изложница выполнена таким образом, что кристаллизация расплава происходит при высокой скорости охлаждения, и в слитке возникают специально предусмотренные конструкцией изложницы большие термические напряжения, которые вызывают разрушение слитка. Это облегчает подготовку порций исходного сплава для повторного плавления в тиглях разливочных машин.

В цехе аморфных сплавов установлены две разливочные машины. На машине конструкции ВНИИМЕТМАШ индукционная плавильная печь для подготовки расплава к разливу установлена над разливочным валком, на машине фирмы SUNDWIG (Германия) – под валком. Соответственно подача расплава к закалочному валку в первом случае осуществляется сверху, во втором – снизу (рис. 1). Подача расплава снизу вверх осуществляется по металлопроводу, в качестве которого используется кварцевая трубка. Расплав из плавильного тигля давлением инертного газа по металлопроводу выдавливается вверх к разливочному узлу (рис. 2). Чтобы компенсировать охлаждение расплава в металлопроводе, в верхней части металлопровода осуществляется индукционный подогрев расплава (рис. 3).

Порцию исходного сплава в кристаллическом состоянии загружают в плавильный тигель разливочной машины и вторично расплавляют, нагревают до необходимой для разлива температуры и производят разливку. Разливка осуществляется через калиброванную щель разливочного сопла, изготавливаемого из аморфного кремнезема.

Длина щели разливочного сопла определяется шириной ленты, которую надо получить, и обычно находится в пределах от 3,0 до 80,0 мм. Ширина щели составляет 0,45...0,65 мм и является одним из важнейших регулируемых параметров разлива, связанным со многими другими (линейной скоростью движения поверхности разливочного вала, зазором между соплом и поверхностью вала, составом сплава, температурой расплава, давлением газа и другими). Можно, например, отметить,

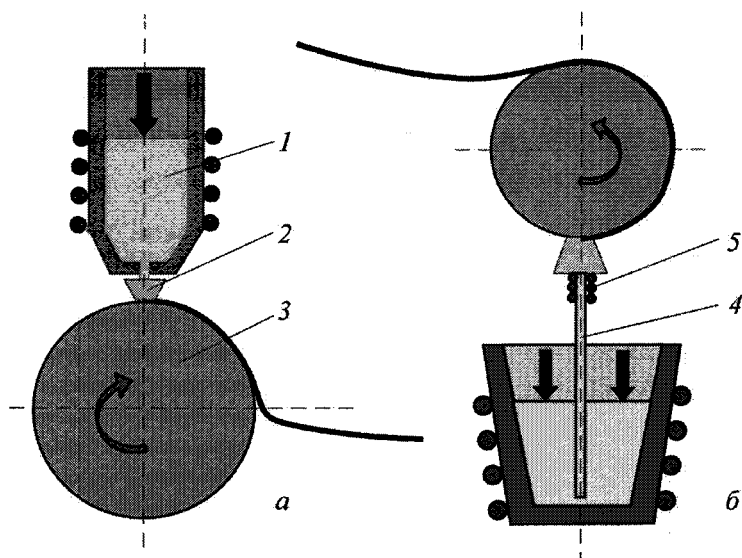


Рис. 1. Схема получения аморфной ленты на одновалковой установке с подачей расплава сверху (а) и снизу (б): 1 – индукционная плавильная печь, 2 – разливочное сопло, 3 – охлаждаемый валок, 4 – металлпровод, 5 – индукционный подогрев металла в металлпроводе

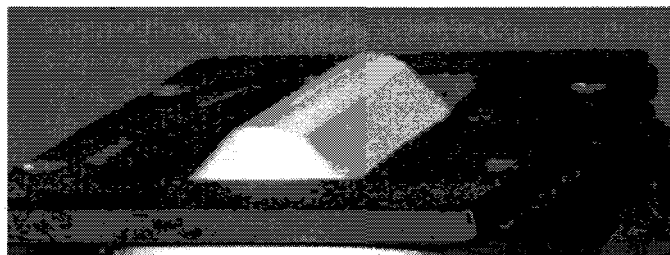


Рис. 2. Разливочный узел для разливки снизу

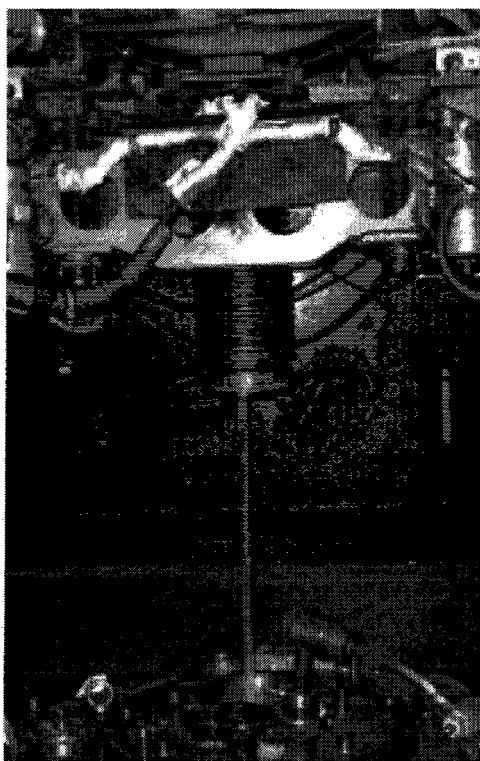


Рис. 3. Металлпровод и индуктор для подогрева металла в металлпроводе при разливке снизу

что зазор между соплом и поверхностью вала изменяется в пределах 0,15...0,30 мм с шагом 0,05 мм в зависимости от других параметров разлики.

После расплавления сплава в плавильной емкости разливочной машины и нагрева до необходимой температуры в плавильную емкость подают инертный газ, который выдавливает расплав из плавильного объема к поверхности закаточного вала. Смачивая поверхность вала, расплав движется вместе с ней, формируя на поверхности аморфную ленту. От поверхности вала лента отделяется потоком воздуха, подаваемого на съемник ленты. Съемник устанавливается с зазором от 100 до 300 мкм от поверхности вала.

Управляя расходом расплава через щель сопла путем изменения температуры расплава, ширины щели сопла и величины давления, а также скоростью вращения вала можно управлять процессами формирования ленты. Толщина получаемой ленты зависит от совокупности технологических факторов – температуры расплава, ширины щели сопла, скорости вращения вала, давления газа, физико-химических свойств расплава (вязкость, поверхностное натяжение), материала диска, а также величины зазора между соплом и поверхностью вала и составляет 25 ± 5 мкм.

Качество контактной поверхности ленты зависит от материала вала и качества подготовки его поверхности, так как одним из источников дефектов контактной поверхности ленты является ее недостаточно хороший тепловой контакт с поверхностью вала. Нарушения теплового контакта вызываются кавернами, возникающими на контактной поверхности, по-видимому, вследствие кавитации (рис. 4, а). Поэтому особое внимание уделяется качеству подготовки поверхности вала, а также предъявляются жесткие требования к материалу вала. Наименьшее количество каверн наблюдается на ленте, формируемой на поверхности вала из бронзы БрХЦр. Свободная поверхность ленты является более ровной, но на ней также проявляется рельеф (рис. 4, б).

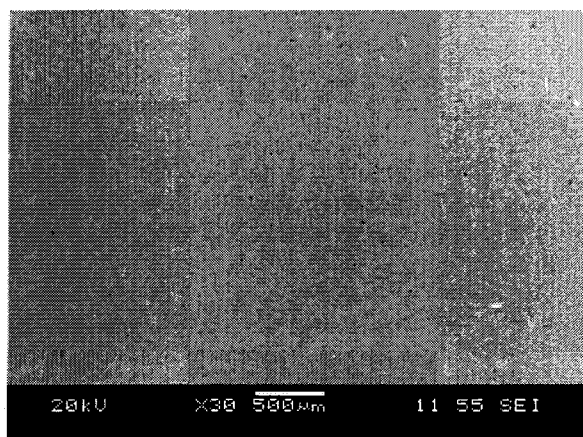
В цехе аморфных сплавов производится лента аморфная из прецизионных магнитомягких сплавов марок УСР, 2НСР, 9КСР, 30КСР, 71КНСР, 84КСР, 84КХСР, 86КГСР, 82КЗХСР, 82КГМСР и нанокристаллического сплава марки 5БДСР по ТУ 14-123-149 [2]. Отличие структуры аморфного и нанокристаллического состояний проявляется в характере излома ленты и в состоянии поверхности. Аморфные сплавы дают ровный стекловидный излом, в то время как в изломе ленты нанокристаллического сплава со стороны свободной поверхности, охлаждавшейся с меньшей скоростью, выявляется рельеф (рис. 5). Кроме того, на поверхности нанокристаллической ленты видны многочисленные микропоры (рис. 6).

Появление микрорельефа в изломе и микропор на поверхности связано, по-видимому, с образованием нанокристаллов, поскольку в результате начинающейся кристаллизации происходит более сильное изменение объема по сравнению с переохлаждением расплава.

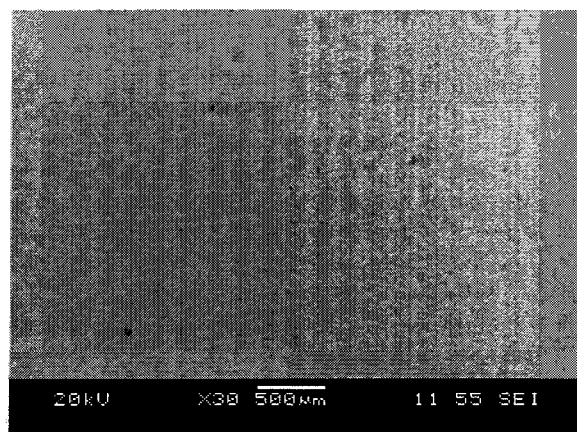
Лента изготавливается с обрезной и необрезной кромкой. Ленту заданной ширины с обрезной кромкой получают путем продольной резки широкой ленты. Точность выполнения ширины для ленты с обрезной кромкой составляет обычно 0,06 мм, для необрезной ленты – 0,5 мм. Ленту из магнитомягких сплавов используют для изготовления витых магнитопроводов и сердечников индуктивных компонентов взамен ферритов, пермаллоев и других магнитомягких материалов, а также для резистивных элементов.

Завод изготавливает из ленты аморфных и нанокристаллических сплавов магнитопроводы различных форм и размеров: кольцевые, прямоугольные, овальные, комбинированные и стержневые, в защитных корпусах и без них (рис. 7).

Из ленты нанокристаллического сплава 5БДСР изготавливают магнитопроводы с разрезом. Сплав марки 5БДСР обладает не только гистерезисными магнитными свойствами на уровне лучших кристаллических (сплавы типа пермаллоев) и аморф-

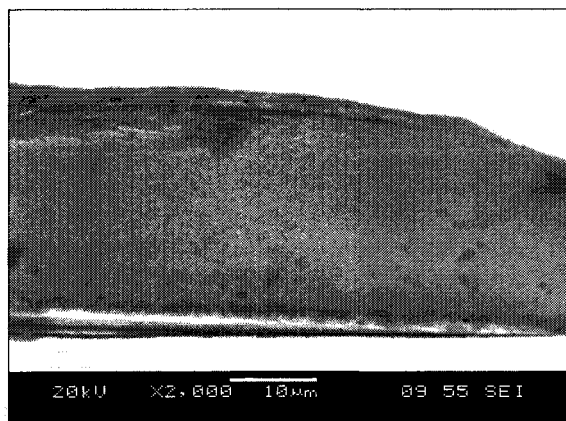


а)

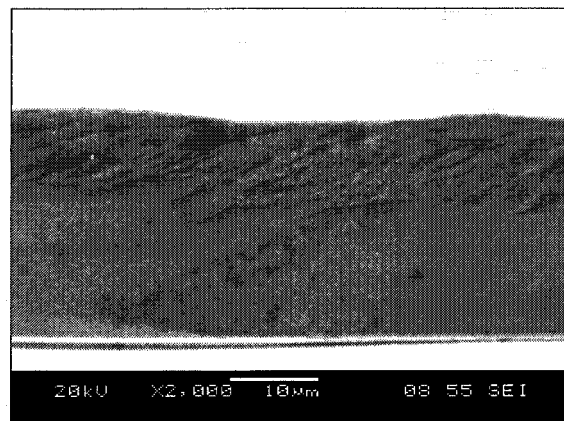


б)

Рис. 4. Контактная (а) и свободная (б) поверхность аморфного сплава 2НСР

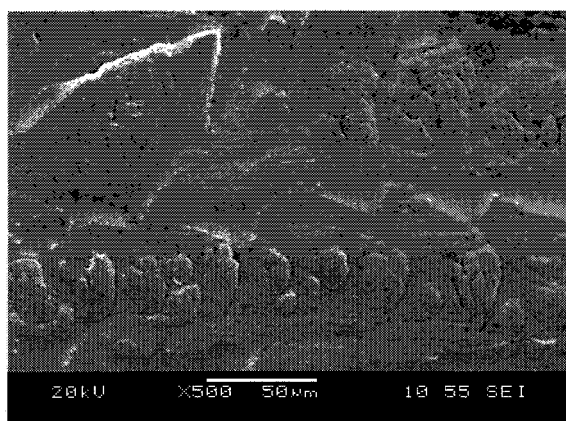


а)

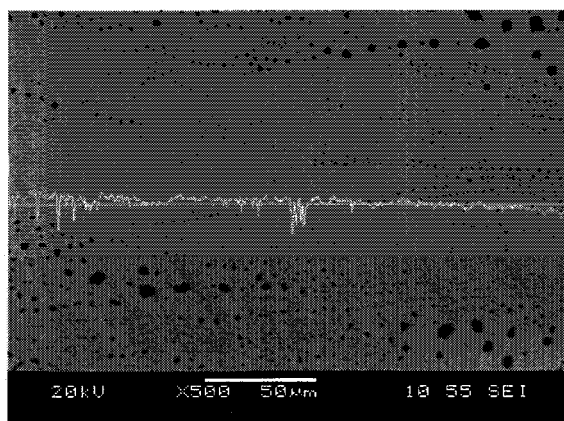


б)

Рис. 5. Излом аморфного (а) и нанокристаллического (б) металла



а)



б)

Рис. 6. Рельеф контактной (а) и свободной (б) поверхности ленты нанокристаллического сплава 5БДСР

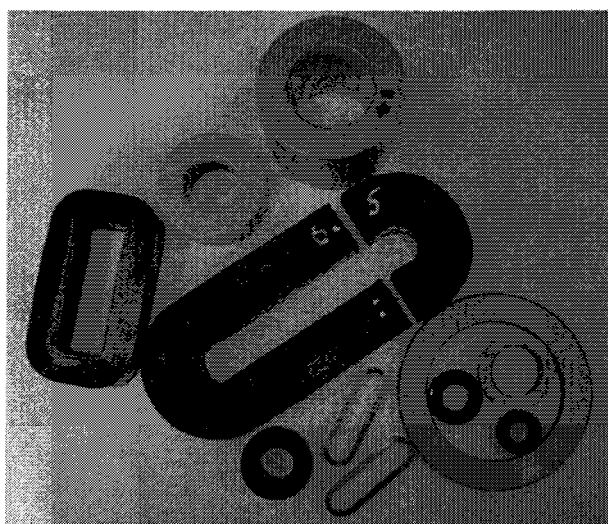


Рис. 7. Магнитопроводы из аморфной и нанокристаллической ленты

ных материалов, но одновременно обладают высокой индукцией насыщения, сравнимой с индукцией высококремнистых электротехнических сталей [3].

Магнитопроводы в защитном корпусе с высокой магнитной проницаемостью марки 5В, 82В и

84ХВ изготавливаются по ТУ 14-123-150 [4]. Они применяются в трансформаторах тока высокого класса точности 0,2S и более точных. Магнитопроводы марки 5В также применяются в силовых трансформаторах на средних и высоких частотах

из-за малых потерь на перемагничивание. Магнитопровод марки 2В применяется для работы в импульсном режиме намагничивания с короткими фронтами и силовых трансформаторах.

Магнитные характеристики магнитопроводов по ТУ 14-123-150 исполнения в корпусе приведены в табл. 1.

Магнитопроводы в защитном корпусе с заданной формой петли гистерезиса изготавливаются по ТУ 14-123-152 [5], магнитопроводы без защитного корпуса – по ТУ 14-123-151 [6].

Магнитопроводы с линейной формой петли гистерезиса используются для изготовления измерительных трансформаторов тока высокого класса точности, в том числе и для счетчиков электрической энергии, катушек индуктивности, работающих в широком диапазоне частот с подмагничиванием постоянным током небольшой величины, дифференциальных датчиков тока (в том числе устройств защитного отключения), дросселей и фильтров.

Магнитные характеристики магнитопроводов по ТУ 14-123-152 приведены в табл. 2.

Магнитопроводы с прямоугольной формой петли гистерезиса имеют высокий коэффициент прямоугольности и могут использоваться для изготовления магнитных усилителей, магнитных ключей и дросселей насыщения.

Магнитные характеристики магнитопроводов

по ТУ 14-123-152 исполнения в корпусе приведены в табл. 3.

Кроме того, производится припойная аморфная лента марок 82Н7ХСР, 75Н13ХСР, 71Н18ХСР, 92НСР и 80НХ15Р [7]. Для успешного проведения процесса пайки необходимо чтобы расплавленный припой максимально смачивал поверхности. Чтобы улучшить смачивание, при пайке обычно применяют флюс, который уменьшает прочность и коррозионную стойкость конструкции. Кроме того, при пайке жаростойких и коррозионностойких конструкций зачастую применение флюсов недопустимо. Для улучшения смачивания поверхностей материалом припоя без использования флюса перспективно применить сплав на основе металлов, обладающих высоким химическим сродством к спаиваемым поверхностям, но имеющих более низкую температуру плавления. Для использования систем никель – бор – кремний в качестве ленточных припоев наиболее перспективными материалами в настоящее время являются ленточные аморфные сплавы-припои. Эти материалы, содержащие в качестве элементов-аморфизаторов бор и кремний, и дополнительно легированные хромом, кобальтом и железом в зависимости от материалов спаиваемых поверхностей широко применяются для соединения жаропрочных и высоколегированных сплавов на основе никеля и железа.

Таблица 1

Магнитные характеристики магнитопроводов по ТУ 14-123-150

Марка магнитопровода (марка сплава)	Магнитная индукция B_m (Тл) при напряженности магнитного поля, не менее				Относительная магнитная проницаемость, не менее
	5 А/м	20 А/м	300 А/м	800 А/м	
82В (82К3ХСР)	0,38	–	–	0,4	80 000
5В (5БДСР)	–	1,15	–	1,25	50 000
84ХВ (84КХСР)	–	0,55	–	0,6	40 000
2В (2НСР)	–	–	1,4	1,5	–

* Буква «В» в марке магнитопровода означает, что сердечники магнитопроводов термообрабатываются без наложения магнитного поля.

Таблица 2

Магнитные характеристики магнитопроводов с линейной формой петли гистерезиса по ТУ 14-123-152.

Марка магнитопровода (марка сплава)	Магнитная индукция B_m (Тл) при напряженности магнитного поля, не менее				Коэффициент прямоугольности $K_p = B_r/B_m$, не более	Относительная магнитная проницаемость, не менее
	15 А/м	25 А/м	300 А/м	800 А/м		
84ХТ (84КХСР)	0,55	–	–	0,6	0,1	30 000
82МТ (82КГМСР)	–	–	–	0,7	0,1	5000
84Т (84КСР)	–	–	–	0,7	0,1	2000
86Т (86КГСР)	–	–	–	0,8	0,1	1500
30Т (30КСР)	–	–	–	1,3	0,1	1500
5Т (5БДСР)	–	1,15	–	1,25	0,15	20 000
9Т (9КСР)	–	–	–	1,45	0,15	2000
2Т (2НСР)	–	–	1,4	1,45	0,15	5000

* Буква «Т» в марке магнитопровода означает, что сердечники магнитопроводов термообрабатываются с наложением поперечного магнитного поля.

Таблица 3
Магнитные характеристики магнитопроводов с прямоугольной формой петли гистерезиса по ТУ 14-123-152

Марка магнитопровода (марка сплава)	Магнитная индукция B_m (Тл) при напряженности магнитного поля, не менее			Коэффициент прямоугольности $K_p = B_r/B_m$, не менее
	10 А/м	20 А/м	100 А/м	
84ХП (84КХСР)	0,55	–	–	0,9
5П (5БДСР)	–	1,2	–	0,9
82МП (82КГМСР)	–	–	0,6	0,9
84П (84КСР)	–	–	0,68	0,9
86П (86КГСР)	–	–	0,9	0,9
2П (2НСР)	–	–	1,4	0,85
9П (9КСР)	–	–	1,45	0,9
30П (30КСР)	–	–	1,45	0,9

* Буква «П» в марке магнитопровода означает, что сердечники магнитопроводов термообработываются с наложением продольного магнитного поля.

Технологические параметры припойной аморфной ленты

Марка	Температура солидус, °С	Температура ликвидус, °С	Рекомендуемая температура пайки, °С	Плотность ленты, г/см ³
75Н13ХСР	965	1103	1135	7,51
82Н7ХСР	969	1024	1055	7,46
71Н18ХСР	1052	1144	1170	7,49
92НСР	984	1054	1085	7,94
80НХ15Р	1048	1090	1120	7,8

Технологические параметры припойной аморфной ленты представлены в табл. 4.

Лента изготавливается по техническим условиям ТУ 14-123-174 [8].

Таким образом, на Ашинском металлургическом заводе в больших промышленных масштабах освоено производство ленты из аморфных и нанокристаллических магнитомягких и припойных сплавов. Налажено производство магнитопроводов различного типа и назначения. Ведется постоянная работа по улучшению технологии производства аморфной и нанокристаллической ленты и магнитопроводов, расширяются объемы производства. В связи с быстро возрастающим спросом на изделия из аморфной и нанокристаллической ленты решается вопрос о реконструкции цеха с целью повышения производительности оборудования. Одно из возможных решений заключается в сокращении производственного цикла и разлива сплавов без промежуточной кристаллизации в изложнице.

Лента и изделия из нее защищены патентами, принадлежащими ОАО «АМЗ»: RU 2269173 «Магнитомягкий аморфный сплав», RU 2269174 «Магнитомягкий композиционный материал на основе железа и способ его изготовления», RU 39000 «Магнитопровод», RU 54693 «Магнитопровод», RU 60786 «Трансформатор», RU 66860 «Трансформатор», RU 66861 «Магнитопровод».

Литература

1. Судзуки, К. Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. – М.: Металлургия, 1987. – 328 с.

2. ТУ 14-123-149-99 Лента аморфная из прецизионных магнитомягких сплавов УСР, 2НСР, 9КСР, 30КСР, 71КНСР, 84КСР, 84КХСР, 86КГСР, 82КЗХСР, 82КГМСР и нанокристаллического сплава 5БДСР. – <http://www.amet.ru>.

3. Кекало, И.Б. Нанокристаллические магнитомягкие материалы: курс лекций / И.Б. Кекало. – М.: МИСЦ, 2000. – С. 227.

4. ТУ 14-123-150-99 Магнитопроводы ленточные тороидальные марки 82В и 5В из магнитомягких сплавов 82КЗХСР и 5БДСР. – <http://www.amet.ru>.

5. ТУ 14-123-152-99 Магнитопроводы ленточные тороидальные из магнитомягких аморфных и нанокристаллических сплавов с заданной формой петли гистерезиса с защитным корпусом. – <http://www.amet.ru>.

6. ТУ 14-123-151-99 Магнитопроводы ленточные тороидальные из магнитомягких аморфных и нанокристаллических сплавов без защитных корпусов в эмалированном исполнении. – <http://www.amet.ru>.

7. Маркин, В.В. Ленточные аморфные сплавы на никелевой основе для высокотемпературной пайки коррозионностойких и жаропрочных сталей и сплавов / В.В. Маркин, О.В. Хамитов, О.В. Смолякова / Инновации. Технологии. Решения. – 2005, ноябрь. – С. 16–17.

8. ТУ 14-123-174-2004 Лента металлическая припойная из прецизионных сплавов на никелевой основе. – <http://www.amet.ru>.

РАЗВИТИЕ СХЕМЫ БЕСКАЛИБРОВОГО ВОЛОЧЕНИЯ ПРОВОЛОКИ В РОЛИКОВЫХ ВОЛОКАХ

А.В. Выдрин, Б.В. Баричко

Получение проволоки круглого сечения в волоках со смещенными по оси волочения парами горизонтальных и вертикальных роликов, ручки которых образуют соответственно овальный и круглый калибры [1] используется для калибровки горячекатаной проволоки (катанки), как черновая операция, проводимая перед волочением проволоки в монолитных волоках. Это повышает эффективность процесса за счет уменьшения затрат на изготовление рабочего инструмента, технологическую смазку и подготовку поверхности заготовки перед волочением. Недостатком, ограничивающим применение этой технологии при многопроходном волочении, является большой парк используемых роликов, а значит – существенные расходы на их изготовление.

Другим вариантом роликового волочения проволоки круглого сечения является процесс, предусматривающий на предварительном этапе использование системы калибров «овал – овал», при этом последний проход осуществляется по схеме «овал – круг» [2]. Использование такой калибровки сопряжено с рядом трудностей, связанных в первую очередь с непригодностью существующего волочильного оборудования к работе с промежуточным овальным сечением проволоки.

При обработке малопластичных материалов используют также способ получения профилей круглого сечения, предусматривающий предварительную деформацию круглого сечения заготовки в многовалковых калибрах в виде стрельчатого квадрата, с окончательной деформацией в круглом многовалковом калибре [3]. Реализация данной технологии требует большого парка рабочего инструмента и расходов на его изготовление.

Целая группа способов волочения предусматривает получение проволоки круглого сечения в роликовых волоках со смещенными парами роликов в два этапа [4]. На первом этапе в несколько проходов производится деформация исходной заготовки с применением одной из известных универсальных схем калибровки, например бескалибровое волочение, после чего, на втором этапе, предчистовое сечение проволоки деформируется по схеме «овал – круг» в проволоку круглого сечения.

Данный технологический процесс обладает рядом недостатков, ограничивающих его эффективное использование [4]. Получение переходного сечения проволоки в виде квадрата при многократном волочении связано с образованием острых кромок в вершинах сечения. Эти кромки являются концентраторами напряжений и, как правило, местом образования трещин, что затрудняет

обработку малопластичных металлов, биметаллов и композиционных материалов, склонных к трещинообразованию или расслоению и требующих плавных очертаний переходного сечения при деформации. Кроме того, острые кромки переходного сечения являются причиной закатов при последующем волочении по схеме «овал – круг», затрудняют скольжение проволоки по волочильному барабану и способствуют его быстрому изнашиванию. Квадратная форма переходного сечения не выгодна при переходе к волочению по схеме «овал – круг» ввиду существенной неравномерности деформации и отсутствия центрирования квадратного сечения в овальном калибре, что отражается на точности получаемой проволоки круглого сечения. Кроме того, схема деформации «квадратная заготовка – овальный калибр» характеризуется неравномерностью износа ручьев овальной формы.

В работе [4] были рассмотрены варианты осуществления универсальных схем волочения, предусматривающие устранение указанных выше недостатков, а именно – использование в качестве переходного чернового сечения проволоки шестигранника, введение промежуточных переходов по схеме «овал – круг» на этапе чернового волочения. Аналогичного результата можно достичь, если в известных технологиях волочения предварительную деформацию заготовки осуществлять роликами с ручьями овальной формы, имеющими по сравнению с традиционными овальными калибрами больший радиус ручья и установленными с большим зазором, выборка которого обеспечивает уменьшение размера переходного сечения. Форма переходного сечения в этом случае будет представлять стрельчатый квадрат, что позволит избежать образования острых кромок при вершинах промежуточного сечения проволоки, уменьшит неравномерность деформации по схеме «овал – круг» на втором этапе технологического процесса и улучшит центрирование профиля на бочке ролика (уменьшит вероятность поперечного, по длине бочки роликов, перемещения металла).

Схема получения проволоки круглого сечения с использованием универсальных черновых проходов представлена на рис. 1. Исследование данной схемы при волочении проволоки из различных материалов по описанной схеме показало, что для устойчивого протекания процесса, размер радиуса ручья овального калибра, образуемого роликами, должен составлять $r_p = 0,3 \frac{d_3^2}{d_T} + 0,25d_T$, где: d_3 – диаметр исходной заготовки; d_T – диаметр гото-

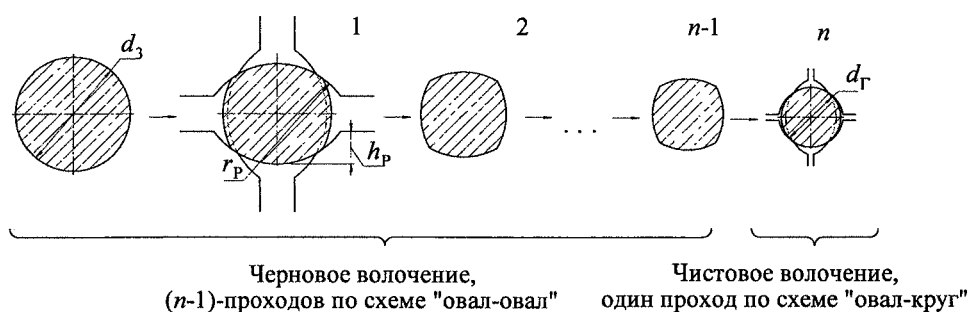


Рис. 1. Схема получения проволоки круглого сечения с использованием универсальных черновых проходов

вой проволоки, при этом глубину вреза ручья рекомендуется выбирать равной $h_p = 0,5d_{\Gamma}$.

Анализ результатов исследования, полученных при волочении проволоки из кадмиевой бронзы БрКд 1,0 (диаметр заготовки 6,0 мм; диаметр роликов 172 мм), показал, что при расчете уширения металла и напряжения волочения в рассматриваемом варианте процесса правомочно использовать полученные авторами соответствующие зависимости, приведенные в работе [5].

При проектировании технологии волочения проволоки в двух парах роликов важным вопросом является распределение обжатий в парах роликов. Полученные данные о влиянии распределения обжатий на величину свободного уширения металла во втором по ходу волочения очаге деформации, полностью согласуются с обнаруженными ранее закономерностями [6]. Из приведенного на рис. 2 графика, видно, что максимальная величина уширения во второй паре роликов обеспечивается при достижении суммарного обжатия металла в двух очагах деформации равного 0,28...0,3. Это подтверждает предположение авторов о том, что величина суммарного обжатия металла, определяющего экстремум уширения металла во второй паре роликов, определяется в первую очередь механическими характеристиками обрабатываемого материала (например, для стали 65Г – 0,48...0,52) [7].

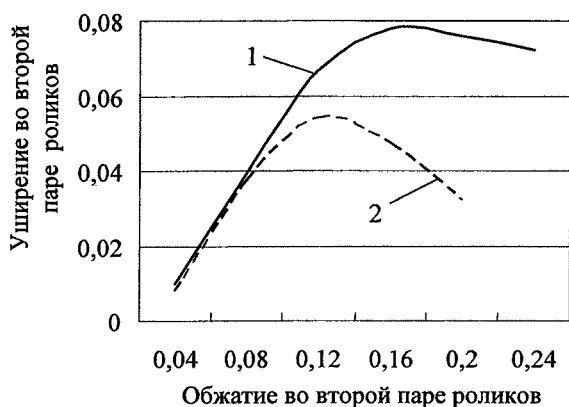


Рис. 2. Зависимость величины уширения металла от обжатия для второй пары роликов: 1 – относительное обжатие в первой паре роликов 0,125; 2 – относительное обжатие в первой паре роликов 0,170

Исследование силовых параметров процесса волочения по предлагаемой схеме показало, что для получения наилучшей точности размеров переходного стрелчатого сечения для проволоки из кадмиевой бронзы БрКд 1,0 следует поддерживать величину напряжения волочения в диапазоне 200...220 МПа (рис. 3), что соответствует коэффициенту запаса прочности 1,7...1,8. При работе в режиме предельных вытяжек [7] рекомендуемая величина напряжения волочения не должна превышать значений 330...350 МПа, что соответствует коэффициенту запаса прочности 1,4...1,45.

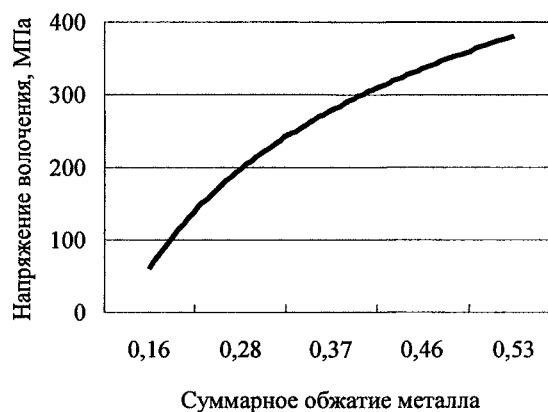


Рис. 3. Зависимость напряжения волочения от величины суммарного обжатия металла в двух парах роликов

Эффективность рассмотренного варианта волочения проволоки иллюстрируется следующим примером. Маршрут волочения проволоки диаметром 2,0 мм из катанки титанового сплава ВТ16 диаметром 6,5 мм по схеме калибровки «овал – круг» с использованием волоки ВР-2/2.125 (диаметр роликов 125 мм) на участке волочения ОАО «Верхне-Салдинское металлургическое производственное объединение», содержит 12 проходов с четырьмя отжигами. Парк инструмента включает 48 роликов.

Для интенсификации технологического процесса и сокращения затрат на изготовление рабочего инструмента в лаборатории кафедры ОМД ЮУрГУ опробовался маршрут волочения проволоки сплава ВТ16 диаметром 2,0 мм, предусмат-

ривающий черновое волочение заготовки в роликах с гладкой бочкой за девять проходов с аналогичным количеством отжигов. Появление трещин на кромках промежуточного квадратного сечения потребовало введение дополнительного прохода по схеме «овал – круг» с получением проволоки диаметром в диапазоне 3,7...4 мм, то есть для реализации технологии использовались 12 рабочих роликов.

Введение прохода по схеме «овал – круг» требовало дополнительных затрат на изготовление новой роликовой волоки и снижало производительность процесса.

С целью устранения этих недостатков, разработан и опробован маршрут волочения проволоки сплава ВТ16 диаметром 2,0 мм, предусматривающий черновое волочение заготовки диаметром 6,5 мм в роликах с ручьями овальной формы за девять черновых проходов с четырьмя отжигами. Радиус овального ручья роликов на этапе предварительной деформации составлял 6,85 мм, глубина вреза ручья – 1,0 мм. Минимально требуемый парк роликов для обеспечения технологии – 8 роликов. При отсутствии трещин на поверхности предельные отклонения размеров готовой проволоки диаметром 2,0 мм не превышали $\pm 0,04$ мм.

Проведенные исследования показали целесообразность применения рассмотренной технологии роликового волочения проволоки и возможность использования полученных ранее экспериментальных и теоретических данных при проектировании технологических режимов деформации.

Литература

1. Красавин, Б.Н. Использование роликовых волок за рубежом / Б.Н. Красавин, М.И. Бояринов, М.Г. Поляков // Информация. Серия 9 «Метизное производство». – М.: ЦНИИЧермет, 1971. – № 2. – С. 11–16.
2. Гулько, В.И. Производство профилей и проволоки в роликовых волоках / В.И. Гулько, В.А. Войцеховский, А.К. Григорьев. – Ижевск: Удмуртия, 1989. – С. 67.
3. Поляков, М.Г. Деформация металла в многовалковых калибрах / М.Г. Поляков, Б.А. Никифоров, Г.С. Гун. – М.: Металлургия, 1979. – С. 87–88.
4. Повышение эффективности процессов волочения в роликовых волоках / А.В. Выдрин, А.А. Штер, Ю.Н. Попов, Б.В. Баричко // Труды пятого конгресса прокатчиков. – М.: Черметинжиниринг, 2004. – С. 385–387.
5. Выдрин, А.В. Иерархическая модель процесса волочения проволоки в смещенных парах роликов / А.В. Выдрин, Б.В. Баричко, В.С. Баричко // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2005. – Вып. 6. – № 10(50). – С. 77–80.
6. Пат. 2297293 Российская Федерация, МПК⁷ В 21 С 1/00. Способ волочения прямоугольных профилей в роликовой волоке / Б.В. Баричко, А.В. Выдрин. – № 2005138622/02; заявл. 12.12.05; опубл. 20.04.07, Бюл. № 11.
7. Выдрин, А.В. Разработка рациональных режимов деформации металлов в роликовых волоках с использованием методов моделирования / А.В. Выдрин, Б.В. Баричко, В.С. Баричко // Труды шестого конгресса прокатчиков. – М.: Черметинжиниринг, 2006. – С. 385–387.

БЛИЖНЕЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В БИНАРНЫХ СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗО–ХРОМ И ЖЕЛЕЗО–МАРГАНЕЦ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА МАРТЕНСИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ

**Д.А. Мирзаев, К.Ю. Окишев, А.А. Мирзоев,
Д.В. Шабуров, В.Г. Валитов, А.С. Созыкина**

В твердых растворах между атомами различных компонентов, например, железа и хрома, возникает неодинаковое химическое взаимодействие, вследствие чего может проявляться тенденция к притяжению, то есть преимущественному окружению атомов одного сорта атомами другого или, напротив, к отталкиванию атомов противоположного сорта, благодаря чему в ближайшем окружении находятся атомы одного типа с центральным атомом.

В квазихимическом приближении энергетическим критерием характера ближнего упорядочения является энергия смешения

$$\epsilon_1 = 2\epsilon_{\text{Fe-Cr}} - \epsilon_{\text{Fe-Fe}} - \epsilon_{\text{Cr-Cr}}, \quad (1)$$

где ϵ_{ij} – энергии парного взаимодействия атомов сорта i и j . Отрицательный знак энергии смешения ϵ_1 означает, что потенциальная энергия взаимодействия двух пар атомов Fe и Cr по модулю больше, чем пар Fe-Fe и Cr-Cr, составленных из этих же атомов. В таком случае атомы железа предпочтительно окружены атомами хрома, а атомы хрома, наоборот, атомами железа. Этому стремлению противостоит тенденция к хаотическому расположению атомов, обусловленная стремлением энтропии к максимуму. Равновесное состояние является, как известно, промежуточным между полным порядком и неупорядоченным распределением, то есть в сплаве возникает ближний порядок. Количественно его можно охарактеризовать различными выражениями. В данной статье используется введенный М.А. Штремелем [1] параметр

$$p_1 = p_{\text{Cr-Fe}} = \frac{N_{\text{Cr-Fe}}}{z_1 N \theta_{\text{Cr}}}, \quad (2)$$

представляющий отношение $N_{\text{Cr-Fe}}$ – числа соседних пар атомов Cr-Fe в данном сплаве к общему количеству пар, которые могут образовывать $N_{\text{Cr}} = N \theta_{\text{Cr}}$ атомов хрома. Здесь N – общее количество атомов в растворе, а θ_{Cr} – доля атомов хрома.

В квазихимическом приближении довольно просто вычислить свободную энергию раствора и рассчитать ее минимум [1]. Для равновесной величины p_1^0 получается выражение

$$p_1^0 = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4\theta_{\text{Cr}}(1 - \theta_{\text{Cr}})h_1}}{2\theta_{\text{Cr}}h_1}, \quad (3)$$

где

$$h_1 = \exp(\epsilon_1/kT) - 1, \quad (4)$$

k – постоянная Больцмана, а T – абсолютная температура. Необходимое для расчета значение энергии смешения можно определить на основе термодина-

мических данных о теплоте смешения компонентов регулярных растворов $\Delta H_{\text{см}} = A\theta_{\text{Cr}}(1 - \theta_{\text{Cr}})$, где

$$A = \frac{z_1}{2} N \epsilon_1, \quad (5)$$

причем $z_1 = 8$ для ОЦК-растворов и 12 для ГЦК.

Согласно [2], для α -растворов Fe-Cr

$$A^{\alpha} = 25104 - 11,715 \cdot T, \text{ Дж/моль}; \quad (6, а)$$

для γ -растворов, согласно новым данным из работы [3],

$$A^{\gamma} = -27600 + 42,04 \cdot T - 0,0177 \cdot T^2, \text{ Дж/моль}. \quad (6, б)$$

На рис. 1 показаны кривые изменения параметров ближнего порядка при повышении температуры для трех сплавов с концентрациями $\theta_{\text{Cr}} = 0,05$; 0,10 и 0,15, в которых могут образовываться как γ -, так и α -фаза. Для концентраций $\theta_{\text{Cr}} = 0,25$ и 0,50 расчеты проведены только для ОЦК-растворов.

Поведение параметра p_1 вблизи 0 К определяется знаком энергии ϵ_1 . Если $\epsilon_1 < 0$, как это имеет место для γ -растворов, то при $T \rightarrow 0$ величина $h_1 \rightarrow -1$, и тогда $\lim_{T \rightarrow 0} p_1^0 = 1$. В случае же $\epsilon_1 > 0$, как в α -растворах, при $T \rightarrow 0$ параметр $h_1 \rightarrow \infty$, и тогда, используя правило Лопиталья, найдем $\lim_{T \rightarrow 0} p_1^0 = 0$. Именно по этой причине графики на рис. 1, а исходят из нуля, а на рис. 1, б – из единицы. Соответственно, при повышении температуры параметр порядка в γ -фазе уменьшается (так как уменьшается количество пар Cr-Fe), а в α -фазе возрастает (так как увеличивается число пар Fe-Cr). Влияние концентрации хрома на p_1^0 отчетливо заметно из рис. 1. Отметим, что для полностью неупорядоченного раствора $p_1 = 1 - \theta_{\text{Cr}}$, как это следует из выражения (1).

Обратимся теперь к кинетике ближнего упорядочения. До этого мы рассматривали температурные зависимости параметра ближнего порядка, предполагая, что при нагреве или охлаждении до каждой температуры производится бесконечно длинная выдержка. В действительности длительность выдержки всегда конечна. Допустим, что произвольный сплав был нагрет до температуры $T_0 = 950^\circ\text{C} = 1223 \text{ K}$, а затем мгновенно переохлажден до более низкой температуры T и выдержан конечное время τ . Изменение параметра порядка в ходе выдержки [1] описывается выражением

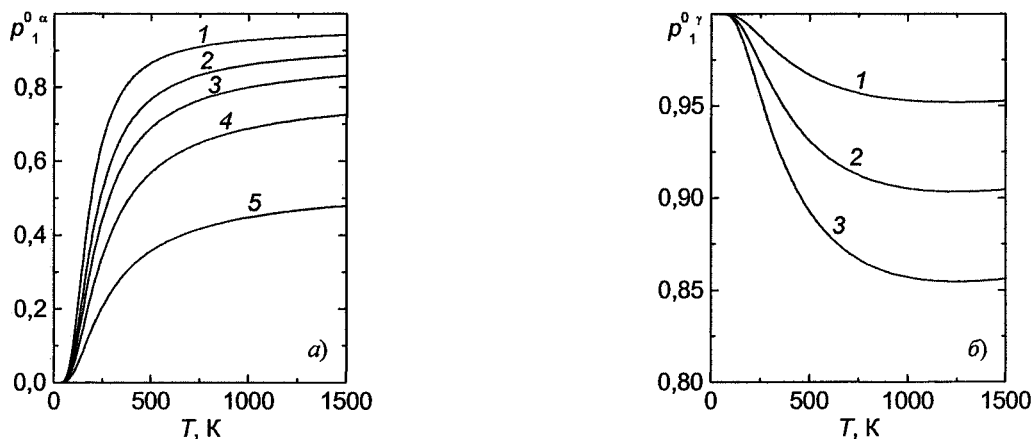


Рис. 1. Влияние температуры на ближний порядок в расположении атомов железа и хрома в α -фазе (а) и γ -фазе (б) сплавов с концентрацией хрома: 1 – 0,05; 2 – 0,10; 3 – 0,15; 4 – 0,25; 5 – 0,50

$$p_1(T, \tau) = p_1^0(T) + (p_1^0(T_0) - p_1^0(T)) \cdot \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_{01}}\right), \quad (7)$$

из которого следует, что при $\tau=0$ параметр $p_1(T, 0) = p_1^0(T_0)$, то есть сплав имеет в начальный момент выдержки такое же значение параметра порядка, что и при исходной высокой температуре. Но по мере роста длительности выдержки значение $p_1(T, \tau)$ приближается к равновесному значению при данной температуре $p_1^0(T, \tau)$. В формуле (7) τ_{01} – период релаксации ближнего порядка при температуре T :

$$\tau_{01} = 6\beta_1^2 / \tilde{D}_{Cr} M, \quad (8)$$

где β_1 – межатомное расстояние в данной решетке, а M – довольно сложная степенная функция концентраций и энергий взаимодействия; аналитическое выражение для M приведено в [1]. Коэффициент взаимной диффузии \tilde{D}_{Cr} мы принимали в соответствии с данными [4]:

$$\tilde{D}_{Cr}^\gamma = 6,27 \cdot 10^{-6} \cdot \exp(-252300/RT); \quad (9, a)$$

$$\tilde{D}_{Cr}^\alpha = 2,40 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(-239800/RT), \text{ м}^2/\text{с}, \quad (9, б)$$

где R – универсальная газовая постоянная (в Дж/моль).

Кинетика изменения параметра порядка для сплава с $\theta_{Cr} = 0,10$ при переохлаждениях в γ -области показана на рис. 2, а, а на рис. 2, б пред-

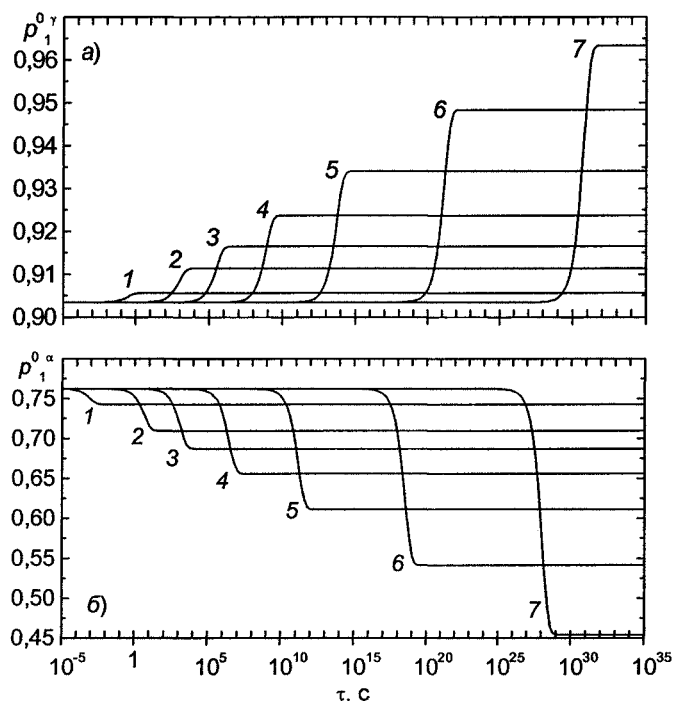


Рис. 2. Кинетика изменения параметра ближнего порядка в γ -фазе сплава с $\theta_{Cr} = 0,10$ (а) и в α -фазе сплава с $\theta_{Cr} = 0,20$ (б) при переохлаждении от $T_0 = 1223$ К до температуры T и дальнейшей выдержке. Значения температуры T : 1 – 973; 2 – 773; 3 – 673; 4 – 573; 5 – 473; 6 – 373; 7 – 293 К

ставлена аналогичная кинетика для сплава с $\theta_{Cr} = 0,20$ после переохлаждения и выдержек в α -состоянии. Температура, до которой переохлаждается, а затем выдерживается образец, очень существенно влияет на кинетику изменения ближнего порядка: чем ниже температура, тем позднее начинается заметное изменение ближнего порядка. Фактически кривые как бы параллельно смещены друг относительно друга, хотя с понижением температуры растет и полное изменение p_1 . При температуре 600 К изменение ближнего порядка в аустените начинается через 10^6 с, а заканчивается через 10^8 с. Совершенно ясно, что такие времена в экспериментах реализовать нельзя – разумное время выдержки не может превосходить $10...20$ ч, то есть $10^4...10^5$ с. Поэтому можно считать, что ниже 600 К ближний порядок в аустените «замораживается». Но уже при температурах выше 700 К изменение параметра проявляется за физически реальное время. Например, при 700 К изменение параметра начинается через 10^3 с, а заканчивается через 10^5 с. При 800 К начало изменения соответствует 10 с, а конец – 10^3 с. При 1000 К ближний порядок меняется практически мгновенно.

Параметр p_1 для α -фазы не возрастает, а уменьшается с увеличением времени выдержки, но это изменение происходит существенно быстрее, поскольку коэффициент диффузии хрома в α -фазе много больше, чем аналогичный коэффициент для γ -фазы. Например, при выдержке 600 К интервал изменения параметра ближнего порядка от 10^3 до 10^6 с, тогда как в γ -фазе от 10^6 до 10^8 с. При более высоких температурах изменение ближнего порядка происходит еще быстрее. В частности, при 750 К, которая соответствует 475°C , ближний порядок устанавливается за $1...100$ с. Следовательно, охрупчивание, которое интенсивно развивается в высокохромистых сталях при этих температурах, не лимитируется установлением ближнего порядка. Здесь, по-видимому, главную роль играет сам процесс распада α -фазы на α' и α'' , обогащенную и обедненную хромом.

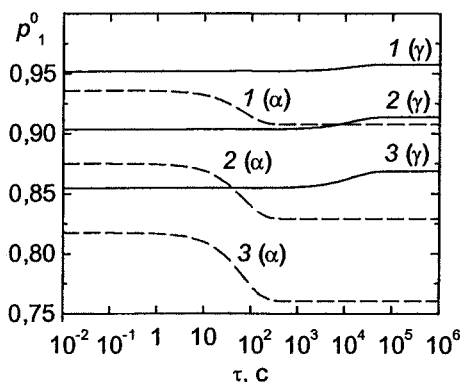


Рис. 3. Влияние концентрации хрома на кинетику ближнего упорядочения при 723 К в γ - и α -состояниях. Концентрации (θ_{Cr}): 1 – 0,05; 2 – 0,10; 3 – 0,15

Влияние содержания хрома на кинетику ближнего упорядочения иллюстрирует рис. 3, на

котором представлено изменение p_1 при выдержке при 750 К у сплавов, содержащих 5, 10 и 15 ат. % Cr в γ - и α -состояниях. При этом формальном рассмотрении мы игнорируем возможность фазовых превращений.

Уже отмечено, что в первый миг после переохлаждения параметр p_1 имеет то же значение, что и при высокой температуре. В ходе выдержки значение p_1 у γ -фазы постепенно приближается к равновесному значению для данной температуры. Очевидно, что это изменение p_1 сопровождается уменьшением свободной энергии:

$$\Delta F^\gamma = -\frac{z_1^\gamma N}{2} \theta_{Cr} \epsilon_1^\gamma (p_1^{\gamma\gamma}(T_0) - p_1^\gamma(T, \tau)) - RT (L_1^\gamma(p_1^\gamma(T, \tau)) - L_1^\gamma(p_1^{\gamma\gamma}(T_0))); \quad (10, a)$$

$$\Delta F^\alpha = -\frac{z_1^\alpha N}{3} \theta_{Cr} \epsilon_1^\alpha (p_1^{\alpha\alpha}(T_0) - p_1^\alpha(T, \tau)) - RT (L_1^\alpha(p_1^\alpha(T, \tau)) - L_1^\alpha(p_1^{\alpha\alpha}(T_0))), \quad (10, б)$$

где

$$L_1(p_1) = (1 - \theta_{Cr}) \cdot \ln \frac{1 - \theta_{Cr}(1 + p_1)}{(1 - \theta_{Cr})^2} + \theta_{Cr} \cdot \ln \frac{1 - p_1}{1 - \theta_{Cr}} - \theta_{Cr} \cdot p_1 \cdot \ln \frac{(1 - \theta_{Cr}(1 + p_1))(1 - p_1)}{\theta_{Cr} p_1^2}.$$

Важно обратить внимание на то, что в ходе приближения к равновесию параметр p_1 в γ -фазе возрастает, тогда как в α -фазе он уменьшается.

Теперь предположим, что высокотемпературная γ -фаза подвергается закалке на мартенсит, но в процессе охлаждения делается промежуточная выдержка при температуре T_1 выше мартенситной точки M_s , после чего охлаждение продолжается. Поскольку аустенит \rightarrow мартенситное превращение бездиффузионное, то ближний порядок γ -фазы передается α -фазе, и в последней создается не свойственный ей характер ближнего упорядочения.

Проанализируем более подробно изменение параметра ближнего порядка в ходе перестройки решетки $\gamma \rightarrow \alpha$, определяемой деформацией Бейна. Атом железа в γ -фазе имеет $z_1^\gamma = 12$ соседей в первой координационной сфере; после $\gamma \rightarrow \alpha$ -перехода число ближайших соседей уменьшается до $z_1^\alpha = 8$. Поэтому если число пар Cr-Fe до перестройки было N_{Cr-Fe}^γ , то после перестройки число таких пар составит $N_{Cr-Fe}^\alpha = (z_1^\alpha / z_1^\gamma) N_{Cr-Fe}^\gamma$. Подставив такое значение N_{Cr-Fe}^α в уравнение (2), легко увидеть, что $p_1^\gamma = p_1^\alpha$. Отметим, что функции L_1^γ и L_1^α также оказываются равными. В результате выдержки над M_s свободная энергия для α -фазы возрастает, а для γ -фазы уменьшается, так что пересечение кривых свободной энергии обеих фаз произойдет при более низкой температуре. Иными словами, промежуточная выдержка при температуре T_1 должна

привести к снижению мартенситной точки M_s на величину

$$\Delta M_s = -\frac{\delta F^{\gamma-\alpha}(M_s)}{\Delta S^{\gamma-\alpha}(M_s)}, \quad (12)$$

где $\delta F^{\gamma-\alpha} = \Delta F^{\gamma} - \Delta F^{\alpha}$ – изменение свободной энергии при $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращении, обусловленное изменением ближнего порядка в ходе выдержки. На основании формул (10, а) и (10, б) находим

$$\delta F^{\gamma-\alpha}(M_s) = (p_1^{\gamma}(T_0) - p_1^{\gamma}(T, \tau)) \theta_{Cr} (A^{\gamma}(M_s) - A^{\alpha}(M_s)). \quad (13)$$

Необходимые для расчетов данные для разности энтропий γ - и α -фаз взяты из работы [2]:

$$\Delta S^{\gamma-\alpha} = (1 - \theta_{Cr}) \Delta S_{Fe}^{\gamma-\alpha} - \theta_{Cr} (1 - \theta_{Cr}) (53,755 - 0,0354T) + (38,42 - 0,0272T) \theta_{Cr}. \quad (14)$$

Разность энтропий γ - и α -фаз чистого железа $\Delta S_{Fe}^{\gamma-\alpha}$ протабулирована в [5].

Смещение мартенситной точки согласно формуле (12) с учетом (13) и (14) в зависимости от температуры и времени промежуточной выдержки в процессе охлаждения, показано на рис. 4. При построении рис. 4 мы формально как бы перемещали мартенситную точку сплава; на самом деле для сплава с 10 ат.% Cr она равна 465 °C (738 K)

[6]; однако снижение M_s можно осуществить добавлением марганца или никеля. Отметим, что по мере понижения температуры выдержки эффект, создаваемый ближним порядком, усиливается.

Сплавы Fe–Mn, которые также являются основой многочисленных сплавов, в термодинамическом отношении похожи на сплавы Fe–Cr. У них энергия смешения в ОЦК-состоянии положительна, а в ГЦК – отрицательна [7, 8]:

$$A^{\alpha} = 23700 - 22,36 \cdot T, \text{ Дж/моль}; \quad (15, а)$$

$$A^{\gamma} = -15000 + 7,3 \cdot T, \text{ Дж/моль}. \quad (15, б)$$

Поэтому интересно сравнить кинетику ближнего упорядочения в этих двух системах. На рис. 5 приведены расчетные температурные зависимости равновесных параметров ближнего порядка для сплавов Fe–Mn с различным содержанием марганца в α - и γ -состояниях.

Кинетика ближнего упорядочения проанализирована для нескольких составов на рис. 6 и 7. При этом использованы следующие значения коэффициентов взаимной диффузии $\Delta S^{\gamma-\alpha}$:

$$\tilde{D}_{Mn}^{\alpha} = 7,6 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-224400/RT) \text{ [9]}; \quad (16, а)$$

$$\tilde{D}_{Mn}^{\gamma} = (1,24 - 2 \cdot \theta_{Mn}) \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-(264500 - 75000 \cdot \theta_{Mn})/RT) \text{ [10]}. \quad (16, б)$$

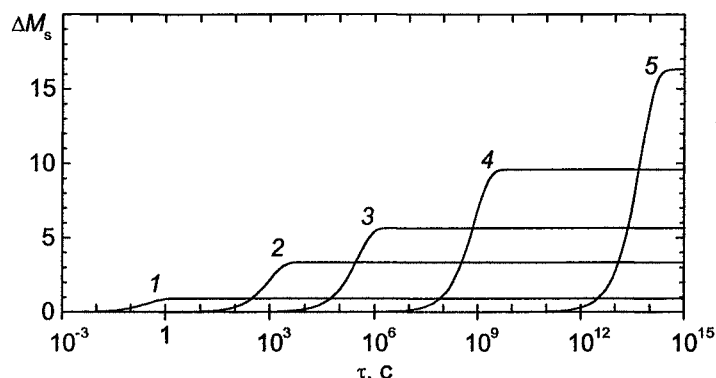


Рис. 4. Снижение мартенситной точки сплава Fe–10 ат.% Cr в зависимости от времени выдержки над мартенситной точкой при температурах: 1 – 973; 2 – 773; 3 – 673; 4 – 573; 5 – 473 K

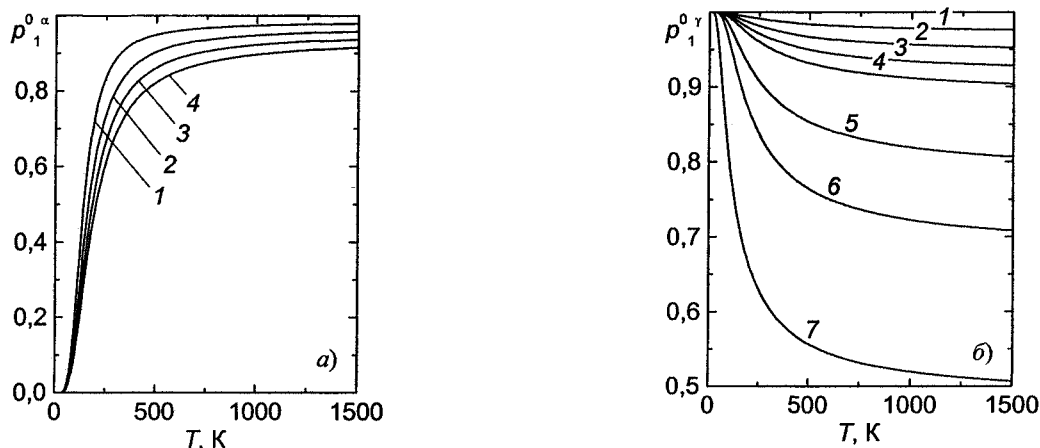


Рис. 5. Влияние температуры на ближний порядок в расположении атомов железа и марганца в α -фазе (а) и γ -фазе (б) сплавов с концентрацией марганца: 1 – 0,025; 2 – 0,05; 3 – 0,075; 4 – 0,10; 5 – 0,20; 6 – 0,30; 7 – 0,50

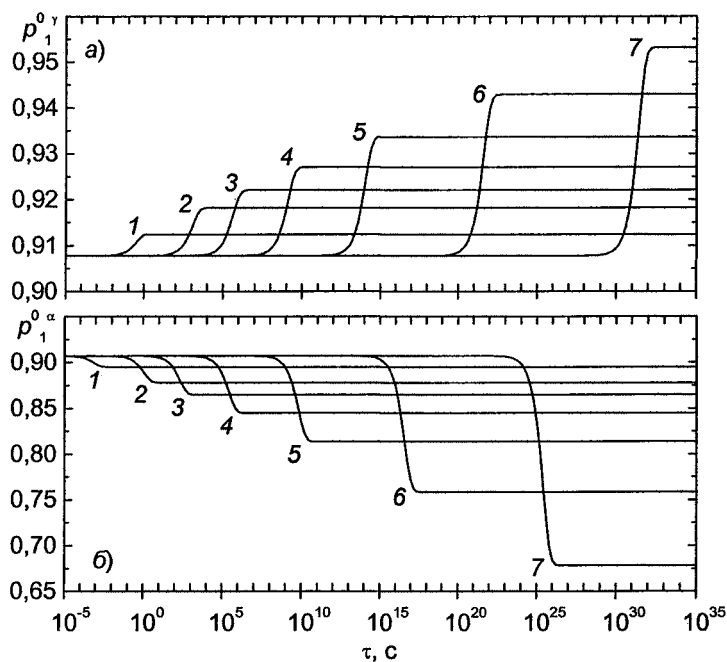


Рис. 6. Кинетика изменения параметра ближнего порядка в γ - (а) и α -фазе (б) сплава с $\theta_{Mn} = 0,10$ при переохлаждении от $T_0 = 1223$ К до температуры T и дальнейшей выдержке. Значения температуры T : 1 – 973; 2 – 773; 3 – 673; 4 – 573; 5 – 473; 6 – 373; 7 – 293 К

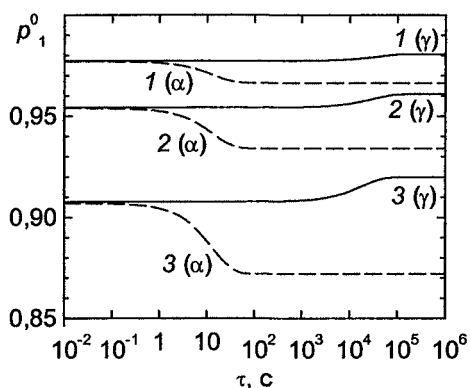


Рис. 7. Влияние концентрации марганца на кинетику ближнего упорядочения при 723 К в γ - и α -состояниях. Концентрации (θ_{Mn}): 1 – 0,025; 2 – 0,05; 3 – 0,10

Наконец, на рис. 8 представлено смещение мартенситной точки сплава Fe–10 % Mn (лежащей при 205 °С, то есть 478 К [11]) в зависимости от времени промежуточной выдержки при различных температурах.

Выводы

1. В равновесном состоянии сплавы Fe–Cr и Fe–Mn характеризуются ближним упорядочением атомов, которое у ОЦК-растворов имеет характер расслоения, а у ГЦК – упорядочения.

2. С понижением температуры степень ближнего порядка увеличивается, но одновременно резко возрастает длительность установления порядка. В итоге ниже 700 К ближний порядок оказывается замороженным.

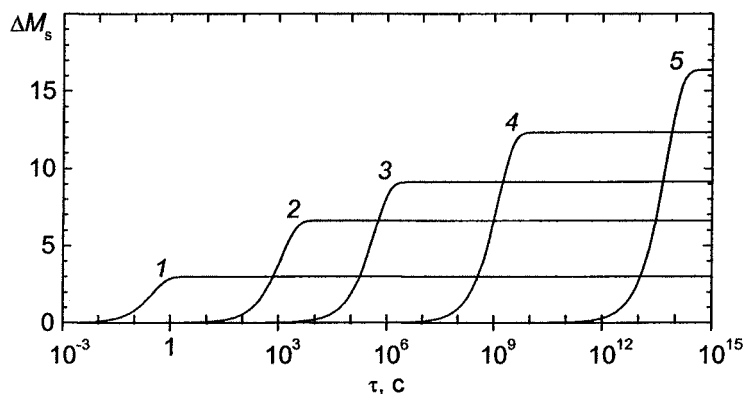


Рис. 8. Снижение мартенситной точки сплава Fe–10 ат.% Mn в зависимости от времени выдержки над мартенситной точкой при температурах: 1 – 973; 2 – 773; 3 – 673; 4 – 573; 5 – 478 К

3. Появление ближнего порядка в аустените приводит к снижению мартенситной точки, так как мартенсит вследствие бездиффузионной сдвиговой перестройки решетки наследует нехарактерный для ОЦК-растворов ближний порядок.

Работа поддержана грантами РФФИ 07-03-96021, НШ-5965.2006.3 и грантом Президента РФ МК-3549.2007.8.

Литература

1. Штремель, М.А. Ближний порядок в тройных твердых растворах замещения-внедрения / М.А. Штремель, Ю.А. Крупин, Е.Б. Зарецкий // ФММ. – 1978. – Т. 46. – Вып. 5. – С. 984–993.
2. Kirchner, G. The Distribution of Chromium Between Ferrite and Austenite and the Thermodynamics of α/γ Equilibrium in the Fe–Cr and Fe–Mn System / G. Kirchner, T. Nishizawa, B. Uhrenius // Met. Trans. – 1973. – V. 4, № 1, P. 167–172.
3. Мирзоев, А.А. Расчет параметров стабильности ГЦК-растворов Fe–Cr с использованием результатов первопринципного моделирования / А.А. Мирзоев, М.М. Ялалов, Д.А. Мирзаев // ФММ. – 2007. – Т. 103, № 1. – С. 86–90.
4. P.J. Alberry, P.J. Interdiffusion of Cr, Mo and W in Iron / P.J. Alberry, C.W. Haworth // Metal Science. – 1974. – V. 8. – P. 407–412.
5. Могульников, Б.М. Термодинамика железоуглеродистых сплавов / Б.М. Могульников, И.А. Томилин, Л.А. Шварцман. – М.: Металлургия, 1972. – 328 с.
6. Гамма-альфа превращение в низкоуглеродистых сплавах Fe–Cr / Д.А. Мирзаев, С.Е. Карзунов, В.М. Счастливцев и др. // ФММ. – 1986. – Т. 61. – Вып. 2. – С. 331–338.
7. Лесник, А.Г. Модели межатомного взаимодействия в статистической теории сплавов / А.Г. Лесник. – М.: Физматгиз, 1962. – С. 43.
8. Hillert, M. Gibbs Energy of Solid Solutions of C, Cr, Mn, Mo and Ni in Fe / M. Hillert, M. Waldenström // Scand. J. of Metallurgy. – 1977. – V. 6. – P. 211.
9. Kirkaldy, J.S. Diffusion of Manganese in Paramagnetic BCC Iron / J.S. Kirkaldy, P.N. Smith, R.C. Sharma // Met. Trans. – 1973. – V. 4, № 2. – P. 624–625.
10. Нохара, К. Самодиффузия и взаимная диффузия в γ -твердых растворах системы железо–марганец / К. Нохара, К. Хирано // Нихон киндзоку гаккайси. – 1973. – Т. 37, № 1. – С. 51–61.
11. Штейнберг, М.М. Гамма-альфа превращение при охлаждении сплавов железо–марганец / М.М. Штейнберг, Д.А. Мирзаев, Т.Н. Пономарева // ФММ. – 1977. – Т. 43. – Вып. 1. – С. 166–172.

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ Cu–Ni–O*

Г.Г. Михайлов, О.В. Самойлова, Е.А. Трофимов,
А.Ю. Сидоренко, И.Ю. Пашкеев

В настоящее время рафинировочные предприятия перерабатывают значительные объемы черновой меди с повышенным содержанием никеля. При рафинировании меди от никеля возникают определенные трудности. Существенную их часть можно объяснить тем, что медь и никель характеризуются сравнительно небольшим различием в сродстве к кислороду [1].

Для лучшего понимания сути фазовых равновесий, реализующихся в системе Cu–Ni–O, полезно построить поверхность растворимости кислорода в металле (ПРКМ) для этой системы. Такая диаграмма отражает связь содержания кислорода и никеля в жидкой меди, находящейся в равновесии с различными оксидными фазами этой системы и, в частности, показывает, при каких условиях возможна реализация равновесия жидкий металл – твердый NiO – оксидный расплав.

Для построения ПРКМ необходимо описать фазовые равновесия, реализующиеся в оксидной системе Cu₂O–NiO. Данных по диаграмме состояния системы Cu₂O–NiO в литературе очень мало. В справочнике [2] сообщается, что это диаграмма эвтектического типа с координатами точки эвтектики: $T = 1218^\circ\text{C}$ (1491 K); 96,1 мас.% Cu₂O; 3,89 мас.% NiO (рис. 1).

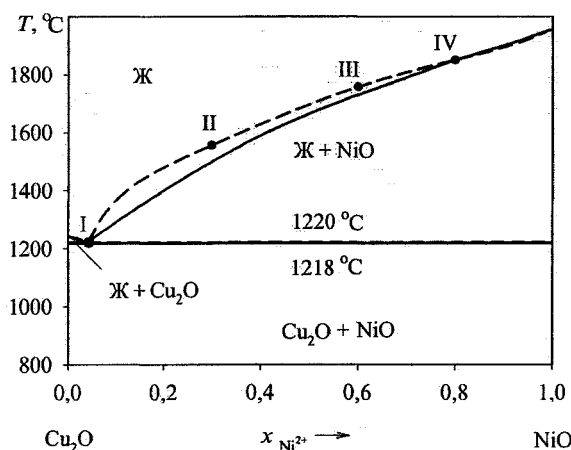


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Cu₂O–NiO: сплошные линии – справочные данные [2]; штриховые линии – результаты расчета. Точками обозначены равновесия, используемые при расчете

Для расчета активностей компонентов оксидного расплава в настоящей работе использовалось приближение теории субрегулярных ионных растворов, согласно которой

$$\lg a_1 = \nu_1 \lg x_1 + \frac{\nu_1 [3x_1^2 x_2^2 Q_{1112} + x_1 x_2^2 (2 - 3x_1) Q_{1122} + x_2^3 (1 - 3x_1) Q_{1222}]}{2,3RT}; \quad (1)$$

$$\lg a_2 = \nu_2 \lg x_2 + \frac{\nu_2 [x_1^3 (1 - 3x_2) Q_{1112} + x_1^2 x_2 (2 - 3x_2) Q_{1122} + 3x_1^2 x_2^2 Q_{1222}]}{2,3RT}. \quad (2)$$

Здесь x – катионная доля компонента (обозначим Cu₂O в шлаке индексом 1, NiO – индексом 2); ν – стехиометрический коэффициент (для Cu₂O $\nu = 2$, для NiO $\nu = 1$); T – температура, K; R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,314$ Дж/(моль·K)); Q_{ijk} – энергетические параметры теории, Дж/моль.

Опираясь на известную информацию о системе Cu₂O–NiO, были подобраны значения Q_{ijk} :

$$Q_{1112} = 26\,123 \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{1122} = 28\,429 \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{1222} = 28\,177 \text{ Дж/моль}.$$

При расчете использовались следующие значения температур и теплот плавления для компонентов:

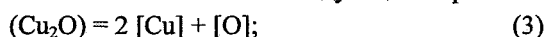
$$\text{Cu}_2\text{O}: T_m^\circ = 1242^\circ\text{C}; \Delta_m H_{T_m^\circ}^\circ = 64\,300 \text{ Дж/моль} [3];$$

$$\text{NiO}: T_m^\circ = 1957^\circ\text{C}; \Delta_m H_{T_m^\circ}^\circ = 50\,660 \text{ Дж/моль} [4].$$

Далее, используя параметры Q_{ijk} , были рассчитаны координаты линий ликвидус для диаграммы состояния Cu₂O–NiO (см. рис. 1).

Точка эвтектики расчетной диаграммы несколько отличается по составу от литературных данных. Координаты расчетной точки эвтектики: 4,59 мас.% NiO, $T = 1220^\circ\text{C}$.

Процесс образования оксидных фаз для системы Cu–Ni–O можно описать следующим образом:



Для реакций (3)–(6) можно записать следующие выражения для констант равновесия:

* Работа проведена при поддержке гранта РФФИ (проект № 07-08-00365).

$$K_{(\text{Cu}_2\text{O})} = \frac{a_{[\text{Cu}]}^2 \cdot a_{[\text{O}]}}{a_{(\text{Cu}_2\text{O})}} = \frac{[\text{Cu}]^2 \cdot f_{[\text{O}]} \cdot [\text{O}]}{x_{(\text{Cu}^+)}^2 \cdot \Gamma_{(\text{Cu}^+)}^2}; \quad (7)$$

$$K_{(\text{NiO})} = \frac{a_{[\text{Ni}]} \cdot a_{[\text{O}]}}{a_{(\text{NiO})}} = \frac{f_{[\text{Ni}]} \cdot [\text{Ni}] \cdot f_{[\text{O}]} \cdot [\text{O}]}{x_{(\text{Ni}^{2+})} \cdot \Gamma_{(\text{Ni}^{2+})}}; \quad (8)$$

$$K_{[\text{Cu}_2\text{O}]} = a_{[\text{Cu}]}^2 \cdot a_{[\text{O}]} = [\text{Cu}]^2 \cdot f_{[\text{O}]} \cdot [\text{O}]; \quad (9)$$

$$K_{[\text{NiO}]} = a_{[\text{Ni}]} \cdot a_{[\text{O}]} = f_{[\text{Ni}]} \cdot [\text{Ni}] \cdot f_{[\text{O}]} \cdot [\text{O}]. \quad (10)$$

Коэффициенты $f_{[\text{Ni}]}$ и $f_{[\text{O}]}$ можно выразить через параметры взаимодействия первого порядка:

$$\lg f_{[\text{Ni}]} = e_{\text{Ni}}^{\text{Ni}} \cdot [\% \text{Ni}] + e_{\text{Ni}}^{\text{O}} \cdot [\% \text{O}]; \quad (11)$$

$$\lg f_{[\text{O}]} = e_{\text{O}}^{\text{O}} \cdot [\% \text{O}] + e_{\text{O}}^{\text{Ni}} \cdot [\% \text{Ni}]. \quad (12)$$

При расчете ПРКМ системы Cu–Ni–O использовались следующие температурные зависимости констант равновесия:

а) для чистых твердых компонентов [5]:

$$\lg K_{[\text{Cu}_2\text{O}]} = -\frac{6500}{T} + 4,468; \quad (13)$$

$$\lg K_{[\text{NiO}]} = -\frac{9803}{T} + 6,365; \quad (14)$$

б) для компонентов шлакового расплава были получены следующие зависимости:

$$\lg K_{(\text{Cu}_2\text{O})} = -\frac{3141}{T} + 2,251; \quad (15)$$

$$\lg K_{(\text{NiO})} = -\frac{7157}{T} + 5,178. \quad (16)$$

Значения параметров взаимодействия $e_{\text{Ni}}^{\text{Ni}}$ и e_{O}^{O} заимствованы из литературных источников [6, 7]:

$$e_{\text{Ni}}^{\text{Ni}} = +\frac{63}{T}; \quad (17)$$

$$e_{\text{O}}^{\text{O}} = -\frac{630}{T} + 0,327. \quad (18)$$

Значение параметра взаимодействия e_{O}^{Ni} в ходе расчетов необходимо было уточнить. Использование литературных данных при расчёте приводит к тому, что изотермы растворимости кислорода в металле при равновесии металла с чистым твёрдым NiO становятся численно неоднозначны. При одном и том же содержании никеля равновесие реализуется при двух значениях содержания кислорода, что не имеет физического смысла. Снижение абсолютного значения e_{O}^{Ni} позволяет этого избежать (рис. 2).

В ходе работ по уточнению значения этого параметра, от литературного значения $e_{\text{O}}^{\text{Ni}} = -0,0335$ [1] при 1200 °C (температурная зависимость $e_{\text{O}}^{\text{Ni}} = -\frac{49,35}{T}$) параметр пришлось изменить до $e_{\text{O}}^{\text{Ni}} = -0,0250$ при 1200 °C (температурная зависимость $e_{\text{O}}^{\text{Ni}} = -\frac{36,83}{T}$).

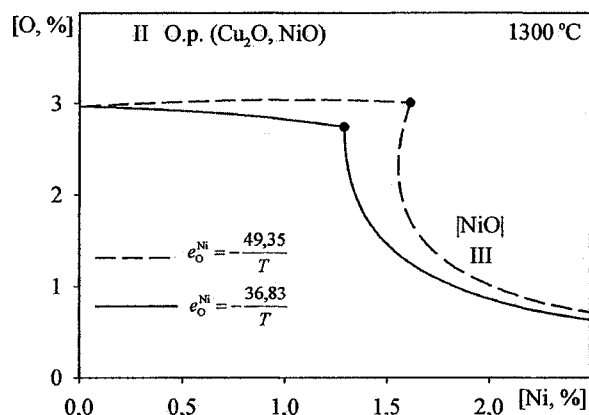


Рис. 2. Подбор параметра e_{O}^{Ni} для оптимизации вида кривой изотермы растворимости кислорода в металле при равновесии с твёрдым NiO

Таким образом, при расчете ПРКМ системы Cu–Ni–O использовали следующие значения параметров, характеризующих взаимодействие никеля с кислородом в жидкой меди:

$$e_{\text{O}}^{\text{Ni}} = -\frac{36,83}{T}; \quad (19)$$

$$e_{\text{Ni}}^{\text{O}} = -\frac{135,10}{T}. \quad (20)$$

ПРКМ системы Cu–Ni–O представлена на рис. 3.

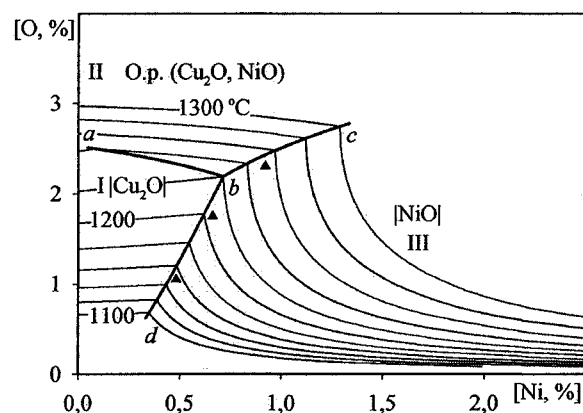


Рис. 3. ПРКМ системы Cu–Ni–O: ▲ – литературные данные [8]

Линия $a-b$ соответствует тройному равновесию металл – твёрдый Cu_2O – оксидный расплав (Cu_2O , NiO). С увеличением температуры эта линия уходит в сторону малых содержаний никеля. Линия $b-c$ соответствует тройному равновесию металл – твёрдый NiO – оксидный расплав (Cu_2O , NiO). С увеличением температуры она уходит в сторону больших концентраций никеля. Линия $b-d$ соответствует тройному равновесию металл – твёрдый Cu_2O – твёрдый NiO (без участия оксидного расплава, так как эта линия проходит ниже температуры эвтектического равновесия в системе Cu_2O –NiO). С увеличением температуры линия $b-d$ уходит в сторону больших концентраций никеля.

Точка *b* соответствует равновесию металл – твёрдый Cu₂O – твёрдый NiO – оксидный расплав. Координаты этой точки: $T = 1220,12\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{Ni}, \%] = 0,7124$, $[\text{O}, \%] = 2,1874$.

В области I (равновесие металла с чистым твёрдым Cu₂O) с увеличением концентрации никеля растёт концентрация растворённого в меди кислорода. В области II (равновесие металла с оксидным расплавом) и в области III (равновесие металла с чистым твёрдым NiO) концентрация растворённого в меди кислорода уменьшается с увеличением содержания никеля.

Положение линий *b–d* и *b–c* подтверждается данными исследователей, изучавших эту систему. Согласно обобщившим эти результаты авторам работы [8], минимальная концентрация никеля, при которой образуется оксид никеля, составляет 0,4...0,5 % при 1150 °C, 0,6...0,7 % при 1200 °C, 0,9...1,0 % при 1250 °C (см. рис. 3).

В ходе настоящей работы получены экспериментальные данные, подтверждающие, что при содержании никеля в медном расплаве 1 мас.% образуются включения оксида никеля NiO (рис. 4).

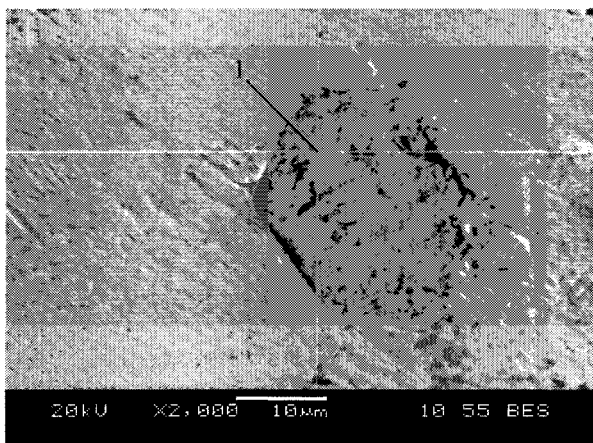


Рис. 4. Микрофотография поверхности шлифа образца меди с содержанием растворённого в ней никеля ~ 1 мас.%; 1 – включение оксида никеля

В ходе эксперимента в медно-никелевый расплав вводили оксид меди Cu₂O (в трубке из медной фольги). Исследование шлифа образца проводили с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6460LV, оснащенного спектрометром энергетической дисперсии для проведения количественного рентгеноспектрального микроанализа.

Выводы

1. Рассчитана диаграмма состояния системы Cu₂O–NiO.

2. Посредством термодинамических расчётов построена ПРКМ системы Cu–Ni–O. Имеющиеся литературные данные сопоставлены с положением линий расчетной ПРКМ.

3. Проведен эксперимент, демонстрирующий, что уже при концентрации никеля в меди ~ 1 мас.%, при окислении металлического расплава образуется оксид никеля.

Литература

1. Вольхин, А.И. Анодная и катодная медь / А.И. Вольхин, Е.И. Елисеев, В.П. Жуков. – Челябинск: Южно-Уральское книжное издательство; 2001. – 431 с.
2. Фром, Е. Газы и углерод в металлах / Е. Фром, Е. Гебхард. – М.: Металлургия, 1980. – 712 с.
3. Глушко, В.П. Термические константы веществ. База данных / В.П. Глушко – <http://www.chem.msu.ru/>
4. Физико-химические свойства окислов. Справочник / под ред. Г.В. Самсонова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1978. – 471 с.
5. Куликов, И.С. Раскисление металлов / И.С. Куликов. – М.: Металлургия; 1975. – 504 с.
6. Трофимов, Е.А. Взаимодействие никеля с кислородом в жидкой меди / Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 2002. – № 2. – С. 10–13.
7. Линчевский, Б.В. Термодинамика и кинетика взаимодействия газов с жидкими металлами / Б.В. Линчевский. – М.: Металлургия; 1986. – 222 с.
8. Козлов, В.А., Рафинирование меди / В.А. Козлов, С.С. Набойченко, Б.Н. Смирнов – М.: Металлургия, 1992. – 268 с.

СООТНОШЕНИЕ ПРЕДЕЛОВ ТЕКУЧЕСТИ ПРИ СЖАТИИ И РАСТЯЖЕНИИ У ШТАМПОВАННЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ДВУХФАЗНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Mg–Li–Al

**В.М. Елгин, А.А. Звонков, Ю.Д. Корягин,
Д.А. Мирзаев, Х.М. Ибрагимов, К.Ю. Окишев**

Как правило [1, 2], двухфазные сплавы системы Mg–Li–Al имеют содержание лития между 5 и 11 %. Двухфазными ($\alpha+\beta$) их называют, основываясь на фазовом составе после кристаллизации. В ходе охлаждения из каждой фазы может выделиться небольшое количество интерметаллидных фаз типа (Al, Zn)Li, $MgLi_2Al$ или $Mg_{17}Al_{12}$. Поэтому термообработанные сплавы могут в действительности состоять из 4...5 фаз.

Важной механической характеристикой сплавов, необходимой для расчетов на прочность, является предел текучести. Конструкторы обычно считают, что пределы текучести на сжатие и растяжение равны. Но это допущение не вполне точно. Рассмотрим данные [1, 2] о пределах текучести подобных сплавов, представленные в табл. 1.

Обращает на себя внимание то, что отношение $\sigma_{-0,2}/\sigma_{0,2}$ для двухфазных сплавов оказывается того же типа, что и для β -фазы. Среди про-

мышленных сплавов на двухфазной основе широкое распространение получили сплавы MA21 (7...10 % Li; 4...6 % Al; 3...5 % Cd; 0,8...2 % Zn; 0,15...0,5 % Mn) и MA21-1 (7...9 % Li; 4...6 % Al; 2...4 % Sn; 0,8...2 % Zn; 0,15...0,5 % Mn).

Сплав MA21-1, по существу, эквивалентен сплаву MA21. Оба сплава легко поддаются обработке давлением при температурах 240...300 °С. По своим прочностным характеристикам они несколько уступают магниево-литиевым сплавам на основе α -фазы, но существенно превосходят богатые литием сплавы на основе β -фазы. В табл. 2 приведены пределы текучести этих сплавов после различных обработок.

В лабораториях материаловедения КБМ и ЮУрГУ было проведено систематическое исследование механических свойств прессованных деталей из сплава MA21 в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Не приводя конкретных данных для пределов текучести, укажем только отно-

Таблица 1
Пределы текучести на сжатие и растяжение двухфазных ($\alpha+\beta$) сплавов на Mg–Li основе

Состав сплавов	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{-0,2}$, МПа	$\sigma_{-0,2}/\sigma_{0,2}$
Термически обработанные сплавы			
7Li–3Al	308	315	1,022
9Li–2Al	203	224	1,103
9Li–6Al	231	245	1,060
7Li–2Al–3Zn	189	224	1,185
9Li–2Al–7Zn	392	413	1,060
9Li–6Al–7Zn	357	364	1,020
Термообработка + холодная прокатка + старение 108 °С, 48 ч			
7Li–2Al–7Zn	252	273	1,080
7Li–4Al–7Zn	294	301	1,024
7Li–6Al	259	301	1,160
9Li–6Al–3Zn	203	224	1,103
9Li–8Al–12Zn	238	287	1,206

Таблица 2
Пределы текучести сплавов MA21 и MA21-1

Состояние сплава	MA21-1			MA21		
	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{-0,2}$, МПа	$\sigma_{-0,2}/\sigma_{0,2}$	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{-0,2}$, МПа	$\sigma_{-0,2}/\sigma_{0,2}$
Горячепрессованные прутки	180...220	240...280	1,33...1,27	170...210	220...260	1,23...1,24
Прутки, отожженные при 175 °С, 6 ч	160...200	190...230	1,19...1,15	160...200	180...220	1,13...1,10
Горячекатаные листы вдоль НП	170...210	200...240	1,18...1,14	170...210	200...240	1,18...1,14

шения $\sigma_{-0,2}/\sigma_{0,2}$ для трех взаимно перпендикулярных направлениях для большой серии образцов:

Ось I	1,34; 1,25; 1,33; 1,25; 1,33; 1,286; 1,179; 1,22; 1,36; 1,353; 1,271; 1,356
Ось II	1,25; 1,34; 1,20; 1,34; 1,21; 1,216; 1,349; 1,361; 1,408; 1,294; 1,267; 1,31
Ось III	1,27; 1,19; 1,31; 1,19; 1,247; 1,244; 1,337; 1,20; 1,459; 1,349; 1,367; 1,28

Средние значения отношения $\sigma_{-0,2}/\sigma_{0,2} = 1,29$; $1,30$; $1,28 \pm 0,02$ соответственно вдоль каждой оси. По существу оказалось, что в среднем $\sigma_{-0,2}/\sigma_{0,2} \approx 1,29$ и не зависит от направления вырезки образцов. А это означает, что кристаллографическая текстура, которая существенно влияла на отношение пределов текучести $\sigma_{-0,2}/\sigma_{0,2} < 1$ для α -сплавов с ГПУ решеткой, не оказывает такого воздействия в случае двухфазных сплавов. Более того, сама текстура α -фазы после прессования проявляется слабо. Хотя систематических дифракционных исследований текстуры мы не проводили, но оценочный эксперимент был выполнен. Головка разрывного образца была помещена плоской гранью в держатель образца дифрактомера ДРОН-0.5, а затем счетчик и образец были установлены в отражающее положение для рефлекса 004 ($2\theta = 96^\circ$). Затем счетчик и образец разъединили и наблюдали за изменением интенсивности по мере поворота образца. Изменение было относительно слабым и обусловлено, главным образом, эффектом дефокусировки. Текстура α -фазы почти отсутствовала, вероятно, потому, что деформация в процессе прессования при 280°C происходила главным образом в β -фазе. Сплав Mg-5 % Li (α -сплав) имеет при комнатной температуре предел текучести около 140 МПа, β -сплав Mg-14 % Li – около 80 МПа, то есть в 1,7 раза ниже. Но при температуре испытания 200°C для первого α -сплава $\sigma_{0,2} \approx 25$ МПа, а для второго β -сплава менее 5 МПа [2]. С повышением температуры β -фаза разупрочняется существенно сильнее, что обусловлено более низкими температурами плавления и меньшей энергией активации диффузии вакансий. Особенности микроструктуры исследуемого сплава МА21 также дают основания заключить, что пластическая деформация при прессовании проходила в основном в β -фазе. Ее кристаллы вытянуты, сплюснены, часто окаймляют тонкой прослойкой зерна α -фазы. Напротив, α -кристаллы приблизительно равноосны, они почти сохранили ту же форму, которая наблюдалась в литом состоянии. Деформация β -фазы проходит неоднородно. Наряду с прослойками между α -зернами, утонченными до предела, имеются протяженные довольно широкие участки β -фазы, как бы зажатые между α -зернами.

Мы можем указать несколько процессов, при-

водящих к росту отношения $\sigma_{-0,2}/\sigma_{0,2}$ в двухфазных сплавах. Один, уже отмеченный, эффект подавления текстуры в ГПУ фазе, второй – выделение частиц интерметаллидных фаз в ходе штамповки. И, наконец, третий – это неодинаковый механизм начала деформации при сжатии и растяжении. В условиях сжатия нагрузку воспринимает жесткий каркас из зерен α -фазы, контактирующих непосредственно между собой или через упрочненные тонкие прослойки β -фазы. При растяжении деформируются, в первую очередь, мягкие округлые участки β -фазы. Заметим, что отношение $\sigma_{-0,2}/\sigma_{0,2}$ должно зависеть от объемной доли β -фазы, а значит от содержания лития в сплаве. Колебания концентрации лития в пределах марочного состава будут приводить к изменению отношения $\sigma_{-0,2}/\sigma_{0,2}$.

Рассмотрим количественные оценки. М.А. Штрель [3] показал, что если различие пределов текучести двух фаз порядка два или меньше, то некоторые зерна прочной фазы текут раньше, чем невыгодно ориентированные зерна мягкой. Тогда предел текучести линейно меняется в зависимости от объемных долей двух фаз в сплаве:

$$\sigma_{0,2} = \sigma_{0,2}^\alpha \cdot f_\alpha + \sigma_{0,2}^\beta \cdot f_\beta; \quad (1)$$

$$\sigma_{-0,2} = \sigma_{-0,2}^\alpha \cdot f_\alpha + \sigma_{-0,2}^\beta \cdot f_\beta, \quad (2)$$

где $\sigma_{0,2}^\alpha$; $\sigma_{-0,2}^\alpha$; $\sigma_{0,2}^\beta$; $\sigma_{-0,2}^\beta$ – пределы текучести при растяжении и сжатии α - и β -фаз в сплаве. Таким образом

$$\frac{\sigma_{-0,2}}{\sigma_{0,2}} = \frac{\sigma_{-0,2}^\alpha \cdot f_\alpha + \sigma_{-0,2}^\beta \cdot f_\beta}{\sigma_{0,2}^\alpha \cdot f_\alpha + \sigma_{0,2}^\beta \cdot f_\beta}. \quad (3)$$

Уже отмечено, что для исследуемого сплава МА21 соотношение между объемными долями фаз было измерено методами металлографической стереометрии, точнее, методами секущих. Как известно [4], отношение длин отрезков прямой, пересекающих участки разных фаз, равно отношению объемных долей. Было найдено $f_\alpha = 0,666$; $f_\beta = 0,333$.

Далее будем считать, что в силу отсутствия текстуры в ГПУ α -фазе пределы текучести на растяжение и сжатие для этой фазы равны

$$\sigma_{0,2}^\alpha = \sigma_{-0,2}^\alpha. \quad (4)$$

У β -фазы предел текучести при сжатии выше, чем при растяжении, то есть

$$\sigma_{-0,2}^\beta = m \cdot \sigma_{0,2}^\beta, \quad (5)$$

где m – коэффициент, постоянный для данного сплава, но несколько изменяющийся при переходе от одного сплава к другому в зависимости от количества β -фазы. И, наконец, примем, что

$$\sigma_{0,2}^\alpha = p \cdot \sigma_{0,2}^\beta, \quad (6)$$

где p – коэффициент, показывающий соотношение пределов текучести α - и β -фаз; $p > 1$, так как α -фаза

Таблица 3

Связь параметра m и отношения $\bar{\sigma}_{-0,2}/\bar{\sigma}_{0,2}$

m	1	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2
$\sigma_{-0,2}/\sigma_{0,2}$	1	1,04	1,075	1,112	1,15	1,19	1,225	1,262	1,3	1,337	1,375

более прочная. Проведенные нами исследования по перераспределению элементов между фазами, а также данные работ М.Е. Дрица с сотрудниками [1, 2, 5] позволили заключить, что состав β -фазы близок к составу сплава МА18, тогда как α -фаза имеет состав, близкий к сплаву Mg–5%Li–5%Al–4%Cd. После горячего прессования и стабилизирующего отжига при 100 °С в течение 100 часов первый сплав имеет предел текучести $\sigma_{0,2}^{\alpha} = 137$ МПа, а второй сплав $\sigma_{0,2}^{\alpha} = 163$ МПа. Следовательно, $p = 1,19$. Рассчитаем предел текучести сплава МА21:

$$\bar{\sigma}_{0,2} = 137 \cdot 0,333 + 163 \cdot 0,666 = 154 \text{ МПа.}$$

Именно такой предел текучести действительно наблюдается у исследуемого сплава в исходном состоянии. Преобразуем выражение (3) к общему виду, разделив числитель и знаменатель на $\sigma_{0,2}^{\alpha}$:

$$\frac{\bar{\sigma}_{-0,2}}{\bar{\sigma}_{0,2}} = \frac{f_{\alpha} + mp \cdot f_{\beta}}{f_{\alpha} + p \cdot f_{\beta}} \approx \frac{2 + mp}{2 + p}. \quad (7)$$

При $p = 1,2$

$$\frac{\bar{\sigma}_{-0,2}}{\bar{\sigma}_{0,2}} = \frac{2 + 1,2 \cdot m}{3,2} = 0,625 + 0,375 \cdot m. \quad (8)$$

Зависимость отношения $\bar{\sigma}_{-0,2}/\bar{\sigma}_{0,2}$ двухфазных сплавов от параметра m показана в табл. 3, которая позволяет на основе установленного в эксперименте отношения пределов текучести на сжатие и растяжение определить величину m , рав-

ную отношению пределов текучести на сжатие и растяжение, но только для β -фазы. Для сплава МА21 величина $m = 1,8$, что позволяет надежно рассчитывать отношение $\bar{\sigma}_{-0,2}/\bar{\sigma}_{0,2}$ на основе формул (3), (6), (7).

Итак, показано, что анизотропия предела текучести в двухфазных Al–Mg–Li сплавах имеет другую природу, чем у однофазных образцов. Она обусловлена различием прочности индивидуальных фаз и формированием структуры, в которой кристаллы одной фазы окружают зерна другой, а также подавлением текстуры ГПУ фазы.

Работа поддержана грантом НШ-5965.2006.3.

Литература

1. Сверхлегкие конструкционные сплавы / М.Е. Дриц, З.А. Свидерская, Ф.М. Елкин, В.Ф. Трохова. – М.: Наука, 1972. – 144 с.
2. Магниево-литиевые сплавы / под ред. М.Е. Дрица. – М.: Металлургия, 1980. – 140 с.
3. Штремель, М.А. Прочность сплавов. Ч. II: Деформация / М.А. Штремель – М.: МИСиС, 1997. – 527 с.
4. Салтыков, С.А. Стереометрическая металлография / С.А. Салтыков. – М.: Металлургия, 1976. – 271 с.
5. Легкие сплавы, содержащие литий / М.Е. Дриц, Е.М. Падежнова, Н.Л. Рохлин и др. – М.: Наука, 1982. – 144 с.

ПЛАКИРОВАННЫЕ ОБСЫПКИ В ЛИТЬЕ ПО ВЫПЛАВЛЯЕМЫМ МОДЕЛЯМ

*Л.Г. Знаменский, О.В. Ивочкина,
А.С. Варламов, М.В. Судариков*

Метод литья по выплавляемым моделям (ЛВМ) обеспечивает решение важнейшей технологической задачи – изготовление из любых литейных сплавов точных тонкостенных отливок сложной конфигурации. Основным фактором, сдерживающим возможность роста производительности этого прогрессивного способа литья, является длительный цикл формообразования, вызванный необходимостью промежуточной сушки каждого из последовательно наносимых слоев керамического покрытия. Несоблюдение технологической продолжительности сушки приводит к браку форм и отливок, обусловленному отслоением покрытия при нанесении последующих слоев суспензии.

Известно, что период сушки керамического покрытия необходим для формирования его предварительного упрочнения. При использовании суспензии на этилсиликатном (ЭТС) связующем такое упрочнение возникает вследствие гелеобразования ЭТС-связующего. Ускоряющие этот процесс известные способы химического затвердевания слоев – воздушно-аммиачная сушка, попеременное нанесение этилсиликатных и жидкостекольных слоев керамического покрытия, окунание формируемого слоя оболочки в растворы щелочей [1], аммониевого октана, нейтрализованного октовой кислотой [2], сокращают по сравнению с воздушной сушкой цикл формообразования в 1,5...2 раза. Однако, являясь поверхностно-упрочняющими, эти способы вызывают неравномерное огеливание ЭТС-связующего в слое покрытия, приводящее к усадочным напряжениям и образованию микротрещин в пленке связующего, что значительно снижает потенциальную прочность керамической формы. Поэтому проблема ускоренного изготовления керамических форм с повышенными физико-механическими свойствами актуальна.

Ее решение в разработанной технологии достигается путем плакирования зернистых материалов катализаторами гелеобразования ЭТС-связующего и использования плакированных зернистых материалов (ПЗМ) в качестве обсыпки слоев керамического покрытия.

Учитывая указанное функциональное назначение ПЗМ, процесс их получения должен отвечать следующим требованиям:

– обеспечивать высокую степень равномерности распределения гелеобразующих веществ на частицах зернистого материала (ЗМ) и отсутствие его комкования;

– вызывать необходимую адгезию к частицам ЗМ гелеобразующих веществ, исключаящую их отслоение при обсыпке слоев керамического покрытия в кипящем слое ПЗМ;

– быть скоростным, относительно простым и дешевым.

Существующие способы плакирования ЗМ, применяемые при литье в оболочковые формы на синтетических смолах, не в полной мере отвечают приведенным требованиям и поэтому не обеспечивают необходимое для обсыпки слоев керамического покрытия качества ПЗМ.

В связи с этим разработан принципиально новый способ получения химически плакированных зернистых материалов. Путем впрыскивания в кипящий слой ЗМ аэрозоля предварительно подготовленной плакирующей смеси (ПС) достигаются ее ускоренное равномерное распределение и последующее затвердевание на зернах обрабатываемого материала, обеспечивающее ее необходимую адгезию к частицам ЗМ. В качестве ЗМ могут быть использованы шлифзерно электрокорунда № 16-80; сеяный шмот зернистостью 0,25...1 мм; кварцевый песок марок $1K_1O_2O_2$, $2K_1O_2O_2$, $1K_1O_2O_3$, $2K_1O_2O_3$ и др.

Основные параметры разработанного способа представлены в табл. 1.

Сущность процесса плакирования ЗМ в кипящем слое состоит в следующем. Равномерно увлажненные впрыскиванием аэрозоля ПС зерна верхних слоев кипящего слоя, как более тяжелые, мигрируют в нижние слои, а на их место перемещаются более легкие, неплакированные частицы ЗМ, которые подвергаются воздействию очередной порции аэрозоля. Процесс циклически повторяется, обеспечивая в отличие от обычных способов более высокую степень равномерности плакирования ЗМ при меньшем расходе ПС вследствие следующих факторов:

– увеличение поверхности контакта ПС с частицами ЗМ в результате ее подачи в виде аэрозоля;

– отсутствие между частицами ЗМ в псевдоожиженном состоянии «раздавливающих» нагрузок, приводящих к отслоению пленки ПС;

– совершение каждой обработанной аэрозолем ПС частицей ЗМ в псевдоожиженном состоянии колебательных и вращательных движений, обеспечивающих равномерное растекание ПС по всей поверхности частицы ЗМ.

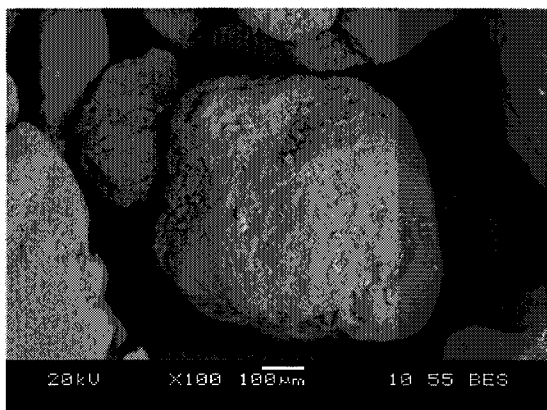
Для изучения структуры ПЗМ использовали электронный растровый низковакуумный микроскоп JEOL JSM 6460LV с волновым анализатором.

Основные параметры разработанного способа получения ПЗМ

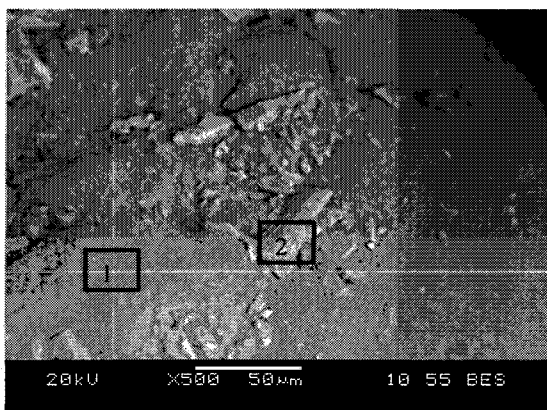
Таблица 1

Наименование параметра	Значение параметра
1. Состав ПС	Водный раствор жидкого стекла (плотность 1,5...1,25 г/см ³ , модуль 2,6...3,0) и феррохромовый шлак в соотношении (2...3):1 по массе
2. Количество ПС к массе ЗМ, %	1...4
3. Удельная скорость впрыскивания ПС на 1 м ² поверхности частиц ЗМ, кг/с	(3...5)·10 ⁻⁶
4. Время впрыскивания ПС, мин	10...15
5. Продолжительность затвердевания ПС, мин	25...40

На рис. 1 представлены микроструктура плакированного кварцевого песка с увеличением в 100 и 350 раз и результаты спектрального анализа, проведенного для участков 1 и 2. Последние показали, что после плакирования частицы зернистого материала покрыты тонким слоем жидкого стекла с заполнением «впадин» частицами феррохромового шлака, а также продуктами взаимодействия компонентов плакирующей смеси. Плакирование исключает вредное влияние глинистой составляющей кварцевого песка и обеспечивает требуемую адгезию гелеобразователя к частицам обсыпочногo материала.



а)



б)

Спектр	Количество элемента, мас.%						
	O	Na	Al	Si	K	Ca	Fe
1	46,95	2,09	3,40	44,78	0,51	0,48	1,79
2	46,74	2,06	2,44	15,21	—	32,07	1,48

Рис. 1. Микроструктура (а) и результаты спектрального анализа (б) ПЗМ

Получаемые разработанным способом ПЗМ использовались для изготовления керамических форм по выплавляемым моделям. При этом оценивались и сравнивались с базовым физико-механические свойства данных форм, а также исследовалась кинетика затвердевания слоев керамического покрытия.

В табл. 2 приведены результаты исследования физико-механических свойств керамических образцов, а на рис. 2 – фотографии микроструктур их поверхности. При этом в качестве обсыпки использовали обычный кварцевый песок марки 2К₁О₂03 (рис. 2, а) и песок, плакированный согласно разработанному способу получения ПЗМ 3% ПС (рис. 2, б). В обоих вариантах использовалась одна и та же суспензия на ГРЭТС-40 и пылевидном кварце. Гидролиз ЭТС-40 проводили раздельным способом на содержание SiO₂ 20 мас.% с применением растворителя – этилового спирта. Вязкость суспензии по ВЗ-4 составила 80 с для первого слоя и 70 с для последующих слоев покрытия.

Анализ полученных результатов показывает сокращение более чем в 2,5 раза цикла изготовления и повышение в 1,5 раза прочности керамических форм, изготовленных с применением ПЗМ. При этом на уровне микроструктуры у таких форм четко фиксируется процесс взаимодействия плакированной обсыпки с компонентами керамического покрытия на стадии формообразования.

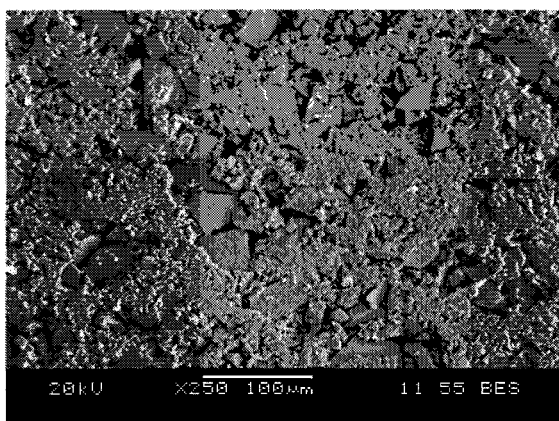
Наблюдаемое улучшение физико-механических свойств керамических форм может быть объяснено следующим механизмом ускоренного упрочняющего действия ПЗМ на слои ЭТС-суспензии. При плакировании частиц ЗМ, например кварцевого песка, смесью жидкого стекла и феррохромового шлака на них протекают известные процессы образования геля кремниевой кислоты и щелочных продуктов.

Применение в качестве обсыпочногo материала ПЗМ такой структуры приводит к взаимодействию его плакирующего слоя с ЭТС-связующим керамического покрытия. В результате взаимодействия входящие в состав плакирующего слоя зернистой обсыпки щелочные продукты, обладающие коагулирующим действием к ГРЭ, вызывают ускоренное, одновременное возникновение огромного числа центров гелеобразования

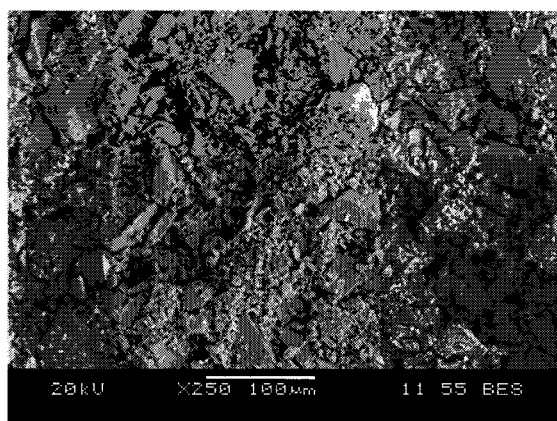
Таблица 2

Сравнительные показатели технологий

Наименование показателей	Варианты технологий	
	базовая	разработанная
1. Продолжительность сушки каждого слоя покрытия, ч	3,5...4,0	1,0...1,5
2. Общее время сушки 4-слойной формы, ч	16	6
3. Прочность образцов при изгибе, МПа:		
в холодном состоянии	3,2	4,8
в горячем состоянии при 900 °С	4,5	6,2



а)



б)

Рис. 2. Микроструктура поверхности керамических форм с применением обсыпки:
а – песок марки 2К₁О₂О₃; б – песок марки 2К₁О₂О₃, плакированный 4 % ПС

(ЦГ) ГРЭ. Причем ЦГ в отличие от существующих способов затвердевания слоев ЭТС-суспензии:

- формируются на готовой гель-подложке зернистой обсыпки, что обеспечивает более упорядоченное строение конденсирующегося из ЭТС-связующего геля кремниевой кислоты;
- возникают во всем объеме слоя ЭТС-суспензии, образуя объемно-замкнутую, каркасную структуру. Такая структура формирует необходимую прочность слоя задолго до его полного затвердевания, а также создает условия для более равномерного огеливания ЭТС-связующего в слое покрытия и релаксации возникающих при этом усадочных напряжений.

В результате появляется возможность ускоренно наносить слои ЭТС-суспензии без «потерь» потенциальной прочности изготавливаемой керамической формы.

Для оценки влияния ПЗМ на продолжительность затвердевания слоев ЭТС-суспензии исследовалась кинетика этого процесса. Использовалась установка, схема которой представлена на рис. 3.

С целью моделирования технологии изготовления керамической формы в емкость, выполненную из модельного состава (МВС-15), с установленными на ее боковых поверхностях электродах заливали суспензию, давали стек и осуществляли обсыпку получаемого керамического покрытия исследуемыми ПЗМ или обычной обсыпкой. Емкость с нанесенным слоем суспензии помещали в эксикатор с водой для поддержания постоянной влажности и температуры.

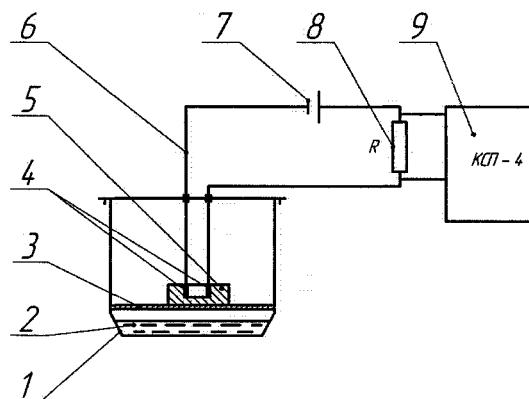


Рис. 3. Схема установки для исследования кинетики затвердевания слоев керамического покрытия:
1 – эксикатор; 2 – вода; 3 – сетка; 4 – никелевые электроды; 5 – емкость из модельного состава; 6 – соединительные провода; 7 – источник постоянного тока ВСП-33; 8 – сопротивление; 9 – потенциометр КСП-4

Учитывая, что процесс затвердевания керамического покрытия сопровождается изменением его электрических параметров, степень затвердевания нанесенного слоя определялась по формуле

$$q = \frac{U_n - U_\tau}{U_n - U_n} \cdot 100 \%,$$

где U_n – начальное падение напряжения на резисторе, соответствующее моменту нанесения слоя; U_τ – падение напряжения на резисторе в отсчитываемый момент времени; U_n – установившееся

постоянное падение напряжения на резисторе, соответствующее полному затвердеванию слоя.

Значения U_n , U_τ , U_n определялись на основе снимаемой на потенциометре КСП-4 зависимости $U_R = f(\tau)$.

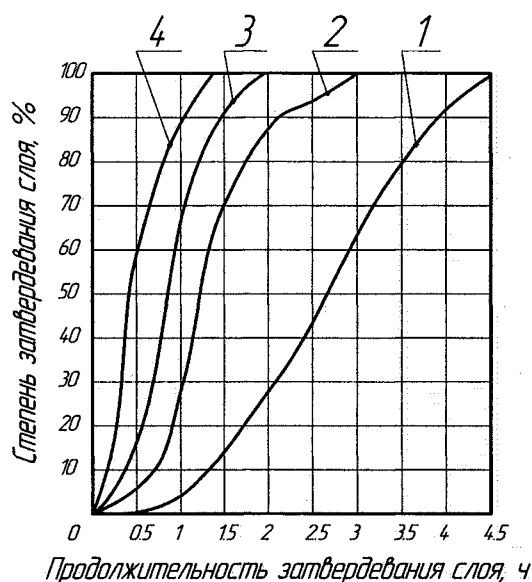


Рис. 4. Влияние вида обсыпки на кинетику затвердевания слоев ЭТС – суспензии: 1 – песок марки $2K_2O_3$; 2, 3, 4 – плакированный песок марки $2K_2O_3$; 2 – 1 % ПС, 3 – 2 % ПС, 4 – 4 % ПС

Приведенные на рис. 4 кинетические зависимости дают возможность определить технологически необходимую продолжительность затвердевания огнеупорных слоев керамической формы (τ_n), при котором происходит формирование прочности слоя, достаточной для нанесения последующих слоев керамического покрытия без отслоения и сравнить значения данного параметра τ_n для вариантов использования ПЗМ и обычной обсыпки.

Таким образом, разработанная технология позволяет значительно улучшить качество керамических форм и существенно сократить цикл формообразования и повысить производительность ЛВМ.

В настоящее время проводятся работы по изысканию новых плакирующих реагентов с целью комплексного улучшения технологических свойств керамических форм на различных связующих материалах.

Литература

1. Литье по выплавляемым моделям / под ред. Я.И. Шкленника и В.А. Озерова. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 1984. – 408 с.
2. Производство точных отливок / И. Дошкарж, Я. Габриель, М. Гоушть, М. Павелка. – М.: Машиностроение, 1979. – 296 с.

РАЗРАБОТКА ПРОТИВОПРИГАРНЫХ ПОКРЫТИЙ ЛИТЕЙНЫХ ФОРМ И СТЕРЖНЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕГЕНЕРИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ АБРАЗИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Е.Г. Антошкина, В.А. Смолко

Во всем мире наблюдается тенденция к переработке и утилизации отходов, образующихся в результате прохождения производственных циклов в различных отраслях промышленного производства. Применение промышленных отходов позволяет снизить расходы на их хранение, уменьшить штрафные санкции со стороны контролирующих органов, оздоровить экологическую и санитарно-гигиеническую обстановку.

Для заготовительных производств, в частности, литейно-металлургического, применение отходов позволит решить проблему освоения новых, недорогих и недефицитных материалов. Способы решения этой проблемы связаны с большими энерго- и ресурсозатратами и по экономическим причинам неприемлемы для многих промышленных предприятий, поэтому обязательна тщательная оценка технико-экономической целесообразности каждого из таких способов.

Тенденция к переработке и утилизации отходов различных производств, дающая решение проблем экологии, расширения сырьевой базы для заготовительных производств, а также экономии за счет отказа от дорогих исходных материалов в совокупности с проблемой пригара на стальном и чугунном литье требует разработки и применения эффективных противопригарных покрытий на основе недорогих и доступных материалов.

С этой целью рассматривали возможность применения регенерированных продуктов абразивного производства ОАО «КАЗ» в качестве огнеупорных наполнителей в составе противопригарных покрытий. Были исследованы и опробованы регенерированные продукты абразивного производства (ОСТ 2МТ-79-3/88, марка 12АРК или 12АРБ), имеющие следующий химический состав, %: 63,0...68,0 Al_2O_3 в α -форме; 18,0...20,0 SiO_2 ; 3,0...6,0 Fe_2O_3 ; 1,4...1,7 TiO_2 ; 0,5...0,9 CaO ; 0,6...0,8 MgO ; 0,08...0,16 Cr_2O_3 , п.п.п. – остальное. Гранулометрический состав регенерированного продукта абразивного производства: < 6 мкм до 20 %, от 6...40 мкм – 80 %. Насыпная плотность 1,35 г/см³. Данный материал не требует дополнительной подготовки и является готовым наполнителем противопригарных покрытий.

Технологичность регенерированного продукта абразивного производства оценивали с помощью электронно-микроскопического, петрографического, термогравиметрического, рентгенофазо-

вого анализа. Электронно-микроскопическими исследованиями, проводимых с помощью растрового электронного микроскопа «JEOL» JSM-6460 LV с микроанализатором, были выявлены структурные особенности кристаллохимического состояния поверхности огнеупорного наполнителя (рис. 1).

Применяя спектральный микрохимический анализ поверхности регенерированного продукта абразивного производства, было обнаружено содержание следующих химических элементов (в среднем, мас.%): С – 8...11 %; Al – 27...30 %; Si – 9...12 %, Fe – 1,5...2 %; Ti – 0,6...0,8 %, Mg – до 0,2 %, Ca – до 0,3 %, Cr – до 0,1 %, остальное – кислород. Обнаруженный на поверхности углерод входит в состав карбида кремния SiC и цементита Fe_3C , что подтверждается результатами рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (рис. 2).

Термогравиметрические исследования проводились на дериватографе системы Паулик-Эрден; скорость нагрева образца составила 15 °С/мин с максимальной температурой нагрева 1500 °С. Результаты дериватографических исследований показали, что в интервале температур 20...130 °С происходит удаление адсорбированной воды, 130...260 °С – удаление гидратной воды (рис. 3). Выгорание органической составляющей происходит в интервале температур 300...500 °С. Суммарные потери массы составили 10,235 мас.%. Прибыль массы в интервале температур 800...1400 °С обусловлена окислением железа.

На основе электронно-микроскопических, термогравиметрических, рентгенофазовых исследований, определения микрохимического анализа и структуры поверхности огнеупорных наполнителей и красок, были разработаны составы противопригарных покрытий, например состав для стального и чугунного литья, содержащий следующие компоненты, мас.%: огнеупорный наполнитель (регенерированный продукт абразивного производства) – 80,0...87,0; неорганическое связующее (формовочная огнеупорная глина) – 5,0...6,0 и органическое связующее (технический лигносульфонат ЛСТ) – 6,0...7,0; вода техническая – до плотности 1,60...1,65 г/см³. Покрытие наносили на поверхность пульверизацией. Формы и стержни после покраски сушились 2...3 часа при температуре 180...200 °С.

Используемый мелкодисперсный огнеупор-

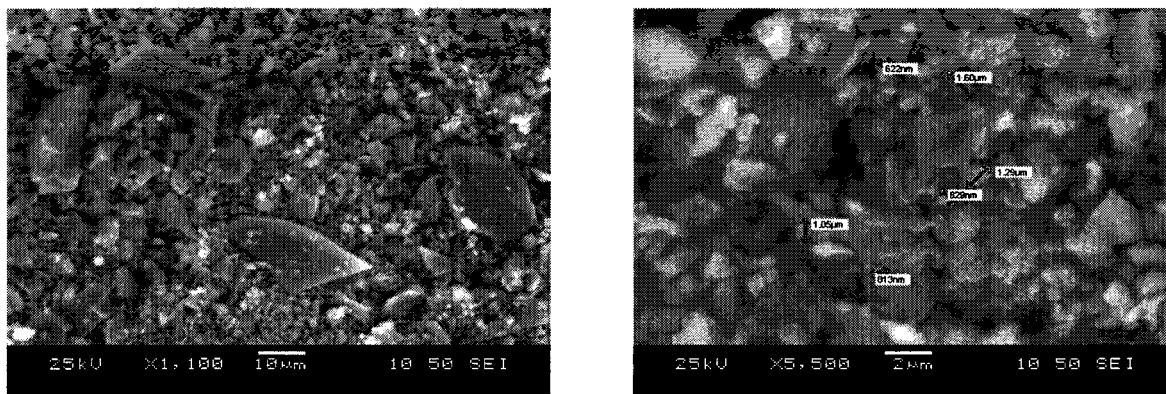


Рис. 1. Структура поверхности регенерированного продукта абразивного производства

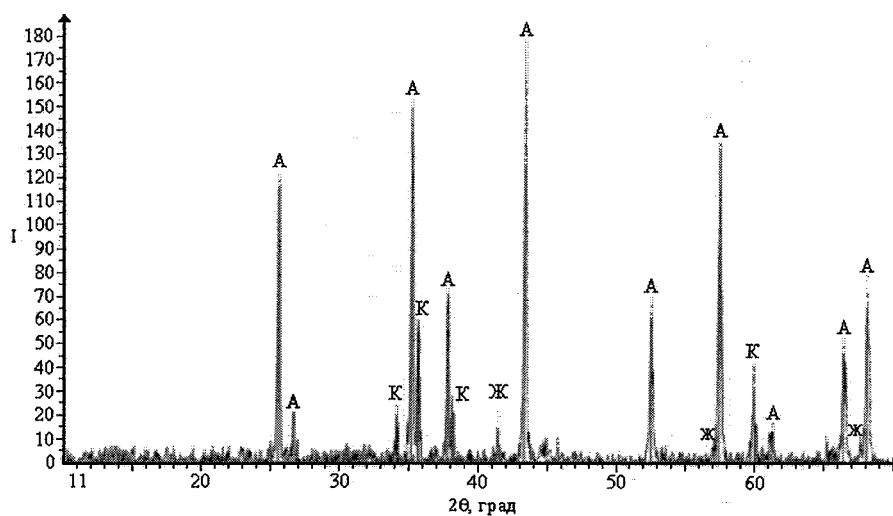


Рис. 2. Дифрактограмма регенерированного продукта абразивного производства: А – оксид алюминия Al_2O_3 ; К – карбид кремния SiC; Ж – карбид железа Fe_3C

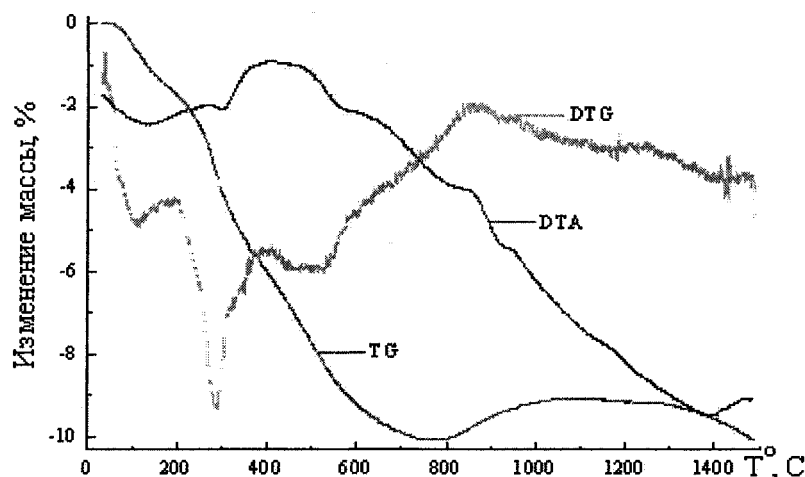


Рис. 3. Дериватограмма регенерированного продукта абразивного производства: DTG – скорость изменения массы образца; DTA – дифференциальный термический анализ; TG – изменение массы образца

ный наполнитель придает краске, образующей противопожарное покрытие, проникающие свойства, повышает седиментационную устойчивость и улучшает кроющую способность за счет структу-

рирования и создания тиксотропной структуры. Данное покрытие за счет увеличения глубины проникновения повышает поверхностную прочность форм и стержней, обеспечивая наряду со

снижением пригара уменьшение дефектов отливок по вине форм и стержней.

Опытно-промышленные испытания показали, что шероховатость поверхности отливки уменьшилась, а технологические параметры покрытия (седиментация, кроющая способность, склонность к растрескиванию и т.д.) улучшились по сравне-

нию с применяемыми противопригарными покрытиями.

Промышленные испытания подтвердили эффективность и технико-экономическую целесообразность применения противопригарных покрытий на основе регенерированных продуктов абразивного производства.

АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЛИТЕЙНЫХ ФОРМ И СТЕРЖНЕЙ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЛИТЫХ ЗАГОТОВОК И СОЦИАЛЬНО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА УСЛОВИЙ ТРУДА

В.Г. Гурлев

При производстве литых заготовок в «разовые формы» с использованием жидкостекольных смесей, такие виды работ как выбивка и очистка отливок относятся к тяжелым физическим работам. Ситуация усугубляется еще и тем, что данные операции, как правило, производятся в условиях повышенной запыленности и загазованности воздуха рабочей зоны. При этом, вследствие повышенной мышечной, психологической, нервно-эмоциональной нагрузок у рабочих отмечается ухудшение показателей психофизиологических функций и снижение работоспособности. Поиск путей, направленных на улучшение условий труда таких категорий работающих с учетом требований ГОСТ системы стандартов безопасности труда (ССБТ), регламентирующих безопасность производственных процессов и предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны, имеет актуальное значение для повышения производительности труда.

Проведенные, в этом плане, исследования охватывают два направления. Первое направление связано с технологическими решениями, направленными на улучшение показателей и характеристики производств, а второе – с улучшением условий труда работников занятых на производстве, уменьшением их утомляемости и повышением работоспособности. Влияние на работающих производственных факторов, в общем виде, может быть описано функцией ψ , связывающей их воздействие с состоянием человека и представляющей собой комплексный поправочный коэффициент

$$\psi = \varphi(\chi_1, \chi_2, \chi_3, \dots, \chi_m, F, \gamma), \quad (1)$$

где $\chi_1, \chi_2, \chi_3, \dots, \chi_m$ – факторы производственной среды; F – эмоциональный фон; γ – внутренние помехи в нервной системе человека.

При значениях $\chi_1, \chi_2, \chi_3, \dots, \chi_m$ выше некоторых допустимых уровней, качество работы человека в системе «человек–техника» начинает изменяться, чему соответствует изменение функции ψ . Комплексное количественное воздействие производственных факторов на работника изучается методами многофакторных инженерно-психологических экспериментов, согласно которым определяется аналитическая зависимость их влияния на показатель производительности (показатель действия работающих)

$$\Xi_p(\chi, t) = a_0 + a_1 t + a_2 t + \sum_{i=1}^m (b_i + b_i t) \chi_i +$$

$$+ \sum_{i>j}^m b_{ij} \chi_i \chi_j + \sum_{i=1}^m C_i \chi_i^2 + \dots, \quad (2)$$

где a_0, a_1, a_2, b_i, C_i – коэффициенты функционального ряда при переменных t, χ_i, χ_j , отражающих время работы и величины производственных факторов. При условии соблюдения адекватности показателей определения работоспособности человека, функция показателя работоспособности для случая модели второй степени будет иметь вид

$$\Xi_p(\chi, t) = \Xi_0(\chi, t) + \sum_{i=1}^m b_i(t) \chi_i + \sum_{i>j}^m b_{ij} \chi_i \chi_j(t) + \dots, \quad (3)$$

В результате реализации планов многофакторных экспериментов получают регрессионные модели, характеризующие влияние производственных факторов на действия работающих в системе «человек–техника».

Но сопоставлять между собой величины изменений действий работающих, выраженных в натуральных показателях (секунда, бит/с и т.п.), практически невозможно. Поэтому степень изменения действий работающих при воздействии производственных факторов может быть оценена отношениями

$$\psi = B_i/B_{ин} \quad \text{при } B_i \geq B_{ин}, \quad (4)$$

$$\psi = B_{ин}/B_i \quad \text{при } B_i \leq B_{ин}, \quad (5)$$

где B_i и $B_{ин}$ – соответственно существующие (определенные при эксперименте) и нормативные значения i -го показателя действия работающих.

Для оценки показателей действий работающих, занятых в различных технологических процессах литейного производства, при воздействии факторов производственной среды, были выбраны независимые друг от друга психофизиологические характеристики (табл. 1).

Одним из способов улучшения условий труда работников занятых на производстве стального и чугунного литья получаемых в разовых формах с использованием жидкостекольных смесей является снижение трудоемкости выбивки и очистки отливок, а также снижения запыленности воздуха рабочей зоны. Отработанная жидкостекольная смесь, прогретая до температуры 930...950 °С, после выбивки из отливок содержит кварцевые зерна прочно сцепментированных расплавом силиката натрия (рис. 1).

Таблица 1

Показатели психофизиологических величин

Наименование показателей	Обозначение и ед. измерения	Время пробы, с	Условия опытов			Время одного показателя, с	Нормативная величина
			время сигнала, с	число предъявлений	общее число предъявлений		величина показателя
Пропускная способность зрительного анализатора	η , бит/с	80–100	5–7	4–5	40–60	40–60	2,08
Время реагирования на дифференцировочный звуковой раздражитель	$ВР_{зд}$, с	0,7–1,2	2–6	33–35	320–480	15–56	0,187–0,20
Время реагирования на дифференцировочный световой раздражитель	$ВР_{сд}$, с	0,8–1,0	2–6	32–35	320–480	15–56	0,215–0,22
Координация движения руки (тремор) – число ошибок	N , шт	20–25	5–7	8–10	80–150	42–64	47–50

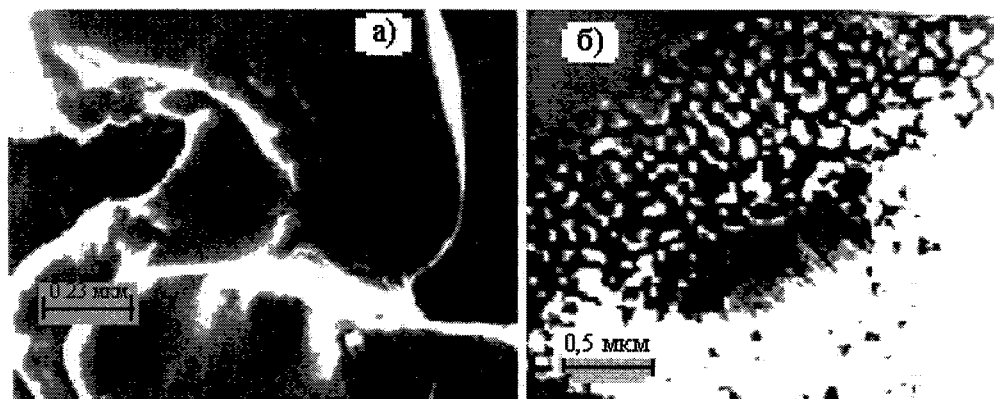


Рис. 1. Микроструктура стержневой смеси после выливки: а – силикатная оболочка прочно связывает зерна кварцевого наполнителя; б – (шлиф) наружная зона песчинок имеет вид мелкодисперсной системы

Силикатная оболочка прочно цементирует зерна кварцевого наполнителя и при остывании способствует их разрушению, наружная зона песчинок разрушена до мелкодисперсной системы. Это объясняется тем, что коэффициенты линейного расширения кварца и отвердевшего расплава силиката натрия различны. В интервале температур от 20 до 1000 °С они составляют: для SiO_2 – $5,4 \cdot 10^{-6}$; Na_2SiO_3 (в зависимости от модуля) – $(17,6...19,2) \cdot 10^{-6}$. Это приводит к возникновению растягивающих напряжений, разрушению зерен огнеупорного наполнителя и повышению пылевых деления при выбивании отливок и их очистке.

Применение новых технологий, например, создание органо- или алюмосиликатных связующих композиций, а также модифицирование жидкостекольного связующего позволяет снизить его

содержание в смесях с сохранением служебных, технологических и общих свойств (табл. 2–5). В качестве минеральных добавок использовались сульфат аммония, гидроксид алюминия и сульфат алюминия, выпускаемой отечественной промышленностью (ГОСТ 3769–98, ГОСТ 11841–99 и ГОСТ 3758–98), а также органические вещества – смола ФСМ-1 ТУ 6-05-1982-90; триэтанолламин (ТЭА) – ГОСТ 9257–90. Учитывая специфику производства отливок и технологические условия цехов, испытания производились на смесях, отверждаемых тепловой сушкой и CO_2 – газом.

В данном случае можно выделить две схемы модифицирования жидкостекольного связующего. По первой схеме в водный раствор силиката натрия вводятся вещества, как органического, так и неорганического происхождения, которые также

Таблица 2

Состав органо-силикатных связующих композиций и смесей

Наименование состава смеси	Состав связующей композиции (массовая доля компонентов в %)					Состав смеси (массовая доля компонентов в %)			
	ЖС ($\rho = 1,40\text{--}1,41 \text{ г/см}^3$, $M=2,95\text{--}3,0$)	ФСМ-1 (вод. р-р, $\rho = 1,08\text{--}1,10 \text{ г/см}^3$)	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (30–33 % вод. р-р, $\rho = 1,194\text{--}1,198 \text{ г/см}^3$)	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (10–12 % вод. р-р)	ТЭА (48–50 % вод. р-р, $\rho = 1,108\text{--}1,112 \text{ г/см}^3$)	Кв. песок $5\text{K}_2\text{O}_2\text{O}_3$ (нас. пл. $\rho = 1,20\text{--}1,25 \text{ г/см}^3$)	Связующая композиция СК-1	Связующая композиция СК-2	Связующая композиция СК-2
(ССТ-1) с СК-1	96,0–95,0	3,8–4,6	0,20–0,40			93,5–94,0	6,5–6,0		
(ССТ-2) с СК-2	97,0–95,0	2,8–4,0		0,2–1,0		93,5–94,0		6,5–6,0	
(ССТ-3) с СК-3	96–98				4–2	93,5–94,0			6,5–6,0

Таблица 3

Свойства смесей с органо-силикатными связующими композициями

Код смеси	Наименование свойств									
	Сырая прочность σ_c , кг/см ²		Пр. на растяж. σ_p , МПа		Работа выбивки W , Дж		Осыпаемость O_s , от. ед		Влажность W , %	Газопрон. γ , ед.
	расчет.	испыт.	расчет.	испыт.	расчет.	испыт.	расчет.	испыт.	испыт.	испыт.
ССТ-1	0,08–0,09	0,09–0,10	1,54 и более	1,40–1,55	10–17	7–18	0,1–0,4	0,3–0,4	3,5–4,5	Более 90–100
ССТ-2	0,030–0,07	0,04–0,07	1,40 и более	1,40–1,60	9,0–17,0	10–15	0,2–0,5	0,3–0,4	3,5–5,0	
ССТ-3	0,05–0,08	0,04–0,07	1,30–1,40	1,25–1,50	8–11	12–15	0,7–0,9	0,5–0,9	3,5–4,5	
Базовые смеси *		0,011–0,002		1,30–1,45		60 и более		0,2–0,5	4,5–5,0	

* Состав базовых смесей состоит из кварцевого наполнителя – 100 % и жидкостеклянного связующего ($M = 2,95\text{--}3,0$; $\rho = 1,49\text{--}1,50 \text{ г/см}^3$) – 9,0–9,5 % с добавлением древесных опилок.

Таблица 4

Состав алюмосиликатных связующих композиций и смесей

Код смеси	Составляющие смеси					Вид отверждения
	$\text{Al}(\text{OH})_3/\text{NaOH}$ – алюминатный раствор (Ar)	Ar/Gs – связующее (Sv)	кол-во связ-го (Sv), % от массы наполнит.	песок/гл. – наполнитель	песок/опгс (ЧМЗ) – наполнитель	
АСС-1	0,20–0,25	20/80	5,5–6,5	96/4		тепл. сушка
АСС-2	0,25–0,30	30/70	6,0–6,5	97/3		тепл.сушка
АСС-3	0,30	30/70	6,0–6,5		70/30	CO_2 и tepl. сушка
АСС-4	0,30	30/70	6,5–7,0		60/40	CO_2 и tepl. сушка

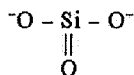
Таблица 5

Свойства смесей с АССК

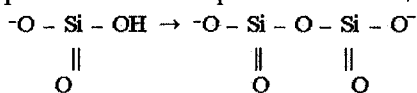
Код смеси	Свойства смесей с АССК							
	Сырая прочн. на сжатие σ_c , кг/см ²		Проч. на растяжение σ_p , МПа		Работа выбивки W , Дж		Осыпаемость O_s , ед	
	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	эксп.	расч.
АСС-1	0,15	0,12–0,16	0,95	0,80–0,96	0,00	2,0–3,0	0,35	0,20–0,30
АСС-2	0,07	0,07–0,14	1,12	1,12–1,50	1,0	1,0–3,0	0,4	0,3–0,4
АСС-3	0,09	0,10–0,08	0,40	0,45–0,60	2,0	2,0–5,0	–	0,3–0,4
АСС-4	0,07	0,07–0,08	1,0	0,7–1,1	10,0	2–15,0	–	0,3–0,4

образуют полимерные образования. Такой прием изложен во многих работах, где был применен принцип приготовления смешанных связующих композиций. То есть связующую жидкостекольную композицию готовили смешиванием водного раствора силиката натрия с водными растворами минеральных солей, подвергающихся гидролизу или водными растворами смол и эфиров. Несмотря на то, что в сильнощелочной среде (рН=13–14) комплексообразование затруднено, прочностные характеристики образцов с применением такого связующего, выше, чем на исходном жидком стекле. По другой схеме в связующую композицию добавляют вещества или изменяющие рН раствора, или воздействующие на процесс формирования структуры жидкостекольной композиции за счет полимеризации. При введении добавок такого типа часто трудно отделить их модифицирующее действие от отверждения. Кроме того, эти вещества ведут себя и как ПАВ, улучшающие взаимодействие связующей композиции с огнеупорным наполнителем.

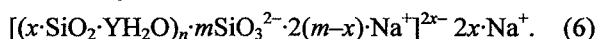
Образование полимерных кремнекислородных анионов анионов в жидкостекольном связующем основывается на предположении о метаформе исходного мономер-аниона



В результате гидролиза метасиликата натрия указанный ион приобретает активный гидроксил, который обеспечивает конденсацию силикатных мономерных анионов с образованием ион-димера



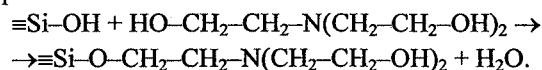
В результате образуются частицы геля кремниевой кислоты, которые обладают более вязкими свойствами и распределены по всему объему связующей композиции. Строение золя кремниевой кислоты в этом случае возможно представить следующей схемой



Исходя из условий термодинамического равновесия системы, процесс смачивания зерен наполнителя связующим при изготовлении смесей протекает при условии, если поверхностное натяжение твердого вещества $\sigma_{\text{тв}}$ больше поверхностного натяжения жидкости $\sigma_{\text{жл}}$. При уменьшении поверхностного натяжения жидкостекольного связующего существенно улучшается условия смачивания огнеупорного наполнителя, в результате чего образуются более тонкие связующие пленки, находящиеся в состоянии равновесия в течение некоторого времени. В этом случае равнозначной прочности различных смесей возможно достичь при меньшем содержании связующего за счет уменьшения в них внутренних напряжений и образования более плотной упаковки зерен огнеупорного наполнителя.

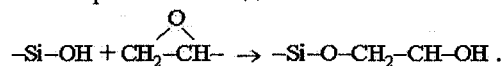
Используемые в качестве модификаторов органические вещества (спирты, простые эфиры, кетоны, амины, амиды – неионные водорастворимые соединения) играют роль «сшивающих» добавок. Своими функциональными группами эти соединения связываются с гидроксильными поверхностными группами жидкостекольного связующего, через водородные связи, выполняя, таким образом, функции «мостиков», сшивающих молекулы поликремниевой кислоты. Кроме того, используемые для модифицирования органические жидкости могут проявлять себя как ПАВ, улучшая взаимодействие связующей композиции с огнеупорным наполнителем.

Триэтанолламин относится к классу «сшивающих» добавок. Молекулы триэтанолламина могут образовывать в результате реакции с жидким стеклом, а также кварцевым наполнителем сложные эфиры

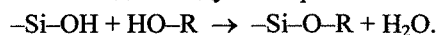


Введение триэтанолламина интенсифицирует поликонденсационные процессы в жидкостекольном связующем, что приводит к увеличению его вязущих свойств.

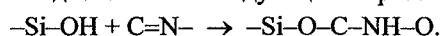
Предполагалось, что эти же свойства должны проявлять органические полимеры, содержащие гидроксильные карбоксильные, эпоксидные и другие полярные группы, способные к образованию водородных связей с поверхностными гидроксильными группами раствора силиката натрия. Например, полимеры, имеющие эпоксидные группы, взаимодействуют с поверхностью жидкого стекла по схеме



В случае полимера с гидроксильными группами может идти следующая реакция:

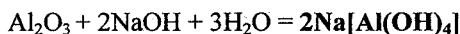


Полиизоцианаты взаимодействуют с поверхностью жидкого стекла следующим образом:

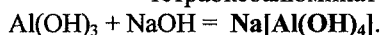


В результате данных теоретических предположений было предложено в качестве добавки использовать модифицированную фенолформальдегидную смолу ФСМ-1.

Кроме того, известные в настоящее время связующие композиции на основе водного раствора силиката натрия основаны на комплексообразовании алюмосиликатных систем. При смешивании раствора щелочи (раствор каустической соды) с оксидом алюминия (Al_2O_3) или с гидроксидом алюминия ($\text{Al}(\text{OH})_3$) возможно образование геля алюмосиликатов натрия. Приготовленная смесь добавляется в жидкостекольное связующее. В этом случае возможно протекание следующих процессов. Добавление в водный раствор силиката натрия алюминатных составляющих приводит к связыванию их в алюминаты натрия типа анальцима:



тетраоксоалюминат натрия



Таким образом, образовавшиеся частицы гидрооксоалюмината обладают более связующими свойствами.

После воздействия на такую систему высоких температур (например, температуры расплавленного металла) возможно получить разупрочненную структуру силиката. Гидрооксоалюминат натрия подвергается термодеструкции с образованием Al_2O_3 и NaOH и последующим их взаимодействием. Образовавшееся соединение 2NaAlO_2 (или $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) имеет высокую температуру плавления (около 1650°C не способствует образованию жидких силикатов и упрочнению формы после ее остывания. Следовательно, разработка алюмосиликатной связующей композиции позволит разработать смеси с необходимыми прочностными характеристиками до заливки металла в форму и разупрочнение силикатной прослойки после воздействия температуры расплавленного металла.

Микроструктура силикатных прослоек смесей с использованием органо- и алюмосиликатных связующих композиций после выбивки имеют пористое строение (рис. 2).

При проведении испытаний трудоемкость выбивки оценивалась по времени, затраченному на очистку одной тонны отливок, определяемому хронометрическим способом. Анализ приведенных данных показывает, что в среднем трудоемкость выбивки отливок с применением смесей с разработанными органо-минеральными связующими снизилась на $0,25 \dots 0,30$ часа на тонну.

Наиболее вредными из газообразных продуктов, выделяющихся при термической обработке разработанных связующих композиций являются фенол $\text{ПДК}_{\text{рз}} = 5 \text{ мг/м}^3$ и формальдегид $\text{ПДК}_{\text{рз}} = 1 \text{ мг/м}^3$ [4]. По результатам термогравиметрического анализа, выделение фенола и формальдегида, как остаточных (в смоле ФСМ-1 до $0,5\%$), так и образующегося в результате деструкции смоляного комплек-

са, возможно в интервале температур $150 \dots 250^\circ\text{C}$. В температурном интервале $80 \dots 140^\circ\text{C}$ содержание метилольных групп в фенолформальдегидной смоле уменьшается от 15% до 2% за счет протекания процессов поликонденсации, сопровождающихся выделением паров воды, образующихся в результате взаимодействия метилольных групп. В результате процессов, протекающих при взаимодействии смолы ФСМ-1 с минеральными добавками $(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и далее с силикатом натрия содержание остаточного фенола и количество метилольных групп в смоле в значительной мере снижается и, следовательно, уменьшается вероятность выделения этих продуктов в указанном температурном интервале. При воздействии на смесь высоких температур (температуры заливаемого металла) выделение фенола и формальдегида маловероятно, т.к. здесь имеет место не деполимеризация, а деструкция полимера, т.е. образуются не исходные мономеры (фенол и формальдегид), а происходит разрыв макромолекулярных цепей.

По результатам расчета загазованность от деструкции органо-минеральных компонентов в составах типа ССТ-1 и ССТ-2 массой $1000 \dots 1100 \text{ кг}$ на участке с условным объемом $9000 \dots 9500 \text{ м}^3$ составит: фенолом – $0,09 \dots 0,10 \text{ мг/м}^3$ и формальдегидом – $0,04 \dots 0,05 \text{ мг/м}^3$. Такие величины загазованности значительно ниже предельно допустимых концентраций воздуха рабочей зоны ($\text{ПДК}_{\text{рз}}$) для этих веществ.

Выбиваемость смесей определялась совместно с оценкой пылевыведения на установке (рис. 3), принцип работы которой следующий. На горизонтальном основании 1 установлена стойка 2, к которой прикреплен вертикальная направляющая трубчатая стойка 3, внутри которой перемещается рабочий боек 4. Исследуемый образец 5 помещается в цилиндрическую гильзу 6, разрушение которой производится бойком падающего груза 7. Высота падения груза фиксируется мерной шкалой направляющей стойки. К основанию подсоединена

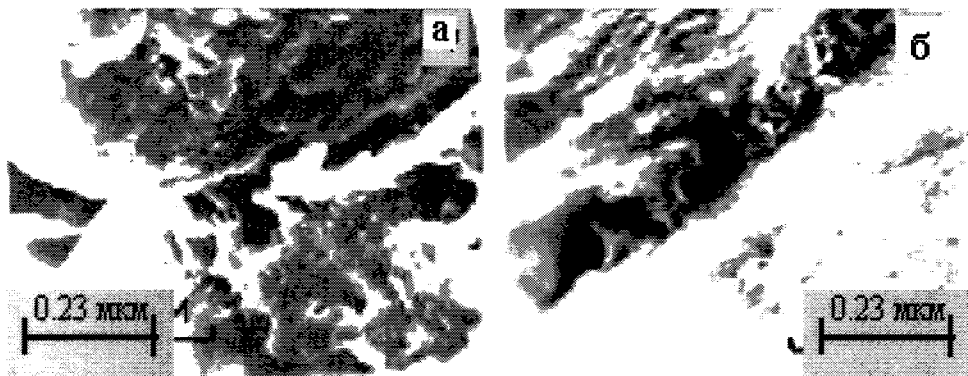


Рис. 2. Микроструктура стержневых смесей после выбивки из отливок: а – с органосиликатными связующими композициями; б – с алюмосиликатным связующим

пылевая камера 8, в которую подается воздух через сопло 9. На сетке 10 собирается разрушенная часть образца, отбор пылевидной части, которого производится при помощи патрона с фильтром 11 с учетом принципа изокINETичности.

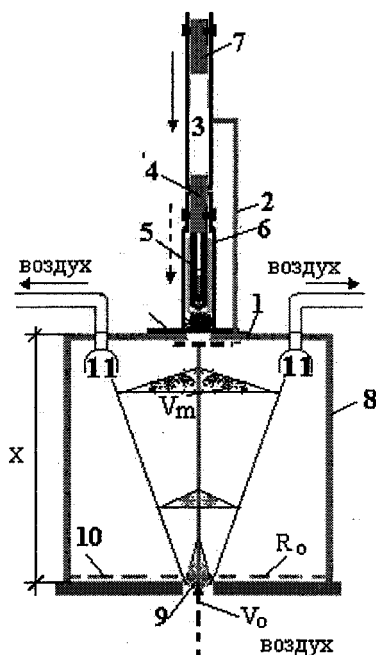


Рис. 3. Схема установки

В условиях производства на работающих определялось влияние следующих факторов: *запыленность воздуха рабочей зоны и трудоемкость выбивки отливок*. Влияние факторов фиксировалось в течение рабочей смены при учете производственного стажа работы в данных условиях. В качестве параметров оптимизации выбраны психофизиологические показатели, характеризующие различные действия работающих: *пропускная способность зрительного анализатора, время реагирования на дифференцировочный звуковой и световой раздражитель, координация движения руки (тремор)*.

После обработки данных экспериментов на ЭВМ были получены следующие регрессионные модели показателей действий работающих:

пропускная способность зрительного анализатора

$$\eta = 1,55 - 0,09C - 0,086T - 0,11\tau + 0,23\Pi +$$

$$+ 0,04C\Pi + 0,05T\tau + 0,056T^2 + 0,12\tau^2; \quad (6)$$

время реагирования на дифференцировочный звуковой раздражитель

$$BP_{дз} = (29,10 + 1,55C + 3,33T + 0,7\tau + 4,3\Pi +$$

$$+ 2,50T\Pi - 1,11C^2 - 2,7T^2 - 0,802\tau^2) \cdot 10^{-2}; \quad (7)$$

время реагирования на дифференцировочный световой раздражитель

$$BP_{дс} = (39,80 + 2,44C + 6,60T - 0,91\Pi +$$

$$+ 0,62C\tau + 1,21C\Pi + 1,12C^2 + 2,40T^2 +$$

$$+ 1,22\tau^2 - 1,50\Pi^2) \cdot 10^{-2}; \quad (8)$$

координация движения руки (тремор)

$$N = 110,6 + 21,81C + 18,70T + 6,10\tau + 12,12\Pi +$$

$$+ 11,81T\Pi + 4,80C^2 + 9,90T^2 + 3,81\Pi^2. \quad (9)$$

С учетом нормативных и физиологически возможных величин (см. табл. 1, 2) по выражениям (2) и (3) при помощи методов математического планирования и статистической обработки экспериментальных данных получено регрессионное уравнение обобщенного показателя действий работающих

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_p = & 0,586 - 0,060C - 0,073T - 0,031\tau - \\ & - 0,065\Pi + 0,022CT + 0,011T\tau - 0,012T\Pi + \\ & + 0,11C^2 + 0,020\Pi^2. \end{aligned} \quad (10)$$

Очевидно, что показатель действия работающих (\mathcal{E}_p) имеет максимальную величину $\mathcal{E}_p = 1,0$. Полученная модель позволяет оценить возможность реализации действий работающих при различных величинах производственных факторов. На рис. 4 и 5 приведены графические интерпретации модели исследуемых величин в виде номограмм.

Применение данной модели обобщенного показателя действий работающих (эргономический показатель) в условиях воздействия производственных факторов дает возможность оценить эффективность как технологических разработок, так и решения, связанные с улучшением условий труда.

Годовой экономический эффект при этом \mathcal{E}_T определяется по формуле

$$\mathcal{E}_T = \Delta\mathcal{E}_{\text{пт}} + \Delta M - (\Delta\Pi_{\text{в}} + C_{\text{н}}) \cdot E_{\text{н}}, \quad (11)$$

где $\Delta\mathcal{E}_{\text{пт}}$ – экономический эффект от улучшения условий труда; ΔM – снижение материальных затрат; $\Delta\Pi_{\text{в}}$ – дополнительные капитальные вложения на внедрение; $C_{\text{н}}$ – затраты на научные исследования и опытно-конструкторские разработки; $E_{\text{н}}$ – нормативный коэффициент окупаемости.

В структуре годового экономического эффекта от внедрения предложенных мероприятий, экономический эффект от улучшения условий труда является одной из ее составляющих. Этот показатель может быть определен по формуле

$$\Delta\mathcal{E}_{\text{пт}} = \frac{\Delta P \cdot t_{\text{дв}}}{100\%}, \quad (12)$$

$\Delta\mathcal{E}_{\text{пт}}$ – экономия от улучшений условий труда; ΔP – изменение производительности труда после внедрения разработок; $t_{\text{дв}}$ – время, затраченное на производство единицы продукции до внедрения.

Изменение производительности труда ΔP при внедрении разработок составит

$$\Delta P = K_{\text{вр}} \left(\frac{\mathcal{E}_{\text{ро}}}{\mathcal{E}_p} - 1 \right) \cdot 100\%, \quad (13)$$

где $K_{\text{вр}} = t_{\text{ф}}/8$ – временной коэффициент, учитывающий продолжительность воздействия производственного фактора в течение рабочей смены; $\mathcal{E}_{\text{ро}}$ – показатель действия работающих (эргономический показатель) до внедрения разработок; \mathcal{E}_p – показатель действия работающих (эргономи-

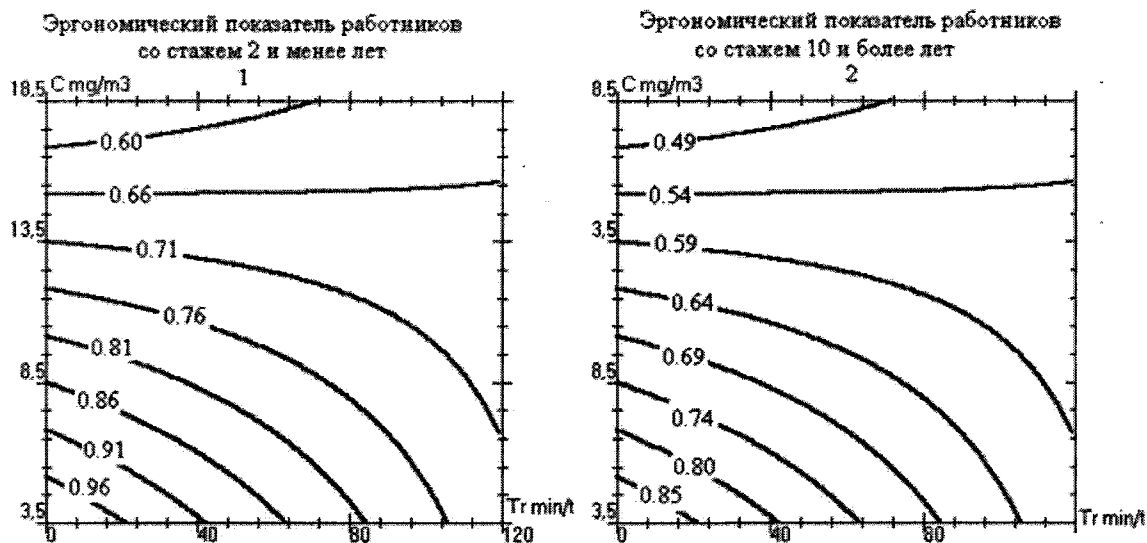


Рис. 4. Номограмма показателя действий работников занятых на технологических переделах после 2 часов от начало рабочей смены: 1 – рабочий стаж 2 года; 2 – рабочий стаж 10 лет

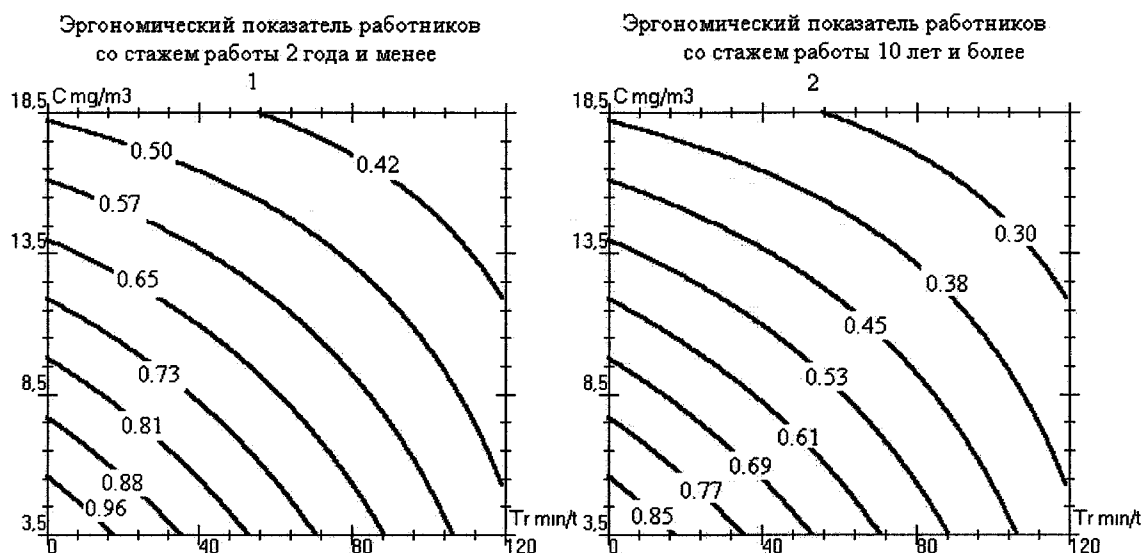


Рис. 5. Номограмма показателя действий работников занятых на технологических переделах после 5 часов от начало смены: 1 – рабочий стаж 2 года; 2 – рабочий стаж 10 лет

ческий показатель) при изменении условий труда; t_{ϕ} – фактическое время воздействия производственного фактора в течение смены ($K_{вр} = 1$, при $t_{\phi} = 8$ часам).

По данной методике была произведена оценка разработок, направленные на улучшение, как технологии, так и разработок, связанные с условиями

труда работающих. Внедрение разработок связанных с новыми технологиями на ряде машиностроительных заводов России позволили получить экономический эффект более 250 000–300 000 руб. в год.

При этом экономическая эффективность только от улучшения условий труда составила 400–600 руб. на единицу продукции.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РАСХОДА СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ГРАФИТИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ И НИППЕЛЕЙ

**Б.Ш. Дыскина, Е.М. Малютина,
В.А. Смолко, Г.А. Лысова**

Технологии переработки угля и нефти и получения углеродных материалов состоят из ряда основных и сопутствующих технологических операций (переделов), приводящих к превращениям исходного сырья в целевые продукты. Исходные сырьевые материалы, их качество, оптимально выбранное соотношение являются основными факторами, определяющими качество и экономику производства углеродной продукции. Удельный расход сырья зависит от вида продукции, совершенства технологии, исправности оборудования и квалификации персонала. Он возрастает с увеличением количества технологических операций и протяженности технологического транспорта.

Анализ динамики изменения (глубиной в 10 лет) действующих норм и фактического расхода сырьевых материалов при изготовлении графитированных электродов и ниппелей показал, что коксы (игольчатые и регулярные, нефтяные и пековые, электродные и ниппельные) – наиболее расходное сырье. Как известно [1], малосернистые нефтяные коксы в России не производятся. Практически вся графитированная электродная продукция изготавливается на импортном коксе, соответственно, проблема его экономии не теряет актуальности.

Цель работы – показать технологически обоснованный расход сырьевых материалов на изготовление единицы графитированной продукции промышленного электродного производства.

Технологический цикл производства графитированной электродной продукции начинается с транспорта сырья со склада в отделение прокалики сырого кокса или сушки прокаленного кокса. Прокаленный кокс подвергают дроблению, размолу, классификации на сортовые фракции. Затем производят его дозирование в соответствии с заданным гранулометрическим составом. В смесильной машине сначала перемешивают фракции прокаленного кокса, после чего дозируют связующее – каменноугольный пек, и смешивают массу до готовности. Из полученной массы прессуют «зеленые» заготовки, которые подвергают обжигу и графитации. Из графитированных заготовок изготавливают способом механической обработки непровитанные графитированные электроды. В случае пропитанных графитированных электродов технологический цикл удлиняется на две операции (пропитку и повторный обжиг), а для ниппелей – еще на четыре операции (еще одну пропитку и

обжиг с обдиркой после первого и второго обжига). При механической обработке в зависимости от сечения электродов и ниппелей образуется 25–30 % графитированной стружки (+1 мм) и пыли (–1 мм).

Прохождение сырья по технологическому циклу сопровождается безвозвратными потерями, а также нецелевым расходом на бракованную продукцию. До контакта со связующим основные потери сырья обусловлены пылением кокса. Перемешивание с пеком обуславливается выделением летучих веществ. При обжиге заготовок термические превращения связующего сопровождаются образованием и уносом летучих веществ, потеря массы заготовок колеблется в пределах 7–10 % [2]. В технологиях с пропиткой образовавшаяся при обжиге пористость заполняется пеком. Привес заготовок при первой пропитке составляет ~12 %, соответственно, потеря массы при повторном обжиге – 5–6 %. Ниппельные заготовки пропитывают дважды, используя перед повторной пропиткой операцию обдирки для вскрытия заплывших поверхностных пор. Привесы второй пропитки составляют ~6 %, потеря массы при последующем третьем обжиге колеблется от 2 до 4 %. При нагреве в процессе графитации происходит твердофазный сток дефектов, приводящий к переходу турбостратной структуры в графитовую, потеря массы заготовок составляет 2–4 % [2], за счет удаления гетероэлементов (1400–1800 °C), металлов (1800–2100 °C). При этом в заготовках возможно активное трещинообразование как следствие анизотропии структуры игольчатых коксов и удаления гетероэлементов, в частности серы. Трещиноватые заготовки бракуются. Для снижения брака в рецептуры на основе игольчатого или сернистого кокса вводится добавка Fe_2O_3 . Таким образом, кроме неизбежных технологических потерь, исходное сырье расходуется и на бракованные заготовки. Последние могут быть возвращены в технологию: их дробят, классифицируют по фракциям и используют в рецепте, что может способствовать снижению удельного расхода исходного сырья.

Исходя из текущего уровня развития техники и электродных технологий, экспериментальных результатов многолетних опытно-промышленных работ и учетом условий изменяющейся сырьевой базы, нами разработаны усредненные вероятные выхода годной продукции на каждом переделе (табл. 1). При использовании в рецептуре сухой

Таблица 1

Вероятные выхода годной продукции (мас.%) на переделах
производства графитированных электродов и ниппелей

Диаметр электродов, мм	450–610	450–610	Ниппели	75–500	75–350
Пропитка	нет	пропитка		непропитанные	
Технологический передел	Игольчатые коксы			Регулярные коксы	
	с серой 0,5 %			0,5 %	1,5 %
Мехобработка	75	73	70	76	60
Графитация	94,5	95	95	94	81
Обжиг-3	–	–	97	–	–
Пропитка-2 (привес 6 %)	–	–	99	–	–
Обдирка-2	–	–	95	–	–
Обжиг-2	–	94	95	–	–
Пропитка-1 (привес 12 %)	–	99	99	–	–
Обдирка-1	–	–	95	–	–
Обжиг-1	92	93	91,6	92	92
Прессование	99	99	99	99	99
Смешивание	99	99	99	99	99
Подготовка связующего	98	98	98	98	98
Подача окиси железа	99	99	99	–	99
Размол, рассев, дозирование					
– Прокаленный кокс	97	97	97	97	97
– Fe ₂ O ₃	96	96	96	–	96
Прокалка*: КЗ-8	–	–	–	78	78
Суммарный кокс	–	–	–	72,7	72,7
Транспорт кокса склад-СПЦ	98	98	98	98	98
Сквозной выход годной продукции	59,5	54,8	46,7	46,8 40,5	27,5 22,0

*Примечание. Прокалка коксов во вращающихся барабанных печах

шихты, состоящей из исходного кокса, предложенные выхода могут быть использованы на электродных заводах как переделные нормативы.

Поскольку российские электродные заводы работают на импортном сырье, коксы поставляются из разных стран и заводов-производителей. Отличающиеся сырье коксования и технология получения кокса, методы и оборудование тестирования качества каждого кокса обуславливают особенности технологических свойств даже при близких показателях товарного качества. Это обстоятельство, в свою очередь, требует корректирования рецептурно-режимных параметров технологии, соответствующего свойствам взятых в переработку сырьевых материалов (кокса, пека и возвратов), чтобы выход годных заготовок на переделах был не ниже приведенного в табл. 1.

По данным табл. 1 рассчитали удельный расход сырья для изготовления графитированных электродов непропитанных и пропитанных, а также ниппелей к ним с двойной пропиткой на основе игольчатого кокса (табл. 2) и регулярного кокса малосернистого с серой 0,5 % и сернистого – 1,5 % (табл. 3). Расчеты выполнены для рецептуры сухой шихты, состоящей из одного кокса и добавки Fe₂O₃.

Из данных табл. 2 и 3 видно, что удельный расход прокаленного игольчатого кокса находится

в пределах 1,23–1,33 т/т; прокаленного рядового малосернистого – 1,26–1,27 т/т; прокаленного сернистого – 1,86–2,11 т/т. В то время как удельный расход сырых коксов значительно выше: малосернистого кускового (+8 мм) составляет 1,62–1,63 т/т (суммарного – 1,75–1,82), т/т, сернистого кускового (+8 мм) – 2,38–2,71 т/т (суммарного – 2,55–3,02 т/т), так как прокаточные установки с вращающейся барабанной печью отличаются высокой производительностью, но с выходом годного прокаленного кокса порядка 70–75 % [3].

В последние годы производители сырого кокса отгружают потребителям преимущественно суммарный кокс. Тем самым электродные заводы вынуждены для производства графитированных электродов завозить большее количество кокса (до 30 %). При этом эта доля кокса обуславливает повышение экологической напряженности вокруг электродных заводов.

Расход каменноугольного пека определяется гранулометрическим составом коксовой шихты и количества пропиток, то есть зависит от ассортимента графитированных электродов и ниппелей.

Таким образом, показаны уровень технологического расхода сырьевых материалов в промышленном производстве графитированной продукции и предпочтительность работы электродных заводов на привозном прокаленном коксе.

Таблица 2

Расчетный удельный расход основных сырьевых материалов при изготовлении
графитированных электродов и ниппелей на основе прокаленного игольчатого кокса

Наименование продукции	Наименование сырья	Удельный расход сырья, т/т
ГЭ непропитанные Ø450–610 мм	Прокаленный игольчатый кокс	1,280
	0,5 % Fe ₂ O ₃	0,006
	Пек каменноугольный (СТП)-связующее	0,345
	Итого	1,631
ГЭ пропитанные Ø450–610 мм	Прокаленный игольчатый кокс	1,230
	0,5 % Fe ₂ O ₃	0,006
	Пек каменноугольный (СТП)-связующее	0,300
	Пек пропиточный	0,180
	Итого	1,716
Ниппели графитированные на игольчатом коксе	Прокаленный игольчатый кокс	1,330
	0,5 % Fe ₂ O ₃	0,007
	Пек каменноугольный (СТП)-связующее	0,410
	Пек пропиточный	0,290
	Итого	2,037

Таблица 3

Расчетный удельный расход основных сырьевых материалов при изготовлении
графитированных электродов на основе сырых нефтяных коксов регулярной структуры

Наименование продукции	Наименование сырья	Удельный расход сырья, т/т
ГЭ Ø75–150 мм	«Сырой» КЗ-8 (+8 мм) малосернистый	1,68
	Пек каменноугольный (СТП)	0,43
ГЭ Ø75–150 мм	Малосернистый суммарный	1,82
	Пек каменноугольный (СТП)	0,43
ГЭ Ø75–150 мм	КЗ-8 (+8 мм) с серой до 1,5 %	2,710
	1,0 % Fe ₂ O ₃	0,027
	Пек каменноугольный (СТП)	0,430
ГЭ Ø75–150 мм	Кокс суммарный с серой до 1,5 %	3,02
	1,0 % Fe ₂ O ₃	0,03
	Пек каменноугольный (СТП)	0,43
ГЭ Ø200–500 мм	КЗ-8 (+8 мм) малосернистый	1,633
	Пек каменноугольный (СТП)	0,350
ГЭ Ø200–500 мм	Кокс малосернистый суммарный	1,752
	Пек каменноугольный (СТП)	0,350
ГЭ Ø200–350 мм	КЗ-8 (+8 мм) с серой до 1,5 %	2,379
	1 % Fe ₂ O ₃	0,024
	Пек каменноугольный (СТП)	0,510
ГЭ Ø200–350 мм	Кокс суммарный с серой до 1,5 %	2,552
	1 % Fe ₂ O ₃	0,026
	Пек каменноугольный (СТП)	0,510

Литература

1. Проблема получения качественного кокса для производства графитированных электродов / В.Н. Фомина, Б.Ш. Мордухович, Т.В. Станчевская и др. // *Электрометаллургия*. – 2000. – № 4. – С. 15–17.

2. Чалых, Е.Ф. *Технология и оборудование*

электродных и электроугольных предприятий / Е.Ф. Чалых. – М.: *Металлургия*, 1972. – С. 432.

3. Опыт прокаливания нефтяного суммарного игольчатого кокса АО «Ново-Уфимский НПЗ» в печных агрегатах различного типа / Г.Г. Теляшев, Н.Р. Сайфуллин, В.А. Слободчиков и др. // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 1996. – № 7–8. – С. 7–9.

ПРИМЕНЕНИЕ АКТИВИРОВАННЫХ ШЛАКОСИЛИКАТНЫХ ОТХОДОВ В ЛИТЕЙНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

О.М. Пашнина, В.К. Дубровин

Литье по выплавляемым моделям в песчано-цементные формы позволяет изготовить высококачественное литье, преимущественно тонкостенное и сложнопрофильное, является высокопроизводительным процессом с низкой себестоимостью готовой продукции. Применение этой технологии не только для цветных, но и для черных сплавов, привело к проблеме повышенного брака из-за поражения поверхности литых изделий газовыми раковинами. Экспериментальные исследования и теоретический анализ возможных причин показал, что газовая пористость является следствием содержания в составе формовочных материалов гипса и высокого прогрева формы при заливке. Учитывая, что при заливке чугуна поверхность формы быстро прогревается до температуры металла 1000...1300 °С, следует ожидать одновременного выделения CO₂ и SO₂ в качестве продуктов взаимодействия CaSO₄ с углеродом металлического сплава. Таким образом, можно говорить о том, что углерод при высоких температурах является основной причиной распада CaSO₄ с образованием газообразных оксидов – CO₂, SO₂ и CO.

При изготовлении ажурного и тонкостенного литья из черных металлов, когда необходима заливка металла только в горячую форму, получение качественных изделий становится возможным в случае применения кристаллогидратного связующего с низким содержанием гипса. Вариантом ликвидации вредного влияния гипса на качество литых изделий является: исключение или уменьшение сульфата кальция в составе связующего.

Технология производства портландцемента заключается в тонком измельчении клинкера с введением различных добавок для получения требуемых свойств. Клинкером является обожженная до плавления или спекания сырьевая смесь определенного состава. Сырьевыми материалами для производства портландцементного клинкера чаще всего служат горные породы – глина и известняк, содержащие углекислый кальций. При обжиге они взаимодействуют между собой, образуя различные минералы, которые в основном определяют важнейшие строительные свойства портландцемента. Важнейшими минералами портландцементного клинкера являются:

- трехкальциевый силикат (алит) – 3CaO·SiO₂;
- двухкальциевый силикат (белит) – 2CaO·SiO₂;
- трехкальциевый алюминат – 3CaO·Al₂O₃;
- четырехкальциевый алюмоферрит – 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃.

Клинкер является полуфабрикатом, далее при производстве портландцемента для строительных

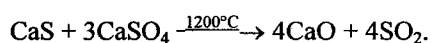
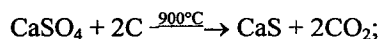
растворов и бетонов его размалывают с добавлением 3–6 % гипса, что необходимо для регулирования сроков схватывания после затворения его водой [1].

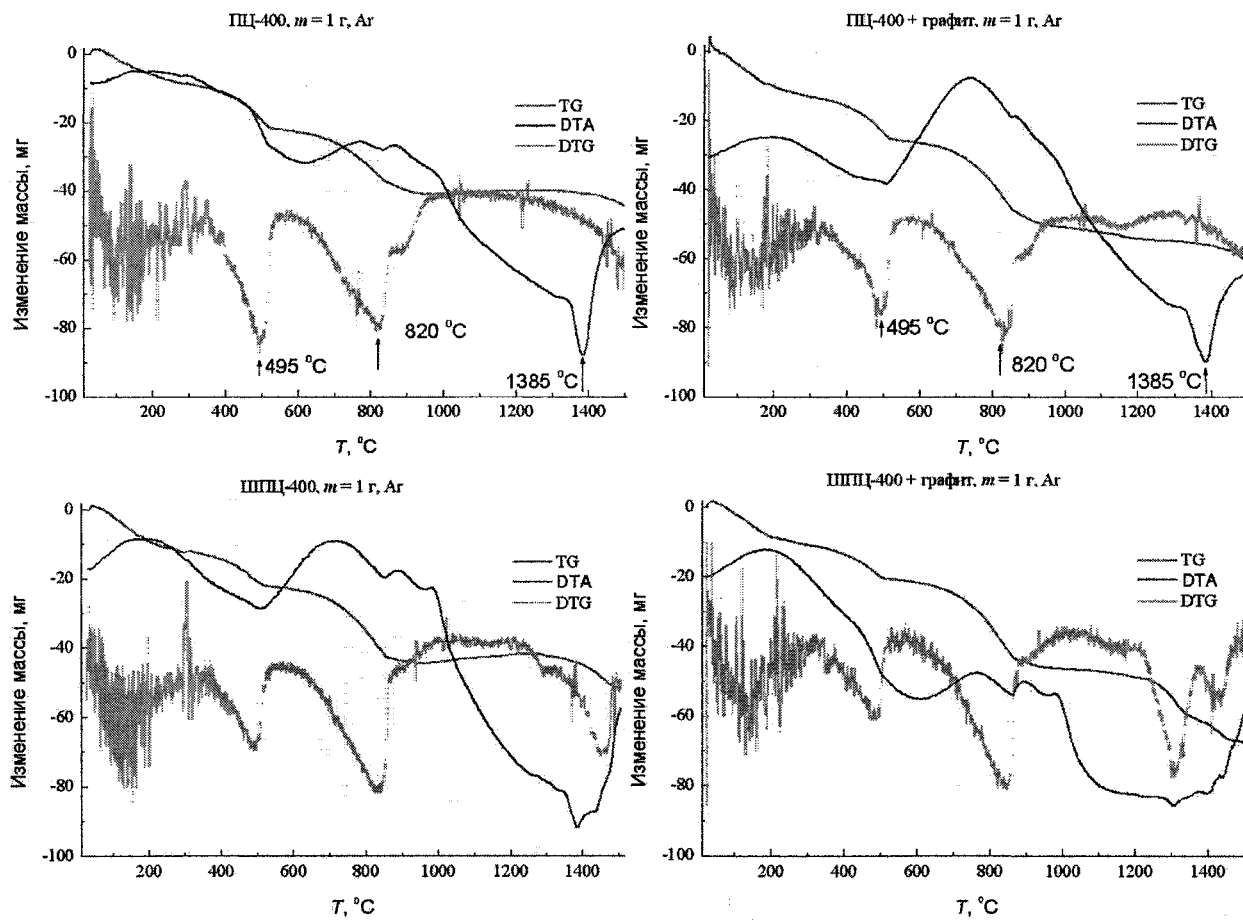
Так как портландцемент имеет основное применение в промышленности как строительный материал, то выпуск производится с учетом только требований строительной промышленности на его физико-химические, технологические и эксплуатационные свойства. Но видимые перспективы применения цемента в литейном производстве, как качественного, экономичного и экологически чистого связующего для получения точного литья, выдвигают свои критерии к продукции, выпускаемой цементными заводами. Производство безгипсового цемента технологически возможно – исключение добавки гипса на стадии помола клинкера.

Возможно и уменьшение фактического содержания гипса в портландцементе за счет разбавления его материалом, состоящим из основных оксидов CaO, SiO₂, Al₂O₃ и Fe₂O₃. Таким является шлак металлургического производства, содержащий большое количество двухкальциевого силиката 2CaO·SiO₂. Путем его диспергирования (до 3000...3500 см³/г) и добавления к портландцементу до 50 %, можно в 2 раза снизить содержание гипса в цементе, тем самым значительно ослабить отрицательное воздействие сульфата кальция, уменьшить брак по газовым раковинам при литье в цементные формы.

Таким образом, происходит эффективная утилизация отходов металлургического производства, при этом получение нового связующего материала с необходимым набором реологических свойств. Проведенные дериватографические исследования показали (см. рисунок), что во всем интервале температур шлакоцемент испытывает равномерное снижение массы, а в интервале температур 1000...1300 °С остается постоянным. Отсюда вытекает, что поведение шлакоцемента аналогично портландцементу, а также при высоких температурах стабильно и его можно использовать при производстве отливок из черных и цветных сплавов.

Сульфат кальция можно разложить путем нагрева при контакте с тонкоизмельченной угольной пылью. Сначала, при 900 °С, углерод восстанавливает сульфат кальция до сульфида, который в свою очередь при температуре 1200 °С взаимодействует с неразложившимся сульфатом, при этом образуется оксид серы (IV) и негашеная известь:





Дериватографические кривые нагрева затворенного портландцемента и шлакоцемента

Так как данные реакции идут с образованием газовой фазы, то снижение температуры разложения сульфата кальция будет способствовать снижению внешнего давления, т.е. обжиг в вакууме.

Для оценки взаимодействия шлакоцемента с углеродом в исследуемую пробу был добавлен графит в количестве 1 %. При одинаковых условиях испытания, дериватографическая кривая TG показывает, что в интервале температур 1000...1250 °C шлакоцемент с графитом претерпевает постоянную убыль массы, которая составляет 4,95 %, а в пробе портландцемент – графит зафиксирован значительный наклон кривой TG, значение уменьшения массы на этом участке температур равно 5,40 %. Таким образом, подтверждается возможность замены портландцемента шлак – цементом в качестве связующего в литейных технологиях, а также его преимущество при изготовлении чугунных отливок в песчано-цементные формы.

Особенностью двухкальциевого силиката является его способность увеличивать объем до 12 % в процессе охлаждения с 830 °C [2]. Уникальное свойство металлургического шлака расширяться при охлаждении, позволяет применить его в литейном производстве в качестве наполнителя песчано-цементной смеси. В этом случае шлак требует простой подготовки: сушки и измельчения,

причем диспергирование необходимо проводить до фракционного состава основного наполнителя – кварцевого песка, а именно 50...160 мкм. Шлак, имея однородный минералогический состав с цементом, играет роль компенсатора полиморфных превращений в песчано-цементной смеси, сопровождающихся изменением объема при высоких температурах, и является химическим аналогом связующего материала.

Применение активированных металлургических отходов в литейном производстве возможно в зависимости от степени диспергирования либо как добавка к цементному связующему, либо в качестве наполнителя формовочной смеси. Это позволяет решить задачи ресурсосбережения, значительно снизить себестоимость готовой продукции, увеличить производительность, повысить физико-химические и технологические свойства формовочной смеси и при этом значительно улучшить качество отливок.

Литература

1. Справочник по химии цемента / Ю.М. Бутт, Б.В. Волконский, Г.Б. Егоров и др. – Л.: Стройиздат, Ленинградское отделение, 1980. – 224 с.
2. Иванов, В.Н. Словарь-справочник по литейному производству / В.Н. Иванов. – М.: Машиностроение, 1990. – 384 с.

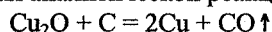
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА В МЕДНОМ РАСПЛАВЕ

А.И. Вольхин, Е.И. Елисеев, Г.Н. Колесов, Е.Н. Огнивова

В настоящее время один из важнейших результатов огневого рафинирования меди – концентрацию кислорода в анодном металле – определяют металлографическим методом в соответствии с ГОСТ 13938.13–93 «Медь. Методы определения кислорода», предназначенным для диапазона концентраций кислорода от 0,01 % до 0,15 %. К особенностям этого метода относятся:

- дискретность определения, обусловленная наличием в упомянутом стандарте фотографий лишь 7 эталонных шлифов (для концентраций кислорода в литой меди, %: 0,01; 0,015; 0,022; 0,035; 0,06; 0,09; 0,15;
- субъективность оценки концентрации, обусловленная индивидуальным опытом аналитика;
- невозможность использования этого метода для определения концентрации, превышающей 0,15 %.

С целью получения объективных данных о концентрации кислорода в меди в процессе ее огневого рафинирования исследовали альтернативный – весовой – метод анализа концентрации кислорода, сущность которого заключается в проведении аналитической реакции:



и определении убыли массы углерода. Образование монооксида углерода в этом случае обусловлено исходным избытком углерода и высокой температурой процесса. Метод предполагает плавление пробы металла в индукционной печи в графитовом тигле в защитной атмосфере аргона с последующим пересчетом убыли массы тигля на количество кислорода по стехиометрическому коэффициенту (1,333). Рекомендуемая схема анализа меди на кислород весовым методом приведена на рис. 1.

Для исследования этого метода из проб анодной меди были вырезаны образцы размером, мм: 20×20×10 (масса 32–34 г), которые плавил в графитовых тиглях размером, мм: 39 (высота) × 24 (внутренний диаметр) в индукционной печи марки Lifumat-Met-3.3. Было установлено:

- после расплавления образца реакция закиши меди с графитом протекает интенсивно в течение 40–60 с образованием значительного количества брызг металла (выход до 5 % от исходной массы образца), в связи с чем информативным является лишь изменение массы графитового тигля;

- в полученном слитке металлографическим методом кислород не обнаружен.

В процессе плавления остаточный кислород воздуха атмосферы печи неизбежно реагирует с

графитовым тиглем, что требует учета поправки убыли массы тигля. Величину поправки определяли повторным анализом плавленных (бескислородных) образцов по рекомендованной методике (табл. 1).



Рис. 1. Принципиальная схема определения кислорода весовым способом

Концентрация кислорода в опытном образце, определенная кристаллографическим методом, была равна 0,15 %. Доверительная оценка концентрации кислорода в опытных образцах, определенная весовым методом, при уровне значимости ошибки 0,10 была существенно больше – $0,310 \pm 0,025$ % (табл. 2).

Сравнение анализов одних и тех же проб анодной меди, выполненных металлографическим и весовым методами (табл. 3) также показывало превышение результатов весового анализа над результатами металлографического определения.

Указанная выше аналитическая реакция была положена в основу метода экспрессного определения концентрации кислорода в медном расплаве – без отбора проб, непосредственно в процессе плавки. В этом случае информативным являлось время, в течение которого расплав прореагирует с графитовой диафрагмой определенных размеров. Этот метод был реализован при помощи кислородного зонда состоящего из съемного наконечника и корпуса с измерительным блоком общей длиной 2,5 м (рис. 2). В торце наконечника расположена диафрагма 3, выполненная из реакционно-способного графита. Внутри наконечника и корпуса расположен изолированный от них разъемный

подпружиненный контактный стержень 6. На торце корпуса закреплен измерительный блок 13 (электронный таймер).

Работает зонд следующим образом. Перед анализом на контактный стержень подается потенциал +3 В относительно корпуса и в момент опускания наконечника в расплав включается измерительный блок – начинается отсчет времени, в течение которого расходуется графитовая диафрагма («времени жизни диафрагмы»). Материал диафрагмы 3 реагирует с кислородом по выше-приведенной реакции с интенсивным выделением газообразного продукта – монооксида углерода, перемешивающего расплав в зоне реакции. В результате через определенное время, зависящее от концентрации кислорода в расплаве, толщины диафрагмы и марки графита, расплав попадет внутрь наконечника и замыкает электрическую цепь измерительного блока – прекращается отсчет

Расчет поправки на горение тигля

Таблица 1

Показатель	Номер пробы			
	1	2	3	4
1. Масса тигля до плавки, г	15,6203	15,5355	15,4517	15,3637
2. Масса тигля после плавки, г	15,5355	15,4517	15,3637	15,2785
3. Убыль массы графитового тигля, г	0,0848	0,0838	0,0880	0,0852
4. Средняя убыль массы, г	0,0855			

Расчет концентрации кислорода в анодной меди

Таблица 2

Показатель	Способ определения	Номер пробы		
		1	2	3
1. Масса пробы меди, г	Результат измерения	32,8134	31,9386	34,5272
2. Масса тигля до плавки, г		16,2026	16,0390	15,8767
3. Масса тигля после плавки, г		16,0390	15,8767	15,7152
4. Поправка на горение тигля, г	Табл. 1	0,0855	0,0855	0,0855
5. Убыль массы графитового тигля, г	(2)-(3)-(4)	0,0781	0,0768	0,0760
6. Концентрация кислорода, %	(5)*133,3/(1)	0,317	0,321	0,293
7. Средняя концентрация, %	0,310			
8. Дисперсия	$230 \cdot 10^{-6}$			
9. Доверительный полуинтервал, %	$2,920 \cdot 0,015 / 1,732 = 0,025$			
10. Результат анализа, %	$0,310 \pm 0,025$			

- Примечания: 1. Обозначение (2) означает результат из строки 2 и т.д.
2. При расчете доверительного интервала приняты значения:
2,920 – критерий Стьюдента при уровне значимости ошибки 0,10 и числе степеней свободы 2;
0,015 – стандарт
 $1,732 = 3^{0,5}$, где 3 – количество параллельных результатов анализов.

Сравнение результатов анализа

Таблица 3

Метод анализа	Номер пробы				
	1	2	3	4	5
1. Металлографический	0,06	0,09	0,09	0,15	0,15
2. Весовой	0,17	0,20	0,26	0,24	0,30

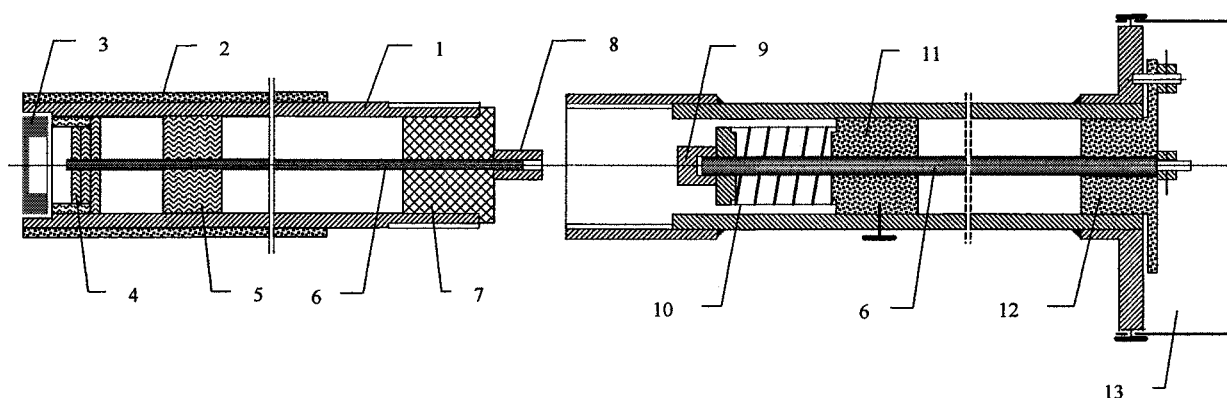


Рис. 2. Конструкция кислородного зонда: а – наконечник, б – корпус; 1 – чехол стальной, 2 – обмазка огнеупорная, 3 – диафрагма графитовая, 4 – уплотнение, 5 – набивка асбестовая, 6 – стержень контактный, 7 – втулка резьбовая, 8 – контргайка медная, 9 – контакт медный, 10 – пружина, 11 – втулка центрирующая, 12 – втулка упорная, 13 – измерительный блок

«времени жизни диафрагмы». Для следующего замера необходимо заменить съемный наконечник.

Анализ при помощи такого кислородного зонда медного расплава при его раскислении в промышленной печи показало закономерное увеличение длительности «времени жизни диафрагмы» по мере увеличения длительности процесса (рис. 3). Одновременно с анализированием расплава при помощи зонда из этого расплава отбирали пробы меди, в которых весовым методом определили концентрацию кислорода $[O]_{Cu}$, %, что позволило установить эмпирическую зависимость $[O]_{Cu}$ от «времени жизни диафрагмы» τ , с, с достоверностью аппроксимации не менее 0,98 (рис. 4):

$$[O]_{Cu} = 19,7 \tau^{-0,97}.$$

Таким образом, в отличие от принятого в настоящее время метода определения концентрации кислорода в меди предложенный метод анализа отличается простотой выполнения и реализации, удовлетворительной воспроизводимостью результатов и применим для определения концентрации кислорода непосредственно в процессе плавки, что позволяет использовать результат анализа для корректировки технологического режима данной плавки и повысить качество анодного металла.

Полученная возможность экспрессного определения концентрации кислорода в медном расплаве представляет безусловный интерес для совершенствования технологии огневого рафинирования меди.

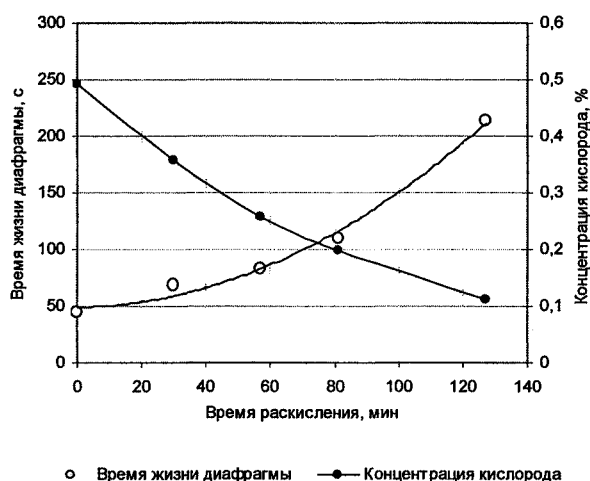


Рис. 3. Зависимость «времени жизни диафрагмы» и концентрации кислорода в медном расплаве от продолжительности его раскисления в промышленной печи

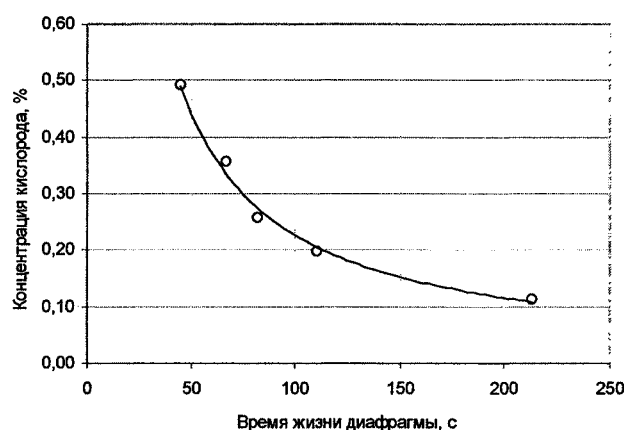


Рис. 4. Взаимосвязь между «временем жизни диафрагмы» кислородного зонда и концентрацией кислорода в медном расплаве

*Подписной индекс Вестника ЮУрГУ, серия «Металлургия» 29562,
объединенный каталог «Пресса России».
Периодичность выхода – 2 номера в год.*

*Информация о «Вестнике ЮУрГУ» и требования к оформлению статей
доступны в Интернет по адресу:
<http://www.susu.ac.ru/ru/science/publish/vestnik/>*

**ВЕСТНИК
ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

№ 9(109) 2008

Серия «МЕТАЛЛУРГИЯ»

Выпуск 10

Издательство Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 05.05.2008. Формат 60×84 1/8. Печать трафаретная.
Усл. печ. л. 6,97. Уч.-изд. л. 7,25. Тираж 500 экз. Заказ 74/137.

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