

ВЕСТНИК

ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО № 24 (124)
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА 2008

ISSN 1990-8482

СЕРИЯ

«МЕТАЛЛУРГИЯ»

Выпуск 11

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., Роцин В.Е.

СОДЕРЖАНИЕ

КИМЯШОВ А.А., ШТИН С.В., ЛЫКАСОВ А.А. Условия равновесия фаялита с железом	3
АСАНОВ А.В., БУХАРИНА В.Е., МАЛЬКОВ Н.В., СЕНИН А.В., РОЦИН А.В. Термодинамический анализ процессов твердофазной металлизации железотитановых концентратов Копанского месторождения	5
НЕВРАЕВА К.И., ПАШКЕЕВ И.Ю., МИХАЙЛОВ Г.Г. Восстановление кусковых хромовых руд месторождения «Центральное» массива Рай-Из твердым углеродом	9
ТРОФИМОВ Е.А., МИХАЙЛОВ Г.Г. Анализ процессов взаимодействия между медным расплавом и сопряженными неметаллическими фазами в системе Cu–Co–O	13

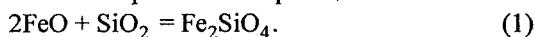
Содержание

ГУДИМ Ю.А., ГОЛУБЕВ А.А., ЗИНУРОВ И.Ю. Топливокислородный плавильный агрегат непрерывного действия, его применение в металлургии и для утилизации отходов	16
ЧУМАНОВ И.В., ВОРОНА Е.А. Анализ способов получения расходуемых электродов для ЭШП с использованием металлизированных окатышей и жидкой лигатуры	24
ПОТАПОВ В.И., СУРОВ А.Н., ИГИЗЬЯНОВА Н.А., РЯБИНИН Т.В. Генерации тепловой энергии в шлаковой ванне при электрошлаковом переплаве: математическое моделирование	28
МИРЗАЕВ Д.А., ОКИШЕВ К.Ю., СОЗЫКИНА А.С., МИРЗОЕВ А.А. Ближнее упорядочение атомов и мартенситное превращение в сталях, легированных хромом	32
МИРЗАЕВ Д.А., ОКИШЕВ К.Ю. Кинетика бейнитного превращения в малоуглеродистых сплавах железа	39
РУЩИЦ С.В., ИЛЬИЧЕВ В.Л. Нанодвойникование мартенситных кристаллов и теория адаптивных фаз	44
КОРЯГИН Ю.Д., РОХЛИН Л.Л., КАРЕВА Н.Т., НИКИТИНА Н.И. Влияние микролегирования на структуру и свойства двухфазных магниево-литиевых сплавов	47
ВЫДРИН А.В., ЧВАНОВА Е.Е. Усилие при существенно несимметричной прокатке листов	51
ДУБРОВИН В.К. Повышение качества отливок из жаропрочных сплавов путем фильтрационной очистки	55

УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ ФАЯЛИТА С ЖЕЛЕЗОМ

А.А. Кимяшов, С.В. Штин, А.А. Лыкасов

Данные по равновесиям Fe–Fe₂SiO₄–SiO₂ (I) и Fe–FeO–Fe₂SiO₄ (II) ограничены и имеют противоречивый характер. Равновесие (I) изучалось несколькими исследователями. Опытные данные разных авторов приведены в работе [1] и сравниваются по величине энергии Гиббса реакции



Результаты сравнения представлены на рис. 1.

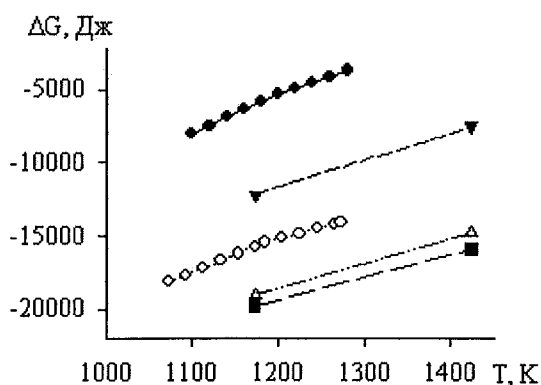
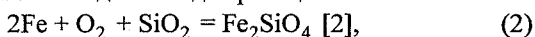


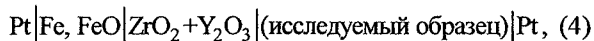
Рис. 1. Зависимость энергии Гиббса реакции (1) от температуры: ● – расчет по данным настоящего исследования; ▼ – данные Келли; ○ – расчет по справочным данным; Δ – данные Тейлора; ■ – данные Муана

Данные Муана и Тейлора согласуются между собой, но существенно отличаются от оценки этой величины, выполненной Келли. В настоящей работе энергия Гиббса реакции (1) рассчитана по справочным данным для реакций



Как видно из рис. 1, результаты расчета не воспроизводят имеющиеся в литературе данные. В связи с этим были предприняты экспериментальные исследования условий равновесий (I) и (II).

Экспериментальные данные получены методом ЭДС в виде температурной зависимости ЭДС гальванического элемента



где Fe, FeO – равновесная смесь железа и вюстита, ZrO₂+Y₂O₃ – кислородпроводящий твердый электролит, исследуемый образец – равновесная смесь Fe–Fe₂SiO₄–SiO₂ или Fe–FeO–Fe₂SiO₄. Образцы для исследований получали твердофазным синтезом из Fe, Fe₂O₃ и SiO₂. Порошок SiO₂ получали, измельчая монокристалл кварца. Смесь железа, гематита и кварца перетирали в агатовой ступке, спрессовывали в таблетки и спекали в вакууме. Продолжительность синтеза образца заданного химического и

фазового состава существенно зависит от дисперсности порошка кристаллического кварца. Крупные кристаллы SiO₂ медленно реагируют с оксидами железа и даже после 80-часовой выдержки при температуре 1273 К по данным микрорентгеноспектрального анализа в смеси Fe–FeO–Fe₂SiO₄ (II) наблюдались включения кварца. При использовании порошка кварца размером менее 80 мкм, после спекания в течение 45 часов, получили образцы соответствующие фазовым областям Fe–Fe₂SiO₄–SiO₂ (I) и Fe–FeO–Fe₂SiO₄ (II) диаграммы состояния систем Fe–Si–O. На рис. 2 изображен результат электронно-зондового микроанализа на спектрометре JEOL JSM – 6460LV (микрорентгеноспектральный анализ) образца фазового состава (II), а на рис. 3 – фазового состава (I).

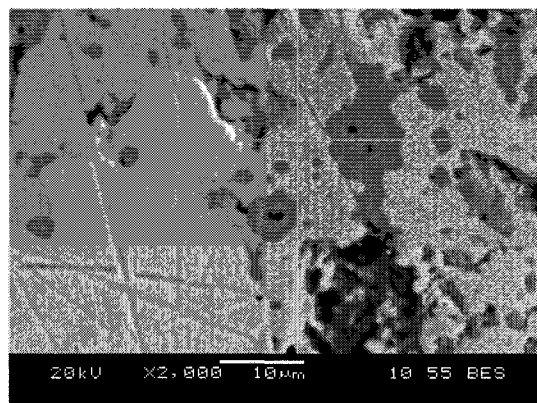


Рис. 2. Результат микрорентгеноспектрального анализа образца фазового состава (II)

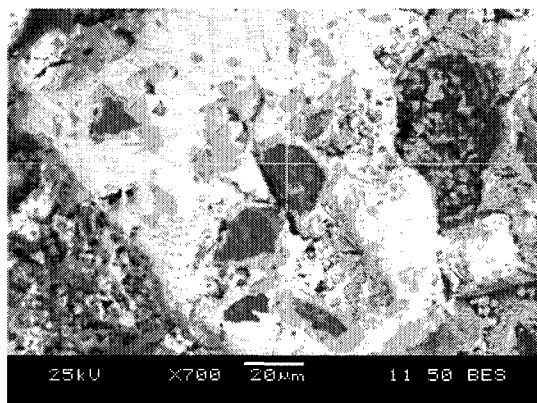


Рис. 3. Результат микрорентгеноспектрального анализа образца фазового состава (I)

На рис. 2 область, окрашенная в белый цвет, соответствует железу, светло-серая – вюститу, а темно-серая – фаялиту. На рис. 3 белая область соответствует железу, серая – фаялиту, а черная – кварцу.

ЭДС элемента (4) измеряли в ячейке с неразделенным газовым пространством. Подробно конструкция ячейки описана в работе [3]. Температурные зависимости ЭДС областей (I) и (II) представлены на рис. 4.

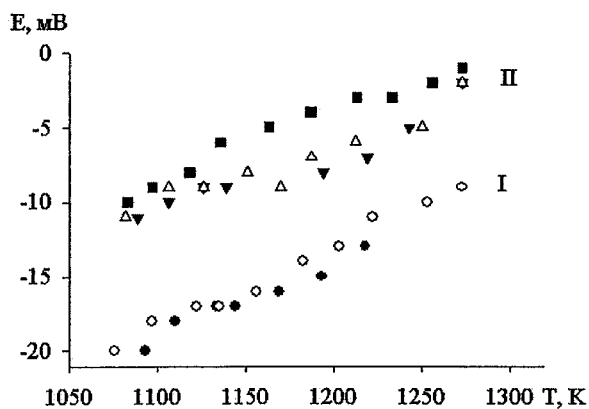


Рис. 4. Температурные зависимости ЭДС элемента (4) с образцами фазового состава (I) или (II)

Данные зависимости обработали методом наименьших квадратов. Для образцов состава Fe–FeO–Fe₂SiO₄ (II) температурная зависимость ЭДС имеет вид:

$$E = -56,29 + 4,232 \cdot 10^{-2} T, \quad (5)$$

а для области Fe–Fe₂SiO₄–SiO₂ (I):

$$E = -80,76 + 5,624 \cdot 10^{-2} T. \quad (6)$$

Используя данные ЭДС, рассчитали давление кислорода равновесное исследованным образцам:

$$\lg P_{O_2} = \lg P_{O_2}^0 + \frac{4FE}{2,303 \cdot RT}, \quad (7)$$

$$\lg [P_{O_2}^0, \text{атм}] = -\frac{27770}{T} + 6,920, \quad (911-1644 \text{ К}). \quad (8)$$

Здесь $\lg [P_{O_2}^0, \text{атм}]$ – данные для равновесной смеси железа и вюститита.

Зависимость $\lg [P_{O_2}^0, \text{атм}]$ от температуры для равновесия (I) приведена на рис. 5.

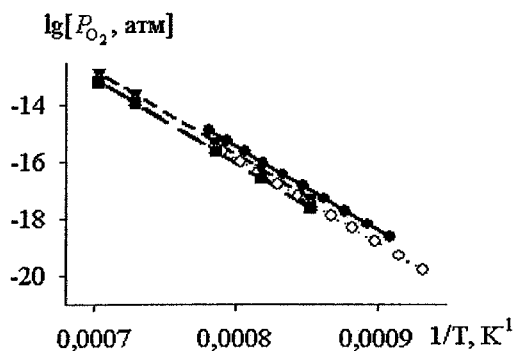


Рис. 5. Зависимость давления кислорода от температуры над равновесной смесью Fe, SiO₂, Fe₂SiO₄: ● – данные настоящего исследования; ○ – расчет по данным энергии Гиббса реакции (2); ▼ – по данным Келли; Δ – по данным Тейлора; ■ – по данным Муана

На рис. 5 полученные в настоящей работе давления кислорода сопоставлены с литературными данными. Как видно из рисунка, давление кислорода для равновесия (I) выше данных других исследователей.

По полученным данным была рассчитана Энергия Гиббса реакции (1). Она оказалась существенно менее отрицательной, чем по данным других исследователей (см. рис. 1).

Условия равновесия Fe–FeO–Fe₂SiO₄ (II) с газовой смесью CO–CO₂ исследованы в работе [1]. При 1273 К отношение P_{CO}/P_{CO_2} в равновесной газовой смеси равно 2,51, а при 1423 К – 3,00. Используя данные для реакции



$$\lg k = \frac{29543}{T} - 9,141, \quad (700-1200 \text{ К}) [4], \quad (10)$$

$$\lg k = \frac{29293}{T} - 8,936, \quad (1200-1700 \text{ К}) [4], \quad (11)$$

нами были рассчитаны давления кислорода отвечающие этим соотношениям P_{CO}/P_{CO_2} . При $T = 1273 \text{ К}$ давление кислорода соответствует величине $\lg [P_{O_2}, \text{атм}] = -14,874$, а для 1423 К – $-12,604$. По результатам настоящих исследований, рис. 4 и уравнение (7), при 1273 К

$$\lg [P_{O_2}, \text{атм}] = -14,927,$$

а при 1423 К (результат экстраполяции)

$$\lg [P_{O_2}, \text{атм}] = -12,538.$$

Результаты исследований в совокупности со справочными данными по ΔG^0 для реакций (3) и $Si + O_2 = SiO_2$,

$$\Delta G^0 = -871527 + 181,17T, \quad \text{кДж/моль}, [5] \quad (13)$$

позволяют рассчитать активность кремния в железе, находящегося в равновесии с фаялитом. Для равновесия (II) активность кремния в железе при 1273 К равна $3,6 \cdot 10^{-12}$, а для равновесия (I) при той же температуре – $7,1 \cdot 10^{-12}$.

Литература

1. Muan, A. / A. Muan, K. Schwedtfeger // *Trans. Met. Soc. of AIME*. – 1966. – V. 236. – P. 201–211.
2. *Journal of The National Chemical Laboratory for Industry*. – 1988. – V. 83. – P. 59–60.
3. *Физико-химические свойства вюститита и его растворов* / А.А. Лыкасов, К. Карел, и др. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. – 230 с.
4. Лыкасов, А.А. *Термодинамика вюститных растворов: дис. ... д-ра хим. наук* / А.А. Лыкасов. – Челябинск: ЧГТУ, 1991. – 309 с.
5. Кубашевский, О. *Термохимия в металлургии* / О. Кубашевский, Э. Эванс. – М.: Иностранная литература, 1954. – 421 с.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ТВЕРДОФАЗНОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ЖЕЛЕЗОТИТАНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ КОПАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ*

А.В. Асанов, В.Е. Бухарина, Н.В. Мальков, А.В. Сенин, А.В. Рощин

При обогащении руд Медведевского и Копанского месторождений получают железованадиевый и ильменитовый концентраты.

Основными недостатками плавки порошкового ильменитового концентрата в рудно-термической печи являются повышенный расход электроэнергии по причине неоптимального протекания процессов восстановления в жидкой фазе и повышенный вынос пыли материала, что требует значительных капитальных затрат на систему очистки газов и утилизацию уловленного продукта [1].

Для снижения энергетических затрат и практически полной ликвидации потерь шихты за счет выноса пыли целесообразным является использование двухстадийной схемы, состоящей из стадии восстановления оксидов железа и ванадия в твердой фазе и плавки в электропечи восстановленного концентрата с целью разделения металла и титанового шлака. Для реализации этой схемы необходимо определить оптимальные параметры селективного восстановления железа и ванадия, обеспечивающие практически полное восстановление этих элементов из ильменитового концентрата.

В работе выполнен термодинамический анализ, который проводился с использованием программного комплекса «TERRA». Интегральная компьютерная система «TERRA» (ИКС «TERRA») предназначена для расчета произвольных систем с химическими и фазовыми превращениями. Она позволяет моделировать равновесные состояния. В качестве критерия равновесного состояния в системе использован максимум энтропии изолированной системы [2].

Дополнена база данных термодинамическими характеристиками индивидуальных веществ FeTiO_3 , CaTiSiO_5 , Fe_2TiO_4 и др., которые могут образовываться в данной системе. Источником информации о термодинамических характеристиках компонентов концентрата, продуктов твердофазного восстановления служил справочник «Термодинамиче-

ские свойства индивидуальных веществ» [3]. Для дититаната железа в связи с отсутствием термодинамических данных по теплоемкости проведены оценочные термодинамические расчеты стандартной теплоемкости и коэффициенты полинома теплоемкости [4]. Выполнена корректировка базы данных свойств некоторых индивидуальных веществ.

Шихта для металлизации состояла из концентрата (табл. 1) и кокса.

Исходный состав шихты задан в соответствии со стехиометрическими реакциями восстановления. Общее давление P принимали равным 1 атм. Переменные параметры расчета температура T и расход углерода.

Рассчитывали равновесные составы, начиная с температуры 400 °С с шагом по 20 °С. Такая последовательность расчета равновесных состояний соответствует постепенному нагреву шихты в восстановительном агрегате.

При проведении расчетов использовалась модель конденсированных растворов.

Составляющие раствора (шлака): Fe_2SiO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , FeTiO_3 , MnO , Cr_2O_3 , V_2O_5 , TiO , TiO_2 , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , Ti_4O_7 , CaO , CaSiO_3 , MgO , MgSiO_3 , MgTi_2O_5 , Al_2TiO_5 , MgTiO_3 , Fe_3O_4 , CaTiSiO_5 , FeTi_2O_5 , CaTiO_3 .

Составляющие раствора (металла): C , Si , SiC , Fe , Fe_3C , Mn , Mn_3C , Cr , V , VC , Ti , TiC , Cr_3C_2 .

Результаты вычислений изменения состава системы при восстановлении ильменитового концентрата в зависимости от расхода углерода кокса при температуре 1300 °С представлены на рис. 1.

Полученные результаты свидетельствуют, что для восстановления оксидов железа и ванадия из ильменитового концентрата необходимо 11,8 мас.% углерода. При этом количестве углерода железо восстанавливается почти полностью из ильменита, а оксиды ванадия до его карбидов. При большем количестве углерода наряду с оксидами железа и ванадия начинают восстанавливаться оксиды ти-

Состав ильменитового концентрата, мас.%

Таблица 1

Вид концентрата	Массовая доля компонентов в шихте, кг/100 кг концентрата								
	Fe_3O_4	FeTiO_3	V_2O_5	SiO_2	CaO	MgO	MnO	Cr_2O_3	Al_2O_3
Копанский	6,71	85,88	0,17	3,19	1,31	0,77	1,22	0,32	1,06

* Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Челябинской области.

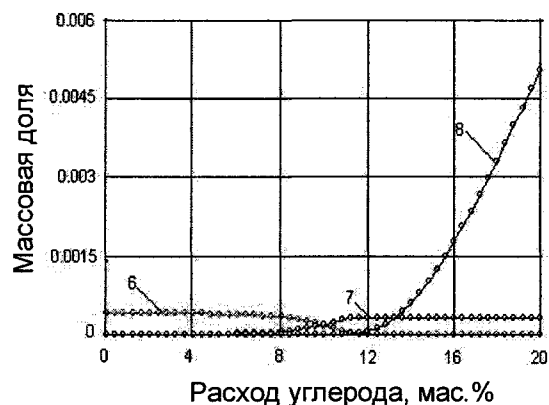
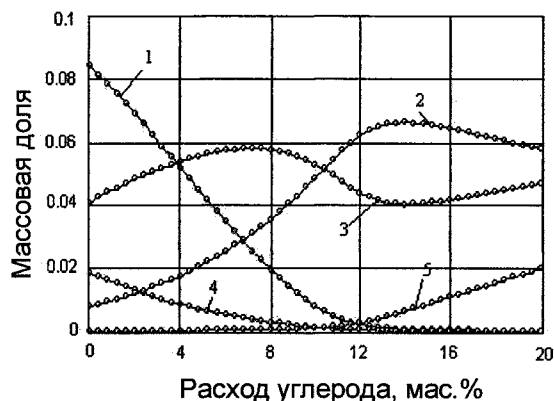


Рис. 1. Влияние расхода восстановителя на процесс восстановления основных компонентов ильменитового концентрата: 1 – FeTiO₃, 2 – Fe₃C, 3 – Fe, 4 – FeO, 5 – C, 6 – V₂O₅, 7 – VC, 8 – TiC

тана до карбидов титана. Также при C > 11,8 % заметно увеличивается доля свободного углерода в восстановленном концентрате.

Влияние температуры на состав продуктов восстановления ильменитового концентрата приведены на рисунках 2, 3, 4, 5.

Установлено, что при температуре 430...450 °C из магнетита начинает восстанавливаться железо и практически полностью заканчивается процесс восстановления железа при температуре 750...800 °C. При температуре 550...580 °C начинает восстанавливаться железо из ильменита с образованием промежуточного соединения – псевбрукита и TiO₂. При температуре 780 °C начинается образование карбидов железа (рис. 2).

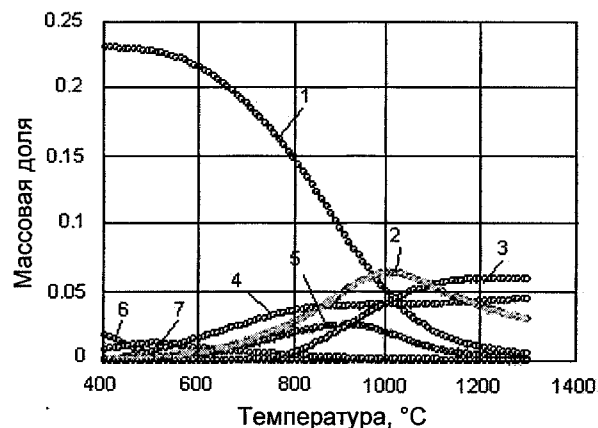
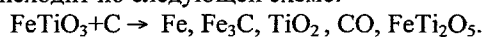


Рис. 2. Влияние температуры на содержание железа в шлаковой и металлической фазах: 1 – FeTiO₃, 2 – TiO₂, 3 – Fe₃C, 4 – Fe, 5 – FeTi₂O₅, 6 – FeO, 7 – Fe₃O₄

Дититанат устойчив до температуры 900 °C, а затем из него восстанавливается железо и выделяется TiO₂. Полностью восстановление железа заканчивается при температуре 1250...1300 °C.

Таким образом, восстановление ильменита происходит по следующей схеме:



Это согласуется с результатами работ [5], авторы которых считают, что ильменит восстанавли-

вается одностадийно с образованием металлического железа и диоксида титана.

Оксиды титана до температуры 1000 °C представлены в основном TiO₂, а при более высокой температуре TiO₂ начинает восстанавливаться до оксидов титана более низкой валентности (рис. 3) по схеме:

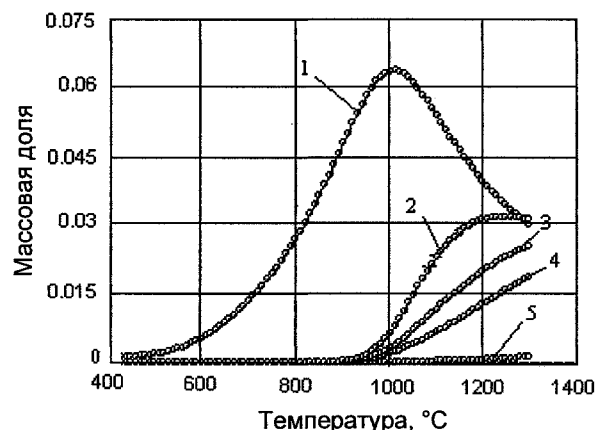


Рис. 3. Влияние температуры на образование оксидов титана: 1 – TiO₂, 2 – Ti₄O₇, 3 – Ti₃O₅, 4 – Ti₂O₃, 5 – TiO

Установлено, что хром начинает восстанавливаться до металлического хрома при температуре 950 °C. При температуре 900 °C начинает восстанавливаться марганец до металлического марганца. При температуре 1100 °C появляется карбид титана. Ванадий начинает восстанавливаться при температуре 760...780 °C до карбида и практически полностью восстанавливается при температуре 1200...1250 °C (рис. 4).

При температуре до 600 °C устойчивы силикаты магния и кальция. При более высокой температуре эти соединения распадаются.

Силикаты магния распадаются на SiO₂ и MgO, который сразу связывается с оксидами титана с образованием MgTiO₃ и MgTi₂O₅.

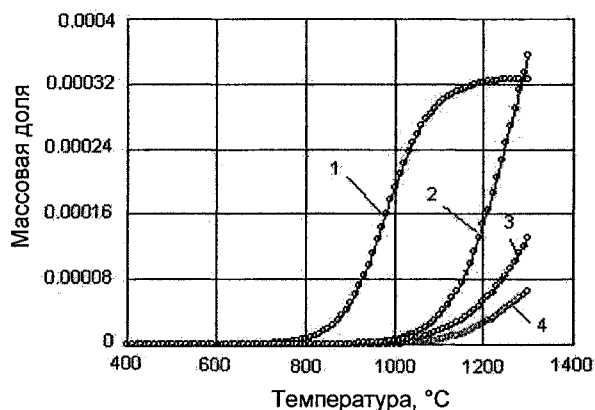


Рис. 4. Влияние температуры на содержание Cr, Mn, V, Ti: 1 – V, 2 – Cr, 3 – Mn, 4 – Ti

Также при высокой температуре оксиды титана связываются с оксидом алюминия с образованием Al_2TiO_5 (рис. 5).

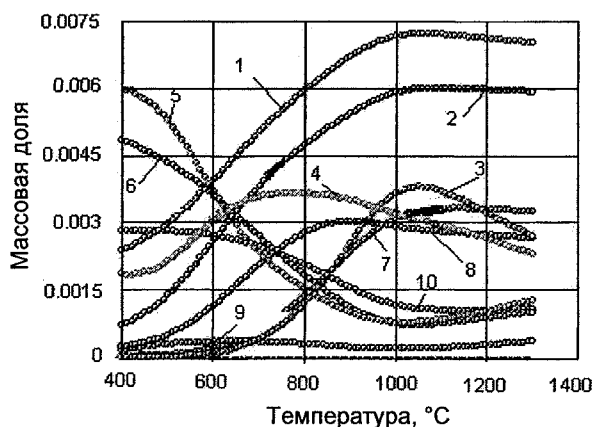


Рис. 5. Влияние температуры на состав оксидной фазы: 1 – SiO_2 , 2 – $CaTiO_3$, 3 – $MgTi_2O_5$, 4 – $CaTiSiO_5$, 5 – $CaSiO_3$, 6 – $MgSiO_3$, 7 – Al_2TiO_5 , 8 – $MgTiO_3$, 9 – MgO , 10 – Al_2O_3

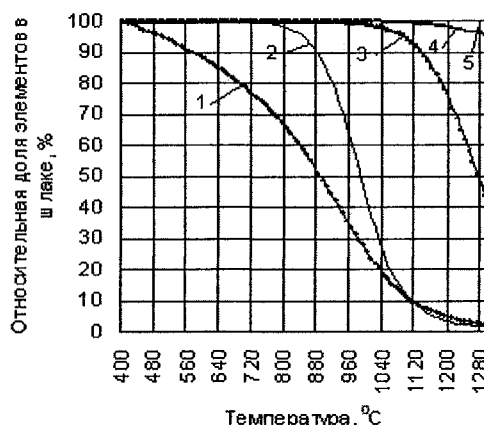
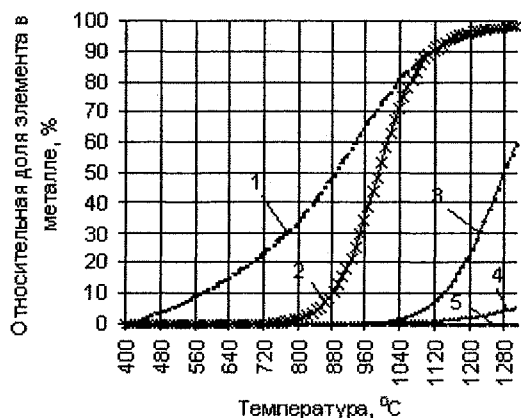


Рис. 6. Влияние температуры на распределение элементов между металлом и шлаком при карботермическом восстановлении ильменитового концентрата: 1 – Fe, 2 – V, 3 – Cr, 4 – Mn, 5 – Ti

В связи с высокой термодинамической прочностью оксидов кальция, алюминия и магния в процессах селективного твердофазного углеродного восстановления практически не восстанавливаются. В исследованном температурном интервале практически не восстанавливается кремний.

Зависимости степеней восстановления Fe, Mn, Cr, V, Ti от температуры представлены на рис. 6.

Расчетный состав полупродукта после твердофазного восстановления представлен в табл. 2, 3.

Таблица 2
Состав металлической фазы полупродукта после твердофазного восстановления при температуре 1250 °C, мас. %

C	Fe	Mn	Cr	V	Ti
5,5	93,72	0,1	0,3	0,24	0,04

Опытные данные показывают [6], что в процессе восстановительного обжига и твердофазного восстановления происходит выделение металла в виде чрезвычайно дисперсной фазы, которая по данным энергодисперсионного анализа состоит из чугуна (более 96 % мас. железа, 3...4 % углерода) с незначительной примесью титана. При этом оксидная фаза содержит до 51 % титана, 43 % кислорода, а также небольшое количество магния, алюминия, кремния, хрома и незначительное (менее 1 %) количество железа.

В результате проведенных расчетов установлено, что конечными продуктами восстановления ильменитового концентрата углеродом при нагреве до температуры 1100...1300 °C являются природнолегированный чугун и шлаковая фаза – комплексный оксид титана (Ti^{4+} , Ti^{3+} , Ti^{2+} – аносвит) и раствор оксидов невосстанавливаемых металлов в «пустой» породе.

Таблица 3
Состав оксидной фазы полупродукта после твердофазного восстановления при температуре 1250 °C, мас. %

FeO	SiO_2	Al_2O_3	MnO	Cr_2O_3	V_2O_3	TiO	TiO_2	Ti_2O_3	Ti_3O_5	Ti_4O_7	MgO	CaO
1,34	5,92	2,5	2,26	0,28	0,01	0,73	27,93	12,71	18	24,1	1,4	2,2

Наблюдаемое совпадение экспериментальных и расчетных данных свидетельствует о возможности применения методики расчетов и термодинамических характеристик для прогнозирования фазовых и химических превращений при восстановлении ильменитового концентрата.

Литература

1. Кобелев, В.А. *Переработка ильменитовых концентратов месторождений Южного Урала* / В.А. Кобелев, Л.А. Смирнов // *Проблемы комплексной переработки титаномагнетитов Южного Урала*. – Магнитогорск: Магнитогорский дом печати, 2001. – С. 62–72.

2. *Теоретические основы процессов производства углеродистого феррохрома из уральских руд: монография* / В.П. Чернобровин, И.Ю. Паши-

кеев, Г.Г. Михайлови др. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. – 346 с.

3. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ* / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. – М.: Наука, 1978–1982. – Т. 1–4.

4. *Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ* / Г.К. Моисеев, Н.А. Ватолин, Л.А. Маршук, Н.И. Ильиных. – Екатеринбург: УрО РАН, 1997. – 231 с.

5. *Пирометаллургическая переработка комплексных руд* / Л.И. Леонтьев, Н.А. Ватолин, С.В. Шаврин, Н.С. Шумаков. – М.: Металлургия.– 1997. – 431 с.

6. 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. – Вып. 7. – № 10(65). – С. 49–55.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ КУСКОВЫХ ХРОМОВЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ЦЕНТРАЛЬНОЕ» МАССИВА РАЙ-ИЗ ТВЕРДЫМ УГЛЕРОДОМ

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

Исследования карботермического восстановления кусковых хромовых руд проводились по различным методикам неоднократно в связи с исключительной важностью этого вопроса для разработки и совершенствования технологий выплавки феррохрома [1–21]. На основе большого количества экспериментальных данных было показано, что определяющее влияние на показатели восстановления кусковых руд оказывает их минералогическое строение, структурные особенности и превращения, протекающие в них при нагреве. Экспериментально установлено, что восстановление кусков руды с образованием металлической фазы происходит в первую очередь вдоль дефектов и трещин в хромите, по границам зерен хромитов и вмещающей породы. Изучение предвосстановительных процессов, протекающих последовательно и параллельно в рудных материалах, влияния внешних условий на показатели карботермического восстановления хромитов необходимо для понимания механизма восстановления.

Авторами статьи исследовались хромовые руды Полярного Урала месторождения «Центральное» массива Рай-Из, которое в настоящее время является рудной базой ОАО «ЧЭМК» (Челябинский электрометаллургический комбинат). Методика экспериментов состояла в следующем. Куски руды в виде параллелепипедов 5×5×10 мм помещали в корундовый тигель, равномерно засыпали графитом со всех сторон, тигель закрывали крышкой. Далее осуществляли нагрев тигля в печи дегидрататора Q-1500D до температуры 1500 °С со скоростью нагрева 15 °С/мин. Во время нагрева в печное пространство подавали аргон со скоростью 5–10 л/ч для предотвращения подсоса воздуха и взаимодействия кислорода воздуха с графитом. После нагрева и охлаждения с печью образцы разрезали и изучали характер распределения и состав продуктов карботермического восстановления по глубине куска руды микрорентгеноспектральным методом на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6064LV. Хромовые руды месторожде-

ния «Центральное» массива Рай-Из, поступающие на ОАО «ЧЭМК» были условно разделены по содержанию в них оксида хрома на три представительные группы: низкохромистые (РИ-1), среднехромистые (РИ-2), и высокохромистые (РИ-3). Химический состав исследованных образцов руд приведен в табл. 1.

Установлено, что кусковая густовкрапленная руда РИ-3, имеющая меньшую пористость, чем средневкрапленная руда РИ-1 [19], восстанавливается с меньшей скоростью. Зона восстановления в образцах РИ-3 распространяется на относительно небольшую глубину – до 150–200 мкм, степень восстановления при 1500 °С $\alpha_{1500} = 2,2\%$ для скорости нагрева 15 °С/мин. В кусках руды РИ-1 средневкрапленной структуры при тех же условиях нагрева зона металлических выделений распространяется вглубь более чем на 500 мкм от поверхности. В кусковом образце РИ-1 степень восстановления достигает большего значения: $\alpha_{1500} = 6,5\%$. Следовательно, различия в характере восстановления руд можно объяснить различиями в структуре. В средневкрапленной руде РИ-1 обеспечивается более легкий доступ в глубину куска газообразных носителей углерода к зернам хромита по порам и трещинам во вмещающей породе. Высокая пористость образуются во время нагрева, вследствие того, что в интервале температур 750–950 °С серпентиниты и хлориты теряют конституционную воду в количестве 13,0–13,6 % от исходной массы [12]. Как следствие, образцы средневкрапленной руды РИ-1 восстанавливаются полнее и с большей скоростью, чем густовкрапленная руда РИ-3 во всем исследуемом температурном интервале.

В настоящей работе в качестве рабочей модели при объяснении экспериментов по карботермическому восстановлению используются представления о «газофазно-твердофазном» механизме восстановления: непосредственным восстановителем являются атомы углерода, которые доставляются к поверхности оксида через газовую фазу неустойчивыми углеродсодержащими газообразными мо-

Таблица 1

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

лекулами и радикалами: CO , C_3O_2 , CH_4 , CH_3 , CH_2 и др. По мере проникновения в глубь куска руды газообразные молекулы распадаются с осаждением атомарного углерода, который и восстанавливает металлы из оксидов.

При исследовании восстановленных образцов кусковых руд обнаруженный углерод в восстановленных металлических выделениях в глубинных слоях куска руды, не имеющих непосредственного контакта с графитом, является экспериментальным подтверждением газофазной доставки углерода внутрь куска хромовой руды по порам и трещинам. В хромовых рудах массива Рай-Из, имеющих катакластическую структуру с не проявленными явлениями метаморфизма хромшпинелида, восстановление развивается по строчечной схеме, при этом отдельные выделения металла сливаются в металлическую сетку-каркас вдоль трещин в хромшпинелиде (рис. 1).

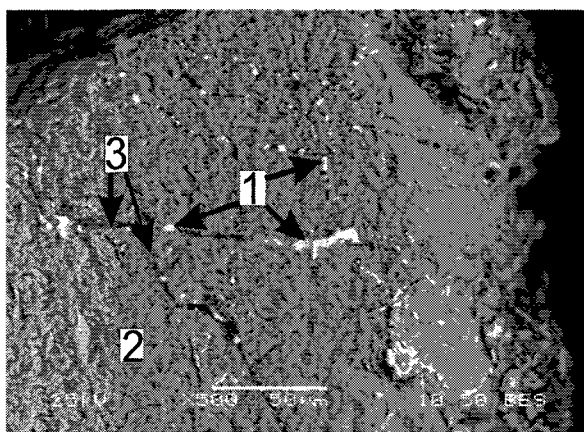


Рис. 1. Распределение металла в частично восстановленной графитом кусковой хромовой руде. Массив Рай-Из, месторождение «Центральное», образец РИ-2 (нагрев до 1500°C , скорость нагрева $15^\circ\text{C}/\text{мин}$): 1 – металл; 2 – хромит; 3 – вмещающая порода

Образование металлической фазы происходит в первую очередь вдоль дефектов и трещин в хромшпинелиде, по границам зерен хромшпинелидов и вмещающей породы, то есть на путях проникновения газовой фазы в глубину куска руды. При этом размер и количество выделений уменьшаются от поверхности к центру куска. Если зерно хромита не имеет макродефектов, внутренние трещины и поры не сообщаются с поверхностью зерна, контактирующей с газопроницаемой средой, металлических выделений внутри таких зерен хромита не обнаруживается. Этот факт является подтверждением ведущей роли газовой фазы при карботермическом твердофазном восстановлении кусковых руд. В данной работе авторы экспериментально установили участие газовой фазы в доставке углерода в глубину куска руды и не отождествляют механизм восстановления с доставкой реагента к поверхности реагирования. Механизм восстановления хромита не рассматривается, т. к.

он представляет ряд последовательных и параллельно протекающих стадий взаимодействия атомарного углерода с оксидами хромита и требует дополнительно экспериментального изучения. Представления о последних работах по механизму восстановления оксидов изложены в публикациях [19–21].

Результаты исследования состава продуктов карботермического твердофазного восстановления методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6064LV приведены в табл. 2 и на рис. 2, а в виде графика изменения состава металла в кусковом образце руды РИ-2, на различном расстоянии от поверхности, контактировавшей с графитом.

Из результатов анализа можно сделать вывод: в центральных зонах преимущественно формируются металлические выделения, обогащенные железом. По мере приближения к поверхности куска и увеличения количества восстановителя, металл обогащается хромом. Это подтверждает установленный дериватографическими исследованиями факт опережающего восстановления железа в процессе восстановления хромовых руд. Содержание углерода в металлических выделениях в поверхностных слоях наибольшее (10–12 % С); по мере удаления от поверхности снижается доля углерода, доставляемая внутрь куска, соответственно уменьшается и его концентрация в металлических выделениях – до 3–4 %. При этом происходит непрерывное изменение состава металлических выделений за счет обогащения их хромом. В работе [11] изучали структуру кусков хромитовой руды Южно-Кемпирсайского месторождения, извлеченных из различных горизонтов рудотермической электропечи, выплавлявшей феррохром ФХ800 (ГОСТ 4757–79), и методом рентгеноспектрального микроанализа – состав металлических капель продуктов восстановления. В результате «...исследование глубинных участков реликтов хромитовых руд, недоступных непосредственному взаимодействию с углеродом кокса, выявило наличие значительного количества металлических корольков, расположенных преимущественно в трещинах между зернами хромшпинелида... Анализ выявил практически полное восстановление оксидов железа и частичное восстановление оксидов хрома. Лазерным микроанализатором ЛМА-10 определена концентрация углерода и серы в корольках металла (соответственно 5,43 и 0,011 %). Значительно раньше в работе [17] изучали процесс образования зародышей металла и содержание в них мас.% Fe и Cr при углетермическом восстановлении Актюбинских хромовых руд в статическом режиме. Результаты, полученные с помощью метода микро-рентгеноспектрального анализа на установке MS-46 фирмы «Камека», приведены в виде графика изменения состава металла по глубине образца (рис. 2, б). Аналогичную картину наблюдали авто-

Таблица 2

Химический состав восстановленного графитом металла по глубине
в кусковом образце руды РИ-2. Нагрев 1500 °С со скоростью 15 °С/мин

Расстояние от поверхности, мкм	Состав металлических выделений, мас.%			
	Fe	Cr	C	Сумма
0	25,97	62,01	11,30	99,28
15	33,47	56,03	7,73	97,23
35	70,73	18,88	4,64	94,25
70	72,75	14,63	4,77	92,15
105	66,74	12,52	5,39	84,65
135	74,18	9,59	3,31	87,08
175	72,00	8,59	5,06	85,65
200	83,01	5,50	5,07	93,58
235	81,66	6,36	3,44	91,46
280	75,44	6,88	3,97	86,29
310	85,63	6,34	6,13	98,10

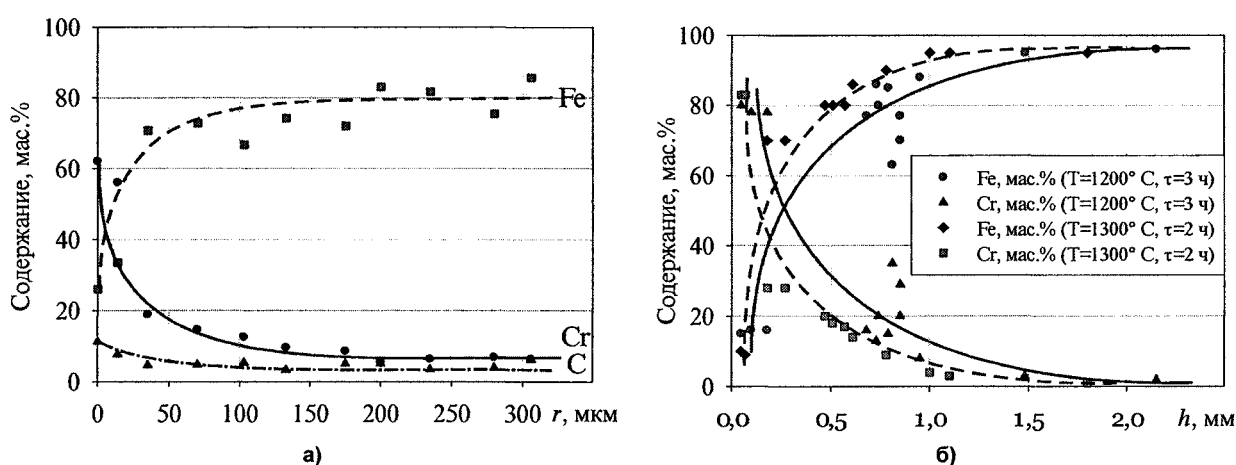


Рис. 2. Изменение состава металла по глубине, в частично восстановленных графитом кусковых образцах руд: а – образец РИ-2; б – образцы руды Актюбинского месторождения при 1200 °С и 1300 °С. Выдержка 3 и 2 часа соответственно [17]

ры работы [15] в кусках частично восстановленной руды Волчьегогорского месторождения (Уфалейский массив).

Выводы

1. Исследовано влияние структуры и вещественного состава хромовых руд на показатели твердофазного карботермического восстановления кусковых образцов хромовых руд. Получены новые экспериментальные результаты восстановления хромовых руд при сочетании различных физико-химических методов исследований превращений в рудах, в условиях восстановительного нагрева.

2. Изучены скорость и степень твердофазного карботермического восстановления кусковых хромовых руд месторождения «Центральное» массива Рай-Из Полярного Урала в динамическом режиме нагрева до 1500 °С.

3. Определена концентрация хрома, углерода и железа в образующейся твердой металлической фазе. Присутствие углерода в восстановленном металле, не имеющем непосредственного контакта с твердым восстановителем приводит к заключе-

нию о переносе углерода в газообразном виде к восстанавливаемым оксидам и о развитии в основном газозаодно-твердофазного механизма восстановления хромовой руды.

Литература

1. Кадарметов, Х.Н. Восстановление оксидов железа и хрома по глубине куска хромовой руды / Х.Н. Кадарметов // Известия АН СССР. Металлы. – 1975. – № 6. – С. 94–99.
2. Кадарметов, Х.Н. Регулирование металлошлакового барьера при восстановлении хромовой руды углеродом / Х.Н. Кадарметов // Производство ферросплавов: тематич. отраслевой сб. – М.: Металлургия, 1978. – № 6. – С. 5–13.
3. Лисняк, С.С. Поведение хромитов при нагревании в восстановительной и окислительных газовых средах / С.С. Лисняк, А.М. Беликов, А.Н. Морозов // Огнеупоры. – 1962. – № 9. – С. 417–420.
4. Морозов, А.Н. Изменение состава и структуры хромистых руд в процессе их нагревания и восстановления / А.Н. Морозов, С.С. Лисняк, А.М. Беликов // Сталь. – 1963. – № 2. – С. 137–139.

5. Морозов, А.Н. Изучение восстановимости хромовых руд / А.Н. Морозов, С.С. Лисняк, И.Ф. Евсеев // Сб. научно-техн. тр. НИИМ. – Челябинск: Челябинское книжное изд-во, 1960. – Вып. 2. – С. 173–177.
6. Кадарметов, Х.Н. Выбор хромовых руд для выплавки углеродистого и пердеельного феррохрома / Х.Н. Кадарметов // Теория и практика металлургии. – Челябинск: Южно-Уральское книжное изд-во, 1964. – Вып. 7. – С. 149–158.
7. Кадарметов, Х.Н. Восстановление кусковых хромовых руд при выплавке углеродистого феррохрома / Х.Н. Кадарметов // Теория и практика металлургии. – Челябинск: Южно-Уральское книжное изд-во, 1966. – Вып. 8. – С. 81–85.
8. Кадарметов, Х.Н. О восстановлении хромовых руд / Х.Н. Кадарметов // Восстановительные процессы в производстве ферросплавов. – М.: Наука, 1977. – С. 148–151.
9. Кадарметов, Х.Н. Шлакообразование при восстановлении хромовых руд / Х.Н. Кадарметов // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1975. – № 6. – С. 32–36.
10. Металлургическая характеристика хромовых руд месторождений массива Рай-Из и перспективы их использования / А.А. Смирнов, А.А. Бабенко, В.А. Павлов и др. // Проблемы и перспективы развития ферросплавного производства: сб. тр. Актюбинского завода ферросплавов ОАО «ТНК «Казхром»», Актобе, 2003. – С. 281–285.
11. Жакибеков, Т.Б. Роль газофазного восстановления при электротермии высокоуглеродистого феррохрома / Т.Б. Жакибеков, Т.Д. Такенов // Проблемы научно-технического прогресса электротермии неорганических материалов: сб. тез. докл. научно-техн. конф. – Днепропетровск: ДМетИ, 1989. – С. 57.
12. Теоретические основы процессов производства углеродистого феррохрома из уральских руд / В.П. Чернобровин, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов и др. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. – 346 с.
13. Роль летучих компонентов угля в восстановлении железа при переработке металлургических отходов процессом РОМЕЛТ / Д.Г. Бабкин, А.В. Баласанов, А.Б. Усачев и др. // Экологические проблемы промышленных регионов: материалы всероссийской конф. – Екатеринбург, 2004. – С. 310–311.
14. Пути интенсификации процесса производства углеродистого феррохрома / А.И. Строганов, В.М. Гетманчук, М.А. Рысс, А.П. Бушуев // Сб. тр. ЧЭМК. – Челябинск: Южно-Уральское книжное изд-во, 1986. – Вып. 1. – С. 3–9.
15. Исследование восстановления хромита железа углеродом / А.В. Сенин, В.П. Чернобровин, Г.Г. Михайлов и др. // Сталь. – 2004. – № 11. – С. 41–45.
16. Кадарметов, Х.Н. Особенности восстановления кусковых хромовых руд / Х.Н. Кадарметов, Л.Н. Русаков, А.В. Горох // Известия АН СССР. Металлургия и горное дело. – 1964. – № 4. – С. 17–23.
17. Кадарметов, Х.Н. Образование зародышей металла и шлака при твердофазном углетермическом восстановлении хромовых руд / Х.Н. Кадарметов, В.Д. Поволоцкий // Известия АН СССР. Металлы. – 1987. – № 3. – С. 19–21.
18. Невраева, К.И. Исследование пористости хромовых руд месторождения «Центральное» массива Рай-Из / К.И. Невраева, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2006. – Вып. 7. – № 10(65). – С. 43–48.
19. Роцин, В.Е. Электрохимический механизм пирометаллургического восстановления вкрапленных хромитовых руд / В.Е. Роцин, А.В. Роцин, Н.В. Мальков // Электрометаллургия. – 2000. – № 6. – С. 38–44.
20. Роцин, В.Е. Механизм химического взаимодействия и превращения оксида в металл при твердофазном восстановлении вкрапленных хромитов / В.Е. Роцин, А.В. Роцин, Н.В. Мальков // Проблемы и перспективы развития ферросплавного производства: сб. тр. Актюбинского завода ферросплавов ОАО «ТНК «Казхром»», Актобе, 2003. – С. 416–423.
21. Роцин, А.В. Термовосстановительная диссоциация и сублимация – этапы перестройки решетки оксидов в решетку металлов / А.В. Роцин, В.Е. Роцин // Металлы. – 2006. – № 1. – С. 3–10.

АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ МЕДНЫМ РАСПЛАВОМ И СОПРЯЖЕННЫМИ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ФАЗАМИ В СИСТЕМЕ Cu–Co–O*

Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов

В черновой меди, подвергающейся окислительному рафинированию, содержится мало кобальта. Значение коэффициента распределения этого элемента между шлаком и металлом достаточно велико (согласно работе [1] – более 500), поэтому кобальт хорошо ошлаковывается еще на стадии конвертирования черновой меди.

Тем не менее, кобальт упоминается рядом авторов [2, 3] в качестве элемента, загрязняющего черновую медь, поэтому мы сочли необходимым проанализировать термодинамику взаимодействия кобальта и кислорода в жидкой меди, равновесной с оксидными фазами системы Cu–Co–O в рамках подхода, связанного с построением поверхностей растворимости компонентов в металле (ПРКМ).

Имеющиеся в литературе данные о термодинамических свойствах компонентов системы Cu–Co–O связаны, в основном, с определением влияния кобальта на активность кислорода в жид-

кой меди [4–7]. В работах [1, 4] приведены значения, характеризующие зависимость констант равновесия реакций взаимодействия кобальта с кислородом в жидкой меди, находящейся в равновесии с оксидом кобальта.

В литературе нет информации относительно диаграммы состояния двойной системы Cu₂O–CoO. По аналогии с двойной системой Cu₂O–NiO можно предположить, что это система эвтектического типа, в которой не образуется сложных оксидов. Для расчета диаграммы состояния системы Cu₂O–CoO (рис. 1) в работе использовалось приближение теории совершенных ионных растворов.

Химические равновесия, устанавливающиеся в процессе окислительного рафинирования, могут быть описаны реакциями образования твердых оксидов меди и кобальта, а также жидких оксидов этих элементов – компонентов оксидного расплава (табл. 1).

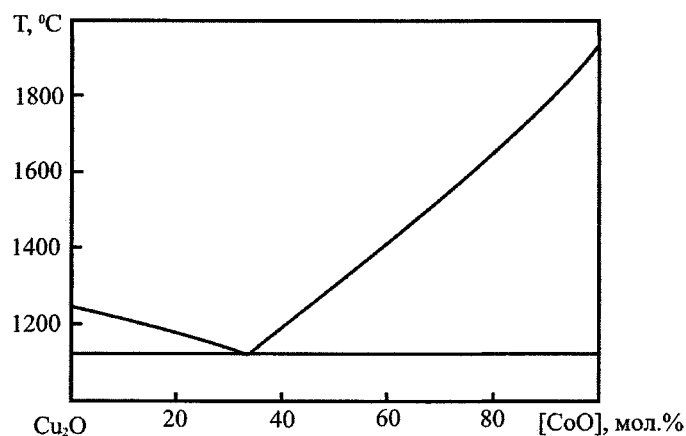


Рис. 1. Рассчитанная диаграмма состояния системы Cu₂O–CoO

Таблица 1

Температурные зависимости констант равновесия реакций взаимодействия компонентов медного расплава

Процесс	K – константа равновесия; a – активность, мас.%	Температурная зависимость $\lg K$
$(\text{Cu}_2\text{O}) = 2\text{Cu} + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} / a_{(\text{Cu}_2\text{O})}$	$- 3\,140 / T + 2,250$
$/\text{Cu}_2\text{O}/ = 2\text{Cu} + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}$	$- 6\,500 / T + 4,468$
$(\text{CoO}) = [\text{Co}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{Co}]} / a_{(\text{CoO})}$	$- 8\,278 / T + 4,474$
$/\text{CoO}/ = [\text{Co}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{Co}]}$	$- 10\,903 / T + 5,663$

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

Параметры взаимодействия первого порядка, использованные для расчета активностей компонентов медного расплава, представлены в табл. 2.

ПРКМ системы Cu–Co–O и изотермы растворимости кислорода с кобальтом в жидкой меди приведены на рис. 2. Линия a–b показывает составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твердым Cu₂O и жидким шлаком (оксиды Co и Cu). В области I определены составы металла, находящегося в равновесии с твердым оксидом меди, а в области II – составы металла, находящегося в равновесии с жидким шлаком. Линия b–c показывает составы жидкого металла, находящегося в равновесии с жидким шлаком и твердым оксидом кобальта. Область III демонстрирует составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твердым CoO. На линии b–d определены составы медного расплава, равновесные с твердыми оксидами меди и кобальта.

На рис. 2 приведены результаты проведенных нами экспериментов, а также данные экспериментов других авторов [8, 9]. Составы оксидных фаз в наших экспериментах, рассчитанные по данным о содержании меди в оксидной фазе, приведены в табл. 3.

Выводы

1. Предложены значения термодинамических параметров, позволяющие рассчитывать равновесные составы жидкой меди и сопряженных с ней неметаллических фаз в системе Cu–Co–O для температур 1100–1300 °C.

2. Посредством термодинамических расчетов построена ПРКМ системы Cu–Co–O, которая может быть использована для анализа имеющихся литературных данных, а также для анализа технологических процессов, связанных с взаимодействием кобальта с кислородом в медном расплаве.

3. Результаты расчета сопоставлены с экспериментальными данными.

Таблица 2

Температурные зависимости параметров взаимодействия в жидкой меди

e'_j	Температурная зависимость	e'_j	Температурная зависимость
e'_O	$-630 / T + 0,327$	e'_{Co}	$-550 / T$
e'_{Co}	$227 / T + 0,018$	e'_{O}	$-300 / T$

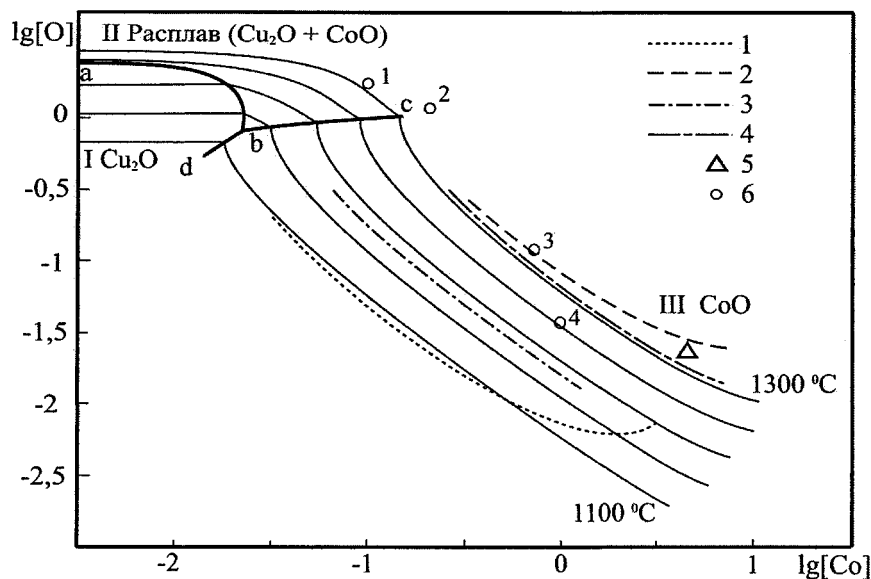


Рис. 2. ПРКМ системы Cu–Co–O:

1 – экспериментальные данные У. Куксманна и К. Гейслера [8], металл в равновесии с твердым CoO, $T = 1100$ °C; 2 – экспериментальные данные У. Куксманна и К. Гейслера [8], металл в равновесии с твердым CoO, $T = 1200$ °C; 3 – расчет по константе равновесия Т. Оиши и др. [9], металл в равновесии с твердым CoO, $T = 1100$ °C; 4 – расчет по константе равновесия Т. Оиши и др. [9], металл в равновесии с твердым CoO, $T = 1200$ °C; 5 – данные Т. Оиши и др. [9], для $T = 1300$ °C; 6 – экспериментальные данные настоящей работы, $T = 1250$ °C.

Таблица 3

Составы оксидных фаз, равновесных с жидким металлом

Содержание, мол.%	Точка 1	Точка 2	Точка 3	Точка 4
[Cu ₂ O]	54,8	29,9	0,2	0,25
[CoO]	45,2	70,1	99,8	99,75

Литература

1. Козлов, В.А. Рафинирование меди / В.А. Козлов, С.С. Набойченко, Б.Н. Смирнов. – М.: Металлургия, 1992. – 268 с.
2. Аглицкий, В.А. Пирометаллургическое рафинирование меди / В.А. Аглицкий. – М.: Металлургия, 1971. – 320 с.
3. Основы металлургии. Т. II: Тяжелые металлы / отв. ред. Н.С. Грейвер, Д.Н. Клушин, И.А. Стригин, А.В. Троицкий. – М.: Металлургиздат, 1962. – 792 с.
4. Куликов, И.С. Раскисление металлов / И.С. Куликов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.
5. Пичугин, Б.А. Активность кислорода в жидкой меди и ее двойных сплавах / Б.А. Пичугин, Б.В. Линчевский, В.М. Чурсин // Металлы. – 1974. – № 3. – С. 87–90.
6. Taskinen, P. Solution thermodynamics of oxygen and solubility of cobalt in dilute liquid copper–cobalt–oxygen alloys at 1100–1225 C / P. Taskinen // Scan. J. Met. – 1980. – 9, № 2. – P. 91–95.
7. Активность кислорода в жидкой меди и ее двойных сплавах / Д.Д. Сафаров, А.А. Белоусов, В.Г. Щечка, В.И. Филипов // Кинетика обменных взаимодействий и термодинамические свойства металлургических расплавов: сб. науч. тр. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983. – С. 80–89.
8. Kuxmann U. Die Gleichgewichte zwischen Kobalt und festem Kobalt(II)-oxid bzw. Kobaltoxidhaltigen Schlacken / U. Kuxmann, K. Geissler // Erzmetall. – 1977. – № 7–8. – С. 317–325.
9. Oishi, T. Термодинамика жидких сплавов Cu–Co / T. Oishi, K. Ono, J. Moriyama // Нихон киндзоку гаккайси (J. Jap. Inst. Metals). – 1981. – 45, № 11. – С. 1126–1129.

ТОПЛИВОКИСЛОРОДНЫЙ ПЛАВИЛЬНЫЙ АГРЕГАТ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ, ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В МЕТАЛЛУРГИИ И ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ

Ю.А. Гудим, А.А. Голубев, И.Ю. Зинуров

Бурное развитие металлургического производства в конце двадцатого и начале двадцать первого века сопровождалось столь же значительным ростом потребления энергии, увеличением выброса парниковых газов в атмосферу, а также увеличением количества твердых отходов (шлаков, пылей, шламов), нуждающихся в утилизации или депонировании.

Радикальное решение экологических проблем, вызванных ростом промышленного, в том числе и металлургического, производства требует создания новых плавильных агрегатов и, соответственно, новых технологий для этих агрегатов, использования альтернативных источников энергии или более эффективного использования традиционных источников энергии. Утилизация (переработка) твердых промышленных и коммунальных отходов должна осуществляться по безотходной схеме: переработка отходов без получения новых отходов, даже в небольшом количестве.

ООО Промышленная компания «Технология металлов» совместно с ЗАО «НПО «Гидропресс» и НТ ЗАО «АКОНТ» разработан многоцелевой топливокислородный плавильный агрегат непрерывного действия «МАГМА», предназначенный для использования в металлургии и безотходной переработки твердых промышленных и коммунальных отходов. Агрегат состоит из следующих основных частей:

- плавильная камера, имеющая корпус, охлаждаемый жидкометаллическим теплоносителем (натрием);
- система вторичного охлаждения металлического теплоносителя;
- система подогрева шихты теплом отходящих газов;
- котел-утилизатор, утилизирующий физическое и химическое тепло отходящих из плавильной камеры газов и вырабатывающий пар для производства электроэнергии в паротурбогенераторе (в отдельных случаях);
- газоочистные сооружения.

В типовом агрегате «МАГМА» плавильная камера отапливается мощными топливокислородными горелками, возможны варианты отопления камеры мазутокислородными горелками или каменным углем. Камера снабжена системами загрузки шихтовых материалов, выпуска металла и шлака, улавливания отходящих газов. Зона металлической ванны футерована огнеупорными материалами. Охлаждение кожуха жидкометалличе-

ским теплоносителем существенно повышает стойкость огнеупорной футеровки ванны, что позволяет агрегату работать длительное время в непрерывном режиме. В шлаковой зоне и зоне свободного пространства камеры огнеупорная футеровка отсутствует, ее заменяет шлаковый гарнисаж, образующийся на внутренней поверхности корпуса в результате интенсивного отвода тепла жидкометаллическим теплоносителем. Для выпуска жидкого металла из агрегата плавильная камера имеет летку, снабженную обогреваемым сифонным желобом. Для выпуска шлака имеется шлаковая летка с запорным устройством. Пыль, уловленная газоочистными сооружениями агрегата, вдувается в шлаковый расплав специальными инжекторами, расположенными в стенках плавильной камеры, в токе газа, подогретого в теплообменнике системы вторичного охлаждения жидкометаллического теплоносителя. Тепловая мощность типового агрегата до 100МВт. Технические характеристики агрегата приведены в табл. 1.

Применяемая система утилизации тепла отходящих газов позволяет иметь суммарный тепловой КПД агрегата более 90 %. Электрическая энергия, получаемая в результате утилизации тепла отходящих из плавильной камеры газов, полностью обеспечивает производство кислорода для агрегата и работу технологического оборудования участка. Максимальная температура шлакового расплава в агрегате 1600–1650 °С, температура металлического расплава 1500–1580 °С.

Разработанный плавильный агрегат является многоцелевым. Возможны следующие варианты его эффективного применения:

- бескоксовое производство чугуна;
- непрерывное расплавление лома черных металлов с частичным рафинированием расплава в плавильной камере и последующим переделом полученного полупродукта в сталь в установке ковш-печь;
- непрерывное плавление металлизированного сырья для получения стали;
- переработка окисленных сталеплавильных шлаков на портландцементный клинкер с извлечением железа из шлака;
- переработка шлаков производства высоколегированных сталей и сплавов с получением высоколегированного металла и цементного клинкера;
- безотходная переработка окисленных железоникелевых руд;
- переработка сульфидных руд цветных металлов (Cu, Ni) на штейн автогенным процессом;

Таблица 1

Технические характеристики агрегата «МАГМА»

1	Тепловая мощность, МВт	до 100
2	Топливо	природный газ
3	Окислитель	технический кислород (95 % O ₂)
4	Температура металла в жидкой ванне, °С	1350–1550
5	Температура шлакового расплава, °С	1400–1650
6	Температура газовой фазы в свободном пространстве (над шлаковым расплавом), °С	1800–1900
7	Габариты плавильной камеры: наружный диаметр, м длина, м	4 9
8	Материал корпуса камеры	котельная легированная сталь
9	Охлаждение корпуса	жидкометаллический теплоноситель
10	Футеровка металлической ванны	периклазовый кирпич
11	Футеровка шлаковой зоны	гарнисаж шлаковый

– переработка кислых шлаков цветной металлургии на шлакокаменное литье с извлечением остатков цветного металла;

– переработка красных шламов глиноземного производства с получением сплава железа и цементного клинкера;

– получение стекла;

– безотходная экологически чистая переработка твердых коммунальных отходов;

– эффективная безотходная переработка высокозольных углей с получением энергии, шлакового литья и высококачественного щебня.

Ниже кратко описаны разработанные и опробованные в лабораторных и промышленных условиях технологические схемы описанных вариантов применения нового агрегата в черной металлургии.

1. Бескоксовое производство чугуна

Значительные капитальные и эксплуатационные затраты на подготовку железорудного сырья (обогащение и окускование руды) и производство кокса не позволяют во многих случаях организовать эффективное доменное производство чугуна в небольшом количестве (до 1 млн т в год).

Организация производства чугуна методом жидкофазного восстановления не требует таких же больших затрат на подготовку железорудного сырья. Возможность промышленного осуществления такого процесса показана в [1].

При сравнительно небольших капитальных затратах агрегат «МАГМА» может быть использован для эффективного бескоксового производства небольших объемов чугуна из неокускованной железной руды непрерывным процессом (рис. 1).

Шихта (железная руда, известняк), перед загрузкой в агрегат, предварительно подогревается отходящими из плавильной камеры агрегата газами во вращающемся цилиндрическом подогревателе до температуры 900–1000 °С. При таких температурах протекает процесс частичной декарбо-

низации известняка с образованием извести и частичного восстановления оксидов железа.

Нагретая в подогревателе шихта загружается на поверхность шлакового расплава, плавление шихты и восстановление оксидов железа протекают в жидкой ванне.

Уголь, необходимый для восстановления оксидов железа и корректировки содержания углерода в чугуне, загружается в плавильную камеру на поверхность рудноизвесткового расплава и дополнительно вдувается инжекторами.

Инжекторы расположены в стенах плавильной камеры, на уровне верхней границы шлакорудного расплава.

Уловленная газоочисткой пыль возвращается инжекторами в плавильную камеру, в шлаковый расплав.

Тепло, необходимое для плавления шихты, нагрева расплава, протекания эндотермических реакций восстановления оксидов металлов и компенсации тепловых потерь агрегата, вводится в рабочее пространство плавильной камеры газокислородными горелками.

Чугун и шлак периодически сливаются из агрегата.

Химический состав шлака близок к составу доменного шлака.

Производительность типового агрегата «МАГМА» по чугуну составляет 200–250 тыс. т в год и зависит от состава используемой железной руды.

Удельный расход энергоносителей на производство 1 т чугуна:

– природный газ 110–115 нм³;

– энергетический уголь 250–320 кг;

– кислород 220–230 нм³.

Технико-экономические показатели предлагаемого процесса превосходят показатели отечественного процесса РОМЕЛТ [1] и австралийского процесса Hismelt.

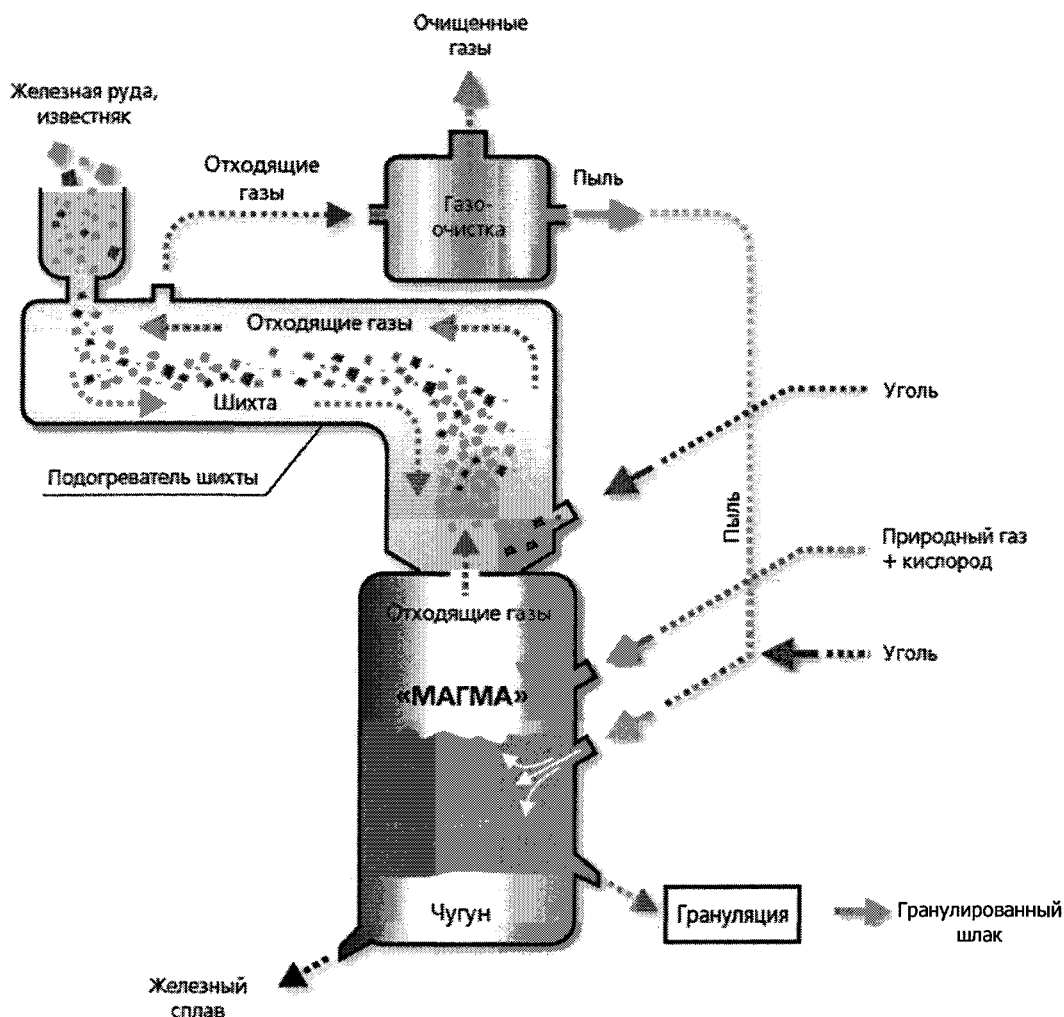


Рис. 1. Схема бескоксового производства чугуна из неокискованной железной руды

2. Непрерывное расплавление лома черных металлов

Плавление загружаемого лома и шлакообразующих материалов осуществляется в жидкой ванне расплавленного металла, наводимой в начале цикла запуска агрегата. Для рафинирования металлического расплава от фосфора и частично от серы наводится окисленный основной шлак, который периодически обновляется. Кратность шлака 0,05–0,06. Необходимое для плавления и нагрева металла тепло вводится в рабочее пространство топливокислородными горелками, а также путем окисления угля, загружаемого в ванну, газообразным кислородом, который вводится в расплав специальными фурмами. Избыточный углерод окисляется газообразным кислородом. Температура шлакового расплава 1600–1650 °С, температура металла 1500–1580 °С. Получаемый металлический полупродукт периодически сливается из плавильной камеры в ковш, передаваемый после наполнения на нагревательный стэнд установки ковш-печь. Отработанный шлак периодически сливается из плавильной камеры в шлаковую чашу. В дальнейшем он может быть использован

для производства портландцементного клинкера. Тепло отходящих из камеры газов используется для производства электроэнергии.

При такой схеме работы часовая производительность типового агрегата по проплавляемому лому достигает 60–65 тонн.

Возможна работа плавильного агрегата с внешним подогревом лома отходящими газами. В таком случае над плавильной камерой устанавливается герметичный шахтный подогреватель лома, оборудованный удерживающими и дозирующими устройствами и фурмами для дожигания монооксида углерода отходящих газов. При этом производительность агрегата может быть увеличена до 80 т/ч, соответственно, уменьшается расход энергии на плавление, но для получения кислорода приходится использовать энергию, полученную извне.

Использование разработанного плавильного агрегата для непрерывного плавления лома и получения полупродукта позволяет значительно снизить суммарный расход первичной энергии по сравнению с традиционно применяемыми дуговыми сталеплавильными печами за счет более рацио-

нального использования первичного топлива. Аналогичные данные приведены в [2]. Следует отметить, что схема, описанная в [2], в отличие от предлагаемой нами, не позволяет производить рафинирование расплавленного металла от фосфора и серы.

Предложенная технологическая схема передела лома имеет и ряд других технико-экономических преимуществ по сравнению с традиционной комбинацией дуговая сталеплавильная печь – агрегат ковш-печь.

Прежде всего, это увеличение выхода годного жидкого металла при плавлении. Если традиционная плавка лома в дуговой печи с использованием средств интенсификации плавления обеспечивает выход годного порядка 91–92 %, то предлагаемый вариант технологии может обеспечить выход годного при плавлении порядка 94–96 %. Увеличение выхода годного достигается за счет:

- меньшего окисления железа при плавлении в жидкой ванне (погружение куска лома в расплав);

- меньшего развития процесса окисления железа в присутствии углерода угля;

- меньших потерь железа в виде корочек слитого из плавильной камеры шлака вследствие меньшего количества используемого шлака и применения оригинальной сифонной схемы слива шлака;

- возвращения железосодержащей пыли, уловленной в газоочистке, в камеру путем вдувания пыли инжекторами в шлаковый расплав;

- исключения операции скачивания шлака из разливочного ковша после его наполнения металлом, сливаемым из плавильного агрегата через летку, предотвращающую попадание плавильного шлака в ковш.

Кроме того, предлагаемая схема не требует приобретения сверхмощной дуговой печи, сооружения мощных электрических подстанций, строительства мощной линии электропередач и т.д.

3. Непрерывное плавление металлizedанного сырья для производства стали

Металлизированное сырье (железо прямого восстановления), получаемое восстановлением железа из глубокообогащенных руд при температуре ниже температуры плавления железа, как шихтовый материал имеет ряд специфических особенностей, вызывающих необходимость существенной корректировки технологии плавки стали.

При общем содержании железа более 90 % содержание пустой породы в металлizedанном сырье (главным образом кремнезема) составляет 5–8 %, что приводит к заметному увеличению количества и снижению основности печного шлака при работе на такой шихте.

Высокое содержание оксидов железа (более 2 %) требует увеличивать расход углеродсодержащих материалов на плавку. Эффективная техно-

логия переработки металлizedанного сырья до настоящего времени применяется лишь в сверхмощных дуговых сталеплавильных печах [3].

Плавильный агрегат «МАГМА» позволяет более эффективно получать из металлizedанного сырья жидкий металлический полупродукт для последующего производства стали требуемого состава в агрегате ковш-печь. Технологическая схема такого процесса кратко описана ниже.

Непрерывное плавление загружаемых в плавильную камеру нагретых металлizedанного сырья и известняка осуществляется в предварительно наплавленной жидкой шлакометаллической ванне. Конструкция плавильной камеры позволяет производить плавление загружаемой шихты со скоростью большей, чем в дуговых печах, не опасаясь выбросов металла вследствие интенсивного кипения ванны. При использовании сырья с низким содержанием фосфора возможна работа на полукислых шлаках с меньшей кратностью шлака (до 0,05). При необходимости дефосфорации расплава используются основные шлаки, соответственно увеличивается кратность шлака (до 0,12–0,13). Углерод, необходимый для частичного восстановления оксидов железа, шихты и некоторого науглероживания металла, вводится в расплав сверху в виде энергетического угля.

Тепло (физическое и химическое) выходящих из камеры газов утилизируется в установке подогрева шихтовых материалов, возможно использование этого тепла при металлзации железорудных материалов. Пыль, уловленная в газоочистке, вдувается инжекторами в шлаковый расплав, находящийся в камере.

Накопившийся на подине печи металл периодически сливается через металлическую летку в сталеразливочный ковш и направляется в установку ковш-печь, для получения стали.

Отработанный шлак сливается из плавильной камеры через шлаковую летку. Из полукислого шлака производится высококачественный шлаковый щебень, основной шлак может быть использован для получения плавящего цементного клинкера.

Технико-экономические преимущества описанной схемы передела металлizedанного сырья по сравнению с плавкой полупродукта в дуговой печи и рафинированием его в агрегате ковш-печь аналогичны описанным выше для случая непрерывного расплавления лома в агрегате «МАГМА».

4. Переработка окисленных сталеплавильных шлаков

До последнего времени электросталеплавильные шлаки и пыли складировались и практически не использовались, несмотря на высокое содержание в них оксидов железа и корочек металлического железа (табл. 2). Аналогичная картина наблюдается и со шлаками других сталеплавильных процессов.

Таблица 2

Составы отвальных электросталеплавильных шлаков и пылей

Материал	Содержание, %					
	CaO	SiO ₂	MgO	ΣFeO	Fe, корольки	Al ₂ O ₃
Окисленный электросталеплавильный шлак	35–50	10–20	3–5	20–30	5–10	2–3
Шлак из агрегата ковш-печь	56–60	15–20	5–8	0,5–1	1–3	5–10
Пыль из фильтров	20–30	10–15	2–5	40–55	–	2–3

В последнее время получили распространение различные способы извлечения из отвальных сталеплавильных шлаков металлического железа, включающие дробление, размол и магнитную сепарацию измельченного шлака. Такими способами обычно удается извлечь не более 30–40 % железа (металлического и оксидного), содержащегося в шлаке. Для остатков шлака пока не предложено эффективных вариантов использования.

Более выгодным вариантом переработки сталеплавильных шлаков и пылей является их пирометаллургическая переработка, включающая расплавление шлаков, восстановление оксидов железа, осаждение капелек металла из шлака, корректировку состава шлака с целью его эффективного использования в дальнейшем. Однако пирометаллургические способы переработки отвальных сталеплавильных шлаков практически не применяются из-за отсутствия высокопроизводительного, экономичного шлакоплавильного агрегата. Предпринимались попытки создания такого агрегата и технологии переработки шлаков в нем. В России – это разработка и опробование процесса ROMELT [1]. Из-за низкой экономичности, низкой температуры шлакового и металлического расплавов, невысокой стойкости водоохлаждаемых кессонов стен и свода печи, трудности регулирования хода процесса он не нашел применения в промышленных масштабах. В Европе – разработка и опробование процесса ZEWA, также пока не нашедшего применения из-за малой производительности и низкой стойкости футеровки агрегата [4].

Применительно к описанному выше новому плавильному агрегату Промышленной компанией «Технология металлов» разработана и опробована технология пирометаллургической переработки сталеплавильного шлака и пыли, включающая расплавление и нагрев шлака, восстановление большей части содержащихся в нем оксидов железа, осаждение капелек металла с получением жидких железоуглеродистого сплава и портландцементного клинкера. В табл. 3 приведены составы отвальных сталеплавильных шлаков, портландцементного клинкера, получаемого по традиционной схеме в обжиговых печах из первичного природного сырья, и портландцементного клинкера, полученного при восстановлении оксидов железа, расплавленного шлака с небольшим количеством добавок, корректирующих состав получаемого плавного клинкера.

Видно, что состав получаемого плавного клинкера практически не отличается от традиционного состава портландцементного клинкера, полученного спеканием первичных природных материалов.

На рис. 2 приведена упрощенная технологическая схема предлагаемого процесса.

Опытные данные и расчеты показывают, что при переработке по такой схеме одной тонны электросталеплавильного шлака может быть получено до 250 кг железоуглеродистого сплава и 700–800 кг плавного портландцементного клинкера. Получаемый клинкер предполагается подвергать сухой грануляции, а металл использовать как шихту для

Таблица 3

Составы отвального сталеплавильного шлака, клинкера и типичного портландцемента марки 500

Вид сырья	Содержание, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ΣFeO	CaO	MgO	MnO	Fe, корольки	SO ₃
Отвальный сталеплавильный шлак	15–19	1,5–3	18–25	50–52	1,5–2,5	4–7	6,1–10	–
Переплавленный и частично восстановленный шлак	18,5–23,5	1,85–3,7	4,5–5,2	61,7–63	1,85–3,1	2,5–4	–	–
Клинкер портландцемента	17–25	3–8	4–6	60–67	2,5–5	Нет сведений	–	–
Цемент марки 500	21,55	5,5	4,72	65,9	1,5	Нет сведений	–	1,9

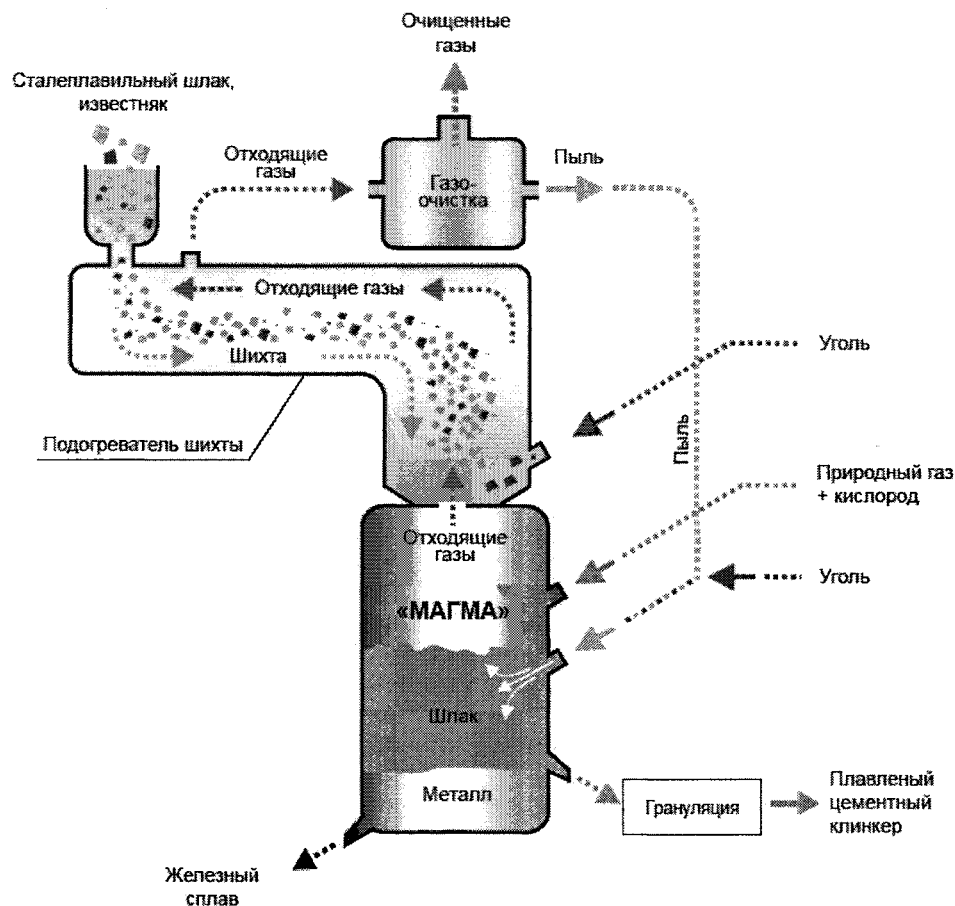


Рис. 2. Технологическая схема получения цементного клинкера из сталеплавильных шлаков

выплавки стали. Экономически целесообразно в качестве конечной продукции иметь на предприятии готовый портландцемент, размалывая гранулированный клинкер вместе с гипсом или гипсовым камнем. Суммарные затраты энергии на производстве 1 тонны портландцемента из сталеплавильного шлака на 5–10 % ниже, чем при работе по схеме со спеканием природных материалов. Вместе со шлаком возможна переработка сталеплавильной пыли из газоочистки.

При размещении участка пирометаллургической переработки сталеплавильных шлаков близко от сталеплавильного цеха возможна схема работы с заливкой жидкого шлака в плавильную камеру. В таком случае энергетические затраты значительно снижаются (на 20–25 %), а производительность плавильного агрегата возрастает.

Предлагаемая нами схема выгодна как экономически, так и экологически: производство безотходное, полностью утилизируются побочные продукты производства стали, извлекается и возвращается в оборот значительное количество безвозвратно теряемого железа.

5. Переработка шлаков и шламов производства высоколегированных сталей и сплавов

Современное машиностроение потребляет большое количество высоколегированных сталей и

сплавов. Только мировое производство нержавеющей сталей составляет примерно 20 млн тонн. В процессе производства стали и проката из таких сталей образуется значительное количество шлаков, пыли и шламов с достаточно большим содержанием хрома и никеля, причем хром в них часто находится в виде соединений, содержащих сильный канцероген – шестивалентный хром [5]. В табл. 4 приведены типичные составы шлаков и пыли при выплавке нержавеющей хромоникелевых сталей типа 18–9, а также шламов, получаемых при травлении нержавеющей листы.

В промежуточных и конечных шлаках производства нержавеющей сталей содержится значительное количество мелких скрапин и корольков такой стали (до 2–2,5 % от массы выплавляемого металла). В большинстве случаев эти металлические включения извлечь из шлака не удастся.

Возможность осаждения высоколегированных корольков (капель) металла из отвального шлака производства нержавеющей сталей при расплавлении такого шлака на жидком легированном металле в дуговой сталеплавильной печи показана промышленными экспериментами, проведенными в 70-е годы XX века на Челябинском металлургическом комбинате [6]. Этими же экспериментами подтверждена возможность восстановления хрома и железа из оксидов отвального шлака.

Состав побочных продуктов производства нержавеющей стали типа 18-9

Вид материала	Содержание, %					
	Fe _n O _m	Cr ₂ O ₃	Ni _n O _m	SiO ₂	MgO	CaO
Шлаки выплавки нержавеющей стали	2–5	2–12	–	15–25	5–8	40–45
Пыль выплавки нержавеющей стали	30–45	8–10	10–20	10–15	2–4	10–15
Шламы при травлении нержавеющей листа	Остальное	7–9	6–10	–	–	–

В 2002 году на заводе Vítkovice была опробована опытная установка для реализации процесса ZEWA с целью промышленной утилизации металлических и минеральных отходов производства стали [4]. Была показана возможность восстановления оксидов хрома и железа, а также осаждения королек металла из расплавленных в реакторе с электродуговым нагревом на слое жидкого металла отвалных сталеплавильных шлаков. Состав восстановленного шлака корректировался с целью получения из него материалов, пригодных для использования в производстве портландцемента. Процесс ZEWA периодический, реактор футерован огнеупорными материалами. Поэтому футеровка реактора подвергается химическому и механическому воздействию расплавленного шлака и быстро разрушается, что вызывает необходимость частых остановок агрегата ZEWA для ремонта футеровки. Кроме того, химическое взаимодействие расплавленного шлака с футеровкой затрудняет получение нужного состава клинкера.

Поэтому широкое использование процесса ZEWA в ближайшем будущем маловероятно, хотя цели, ради которых создавался процесс ZEWA, весьма привлекательны и не вызывают существенных возражений.

Предлагаемый нами агрегат непрерывного действия с охлаждением корпуса жидкометаллическим теплоносителем, имеющий слой шлакового гарнисажа в шлаковой зоне и свободном пространстве, в сравнении с другими плавильными агрегатами значительно выгоднее и удобнее использовать для утилизации отходов производства высоколегированных сталей и сплавов путем извлечения из них королек металла, восстановления оксидов металла и получения из расплавленного шлака портландцементного клинкера. Причины этого заключаются в следующем:

– агрегат длительное время работает непрерывно, производительность его выше, а эксплуатационные затраты при его работе ниже;

– разделение продуктов плавки – металла и клинкера осуществляется легче и лучше, что увеличивает извлечение металла и качество получаемого клинкера;

– выше суммарный тепловой КПД агрегата, соответственно, меньше удельный расход энергии при получении металла и клинкера;

– используется первичная энергия топлива, а не электроэнергия, что выгодно экологически и также снижает суммарные затраты энергии на осуществление процесса;

– так как в шлаковой зоне агрегата нет огнеупорной футеровки, состав получаемого портландцементного клинкера не искажается поступающими в него частицами разрушающейся футеровки.

Технологическая схема работы предлагаемого агрегата при переработке побочных продуктов производства нержавеющей и высоколегированных сталей выглядит следующим образом. В плавильной камере наплавляется некоторое количество железоуглеродистого расплава. На металлический расплав загружаются побочные продукты производства нержавеющей стали и необходимое количество угля. Для корректировки состава шлака, получаемого в процессе восстановления оксидов металла, добавляются необходимые шлакообразующие материалы. Нагрев и расплавление загружаемой шихты осуществляются благодаря работе топливокислородных горелок. Уловленная в газоочистке пыль вдувается инжекторами в шлаковый расплав. Накапливающийся в ванне металл, восстановленный из оксидов, а также расплавленные осевшие из шлака мелкие частицы скрапа периодически сливаются в сталеразливочный ковш, где при необходимости раскисляются. Шлак с помощью сифонного устройства непрерывно сливается из плавильной камеры и гранулируется.

Описываемая технологическая схема может применяться периодически в агрегате, постоянно перерабатывающем шлак, получаемый при выплавке углеродистых сталей.

ООО Промышленная компания «Технология металлов» также разработаны и опробованы технологические схемы работы предлагаемого плавильного агрегата для безотходной переработки окисленных железо-никелевых руд, получения штейна и сплавов цветных металлов из руд в цветной металлургии, для безотходной переработки кислых железистых шлаков цветной металлургии, использования «красных» шламов производства глинозема, эффективного безотходного сжигания высокозольных углей с целью получения электроэнергии, а также экологически чистой безотходной утилизации твердых коммунальных отходов. Рас-

четные технико-экономические показатели работы по этим схемам превышают аналогичные показатели работы по известным технологическим схемам.

Литература

1. Процесс Ромелт / под ред. В.А. Роменца. – М.: МИСиС: Издат. дом «Руда и металлы», 2005. – 399 с.

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

3. Поволоцкий, Д.Я. *Устройство и работа сверхмощных дуговых сталеплавильных печей* / Д.Я. Поволоцкий, Ю.А. Гудим, И.Ю. Зинуров. – М.: Изд-во «Металлургия», 1990. – 174 с.

4. ZEWA-Prozess gewinnt Metalle zurück // *Secunder-Rostoffe*. – 4/2006. – S. 106.

5. Поволоцкий, Д.Я. *Производство нержавеющей стали* / Д.Я. Поволоцкий, Ю.А. Гудим. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 1998. – 235 с.

6. Поволоцкий, Д.Я. *Выплавка легированной стали в дуговых печах* / Д.Я. Поволоцкий, Ю.А. Гудим. – М.: Изд-во «Металлургия», 1987. – 136 с.

АНАЛИЗ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ РАСХОДУЕМЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ЭШП С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТАЛЛИЗОВАННЫХ ОКАТЫШЕЙ И ЖИДКОЙ ЛИГАТУРЫ*

И.В. Чуманов, Е.А. Ворона

Высокая себестоимость металла, получаемого в результате электрошлакового переплава (ЭШП), обусловлена значительными затратами при получении расходуемых электродов, которые составляют 65...85 % от общей себестоимости выплавляемого слитка. В свою очередь затраты на производство электродов во многом определяются способом их изготовления.

В настоящее время на металлургических заводах применяют четыре способа производства электродов для ЭШП: прокатка на крупносортовых станах, литье на машинах непрерывного литья заготовки, литье в специальные изложницы и ковка на молотах. Преобладающим способом изготовления электродов для ЭШП является их прокатка. В последнее время все большее распространение получает отливка электродов на МНЛЗ (УПНРС или МПНЛЗ) и в специальные изложницы, в т. ч. керамические. Указанные способы существенно отличаются между собой своими техническими возможностями и уровнем экономических показателей.

Литые электроды имеют наименьшую себестоимость. Причем для относительно дешевых марок наименьшие текущие затраты, несмотря на сравнительно больший расход металла, чем при отливке на МНЛЗ, обеспечивает разливание электродов в специальные изложницы. Это связано более низкими расходами по переделу, чем при отливке на МНЛЗ.

Наибольшую себестоимость имеют кованые электроды, что объясняется самыми высокими (по сравнению с другими способами) расходами по переделу в кузнечных цехах. Наименьших удельных капитальных затрат требует отливка электродов в специальные изложницы (в среднем на 30...35 % ниже, чем для катаных), далее идет разливание на МНЛЗ, затем прокатка и ковка.

В представленной таблице показаны средние затраты на производство расходуемых электродов разными по разным технологиям, в процентном соотношении. Как видно, наименьшие затраты отмечаются при отливке электродов в специальные изложницы, для более дорогих марок сталей – предпочтительна разливание на МНЛЗ. Однако следует заметить, что в реальных производственных условиях технико-экономические показатели отливки электродов на МНЛЗ несколько хуже приведенных в таблице.

Электроды больших сечений, диаметром 500 мм и более, практически невозможно изготавливать методом прокатки. Поэтому основным способом изготовления расходуемых электродов больших размеров могут быть лишь разливание на МНЛЗ и в специализированные [1].

С экономической точки зрения, перспективным является дальнейшее развитие способов получения расходуемых электродов методом литья в специальные изложницы. Использование металлизированных окатышей (с их преимуществами первородного сырья) в этом случае еще в большей степени позволит снизить себестоимость конечной металлопродукции.

Одним из путей снижения себестоимости электрошлакового металла является формирование расходуемых электродов с использованием металлизированных окатышей (МО). Это исключает из технологической схемы производства металла ЭШП такие трудоемкие операции по изготовлению электродов, как ковка и прокатка.

На основании проведенного анализа преимуществ и недостатков различных технологических вариантов осуществления процесса ЭШП МО были разработаны следующие варианты получения расходуемых электродов с использованием МО для последующего электрошлакового переплава.

Приведенные затраты в изготовлении расходуемых электродов, %

Вид электродов	Марка стали					
	ШХ15	38ХМЮА	40ХНМА	12Х2Н4А	ЭИ961	Х18Н10Т
Катаные	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Кованые	120,40	115,02	113,33	109,96	107,81	105,51
Литые в специализированные изложницы	80,40	82,33	83,14	85,85	87,71	90,84
Литые на МНЛЗ (УПНРС)	83,50	83,39	84,57	87,18	87,92	90,62

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

1. Пропитка окатышей в металлической оболочке погружением в жидкую лигатуру.

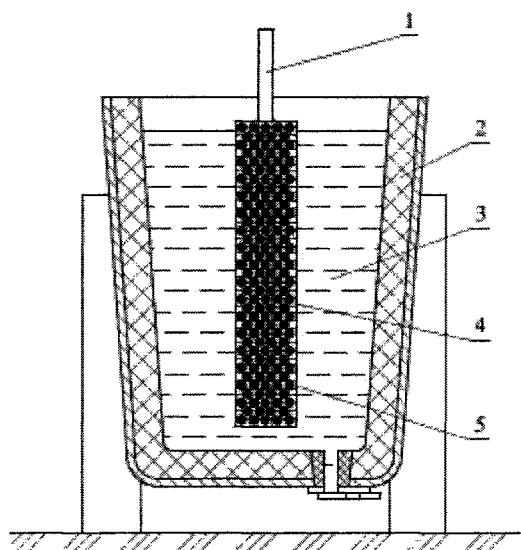
Металлизированные окатыши первоначально подаются в стальную оболочку, выполненную в виде металлической сетки с диаметром ячейки, меньшим диаметра МО. Сформированный таким образом расходоуемый электрод подогревают и погружают в жидкий расплав (рисунок, а) [2]. Полученный по данной технологической схеме электрод обладает достаточно равномерным распределением металлизированных окатышей по сечению и плотной их упаковкой.

Недостатком данного способа является, сложность прогнозирования химического состава гото-

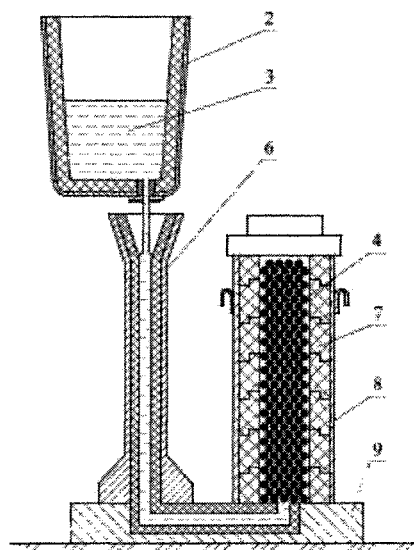
вого слитка ЭШП, а также невозможность получения расходоуемых электродов диаметром более чем 200 мм, ввиду их недостаточной механической прочности.

2. Пропитка окатышей методом сифонной подачи лигатуры.

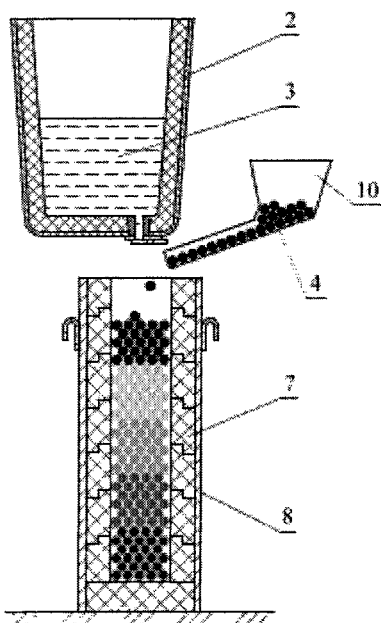
Подогретые металлизированные окатыши предварительно подаются в специзложницу и пропитываются лигатурой, подаваемой снизу под давлением. В качестве специзложницы используются сифонные трубки, изготовленные с использованием отработанного флюса процесса ЭШП МО, набранные по типу центровой в металлическом кожухе (рисунок, б) [3].



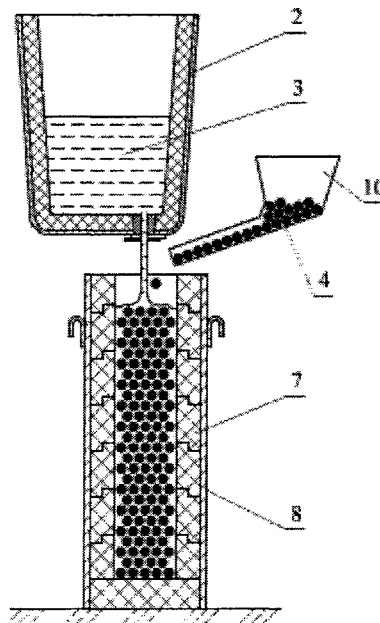
а)



б)



в)



г)

Способы получения расходоуемых электродов для ЭШП с использованием металлизированных окатышей и жидкой лигатуры: 1 – инвентарная головка; 2 – промежуточный ковш; 3 – жидкая лигатура; 4 – металлизированные окатыши; 5 – формообразующая сетка; 6 – литниковая система; 7 – керамическая изложница; 8 – металлический кожух; 9 – поддон; 10 – дозирующее устройство

Предварительная засыпка подогретых МО в изложницу и подача снизу жидкого металла под давлением позволяет добиться более равномерного распределения окатышей в объеме металлической матрицы. Использование жидкого металла в качестве жидкой металлической составляющей, позволяет обеспечить заданный химический состав получаемого расходоуемого электрода, а также является основным связующим веществом. Подача жидкого металла под давлением, обеспечивает полное заполнение изложницы металлом на заданную высоту.

Недостатком данного способа является то, что предварительный подогрев МО (≈ 800 °С) приводит к их вторичному окислению, что весьма негативно сказывается при последующем электрошлаковом переплаве. Подача жидкого металла снизу в изложницу под давлением приводит к выдавливанию верхних слоев МО и требует наличие сверху специальных приспособлений. Наконец, отметим достаточно высокий расход лигатуры, что весьма значимо при производстве средне- и высоколегированных марок сталей.

3. Порционная подача окатышей и лигатуры в специзложницу.

Предварительно подогретые МО подаются в специзложницу одновременно с жидким металлом порциями (рисунок, в) [4].

Использование в процессе заливки расходоуемого электрода порционной подачи МО вместе с жидким металлом, в зависимости от насыпной массы МО, позволяет обеспечить более равномерное распределение окатышей в объеме расходоуемого электрода и снизить температуру их предварительного подогрева.

К недостаткам данного способа можно отнести то, что подача составляющих порциями приводит к значительному увеличению времени, затрачиваемого на получение готового расходоуемого электрода, что отрицательно сказывается на технико-экономических показателях.

4. Одновременная подача окатышей и лигатуры в специзложницу.

Предварительно подогретые металлизированные окатыши подаются в специзложницу одновременно с лигатурой в определенном соотношении и с определенной скоростью (рисунок, г) [5].

При получении расходоуемых электродов по предлагаемому способу, необходимо с достаточной точностью определить соотношение металлизированных окатышей и жидкой лигатуры, а также их скорости одновременной подачи, для обеспечения равномерного распределения компонентов по сечению и химической однородности слитка.

На основании проведенного анализа различных способов получения расходоуемых электродов можно сделать вывод, что наиболее предпочтительным является способ одновременной подачи окатышей и лигатуры в специзложницу (способ № 4).

Для осуществления данного способа была

разработана математическая модель теплофизических процессов, протекающих в элементарной ячейке «металлизированный окатыш – расплав» [6].

При разработке математической модели исходили из следующих предпосылок:

1. Теплофизические параметры окатыша: теплопроводность, теплоемкость, плотность на протяжении всего процесса, остаются величинами постоянными.

2. Геометрической формой окатышей является сферическое тело.

3. Диффузией расплава в поры скелета в начале погружения МО в расплав жидкого металла следует пренебречь.

4. Поток тепла, обусловленный теплопроводностью скелета МО твердой корки, в расплаве определяет теплообмен между этими средами.

5. Каждый МО в расплаве окружает сферическое тело, заполненное жидким расплавом металла, с центром, совпадающим с центром окатыша, т. е. образуется многослойная ячейка правильной формы.

С помощью математической модели теплофизических процессов ячейки «металлизированный окатыш – расплав» были определены следующие технологические параметры формирования расходоуемого электрода для электрошлакового переплава, а использованием МО:

а) температура жидкого расплава 1640...1660 °С;

б) температура предварительного подогрева МО 200...500 °С;

в) соотношение МО и жидкого расплава от 1,5 : 1,0 до 2,5 : 1,0;

г) скорость совместной подачи МО и жидкого металла соответственно 3...5 кг/с и 1...2 кг/с.

В работе [7], изучены опытные отливки: определен химический состав, металлической и оксидной составляющей окатыша, лигатуры, металла пограничной зоны и неметаллических включений, где предварительный анализ качества полученного электрода показал хорошую пропитку и удовлетворительную поверхность наряду с достаточной механической прочностью.

Литература

1. Иванов, И.Н. Экономика производства расходоуемых электродов для электрошлакового переплава / И.Н. Иванов, Л.Ф. Воробьева, Г.В. Бергауз // Проблемы спецэлектрометаллургии. – 1976. – № 4. – С. 69–71.

2. Пат. № 2297462 Российская федерация, МПК⁷ С22В 9/18. Способ получения расходоуемых электродов / В.И. Чуманов, В.И. Потапов, И.В. Чуманов, В.В. Вотинков. – № 2005131403, заявл. 10.10.2005; опубл. 20.04.2007, Бюл. № 11.

3. Пат. № 2260065 Российская федерация, МПК⁷. С22В 9/18. Способ получения расходоуемых электродов / В.И. Чуманов, И.В. Чуманов, В.В. Вотинков, Д.А. Пятыгин. – № 2004129609, заявл. 08.10.2004; опубл. 10.09.2006, Бюл. № 25.

4. Пат. № 2314355 Российская федерация, МПК⁷. С22В 9/18. Способ получения расходуемых электродов / И.В. Чуманов, Д.А. Пятыгин, Е.А. Ворона, В.И. Чуманов. – № 2006137501, заявл. 23.10.2006; опубл. 10.01.2008, Бюл. № 1.

5. Пат. № 2233895 Российская федерация, МПК⁷. С22В 9/18. Способ получения расходуемых электродов / В.И. Чуманов, И.В. Чуманов, Д.А. Пятыгин, В.В. Вотинков. – № 2003108193, заявл. 24.03.2003; опубл. 10.08.2004, Бюл. № 22.

6. 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 конф. – Челябинск: ЮУрГУ, 2007. – С. 95–96.

7. Чуманов, И.В. К вопросу получения расходуемых электродов для электрошлакового переплава с использованием металлизированных окатышей / И.В. Чуманов, Д.А. Пятыгин, Е.А. Ворона // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2008. – Вып. 10. – № 9(109). – С. 14–15.

ГЕНЕРАЦИИ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ В ШЛАКОВОЙ ВАННЕ ПРИ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОМ ПЕРЕПЛАВЕ: МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

В.И. Потапов, А.Н. Суров, Н.А. Игизьянова, Т.В. Рябинин

При электрошлаковом наплавлении сплошных или полых слитков большого диаметра появляется неоднородность температурного поля в шлаковой ванне. Эта неоднородность особенно существенна при наплавлении полых слитков большого диаметра. Если при наплавлении сплошных слитков шлаковая ванна достаточно компактна по объему и конвективные потоки относительно выравнивают температурное поле, тогда как при наплавлении полых слитков этого не происходит. Хотя результаты экспериментальных исследований температуры шлаковой ванны при переплаве в круглом кристаллизаторе при однофазной схеме включения расходоуемого электрода показывают, что максимальная температура жидкого шлака наблюдается под электродом, при этом перепады температуры по высоте и диаметру шлаковой ванны достигают 100...150 °С [1]. Об этом свидетельствуют так же данные рентгеновского просвечивания шлаковой ванны [2], в результате которого обнаружено, что зона максимальных температур, определенная по интенсивности засвечивания пленки, находится в межэлектродном промежутке.

При наплавлении полых слитков (трубных заготовок) большого диаметра шлаковая ванна заполняет коаксиальное пространство между внешней и внутренней стенками. Восемь расходоуемых электродов включены по бифилярной схеме (рис. 1).

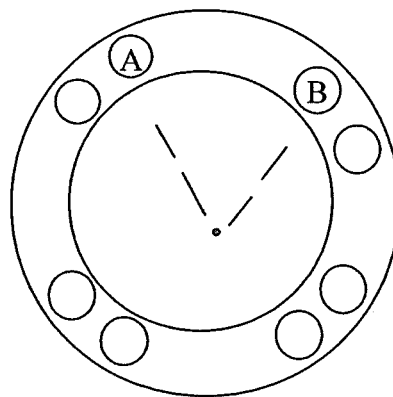


Рис. 1. Схема расположения электродов

Расстояние между электродами *A*, *B* назовем межэлектродным промежутком. Шлаковая ванна при этом представляет собой часть коаксиального канала прямоугольного или более сложного сечения (рис. 2, б). Электрический ток протекает между электродами *A* и *B*. При этом боковые стенки канала керамические, а частью дна канала является жидкометаллическая ванна. При однофазном включении электрода шлаковая ванна в виде цилиндра (рис. 2, а). Формирование температурного поля в таком канале происходит вследствие выделения энергии при прохождении электрического тока в жидком проводнике – шлаковой ванне с большим сопротивлением. В результате происходит нагрев его до высокой температуры. В меж-

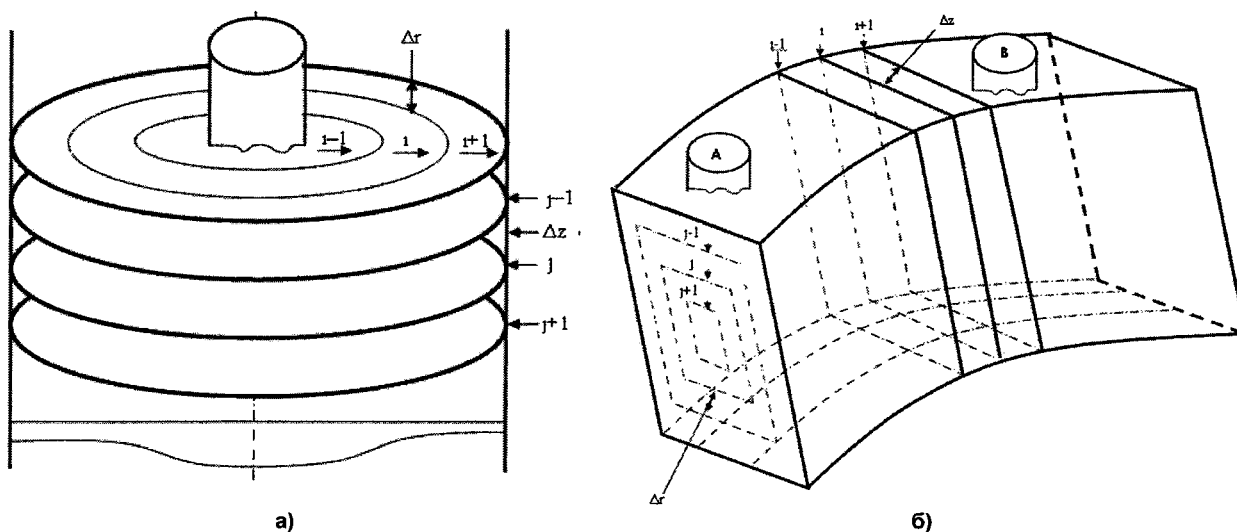


Рис. 2. Схема дискретизации пространства шлаковой ванны: а – при однофазном включении цепи; б – при бифилярном

электродном промежутке канала выделение энергии будет распределенное, так как распределенной будет сила тока. Если пренебречь теплообменом стенок канала с окружающими средами (стенками кристаллизатора, зеркалом жидкометаллической ванны, воздухом), то распределенное выделение энергии по длине канала и определит температурное поле. Можно утверждать, что каждой точке шлакового пространства будет соответствовать точечный источник энергии. Неоднородность температурного поля приводит к неравномерности оплавления торца расходуемого электрода, неравномерности теплообмена с окружающими средами. Поэтому изучение анизотропии температурного поля в шлаковом пространстве представляет как научный, так и практический интерес.

В данной работе рассматривается оценка анизотропии энергетического поля в шлаковом пространстве при ЭШП. При этом исходили из следующих допущений: так как при ЭШП энергия для переплава генерируется в шлаковой ванне электрическим током, то за основу были взяты фундаментальные законы электромагнитной динамики; теплообмен шлаковой ванны с окружающими средами, который искажает температурное поле, создаваемое источниками энергии, рассмотрен отдельно [5] и в данном случае не учитывается; теплообмен между каплями жидкого металла, стекающими с торца расходуемого электрода, и шлаком незначителен по сравнению с общей энергетикой процесса; процесс электродинамический считается осесимметричным, установившимся.

Исходя из принятых допущений за основу были взяты уравнения Максвелла, адаптированные для данного процесса [3, 4]. Уравнения, описывающие электромагнитные процессы в электроде, шлаковой ванне, имеют вид:

Поле потенциала в шлаковой ванне описывается уравнением Лапласа

$$\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial r} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} = 0. \quad (1)$$

Граничные условия имеют вид:

в области входа электрода в шлаковую ванну

$$\{r, z: 0 < r < r_3, z = d\} \quad \frac{\partial U}{\partial z} = -\frac{\vec{j}_z}{\sigma}; \quad (2)$$

в области свободной поверхности шлаковой ванны

$$\{r, z: r_3 < r < R, z = d\} \quad \frac{\partial U}{\partial z} = 0; \quad (3)$$

в области дна шлаковой ванны

$$\{r, z: 0 < r < r_3, z = c\} \quad U = 0; \quad (4)$$

$$\{r, z: r_3 < r < R, z = c\} \quad \frac{\partial U}{\partial z} = 0;$$

на боковой поверхности шлаковой ванны

$$\{r, z: r = 0, c < z < d\} \quad \frac{\partial U}{\partial r} = 0; \quad (5)$$

$$\{r, z: r = R, c < z < d\} \quad \frac{\partial U}{\partial r} = 0.$$

Напряженность электрического поля \vec{E} определяется из уравнений

$$\vec{E} = -\nabla U, \quad \vec{E}_n = -\frac{\partial U}{\partial n}, \quad \vec{E}_r = -\frac{\partial U}{\partial r}, \quad (6)$$

$$E_\varphi = -\frac{\partial U}{\partial z}, \quad E_z = -\frac{\partial U}{\partial z}, \quad |\vec{E}| = \sqrt{E_r^2 + E_\varphi^2 + E_z^2}.$$

Плотность электрического тока в шлаковой ванне вычисляется из соотношения, приведенного в [3]

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}. \quad (7)$$

В уравнениях (1)–(7) приняты обозначения: U – потенциал, В; r, z – координаты точек пространства шлаковой ванны, м; \vec{j}_s – плотность тока на пятне электрода, кА/м^2 ; σ – удельная проводимость шлака, $(\text{Ом} \cdot \text{м})^{-1}$; c, d – координаты границ шлаковой ванны; n – нормаль боковой поверхности ванны.

По известному вектору плотности электрического тока в каждой точке шлакового пространства вычисляется сила тока

$$I = \int_s \vec{j} ds.$$

Интегрирование распространяется на все поперечное сечение s проводника (шлака). Плотность постоянного тока одинакова по всему сечению s проводника. Поэтому для постоянного тока

$$I = \vec{j} s.$$

Решение уравнений (1)–(7) проводилось численным методом конечных разностей. Заменили частные производные в уравнениях (1)–(7) приближенными разностными производными в направлении переменных z, r , получили разностные уравнения. Схема дискретизации пространства шлаковой ванны в однофазной и бифазной схемах включения печи ЭШП приведена на рис. 2. Был использован шаблон разностного уравнения по явной схеме. Для вычисления значения разностного решения на $(i+1)$ -м слое используются значения искомого решения на двух предыдущих слоях i -м и $(i-1)$ -м. При этом при $i=0$ и $i=1$ используются граничные условия (2)–(5).

В качестве сетки при дискретизации шлакового пространства D принята совокупность прямых $r = u\Delta r, z = mh$, где $u = 1, 2, \dots, k$; $m = 0, 1, 2, \dots, l$; $\Delta r > 0; h > 0$.

Производные в уравнениях (1)–(6) заменили разностными аналогами вида:

$$U_r = (2\Delta r)^{-1} [U(mh, (u+1)\Delta r) - U(mh, (u-1)\Delta r)];$$

$$U_{rr} = \Delta r^{-2} [U(mh, (u+1)\Delta r) - 2U(mh, u\Delta r) + U(mh, (u-1)\Delta r)];$$

$$U_z = (2h)^{-1} [U((m+1)h, u\Delta r) - U((m-1)h, u\Delta r)];$$

$$U_{zz} = h^{-2} [U((m+1)h, u\Delta r) - 2U(mh, u\Delta r) + U((m-1)h, u\Delta r)].$$

При такой дискретизации шлакового пространства D шаг по r определяет цилиндр радиуса r_i , а шаг по z – слой высотой h . Для упрощения вычислительной схемы расчета приняли, шлаковую ванну при бифилярном включении электродов в виде сектора тора.

После дискретизации уравнений (1)–(6) была получена система алгебраических уравнений относительно неизвестных значений функций в узлах сетки, которая решалась на компьютере.

В результате компьютерного моделирования были получены значения в узлах сетки: потенциала U , плотности тока \vec{j} , силы тока I , энергии Q , выделяемой в шлаке током I , разность температур ΔT .

На рис. 3 приведены изолинии плотности тока в сечении шлаковой ванны. Расчетные данные показывают, что плотность тока в точках шлаковой ванны распределяется неравномерно: от значений равных нулю – изолинии под номером 0 и до $10\,618\text{ кА/м}^2$ на зеркале жидкометаллической ванны. Наибольшая плотность тока наблюдается при радиусе $r = r_3$, r_3 – радиус расходоуемого электрода. Под электродом плотность тока более равномерная и при $r_3 < r < r_k$ при $z = m_i h$, ($i = 5, 10$) плотность тока нулевая, где r_k – радиус кристаллизатора. В этой части пространства не наблюдается и выделение энергии, эта область есть самое холодное пространство шлаковой ванны. Конечно, в действительности происходит некоторое выравнивание выделенной энергии конвективными потоками жидкого шлака, теплопроводностью.

По найденным значениям плотности и силы тока определялась выделенная энергия в точках шлакового пространства по известному феноменологическому соотношению $Q = I^2 R_{\text{ш}} t$ т. е. рассчитывались элементы энергетической матрицы $Q = [q_{ij}]$, $i = 1, 2, \dots, k$, $j = 0, 1, 2, \dots, m$, где q_{ij} – это величина энергии, Дж, в узлах сетки с номерами i, j .

Исходя из принятого допущения, что внешний теплообмен шлаковой ванны отсутствует, тогда внутри ванны распределение тепла происходит теплопроводностью. Из соотношения для теплового потока

$$Q_i = \lambda_{\text{ш}} S_i \frac{T_{i+1} - T_i}{\Delta r} \quad (8)$$

от слоя к слою была вычислена разность температур $T_{i+1} - T_i = \Delta T_i$. Теплопроводность шлака $\lambda_{\text{ш}} = 4,64\text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, $r_3 = 0,15\text{ м}$, $r_k = 0,26\text{ м}$. Площадь поперечного сечения i -го слоя вычислялась по формуле: $S_i = \Pi(r_{i+1} + r_i)\Delta r$. Шаг по r был принят равным $0,015\text{ м}$, а по высоте ванны $h = 0,005\text{ м}$. Соотношение между шагами $\Delta r, h$ удовлетворяет условию, при котором разностная схема устойчива, для гиперболического уравнения (1) и уравнений (2)–(7).

По формуле (8) была вычислена матрица температур $\Delta T = [\Delta t_{ij}]$, $i = 1, 2, \dots, k$, $j = 1, 2, \dots, m$. На рис. 4 приведено изменение ΔT_j при $i = 5$, т. е. на середине высоты шлаковой ванны. Максимальное значение температуры наблюдается в области при $r = r_3$ и в этой периферийной зоне электрода вы-

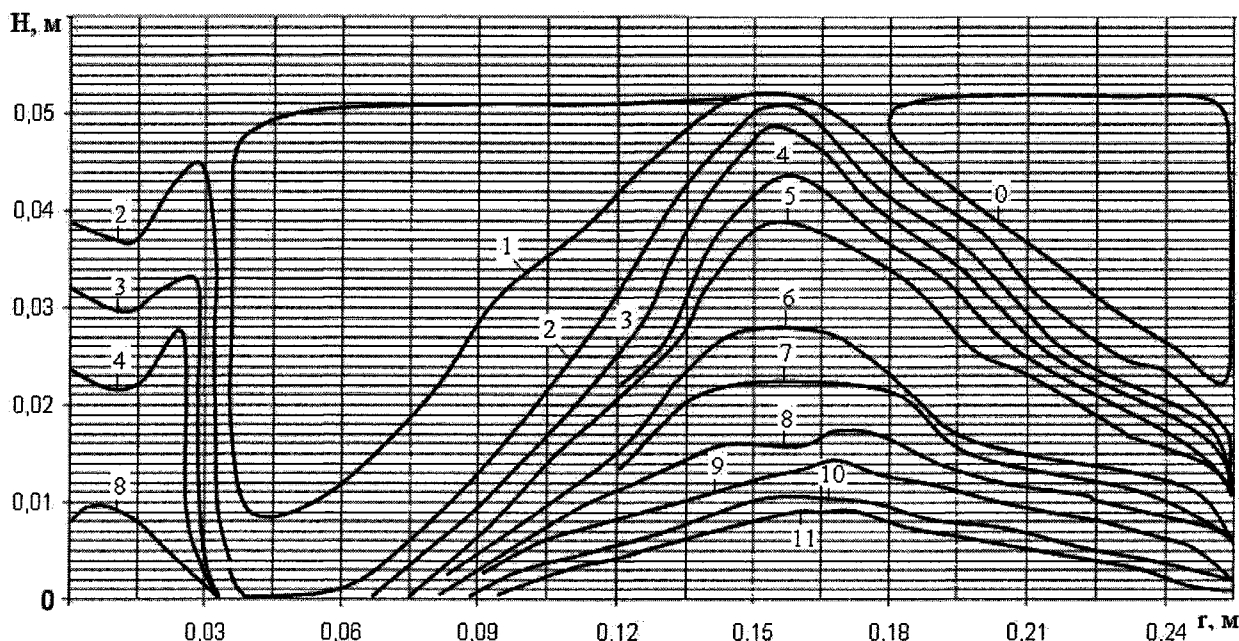


Рис. 3. Изолинии амплитуды плотности тока в шлаковой ванне: 0 – 0; 1 – 28,3; 2 – 30,5; 3 – 40,0; 4 – 50,0; 5 – 100,0; 6 – 150,0; 7 – 200,0; 8 – 300,0; 9 – 500,0; 10 – 2000,0; 11 – 12000,0 кА/м^2

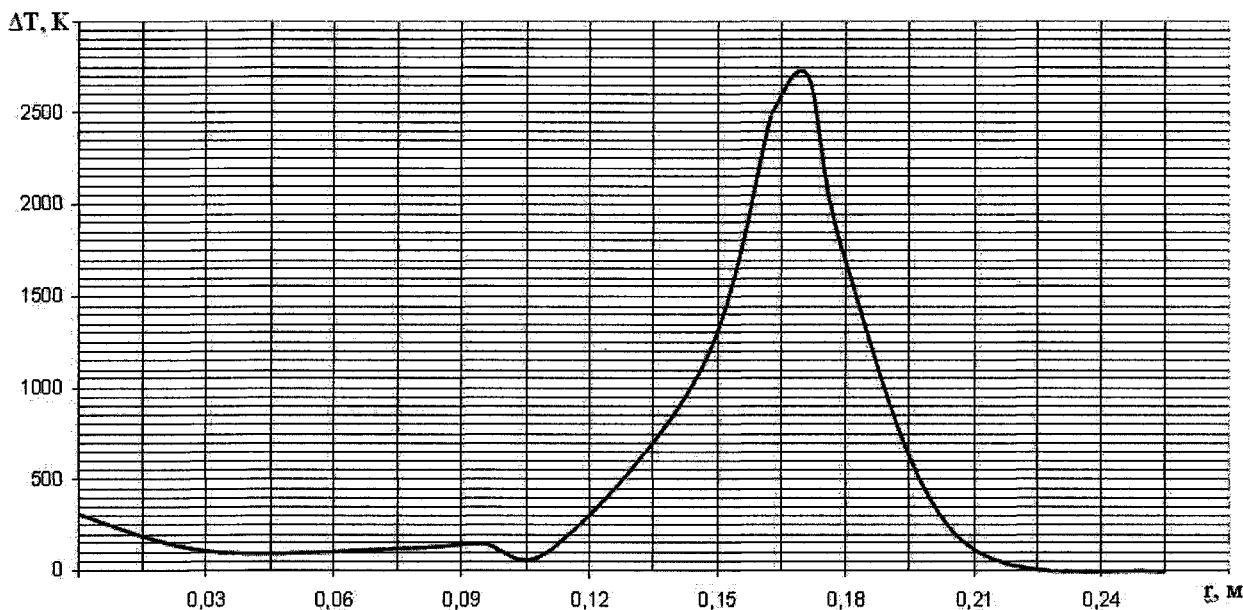


Рис. 4. Изменение разности температур между слоями шлаковой ванны на половине ее глубины, по радиусу

деляется максимум энергии и происходит перегрев шлака. При внешнем теплообмене этот пик перегрева сглаживается, но анизотропия температурного поля остается очень значительная. Как отмечено в работах [1, 2] замеры температуры проводились путем просвечивания ванны рентгеновским лучом и по степени затемнения пятна луча на пленке определяли температуру. При этом следует заметить, что луч, проходя по диаметру ванны, дает интегральную характеристику затемнения пятна на пленке.

Вычисленная среднеинтегральная температура в сечении (см. рис. 4) по формуле:

$$\overline{\Delta T} = \frac{2}{r_k^2} \sum_{i=1}^{17} \Delta T_i r_i \Delta r = 341,1 \text{ К.}$$

При наличии внешнего теплообмена эта температура будет ниже, и что соответствует экспериментальным данным работ [1, 2].

В результате исследований, проведенных в данной работе можно сделать следующие выводы:

Получена математическая модель генерации тепловой энергии в шлаковой ванне. Разработана методика расчета температурного поля в шлаковой ванне. Подтверждено предположение о значительной анизотропии энергетического поля в шлаке. Выявлено наличие зоны, где энергия не генерируется и зоны перегрева шлака, на периферии торца расходоуемого электрода. Это и приводит к оплавлению электрода в виде конуса.

В работе [5] в математических моделях теплофизических процессов при ЭШП источник энер-

гии принимался в качестве граничного условия в среде для шлаковой ванны, то при наличии модели полученной в данной работе можно объединить электродинамику и теплофизику при ЭШП в одну математическую модель электрошлакового переплава.

Литература

1. Йоши, С. Электрошлаковый переплав / С. Йоши, А. Митчел. – Киев: Наукова думка, 1973 – С. 168–180.
2. Панин, В.В. / В.В. Панин, О.В. Беровский, И.С. Ивахненко // Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело. – 1963. – № 6. – С. 90–95.
3. Игизьянова, Н.А. О расчете электромагнитных процессов при электрошлаковом переплаве / Н.А. Игизьянова, В.И. Потапов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2006. – Вып. 7. – № 10. – С. 76–77.
4. Электродинамические процессы при ЭШП на постоянном токе и их математическое моделирование / В.И. Потапов, Н.А. Игизьянова, И.В. Чуманов, Д.А. Пятыгин // Современные проблемы электрометаллургии стали: материалы XIII Международ. конф.; под ред. В.Е. Рощина. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2007. – 4.2 – 216 с.
5. Суров, А.Н. Расчет температурных полей в полых слитках при электрошлаковом переплаве / А.Н. Суров, В.И. Потапов, М.С. Бугаев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2006. – Вып. 7. – № 10. – С. 73–75.

БЛИЖНЕЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ АТОМОВ И МАРТЕНСИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ В СТАЛЯХ, ЛЕГИРОВАННЫХ ХРОМОМ

Д.А. Мирзаев, К.Ю. Окишев, А.С. Созыкина, А.А. Мирзоев

В работе [1] были рассмотрены ближний порядок в растворах замещения Fe–Cr и Fe–Mn и кинетика упорядочения при изотермической выдержке, а также влияние упорядочения на последующее мартенситное превращение. Было показано, что выдержка над мартенситной точкой M_s приводит к снижению последней, однако при температурах ниже 700 К коэффициент диффузии в растворах замещения оказывается довольно малой величиной, поэтому изотермические выдержки, необходимые для заметного изменения мартенситной точки могут достигать тысяч часов.

Примеси внедрения диффундируют значительно быстрее, поэтому представляется важным исследовать ближнее упорядочение в тройных сплавах Fe–Cr–C. Отметим, что явление термической стабилизации, заключающееся в снижении M_s и количества образующегося мартенсита при выдержке над M_s было обнаружено впервые именно в хромистых сталях [2], и авторы в качестве из возможного объяснения этого явления выдвигали гипотезу перераспределения атомов углерода. В данной работе мы попытаемся теоретически рассмотреть эту гипотезу.

Параметрами ближнего порядка в тройном растворе замещения-внедрения являются величины [3]:

$$P_1 = P_{Cr-Fe} = \frac{N_{Cr-Fe}}{z_1 N \theta_{Cr}}; \quad (1)$$

$$P_2 = P_{C-o} = \frac{N_{C-o}}{z_2 N_2 \theta_C}; \quad (2)$$

$$P_3 = P_{C-Cr} = \frac{N_{C-Cr}}{z_3 N_2 \theta_C}, \quad (3)$$

где N_{Cr-Fe} , N_{C-o} и N_{C-Cr} – число пар атом хрома–атом железа, атом углерода–незаполненная октаэдрическая пора и атом углерода–атом хрома; N и N_2 – общее число узлов в подрешетках замещения и внедрения соответственно; z_1 и z_2 – координационные числа этих подрешеток, а z_3 – число ближайших атомов, окружающих пору. Через θ обозначены атомные доли в подрешетке, связанные с обычными атомными долями x соотношениями $\theta_i = x_i / (1 - x_c)$; очевидно, что $\theta_{Fe} + \theta_{Cr} = \theta_C + \theta_o = 1$.

В квазихимическом приближении энергия системы выражается через энергии взаимодействия соответствующих пар; при этом удобно ввести следующие энергетические параметры: энергию смещения в растворе замещения $\epsilon_1 = 2\epsilon_{Fe-Cr} - \epsilon_{Fe-Fe} - \epsilon_{Cr-Cr}$, энергию связи пары атомов углерод–углерод

$\epsilon_2 = \epsilon_{C-C}$ и энергию упорядочения в подсистеме замещения–внедрения $\epsilon_3 = \epsilon_{Cr-C} - \epsilon_{Fe-C}$. В рассматриваемом приближении несложно найти конфигурационную энтропию и свободную энергию, а затем рассчитать минимум свободной энергии в зависимости от температуры и параметров порядка [3]. Для равновесных значений p_i при заданной температуре T получаются следующие выражения:

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

$$p_2^0 = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4\theta_C(1 - \theta_C)h_2}}{2\theta_C h_2}; \quad (5)$$

$$p_3^0 = \frac{-(1 + (1 - \theta_{Cr} - \theta_C)h_3) + \sqrt{(1 + (1 - \theta_{Cr} - \theta_C)h_3)^2 + 4\theta_{Cr}\theta_C h_3}}{2\theta_C h_3}, \quad (6)$$

где $h_i = \exp(\epsilon_i / RT) - 1$; R – универсальная газовая постоянная; $\epsilon_1^0 = -4600 + 7,007 \cdot T - 0,00295 \cdot T^2$ [4]; $\epsilon_1^\alpha = 6276 - 2,794 \cdot T$ [4]; $\epsilon_2^0 = 8484$ [5]; $\epsilon_2^\alpha = -33000$ [5]; $\epsilon_3^0 = -30300 + 9,73 \cdot T$ [6]; $\epsilon_3^\alpha = -68083 + 31,8 \cdot T$ [7], Дж/моль, причем для ГЦК (γ) и ОЦК (α) растворов энергии ϵ_1 и ϵ_2 имеют разный знак. На рис. 1 представлены кривые температурной зависимости параметров порядка p_2^0 и p_3^0 для α - и γ -растворов ряда сплавов с различной концентрацией углерода и хрома.

Ближний порядок во взаимном расположении атомов железа и хрома изменяется при нагревании так же, как для бинарных сплавов. Возрастание $p_2^{0\gamma}$ и уменьшение $p_2^{0\alpha}$ при снижении температуры обусловлено усиливающимся взаимным отталкиванием атомов углерода в аустените и их притяжением в α -фазе. Параметр p_3^0 при $T = 0$ К равен единице как у γ -, так и у α -фазы вследствие притяжения друг к другу атомов хрома и углерода. Разумеется, тепловое возбуждение, стремясь создать разупорядоченные конфигурации, будет уменьшать этот параметр. Влияние концентрации углерода отражается на графиках некоторым различием в положении сплошных и пунктирных линий. Роль концентрации хрома оказывается более значительной. Дело в том, что при очень высоких температурах распределение атомов можно считать хаотическим, и тогда $N_{Cr-Fe} = z_1 N \theta_{Cr} \theta_{Fe}$; $N_{C-o} = z_2 N \theta_C (1 - \theta_C)$; $N_{C-Cr} = z_3 N \theta_{Cr} \theta_C$; следовательно, при нагреве до очень высоких температур

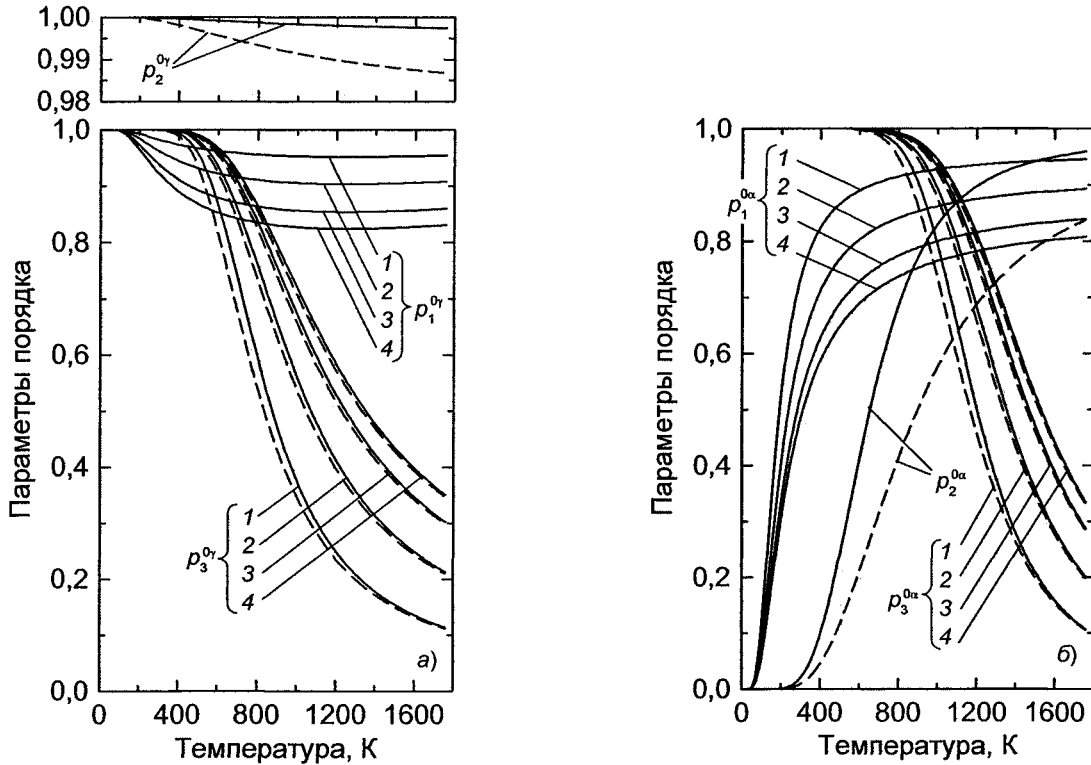


Рис. 1. Температурные зависимости равновесных параметров ближнего порядка для γ - (а) и α - (б) твердых растворов системы железо–хром–углерод при концентрациях хрома (в массовых процентах): 1 – 4,66; 2 – 9,32; 3 – 14,12; 4 – 17,00. Сплошные и пунктирные линии – для концентрации углерода 0,1 и 0,5 мас.% соответственно

$p_1^0 \rightarrow (1 - \theta_{Cr})$; $p_2^0 \rightarrow (1 - \theta_C)$; $p_3^0 \rightarrow \theta_{Cr}$, то есть предельный уровень, до которого опускаются кривые p_1^0 и p_3^0 , зависит от содержания хрома.

Рассмотрим кинетику ближнего упорядочения. До этого мы предполагали, что после охлаждения или нагревания до данной температуры производится бесконечно длинная выдержка, обеспечивающая установление равновесия. В реальных же условиях длительность выдержки всегда конечна. Допустим, что сплав был нагрет до температуры $T_0 = 950^\circ\text{C} = 1223\text{ K}$, а затем быстро (мгновенно) переохлажден до более низкой температуры T_1 и выдержан конечное время τ (считаем, что обе температуры расположены в одной и той же однофазной области). Изменение параметров порядка в ходе выдержки описывается выражениями [3]

$$p_1(T_1, \tau) = p_1^0(T_1) + (p_1^0(T_0) - p_1^0(T_1)) \cdot \exp(-\tau/\tau_{01}); \quad (7)$$

$$p_2(T_1, \tau) = p_2^0(T_1) + (p_2^0(T_0) - p_2^0(T_1)) \cdot \exp(-\tau/\tau_{02}); \quad (8)$$

$$p_3(T_1, \tau) = p_3^0(T_1) + (p_3^0(T_0) - p_3^0(T_1)) \cdot \exp(-\tau/\tau_{03}), \quad (9)$$

где τ_{01} , τ_{02} и τ_{03} – характерные времена упорядочения в различных подсистемах:

$$\tau_{01} = \frac{6\beta_1^2}{\tilde{D}_{Cr} M_1}; \quad (10)$$

$$\tau_{02} = \frac{6\beta_2^2}{D_C M_2}; \quad (11)$$

$$\tau_{03} = \frac{6\beta_2^2}{(z_1/z_3) D_C M_3}; \quad (12)$$

где β_1 и β_2 – межатомные расстояния в подрешетках замещения и внедрения (для аустенита $\beta_1 = \beta_2 = 2,58 \cdot 10^{-10}\text{ м}$); \tilde{D}_{Cr} – коэффициент диффузии в подсистеме Fe–Cr; D_C – коэффициент диффузии углерода, а M_1 , M_2 и M_3 – довольно сложные степенные функции концентрации и энергий взаимодействия, аналитические выражения для которых приведены в [3]. Результаты расчетов временных зависимостей параметров порядка приведены на рис. 2; при этом коэффициенты диффузии в аустените были приняты равными:

$$\tilde{D}_{Cr}^{\gamma} = 6,27 \cdot 10^{-6} \cdot \exp(-252300/RT) \quad [8]; \quad (13, a)$$

$$D_C^{\gamma} = (4,5 + 900 \cdot w_C) \cdot 10^{-6} \times \exp(-(134000 + 226100 \cdot w_{Cr})/RT), \text{ м}^2/\text{с} \quad [9], \quad (13, б)$$

где w_C и w_{Cr} – концентрация углерода и хрома в массовых долях.

Характер изменения p_i со временем отчетливо виден для кривых $p_3^{\gamma}(\tau)$: начальный и конечный почти горизонтальные участки соединены участком резкого подъема, причем чем ниже температура, тем позже наступает этот подъем и тем больше его величина. Некоторое влияние на начало подъема оказывает и содержание хрома – вероятно, в связи с уменьшением коэффициента диффузии углерода, как это следует из (13, б). Остальные параметры меняются аналогичным образом, либо уменьшаясь, либо возрастая.

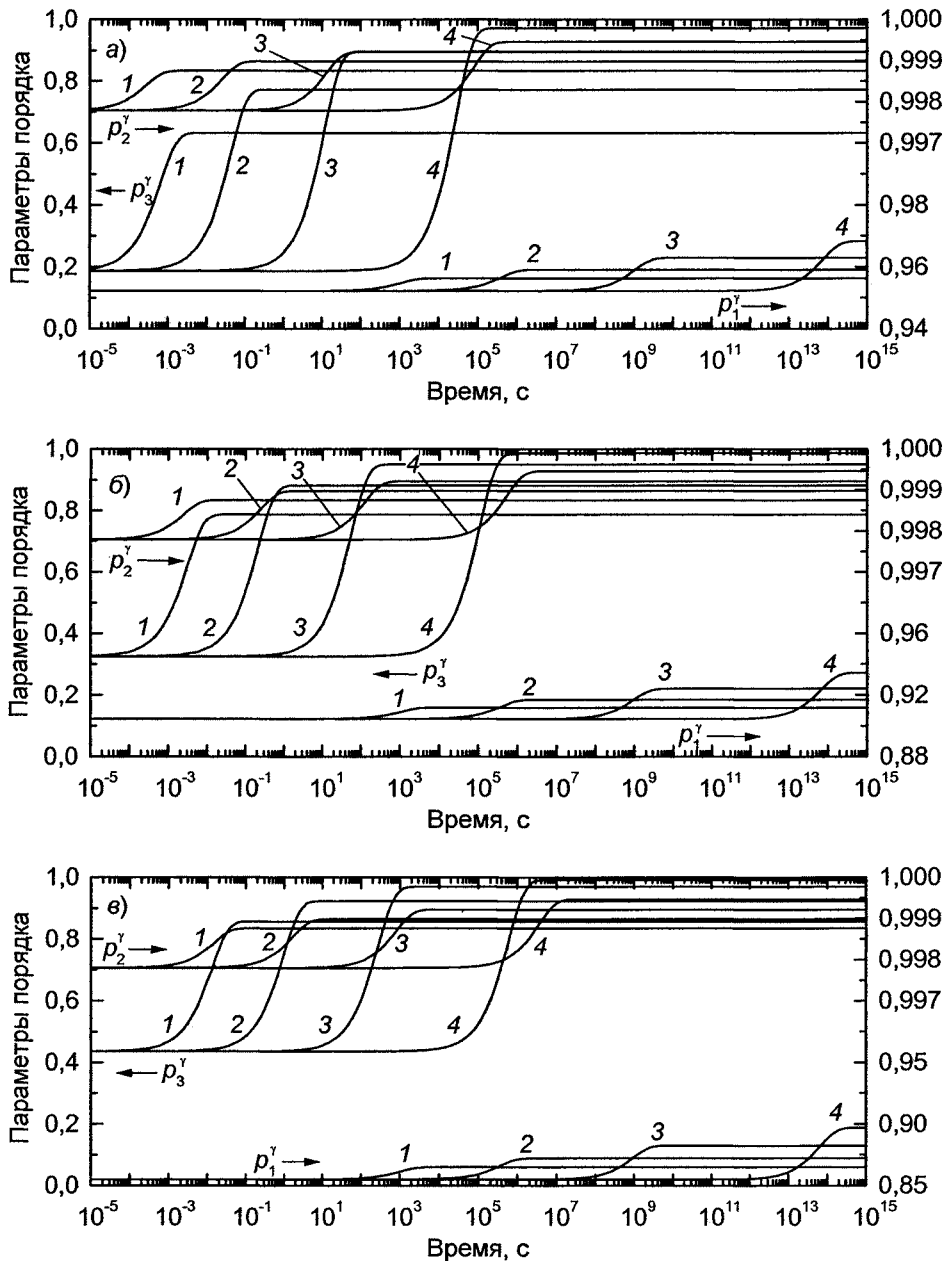


Рис. 2. Кинетика изменения параметров порядка в аустените сплавов Fe–4,66 мас.% Cr (а), Fe–9,32 % Cr (б) и Fe–14,12 % Cr (в), содержащих 0,1 % С, в процессе выдержки при температурах 773 (1), 673 (2), 573 (3) и 473 К (4)

Для нас существенно, что развитие ближнего порядка должно сопровождаться уменьшением свободной энергии сплава. За время выдержки τ это изменение, например, для γ -фазы составит

$$\Delta F^\gamma(T_1, \tau) = F^\gamma(T_1, p_1(T_1, \tau), p_2(T_1, \tau), p_3(T_1, \tau)) - F^\gamma(T_1, p_1^0(T_0), p_2^0(T_0), p_3^0(T_0)). \quad (14)$$

Рассчитать зависимость свободной энергии аустенита от параметров ближнего порядка можно методами статистической термодинамики [10]. В итоге получается следующее выражение:

$$F^\gamma(T, p_1, p_2, p_3) = \frac{z_1 \theta_{Cr} \epsilon_1^\gamma}{2(1 + \theta_C)} p_1 +$$

$$+ \frac{z_2 \theta_C \epsilon_2^\gamma}{2(1 + \theta_C)} p_2 - \frac{z_3 \theta_C \epsilon_3^\gamma}{1 + \theta_C} (1 - p_3) - RT \cdot (L_1(p_1) + L_2(p_2) + L_3(p_3)), \quad (15, a)$$

где введены обозначения

$$L_1(p_1) = \frac{z_1 \theta_{Cr} (1 - p_1)}{2(1 + \theta_C)} \cdot \ln \frac{z_1 \theta_{Cr} (1 - p_1)}{2(1 + \theta_C)} + \frac{z_1 \theta_{Cr} p_1}{1 + \theta_C} \cdot \ln \frac{z_1 \theta_{Cr} p_1}{1 + \theta_C} + \frac{z_1 (1 - \theta_{Cr} - \theta_{Cr} p_1)}{2(1 + \theta_C)} \cdot \ln \frac{z_1 (1 - \theta_{Cr} - \theta_{Cr} p_1)}{2(1 + \theta_C)}; \quad (15, б)$$

$$L_2(p_2) = \frac{z_2(1-\theta_c - \theta_c p_2)}{2(1+\theta_c)} \cdot \ln \frac{z_2(1-\theta_c - \theta_c p_2)}{2(1+\theta_c)} +$$

$$+ \frac{z_2 \theta_c p_2}{1+\theta_c} \cdot \ln \frac{z_2 \theta_c p_2}{1+\theta_c} +$$

$$+ \frac{z_2 \theta_c (1-p_2)}{2(1+\theta_c)} \cdot \ln \frac{z_2 \theta_c (1-p_2)}{2(1+\theta_c)}; \quad (15, б)$$

$$L_3(p_3) = \frac{z_3(\theta_{Cr} - \theta_c + (z_3 \theta_c / z_4)(1-p_3))}{1+\theta_c} \times$$

$$\times \ln \frac{z_3(\theta_{Cr} - \theta_c + (z_3 \theta_c / z_4)(1-p_3))}{1+\theta_c} +$$

$$+ \frac{z_3(z_3 \theta_c / z_4)(1-p_3)}{1+\theta_c} \cdot \ln \frac{z_3(z_3 \theta_c / z_4)(1-p_3)}{1+\theta_c} +$$

$$+ \frac{z_3(1-\theta_{Cr} - (z_3 \theta_c / z_4)(1-p_3))}{1+\theta_c} \times$$

$$\times \ln \frac{z_3(1-\theta_{Cr} - (z_3 \theta_c / z_4)(1-p_3))}{1+\theta_c} +$$

$$+ \frac{z_3(\theta_c - (z_3 \theta_c / z_4)(1-p_3))}{1+\theta_c} \times$$

$$\times \ln \frac{z_3(\theta_c - (z_3 \theta_c / z_4)(1-p_3))}{1+\theta_c}, \quad (15, в)$$

z_4 – число октаэдрических пор, окружающих узел подрешетки замещения. Заметим, что для ГЦК решетки аустенита и ОЦТ решетки мартенсита $z_3/z_4 = 1$.

Теперь предположим, что после изотермической выдержки при температуре T_1 аустенит охлаждается ниже мартенситной точки M_s . Так как мартенситное превращение представляет кооперативный процесс, то ближайшие соседи в γ -фазе останутся ближайшими соседями и в α -мартенсите. При этом значения параметров ближнего порядка останутся постоянными, несмотря на изменение координационных чисел:

$$p_1^\gamma = p_1^\alpha; \quad p_2^\gamma = p_2^\alpha; \quad p_3^\gamma = p_3^\alpha. \quad (16)$$

Основываясь на уравнении (14), мы можем рассчитать разность свободных энергий аустенита и мартенсита при произвольной температуре:

$$\Delta F^{\gamma \rightarrow \alpha}(T) = F^\gamma(T) - F^\alpha(T). \quad (17)$$

В результате упорядочения изменится свободная энергия не только аустенита, но и мартенсита, причем рассчитать это изменение для мартенсита можно по тем же формулам (15), приняв в них $z_1 = 8$; $z_2 = 4$; $z_3 = 2$ и используя значения энергий взаимодействия для α -фазы. Давно показано [11], что разность свободных энергий аустенита и мартенсита при температуре M_s практически не зависит от состава и равна так называемому термодинамическому стимулу мартенситного превращения:

$$F^\gamma(M_s) - F^\alpha(M_s) = \Delta F_s^{\gamma \rightarrow \alpha} = \text{const}. \quad (18)$$

Если по какой-либо причине произойдет изменение разности свободных энергий на величину $\delta \Delta F^{\gamma \rightarrow \alpha}$, то это должно вызвать смещение мартенситной точки на величину

$$\delta M_s = -\frac{\delta \Delta F^{\gamma \rightarrow \alpha}}{\Delta S^{\gamma \rightarrow \alpha}(M_s)}, \quad (19)$$

где $\Delta S^{\gamma \rightarrow \alpha}$ – разность энтропий γ - и α -фаз; в качестве первого приближения можно считать ее равной разности энтропий фаз чистого железа, протабулированной, например, в [12].

Далее под величиной $\delta \Delta F^{\gamma \rightarrow \alpha}$ мы будем понимать изменение разности свободных энергий, обусловленное упорядочением:

$$\delta \Delta F^{\gamma \rightarrow \alpha} = F^\gamma(M_s, p_1, p_2, p_3) - F^\gamma(M_s, p_1^0, p_2^0, p_3^0) -$$

$$- F^\alpha(M_s, p_1, p_2, p_3) + F^\alpha(M_s, p_1^0, p_2^0, p_3^0), \quad (20)$$

или, с учетом выражений (15, а-в) и (16),

$$\delta \Delta F^{\gamma \rightarrow \alpha} = \frac{\theta_{Cr}(p_1 - p_1^0)}{1+\theta_c} \cdot (6\epsilon_1^\gamma - 4\epsilon_1^\alpha) +$$

$$+ \frac{\theta_c(p_2 - p_2^0)}{1+\theta_c} \cdot (6\epsilon_2^\gamma - 4\epsilon_2^\alpha) +$$

$$+ \frac{\theta_c(p_3 - p_3^0)}{1+\theta_c} \cdot (6\epsilon_3^\gamma - 2\epsilon_3^\alpha) -$$

$$- RM_s \cdot [L_1^\gamma(p_1) - L_1^\gamma(p_1^0) - L_1^\alpha(p_1) + L_1^\alpha(p_1^0) +$$

$$+ L_2^\gamma(p_2) - L_2^\gamma(p_2^0) - L_2^\alpha(p_2) + L_2^\alpha(p_2^0) + L_3^\gamma(p_3) -$$

$$- L_3^\gamma(p_3^0) - L_3^\alpha(p_3) + L_3^\alpha(p_3^0)], \quad (21)$$

где обозначено $p_i = p_i(T_1, \tau)$; $p_i^0 = p_i^0(T_0)$ и $\epsilon_i = \epsilon_i(M_s)$.

Полученные выражения позволяют проанализировать влияние длительности τ , температуры выдержки T_1 на положение мартенситной точки. На рис. 3 представлена кинетика изменения M_s для сталей того же состава, что и на рис. 1 и 2. На этих графиках мы видим резкие скачки, сменяющиеся почти горизонтальными участками. Первый скачок обусловлен изменением параметров p_2^γ и p_3^γ , кинетика изменения которых регулируется диффузией углерода в аустените, а второй – параметра p_1^γ , что связано с диффузией хрома. При понижении температуры участки резкого снижения M_s сдвигаются в область все больших времен. Что же касается величины снижения мартенситной точки, то оно может достигать 100 К, и существенно возрастает с увеличением концентрации углерода. Это свидетельствует о том, что эффект ближнего упорядочения может существенно изменять положение мартенситной точки. Рассчитанное нами смещение M_s обусловлено только термодинамическим фактором. Однако часто наблюдается, что ближнее упорядочение приводит к повышению предела текучести сплава; тогда должна проявиться механическая причина снижения мартенситной точки, обусловленная ростом работы при формоизменении участков аустенита [13].

То обстоятельство, что выдержка превращающегося в мартенсит аустенита в интервале $M_s \dots M_f$ приводит к стабилизации γ -фазы, то есть к

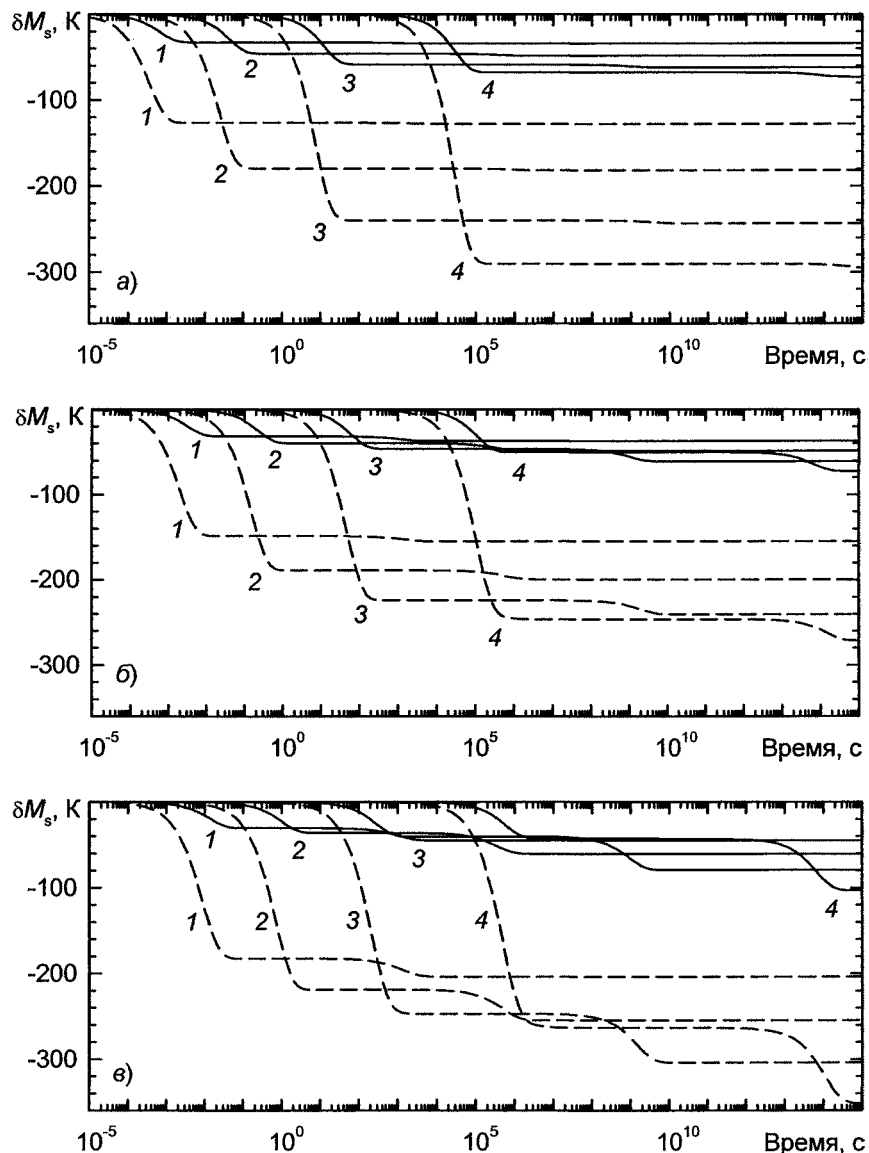


Рис. 3. Изменение мартенситной точки δM_s аустенита сплавов Fe–4,66 мас.% Cr (а), Fe–9,32 % Cr (б) и Fe–14,12 % Cr (в) в процессе выдержки при температурах 773 (1), 673 (2), 573 (3) и 473 К (4). Сплошные и пунктирные линии — для концентрации углерода 0,1 и 0,5 мас.% соответственно

появлению некоторого температурного интервала, в котором образование мартенсита вообще не происходит, было многократно экспериментально доказано. Гораздо менее определенным является эффект стабилизации при выдержке аустенита над мартенситной точкой. По-видимому, впервые это явление отчетливо наблюдалось в работе [2] для инструментальной хромистой стали. Затем существенное снижение мартенситной точки при выдержке над M_s обнаружили К.А. Малышев [14] и М.Е. Блантер [15, 16] на хромоникелевых сталях с низким содержанием углерода. Объяснение, данное авторами цитированных работ, в общем сводится к гипотезе о закреплении углеродом дислокаций как причине стабилизации. Однако детали механизма перераспределения углерода так и не были рассмотрены. Интересно, что эффект стаби-

лизации по данным [15] сопровождается повышением предела текучести аустенита. Нужно заметить, что в сплавах, охлажденных от 1100 °С, присутствие большого количества дислокаций нам представляется маловероятным. Рост предела текучести обусловлен скорее не закреплением дислокаций примесями внедрения, а увеличением сопротивления их движению на начальной стадии деформирования. Стабилизация аустенита в высоконикелевых сплавах при выдержке 3 ч в интервале температур 100...900 °С была исследована в работе [17]. Для сплава H26, содержащего 0,02 % С, отжиг почти не оказывал эффекта на M_s ($\delta M_s = -4$ °С), но для сплава H26X2 выдержка при 450 °С вызвала понижение M_s на 23 °С. В этой же работе показано, что причиной стабилизации может быть выделение дисперсных частиц при старении, по-

вышенная плотность дислокаций, создаваемая фазовым наклепом или пластической деформацией, или возникновение областей химической неоднородности, как в сплаве НЗЗ. Но в случае сплавов, содержащих хром и углерод, взаимодействие между ними является необходимым условием стабилизации [17, 18].

Как известно, атомы никеля в аустените слабо отталкивают атомы углерода. Поэтому, принимая, что атомы никеля эквивалентны железу, были проведены расчеты смещения мартенситных точек для сталей, содержание углерода и хрома в которых принималось аналогичным [14, 15], а исходное положение мартенситной точки – таким же, как у реальных сплавов, содержавших никель. Как и в рассматриваемых работах, мы предусмотрели в расчетах выдержку при температурах 300, 400 и 500 °С. Графики смещения M_s в зависимости от времени выдержки представлены на рис. 4, на который нанесены также экспериментальные точки из работ [14, 15]. Отсутствие количественного согласия величины смещения объясняется скорее всего тем, что энергия взаимодействия хром–углерод (ϵ_3^y) для этих сплавов отличается от обычно приводимых в литературе для конструкционных хромистых сталей. Например, авторы [18] при обезуглероживании стали с 0,05 мас.% С в атмосфере водорода наблюдали повышение мартен-

ситной точки на 200 °С. Ясно, что здесь влияние углерода на M_s значительно сильнее, чем в конструкционных сталях. Если увеличить ϵ_3^y , то количественное согласие становится удовлетворительным (см. рис. 4).

Гораздо более важным, с нашей точки зрения, является несовпадение расчетного и экспериментально наблюдавшегося времени начала подъема M_s . При выдержке на 300 °С их согласие более или менее удовлетворительное, однако при 400 и 500 °С подъем мартенситной точки расположен после скачка ближнего порядка, связанного с перераспределением углерода, но до начала скачка ближнего порядка в подсистеме замещения. Конечно, результаты, полученные при температурах 400 и 500 °С могут быть заметно искажены образованием дисперсных частиц карбидов хрома. В то же время установление ближнего порядка в подсистеме хром–углерод при 300 °С завершается менее чем за 30 мин. Отсюда следует, что диффузия углерода должна быть заторможена. Одним из возможных механизмов такого торможения является взаимодействие атомов углерода с вакансиями, которые сохраняются при резком охлаждении от высокой температуры и активно взаимодействуют с атомами углерода [19]. Возможно, что на эффект стабилизации влияет и никель, поскольку, отталкивая углерод, он заставляет его перемещаться в

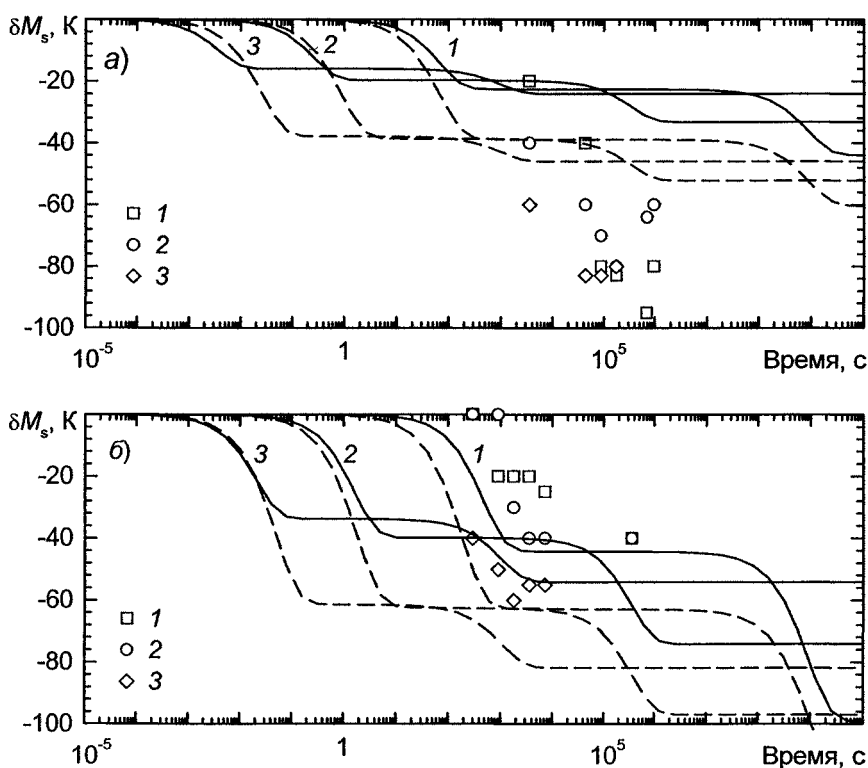


Рис. 4. Изменение мартенситной точки δM_s сплавов Fe–9,7 мас.% Cr–0,05 мас.% С (а) и Fe–15,73 % Cr–0,11 мас.% С (б) в процессе выдержки при температурах 573 (1), 673 (2) и 773 К (3) в сравнении с экспериментальными данными [14] (а) и [15] (б). Пунктирные линии соответствуют увеличенному в 2 раза значению ϵ_3^y

области, богатые хромом. К этому следует добавить, что в работе [20] после закалки высокохромистой стали в остаточном аустените, а также в мартенсите наблюдались сверхструктурные отражения, что свидетельствует об участии в ближнем упорядочении не только диффузии углерода, но и диффузии хрома.

Несомненно, что теория стабилизации аустенита нуждается в дальнейшем уточнении.

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

Литература

1. Ближнее упорядочение в бинарных сплавах железо–хром и железо–марганец и его влияние на мартенситное превращение / Д.А. Мирзаев, К.Ю. Окшиев, А.А. Мирзоев и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2008. – Вып. 10. – № 9. – С. 25–30.
2. Штейнберг, М.М. / М.М. Штейнберг, С.С. Штейнберг // Труды Уральского индустриального института. – 1938. – Сб. 8; Штейнберг, С.С. Избранные статьи / С.С. Штейнберг. – М.: Машигиз, 1950. – С. 164–173.
3. Штремель, М.А. Ближний порядок в тройных твердых растворах замещения–внедрения / М.А. Штремель, Ю.А. Крутин, Е.Б. Зарецкий // ФММ. – 1978. – Т. 46, вып. 5. – С. 984–993.
4. 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.
5. Мирзаев, Д.А. Термодинамика мартенситного превращения в сплавах Fe–C / Д.А. Мирзаев, В.М. Счастливец, А.Г. Тайзетдинова // ФММ. – 1987. – Т. 63, вып. 5. – С. 943–950.
6. Activity of Carbon and Solubility of Carbides in the FCC Fe–Mo–C, Fe–Cr–C and Fe–V–C Alloys / T. Wada, H. Wada, J.F. Elliot, I. Chipman // Met. Trans. – 1972. – V. 3, N 11. – P. 2865–2872.
7. Особенности мартенситного и бейнитного превращения в хромистых сталях / Д.А. Мирзаев, С.Е. Карзунов, В.М. Счастливец и др. // ФММ. – 1986. – Т. 62, вып. 2. – С. 318–327.
8. 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.
9. Кристал, М.А. Механизм диффузии в железных сплавах / М.А. Кристал. – М.: Metallurgia, 1972. – 400 с.
10. Мирзаев, Д.А. Влияние ближнего упорядочения на положение мартенситных точек хромистых сталей / Д.А. Мирзаев, А.И. Баев, В.М. Счастливец // Известия АН СССР. Металлы. – 1989. – № 4. – С. 109–113.
11. Блантер, М.Е. Мартенситные превращения и механическое состояние фаз / М.Е. Блантер // Металлургия. – 1975. – № 9. – С. 7–10.
12. Мозутнов, Б.М. Термодинамика железоуглеродистых сплавов / Б.М. Мозутнов, И.А. Томилин, Л.А. Шварцман. – М.: Metallurgia, 1972. – 328 с.
13. Кауфман, Л. Термодинамика и кинетика мартенситных превращений / Л. Кауфман, М. Коэн // Успехи физики металлов. – М.: Metallurgиздат, 1961. – Вып. IV. – С. 192–289.
14. Малышев, К.А. Стабилизация аустенита при температурах выше интервала мартенситного превращения / К.А. Малышев, Н.А. Бородина, В.А. Мирмельштейн // ФММ. – 1956. – Т. 2, вып. 2. – С. 272–284.
15. Серебренникова, Б.Г. О природе термической стабилизации аустенита / Б.Г. Серебренникова, М.Е. Блантер // Металлургия. – 1972. – № 2. – С. 7–9.
16. Блантер, М.Е. Исследование термической стабилизации аустенита / М.Е. Блантер // Металлургия. – 1972. – № 5. – С. 60.
17. Журавлев, Л.Г. Стабилизация аустенита в сплавах с изотермической и атермической кинетикой мартенситного превращения / Л.Г. Журавлев, М.М. Штейнберг, Ю.Б. Пейсахов // Известия вузов. Черная металлургия. – 1976. – № 4. – С. 138–140.
18. Бородина, Н.А. Влияние углерода на стабилизацию аустенита в Fe–Cr–Ni сплавах / Н.А. Бородина, К.А. Малышев, В.А. Мирмельштейн // ФММ. – 1958. – Т. 6, вып. 5. – С. 937–938.
19. Кристал, М.А. Концентрация вакансий в сплавах железо–хром / М.А. Кристал // ФММ. – 1960. – Т. 10, вып. 5. – С. 720.
20. Голуб, С.Я. Структурное состояние мартенсита хромистых сталей / С.Я. Голуб, М.В. Карпец // ФММ. – 1987. – Т. 64, вып. 4. – С. 775–783.

КИНЕТИКА БЕЙНИТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В МАЛОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗА

Д.А. Мирзаев, К.Ю. Окишев

В работе [1] было показано, что специфические особенности строения пакетного мартенсита – иерархической структуры, где отдельные кристаллы рейки группируются в блоки и далее в пакеты – должны оказывать влияние на кинетику аустенит→мартенситного превращения. Бейнит, особенно в сплавах с низким содержанием углерода, также представляет собой сложно организованную пакетную структуру, поэтому можно ожидать, что подобные особенности должны наблюдаться и для него.

Кинетику превращения в мы описывали при помощи уравнения Авраами

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

где f – доля превращения, t – время изотермической выдержки, а K и n – коэффициенты. Как показано в [1], для иерархической пакетной структуры показатель n должен уменьшаться в ходе превращения от 2 или 3 до 1.

На рис. 1, а приведены кинетические кривые образования бейнита в сплаве Fe–9%Cr, содержащем 0,09%С (09Х9) [2]. На рис. 1, б они, аналогично [1], представлены в двойном логарифмическом масштабе, что позволяет найти коэффициенты n и K :

$$\ln\left(-f_m \ln\left(1 - \frac{f}{f_m}\right)\right) = \ln K + n \ln t \quad (2)$$

(здесь f_m – предельная доля превращения при данной температуре). На графиках действительно наблюдается изменение наклона; значения коэффициентов n и K приведены в таблице.

В отличие от мартенситного, при бейнитном превращении скорость роста отдельного реечного кристалла имеет конечную величину. Тогда, например, для $n=2$ параметр K будет равен

$$K = k_1 I_n I_a V_p^2, \quad (3)$$

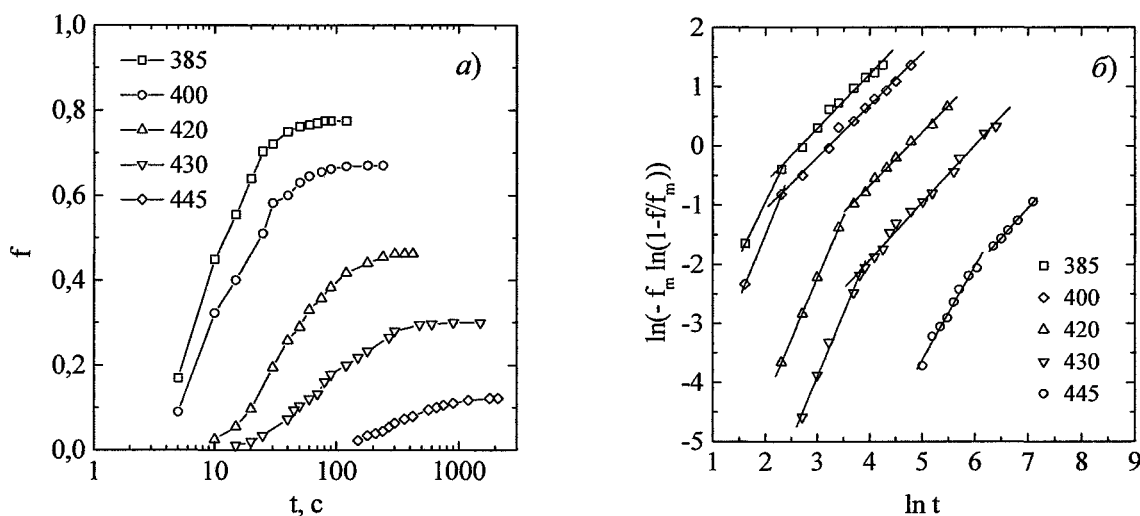


Рис. 1. Кинетические кривые образования бейнита в сплаве 09Х9: а – в линейном масштабе; б – в двойном логарифмическом масштабе. Температуры превращения (в °С) указаны на рисунке

Таблица 1

Значения предельной доли превращения f_m и коэффициентов n и $\ln K$ для сплава 09Х9 при различных температурах

Температура, °С	f_m	Значения коэффициентов в выражениях			
		(2)		(18)	
		n	$\ln K$	n	$\ln K$
385	0,775	1,81/0,91	-4,57/-2,44	2,20/1,00	-4,95/-2,40
400	0,67	2,19/0,88	-5,86/-2,82	2,19/1,00	-5,86/-3,04
420	0,462	2,08/0,90	-8,46/-4,27	2,08/1,00	-8,46/-4,61
430	0,30	2,13/0,97	-10,3/-5,81	2,13/1,00	-10,3/-5,91
445	0,122	1,59/1,01	-11,6/-8,10	2,00/1,00	-13,5/-8,01

Примечание: в числителе указаны значения на первом этапе превращения, в знаменателе – на втором этапе.

если автокаталитическое зарождение является более медленным процессом, чем рост рейки, и

$$K = k_2 I_n \omega_p I_p^2 \quad (4)$$

в противном случае. Здесь I_n – скорость независимого зарождения первых реек пакета; I_a – скорость автокаталитического зарождения элементов пакета; ω_p – скорость роста реечного кристалла в длину; I_p и V_p – его средняя длина и объем. Через k_1 и k_2 обозначены численные коэффициенты.

По поводу соотношения процессов зарождения и роста при бейнитном превращении в литературе встречаются разные мнения. По мнению Хиллерта [3], хотя рейки в макрокристалле и объединены автокаталитическим зарождением, но лимитирующим процессом является все же рост. Бхадешиа [4], напротив, полагает, что рост субъединиц происходит с большой скоростью, а кинетика превращения аустенит→бейнит лимитируется зарождением. Авторы данной работы считают, что обе точки зрения можно примирить, если, во-первых, для кинетического коэффициента K использовать формулу (3), отражающую эффект автокаталитического зарождения субъединиц бейнитной пластины [5, 6], а во-вторых, в гипотезе Бхадешиа учесть, что скорость зарождения зависит от вероятности перехода атома через межфазную границу ($P_+ - P_-$), где P_+ – вероятность присоединения атома к растущему зародышу, а P_- – вероятность обратного перехода [7]. Добавление атома к зародышу на площади d^2 вызывает увеличение объема на d^3 , то есть продвижение фронта превращения вперед на расстояние d , чему соответствует скорость

$$\omega = d(P_+ - P_-), \quad (5)$$

где d примерно равно межатомному расстоянию. Так как вероятность ($P_+ - P_-$) пропорциональна скорости роста, то скорость независимого и автокаталитического зарождения также должна быть пропорциональна скорости роста. Мы будем определять их следующим выражением:

$$I_n = (N_n/d) \omega \exp(-W/RT), \quad (6, a)$$

$$I_a = (N_a/d) \omega \exp(-(W-E)/RT), \quad (6, б)$$

где N_n и N_a – количество соответствующих потенциальных мест зарождения в единице объема, W – энергия активации зарождения, а величина E учитывает автокаталитический эффект.

Энергетический барьер зарождения в рамках теории Кауфмана–Козна [8] можно записать как

$$W = W_0 - \beta \Delta G = \Phi - \beta(\Delta G - \Delta G_s), \quad (7)$$

где ΔG – изменение свободной энергии при образовании новой фазы, а ΔG_s – термодинамический стимул превращения при $T = T_s$, который отражает необходимость энергетических затрат для начала превращения. Хиллерт [9], приняв во внимание возможность обратных переходов атомов через границу, предложил заменить в (6) множитель $\exp(-W/RT)$ на $\beta \exp\left(-\frac{\Phi}{RT}\right) \cdot \frac{\Delta G - \Delta G_s}{RT}$.

Бейнитный феррит, образующийся в сталях, имеет, как правило, концентрацию углерода x_c^α более низкую, чем у исходного аустенита $x_c^\gamma = x_0$, причем $x_c^\alpha < x_c^\gamma \ll 1$, а содержание элементов замещения (например, хрома) в γ - и α -фазах остается неизменным. Изменение свободной энергии при образовании зародыша феррита в бинарном сплаве Fe–C определяется выражением

$$\Delta G = x_c^\alpha (\mu_c^\gamma - \mu_c^\alpha) + (1 - x_c^\alpha) (\mu_{Fe}^\gamma - \mu_{Fe}^\alpha), \quad (8)$$

где μ – химические потенциалы углерода и железа в γ - и α -фазе, которое в [3] было преобразовано к виду

$$\Delta G = G^\gamma(x_c^\gamma) - G^\alpha(x_c^\alpha) - (x_c^\gamma - x_c^\alpha) \frac{dG^\gamma}{dx_c^\gamma}. \quad (9)$$

Геометрический смысл выражения (9) иллюстрирует рис. 2. Все необходимые термодинамические данные для расчета ΔG приведены в [10].

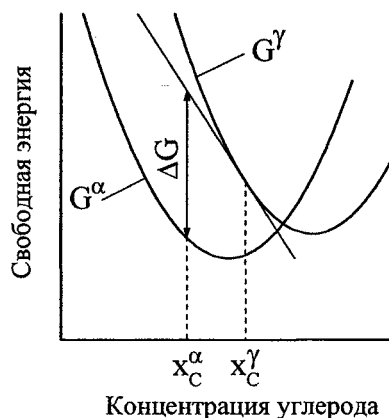


Рис. 2. Изменение молярной свободной энергии при зарождении α -фазы, концентрация которой отлична от концентрации γ -фазы (схема)

Рассчитанные зависимости свободной энергии зарождения α -фазы от концентрации углерода в α -зародыше имеют максимум, который соответствует очень низкой концентрации углерода. Во многих работах [11, 12] предполагается, что зародыш α -фазы имеет состав, отвечающий этому максимуму. Тогда

$$\Delta G \approx \Delta G_{Fe-Cr}^{\gamma-\alpha} - RTx_0. \quad (10)$$

Согласно гипотезе Хиллерта, зарождение α -фазы может произойти, если $\Delta G > \Delta G_s$. Если мы предполагаем, что в основе бейнитного превращения в стали лежит мартенситное превращение в безуглеродистом сплаве [13], то значение ΔG_s должно быть таким же, как и при мартенситном превращении в основе. Верхняя температурная граница образования бейнита T_s определяется условием $\Delta G = \Delta G_s$. Но если начало превращения в стали оценивается по разности свободных энергий γ - и α -фаз безуглеродистого сплава, то $(\Delta G_{Fe-Cr})_s = \Delta G_s + RT_s x_0$. Это выражение фактически означает, что верхняя

температурная граница бейнитного превращения линейно снижается по мере роста концентрации углерода, что экспериментально показано в [10]. Помимо множителя, связанного с энергетическим барьером зарождения, скорость зарождения, по нашему предположению, зависит от скорости роста через вероятность перехода атомов через межфазную границу (6).

Проблема диффузионного роста кристаллов α -фазы из аустенита была рассмотрена Б.Я. Любковым [7]. Образование феррита включает перестройку кристаллической решетки, которую формально можно описать как переход атомов железа через межфазную поверхность под влиянием разности химических потенциалов железа в двух фазах, и диффузионный отвод атомов углерода от границы раздела фаз:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{K_1}{RT} (\mu_{Fe}^\gamma - \mu_{Fe}^\alpha - \Delta G_s), \quad (11)$$

где ρ – радиус кривизны растущего кристалла; K_1 – коэффициент подвижности межфазной границы, а величина ΔG_s включает энергию искажений и энергию поверхности раздела.

С другой стороны, по Хиллерту, если скорость роста определяется диффузионным потоком углерода от межфазной границы в глубь аустенита в условиях локального равновесия атомов углерода на самой границе, то

$$\omega = \frac{D_c RT}{8\sigma \bar{V}_{Fe}} \frac{(x_c^{\gamma/\alpha} - x_0)^2}{x_0 - x_c^{\alpha/\gamma}}, \quad (12)$$

где $D_c = D_0 \exp(-U_c/RT)$ – коэффициент диффузии углерода в γ -фазе; σ – межфазная поверхностная энергия; \bar{V}_{Fe} – парциальный молярный объем железа в сплавах Fe–C.

Выравнивание скоростей роста, определенных соотношениями (11) и (12), происходит, на наш взгляд, благодаря установлению на межфазной границе таких поверхностных концентраций $x_c^{\gamma/\alpha}$ и $x_c^{\alpha/\gamma}$, при которых величина $(\mu_{Fe}^\gamma - \mu_{Fe}^\alpha - \Delta G_s)$ в уравнении (11) оказывается малой. Мы примем ее равной нулю. Для сильно разбавленных растворов

$$\begin{aligned} \mu_{Fe}^\gamma &= {}^0\mu_{Fe}^\gamma + RT \ln(1 - x_c^{\gamma/\alpha}) \approx {}^0\mu_{Fe}^\gamma - RT x_c^{\gamma/\alpha}; \\ \mu_{Fe}^\alpha &= {}^0\mu_{Fe}^\alpha + RT \ln(1 - x_c^{\alpha/\gamma}) \approx {}^0\mu_{Fe}^\alpha - RT x_c^{\alpha/\gamma}. \end{aligned} \quad (13)$$

Следовательно, в нашем приближении

$$x_c^{\gamma/\alpha} - x_c^{\alpha/\gamma} \approx x_c^{\gamma/\alpha} = \frac{{}^0\mu_{Fe}^\gamma - {}^0\mu_{Fe}^\alpha - \Delta G_s}{RT} = \frac{\Delta G_{Fe}^{\gamma-\alpha} - \Delta G_s}{RT}, \quad (14)$$

где $\Delta G_{Fe}^{\gamma-\alpha}$ – разность свободных энергий γ - и α -фаз чистого железа, которую следует заменить на $\Delta G_{Fe-Cr}^{\gamma-\alpha}$ для сплава Fe–9% Cr. Учет ΔG_s приводит к уменьшению $x_c^{\gamma/\alpha}$ по сравнению с равновесным значением; соответственно уменьшается и $x_c^{\alpha/\gamma}$. Если подставить выражение (14) в (12), то в числителе возникнет величина

$$\Delta G_{Fe-Cr}^{\gamma-\alpha} - \Delta G_s - RT x_0 = \Delta G_{Fe-Cr}^{\gamma-\alpha} - (\Delta G_{Fe-Cr})_s = \Delta G - \Delta G_s.$$

Знаменатель формулы (12) зависит от разности $x_0 - x_c^{\alpha/\gamma}$. Когда $x_0 \rightarrow x_c^{\alpha/\gamma}$, скорость роста должна неограниченно возрастать. Однако эксперименты с быстрым охлаждением сплавов Fe–9% Cr [14] свидетельствуют о том, что снижение концентрации углерода от 0,09 до 0,007% C еще не приводит к резкому увеличению критической скорости охлаждения, определяющейся скоростью роста, то есть для исследуемого сплава $x_0 \gg x_c^{\alpha/\gamma}$. Тогда с учетом (14)

$$\omega \approx \frac{D_0}{8\sigma \bar{V}_{Fe} x_0} \frac{(\Delta G - \Delta G_s)^2}{RT} \cdot \exp\left(-\frac{U_c}{RT}\right). \quad (15)$$

В сущности, полученная формула отличается от аналогичной формулы для бездиффузионного роста степенью $(\Delta G - \Delta G_s)$.

Скорости зарождения (6) равны тогда с учетом поправки Хиллерта:

$$I_n = \frac{N_n \beta D_0}{8d\sigma \bar{V}_{Fe} x_0} \frac{(\Delta G - \Delta G_s)^3}{(RT)^2} \cdot \exp\left(-\frac{\Phi + U_c}{RT}\right), \quad (16, a)$$

$$I_a = \frac{N_a \beta D_0}{8d\sigma \bar{V}_{Fe} x_0} \frac{(\Delta G - \Delta G_s)^3}{(RT)^2} \cdot \exp\left(-\frac{\Phi + U_c - E}{RT}\right). \quad (16, б)$$

Обратим внимание на то, что третья степень свободной энергии возникла в выражениях (16) как произведение $(\Delta G - \Delta G_s)^2$, входящего в выражение для скорости диффузионного роста (а точнее, вероятности перехода атомов через межфазную границу), и $(\Delta G - \Delta G_s)$, входящего в энергетический барьер зарождения. Барьер зарождения при сдвиговых превращениях существенно зависит от плотности дефектов кристаллического строения и упругих напряжений в исходной фазе. Однако движущая сила диффузионного роста, по-видимому, не зависит (или зависит лишь в малой степени) от состояния превращающейся фазы. На это указывает хотя бы тот факт, что образование феррита, в отличие от бейнита и мартенсита, обычно доходит до конца, то есть до $f = 1$. Поэтому в более общем виде в выражениях (16) следует заменить $(\Delta G - \Delta G_s)^3$ на произведение $(\Delta G - \Delta G_s)^\epsilon \cdot (\Delta G - \Delta G_s^0)^{3-\epsilon}$, где ΔG_s^0 – термодинамический стимул начала превращения, который, как мы предполагаем, не зависит от количества накопленной фазы, а ΔG_s – термодинамический стимул зарождения, возрастающий с ростом f , так что $(\Delta G - \Delta G_s)$ определяется формулой (17). В рассмотренном выше случае $\epsilon = 1$.

В [1] было сделано предположение, что термодинамический стимул ΔG_s возрастает в ходе превращения, так что разность $(\Delta G - \Delta G_s)$ уменьшается с ростом степени превращения f .

$$\Delta G - \Delta G_s = \lambda \ln \frac{1-f}{1-f_m} \quad (17)$$

и обращается в ноль при $f = f_m$. Подстановка этого выражения в формулы (6) позволяет найти взаимосвязь f и t : при $\epsilon \neq 1$

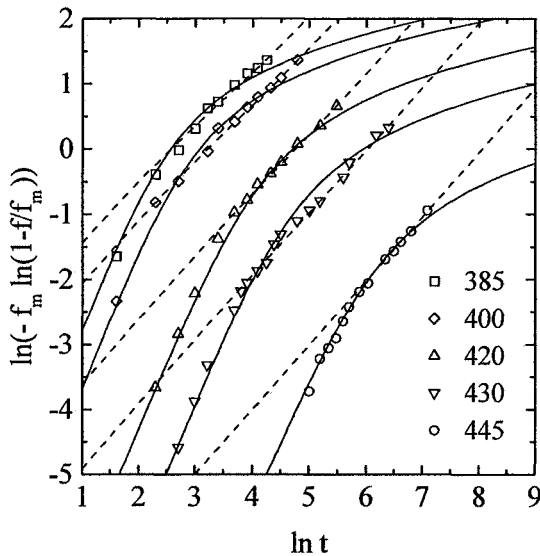


Рис. 3. Сравнение экспериментальных и рассчитанных по уравнениям (18) кинетических кривых образования бейнита. Сплошные линии – при $n \approx 2$, пунктирные линии – при $n \approx 1$

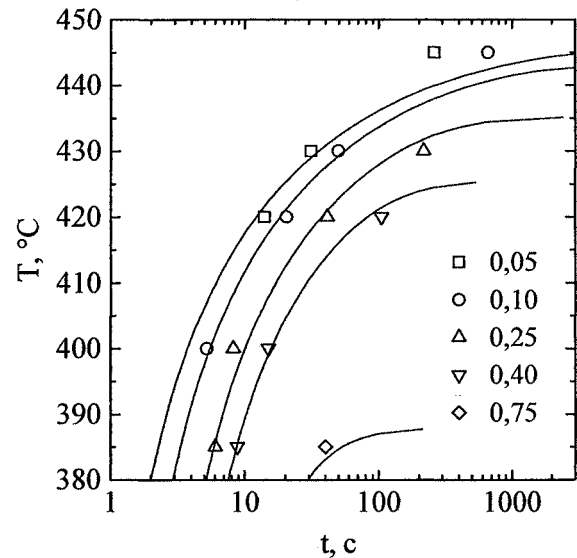


Рис. 4. С-образная диаграмма образования бейнита, рассчитанная по уравнениям (18), в сравнении с экспериментальными данными. Доли превращения указаны на графике

$$t = k_t \cdot \left[\frac{\ln \frac{1}{1-f_m}}{1-\varepsilon n} \cdot \left(1 - \frac{\left(\ln \frac{1-f}{1-f_m} \right)^{1-\varepsilon n}}{\ln \frac{1}{1-f_m}} \right) \right]^{1/n} \times \frac{(RT)^2}{(\Delta G - \Delta G_s^0)^3} \exp\left(+\frac{Q}{RT}\right), \quad (18, a)$$

а при $\varepsilon n = 1$

$$t = k_t \cdot \left[\ln(1-f_m) \cdot \ln \left(1 - \frac{\ln(1-f)}{\ln(1-f_m)} \right) \right]^{1/n} \times \frac{(RT)^2}{(\Delta G - \Delta G_s^0)^3} \exp\left(+\frac{Q}{RT}\right), \quad (18, б)$$

где Q – суммарная энергия активации превращения; k_t – постоянный коэффициент. Формулы (18) определяют развитие превращения во времени для любой фиксированной температуры.

На рис. 3 рассчитанные по уравнениям (18) кинетические кривые сравниваются с экспериментальными данными (при этом значения n и K были слегка скорректированы для улучшения согласия – см. таблицу).

Интересно, что теоретические кривые при $n \approx 2$ хорошо согласуются с экспериментом и для тех значений f , для которых мы видели второй участок с $n \approx 1$ на рис. 1, б, то есть эффект уменьшения термодинамического стимула должен приводить к такому же кажущемуся уменьшению n .

Отложив значения $\ln(K^{1/n} \cdot (RT)^2 / (\Delta G - \Delta G_s^0)^3)$ в зависимости от обратной температуры, можно определить по наклону графика энергию актива-

ции превращения Q . Найденная таким образом по значениям K из таблицы величина Q составила 85,3 кДж/моль.

Выражения (18) фактически описывают кинетическую диаграмму образования бейнита. На рис. 4 рассчитанная по (18) диаграмма сравнивается с экспериментальной (использованы следующие значения параметров: $k_t = 2 \cdot 10^{-6}$ с; $\varepsilon = 1$; $n = 2$; $Q = 85,3$ кДж/моль). Как видно, их согласие достаточно хорошее.

Таким образом, можно заключить, что подход, который мы предложили ранее для описания кинетики образования пакетного мартенсита, может быть использован и для бейнитного превращения.

Работа поддержана грантом Президента РФ МК-3549.2007.8 и грантом НИИ-5965.2006.3.

Литература

1. Мирзаев, Д.А. Кинетическая теория образования пакетного мартенсита / Д.А. Мирзаев, К.Ю. Окишев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2007. – Вып. 9. – № 21. – С. 9–14.
2. Кинетика образования бейнита и пакетного мартенсита. III. Бейнитное превращение в сплаве Fe–9% Cr / Д.А. Мирзаев, К.Ю. Окишев, В.М. Счастливец, И.Л. Яковлева // ФММ. – 2000. – Т. 90, вып. 6. – С. 72–82.
3. Hillert, M. Diffusion and Interface Control of Reactions in Alloys / M. Hillert // Met. Trans. – 1975. – V. 6A, N 1. – P. 5–19.
4. Bhadeshia, H.K.D.H. Bainite in Steels / H.K.D.H. Bhadeshia. – London: The Institute of Materials, 1992. – 468 p.

5. Purdy, G.R. *On the Nature of the Bainite Transformation in Steels* / G.R. Purdy, M. Hillert // *Acta Met.* – 1984. – V. 32, N 6. – P. 823–828.

6. *Formation of Bainite in Ferrous and Nonferrous Alloys Through Sympathetic Nucleation and Ledgewise Growth Mechanism* / H.-S. Fang, J.-J. Wang, Z.-G. Yang et al. // *Met. and Mat. Trans.* – 1996. – V. 27A, N 6. – P. 1535–1545.

7. Любов, Б.Я. *Кинетическая теория фазовых превращений* / Б.Я. Любов. – М.: *Металлургия*, 1969. – 264 с.

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

9. Borgenstam, A. *Activation Energy for Isothermal Martensite in Iron Alloys* / A. Borgenstam, M. Hillert // *Acta Mat.* – 1997. – V. 45, N 2. – P. 651–662.

10. Особенности мартенситного и бейнитного превращения в хромистых сталях / Д.А. Мирзаев, С.Е. Карзунов, В.М. Счастливец и др. // *ФММ.* – 1986. – Т. 62, вып. 2. – С. 318–327.

11. Bhadeshia, H.K.D.H. *Thermodynamic Analysis of Isothermal Transformation Diagrams* / H.K.D.H. Bhadeshia // *Metal Science.* – 1982. – V. 16, N 3. – P. 159–165.

12. Hsu, T.Y. *Thermodynamics of the Bainitic Transformation in Fe-C Alloys* / T.Y. Hsu, Y. Mou // *Acta Met.* – 1984. – V. 32, N 9. – P. 1469–1481.

13. Счастливец, В.М. *Структура термически обработанной стали* / В.М. Счастливец, Д.А. Мирзаев, И.Л. Яковлева. – М.: *Металлургия*, 1994. – 288 с.

14. Гамма→альфа превращение в низкоуглеродистых сплавах Fe-Cr / Д.А. Мирзаев, С.Е. Карзунов, В.М. Счастливец и др. // *ФММ.* – 1986. – Т. 61, вып. 2. – С. 331–338.

НАНОДВОЙНИКОВАНИЕ МАРТЕНСИТНЫХ КРИСТАЛЛОВ И ТЕОРИЯ АДАПТИВНЫХ ФАЗ

С.В. Рущиц, В.Л. Ильичев

В сплавах с эффектом памяти формы, испытывающих мартенситное превращение исходной ОЦК-фазы, обнаружены длиннопериодные мартенситные структуры, природа которых остается не ясной. Так, в сплавах системы Ni–Al с понижением содержания никеля вместо ГЦТ-мартенсита образуется длиннопериодная моноклинная структура 7М с символом Жданова ($5\bar{2}$), которую можно трактовать как гипотетическую ГЦТ-структуру с чередующимися прослойками матричной и двойниковой ориентировки толщиной в пять и два слоя, соответственно (рис. 1). В сплаве Ni_2MnGa аналогичная структура в силу атомного упорядочения обозначается как 14М.

Относительное смещение δ_0 плотноупакованных слоев в моноклинной структуре 7М превосходит величину $a/3$, характерную для идеальных плотноупакованных структур, и может быть представлено как $\delta_0 = (a/3)(1 + \varepsilon)$. Величина моноклинных искажений ε для сплавов NiAl и Ni_2MnGa лежит в интервале значений 0,26–0,28 [1, 2].

В ряде работ образование структуры 7М объясняют особенностями предпереходного состояния ОЦК-фазы, а именно, размягчением мод колебаний с волновым вектором $\mathbf{q} = 1/7[011]$ либо ангармоническими смещениями шестислойных пачек слоев (011) с их упорядоченным расположением через один слой [1].

Альтернативная гипотеза о природе структуры 7М и других длиннопериодных мартенситных структур, известная как теория адаптивных фаз, предложена в работе [3]. Суть теории адаптивных фаз заключается в следующем. Образование мартенситных кристаллов сопровождается возникновением упругой энергии, обусловленной несоответствием кристаллических решеток на границе раздела матричной и мартенситных структур. Один из способов минимизации этой упругой

энергии – формирование мартенситных пластин, состоящих из квазипериодических пластинчатых доменов двух ориентировок толщиной d_1 и d_2 , находящихся в двойниковом соответствии. Отношение их объемных долей

$$\frac{\omega_0}{1 - \omega_0} = \frac{d_1}{d_2} \quad (1)$$

должно быть таким, чтобы обеспечить макроскопически неискаженную плоскость габитуса мартенситных кристаллов. Согласно [3] в случае низкой энергии двойниковых границ толщина доменов уменьшается до минимальных значений, что равносильно формированию промежуточных адаптивных структур с периодом $\lambda = d_1 + d_2$.

В работе [3] концепция теории адаптивных фаз использована для описания превращения исходной кубической фазы с параметром решетки a_c в тетрагональную структуру с параметрами a_t и c_t . Считалось, что мартенситная пластина состоит из чередующихся тетрагональных доменов двух двойниковых относительно плоскости $(110)_c$ ориентировок с осями тетрагональности, образующимися из направлений $[100]_c$ и $[010]_c$, соответственно. Тогда в приближении линейной теории упругости тензор усредненной макроскопической деформации принимает следующий вид:

$$\langle \varepsilon(\omega) \rangle = \omega \begin{pmatrix} e_3 & 0 & 0 \\ 0 & e_1 & 0 \\ 0 & 0 & e_1 \end{pmatrix} + (1 - \omega) \begin{pmatrix} e_1 & 0 & 0 \\ 0 & e_3 & 0 \\ 0 & 0 & e_1 \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Здесь $e_1 = (a_t - a_c)/a_c$, $e_3 = (c_t - a_c)/a_c$, ω – доля доменов первой ориентировки. Для обеспечения свободной от напряжений границы раздела между кубической матрицей и мартенситным кристаллом деформация (2) должна являться деформацией с инвариантной решеткой. Это возможно при выполнении двух условий: во-первых, один из эле-

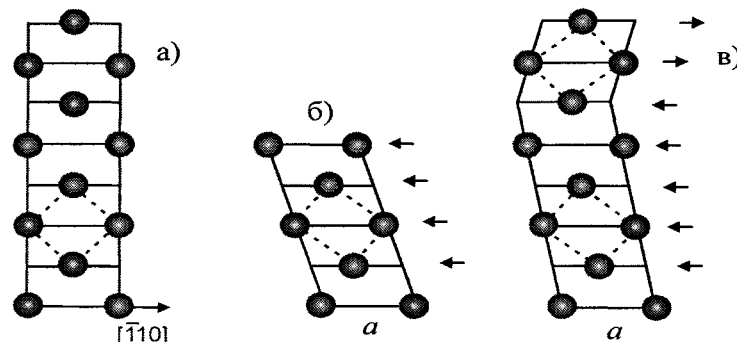


Рис. 1. Исходная ОЦК-фаза (а) и мартенситные структуры ГЦТ (б) и 7М (в)

ментов (2) обращается в ноль, во-вторых, два других элемента (2) должны иметь разные знаки, Первое условие определяет требуемую объемную долю пластин первой ориентировки

$$\omega_0 = \frac{e_1}{e_1 - e_3} \quad (3)$$

Второе условие выполняется, если элементы e_1 и e_3 имеют разные знаки, причем $|e_3| > |e_1|$.

Плотность сдвигов упаковки ($2/7=0,286$) в структуре 7M близка к рассчитанной в [3] доле двойниковой ориентировки ($\sim 0,3$), требуемой для обеспечения инвариантной плоскости габитуса мартенситных кристаллов при ОЦК→ГЦТ превращении. На этом основании в [3] сделан вывод о том, что образование миниатюрных прослоек двух ориентировок ГЦТ-структуры толщиной в пять и два слоя, формирующих структуру 7M – результат стремления системы в максимальной степени понизить упругую энергию межфазной поверхности. В этом смысле структура 7M, по мнению авторов [3], является адаптивной фазой. Однако в расчетах [3] использовалось допущение о бесконечно малой величине деформаций превращения, так что сами расчеты и выводы [3] требуют уточнения.

Выполним точный расчет кристаллографических характеристик мартенситного превращения исходной ОЦК – структуры без использования приближений линейной теории упругости. Будем считать, что деформация превращения осуществляется двумя последовательными деформациями с инвариантными плоскостями:

$$\mathbf{T} = \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (4)$$

Первая деформация \mathbf{S}_1 представляет собой сдвиг $[10\bar{1}](110)_\beta$ и небольшую дилатацию, необходимые для преобразования плоскости $(110)_\beta$ в плотноупакованные плоскости мартенситной структуры. Деформация \mathbf{S}_2 обеспечивает правильную укладку плотноупакованных слоев в мартенситной структуре за счет однородного сдвига по системе $[\bar{1}10](110)_\beta$. Деформация \mathbf{S}_2 на макроскопическом уровне компенсируется за счет скольжения частичных дислокаций по плотноупакованным плоскостям мартенсита. Соответственно, плоскость габитуса мартенситного кристалла определяется непосредственно как инвариантная плоскость деформации \mathbf{S}_1 .

Известно, что однородную деформацию можно задать матрицей $\mathbf{S} = \mathbf{I} + \mathbf{b} \cdot \mathbf{n}^T$, где \mathbf{I} – единичная матрица, \mathbf{b} – вектор смещения, \mathbf{n} – нормаль к плоскости смещения. Используя это представление, запишем выражения для деформаций \mathbf{S}_1 и \mathbf{S}_2 в рассматриваемом случае:

$$\mathbf{S}_1 = \mathbf{I} + [1 + c_1, \bar{1} + c_2, c_3][1, 1 + c_4, c_5]^T, \quad (5)$$

$$\mathbf{S}_2 = \mathbf{I} + c_6[\bar{1}10][110]^T. \quad (6)$$

Выберем в исходной ОЦК – решетке орто-

ромбическую ячейку – «прообраз» будущей решетки мартенсита. Орторомбическая ячейка $(110)_\beta$ задается базисными векторами $\mathbf{x}_m = a[\bar{1}10]_\beta$, $\mathbf{y}_m = a[001]_\beta$, лежащими в плоскости $(110)_\beta$, и вектором \mathbf{z}_m , который трансформируется в ось \mathbf{c}_m мартенсита. Выбор вектора \mathbf{z}_m зависит от типа образующейся мартенситной структуры. Деформация превращения $\mathbf{T} = \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ преобразует введенные выше вектора \mathbf{x}_m , \mathbf{y}_m , \mathbf{z}_m в орторомбические базисные вектора \mathbf{a}_m , \mathbf{b}_m , \mathbf{c}_m мартенситной решетки. Соответственно, неизвестные параметры c_i деформации \mathbf{T} легко найти численным решением следующей системы уравнений:

$$\begin{aligned} (\mathbf{T} \cdot \mathbf{x}_m) \cdot (\mathbf{T} \cdot \mathbf{y}_m) &= 0, & |\mathbf{T} \cdot \mathbf{x}_m| &= a_m, \\ (\mathbf{T} \cdot \mathbf{x}_m) \cdot (\mathbf{T} \cdot \mathbf{z}_m) &= a_m b_m \cos(\beta), & |\mathbf{T} \cdot \mathbf{y}_m| &= b_m, \\ (\mathbf{T} \cdot \mathbf{z}_m) \cdot (\mathbf{T} \cdot \mathbf{y}_m) &= 0, & |\mathbf{T} \cdot \mathbf{z}_m| &= c_m. \end{aligned} \quad (7)$$

Первые три уравнения в системе (7) отражают ортогональность векторов \mathbf{a}_m , \mathbf{b}_m , а также тот факт, что в моноклинных структурах ось \mathbf{c}_m мартенсита составляет с осью a_m угол β , зависящий от величины моноклинных искажений ε . Три последних уравнения обеспечивают совпадение абсолютных значений этих векторов с их экспериментальными значениями.

После нахождения неизвестных c_i численным решением системы (7) непосредственно определяются индексы плоскости габитуса

$$\mathbf{G} = (1, 1 + c_4, c_5), \quad (8)$$

направление и величина макроскопического сдвига

$$\mathbf{s} = [1 + c_1, \bar{1} + c_2, c_3], \quad (9)$$

величина деформации при инвариантной решетке

$$g = \frac{-c_6 a_m}{d}, \quad (10)$$

и плотность сдвигов упаковки (доля двойниковой ориентировки)

$$\omega_0 = \frac{gd}{\delta}, \quad (11)$$

требуемая для компенсации сдвиговой компоненты деформации превращения \mathbf{S}_2 . Здесь d – межслоевое расстояние плотноупакованных плоскостей мартенситной структуры; $\delta = (a_m/3)(1 - 2\varepsilon)$ – вектор Бюргерса частичной дислокации.

Ниже (см. таблицу) приведены кристаллографические характеристики мартенситных превращений сплавов $\text{Ni}_{62,5}\text{Al}_{37,5}$ и Ni_2MnGa , рассчитанные с использованием параметров элементарных ячеек, приведенных в работах [1, 2].

Рассчитанные плоскости габитуса и ориентационные соотношения хорошо согласуются с экспериментальными данными. Наиболее важный результат выполненных расчетов заключается в том, доля слоев в двойниковой ориентировке, требуемая для обеспечения инвариантной плоскости габитуса

Кристаллографические характеристики ОЦК→7М превращения

Кристаллографическая характеристика	Сплав Ni _{62,5} Al _{37,5}	Сплав Ni ₂ MnGa
Плоскость габитуса	(-8,8, 1, -11,8)	(-5,2, 1, -7,8)
Угол между плоскостями (110) _β и (100) _α	2,3°	2,7°
Угол между направлениями [110] _β и [100] _α	2,9°	3,6°
Величина макроскопического сдвига	0,109	0,135
Величина деформации с инвариантной решеткой	0,111	0,109
Требуемая доля двойниковых прослоек	0,348	0,326
Требуемая доля двойниковых прослоек по расчетам [3]	0,29	0,30

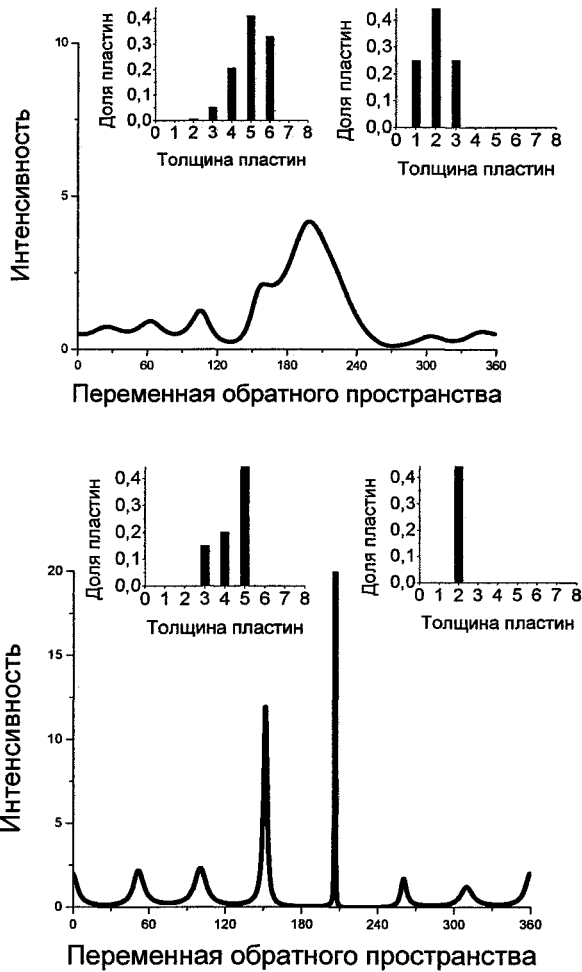


Рис. 2. Профили интенсивности, рассчитанные по (9) при разной дисперсии толщины двойников системы (111)[112] в ГЦТ-структуры с величиной искажений $\epsilon = 0,264$

(0,348 – для сплава Ni_{62,5}Al_{37,5} и 0,326 – для сплава Ni₂MnGa) значительно отличается, как от оценок [3] (0,29–0,30), полученных в рамках приближения бесконечно малых деформаций, так и от значения $2/7 = 0,287$, соответствующего структуре 7М. Соответственно, нет оснований трактовать структуру 7М в указанных сплавах как адаптивную фазу. Скорее в качестве такой адаптивной фазы должна была выступать структура 9М ($2\bar{1}$)₃ с плотностью сдвигов упаковки $1/3 = 0,333$, образующаяся, например, в медных сплавах. Однако в сплавах на основе никеля структура 9М не образуется.

Дополнительные доводы против гипотезы об адаптивной природе мартенситной структуры 7М в никелевых сплавах следуют из анализа их дифракционных картин. Ниже представлены теоретические профили интенсивности ГЦТ-кристалла, содержащего двойники системы (111)[112] с долей $2/7$ (рис. 2). Видим, что семь отражений на периоде обратной решетки, свидетельствующие об образовании длиннопериодной структуры 7М, возникают только при предельно низкой дисперсии толщины пластин ($D \leq 0,2$).

Трудно представить, что единственная причина – стремление понизить упругую энергию межфазной поверхности – может обеспечить столь высокую регулярность двойниковой структуры, тем более что доля ($2/7$) сдвигов упаковки в ней не строго соответствует требованию неискаженной плоскости габитуса.

Таким образом, выполненные кристаллографические расчеты и моделирование дифракционных картин структуры 7М и позволяют утверждать, что вывод работ [2, 3] об адаптивной природе мартенситной структуры 7М в сплавах Ni_{62,5}Al_{37,5} и Ni₂MnGa является ошибочным. Истинные причины появления этой структуры связаны с особенностями предмартенситного состояния, а именно с размягчением моды колебаний с волновым вектором $q = 1/7[011]$.

Работа поддержана грантом РФФИ 05-08-33707-а.

Литература

1. Martensitic transformation of a Ni–Al alloy. I. Experimental results and approximate structure of seven-layered phase / Y. Noda, S.M. Shapiro, G. Shirane et al. // *Physical review B*. – 1990. – V. 42, № 16, P. 10397–10404.
2. Crystal structure of martensitic phase in Ni–Mn–Ga shape memory alloys / J. Pons, V.A. Chernenko, R. Santamarta, E. Cesari // *Acta mater.* – 2000. – V. 48. – P. 3027–3038.
3. Adaptive phase formation in Martensitic transformation / A.G. Khachatryan, S.M. Shapiro, S. Semenovskaya // *Physical Review B*. – 1991. – V. 43, № 13. – P. 10832–10843.
4. Руциц, С.В. Планарные дефекты в мартенситных плотноупакованных структурах с орторомбическими и моноклинными искажениями / С.В. Руциц, Д.А. Мирзаев // *ФММ*. – 2005. – Т. 99, № 6. – С. 30–41.

ВЛИЯНИЕ МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ДВУХФАЗНЫХ МАГНИЕВО-ЛИТИЕВЫХ СПЛАВОВ

Ю.Д. Корягин, Л.Л. Рохлин, Н.Т. Карева, Н.И. Никитина

Магниево-литиевые сплавы относятся к группе материалов с высокими удельными характеристиками прочности и жесткости. Легирование более легким литием позволяет дополнительно улучшить эти характеристики. При содержании лития более 5–7% магниевые сплавы переходят в разряд двухфазных ($\alpha+\beta$)-сплавов. Появление более пластичной на основе лития β -фазы с ОЦК-структурой улучшает технологическую пластичность особенно при низких температурах (вблизи комнатных), что является весьма актуальным для магниевых сплавов [1, 2, 3].

Однако материалы этой группы имеют существенный недостаток: склонность к разупрочнению при выживании, обусловленную заметной диффузионной подвижностью легирующих элементов, обеспечивающих упрочнение α - и β -растворов. Это связано с тем, что развитая межфазная поверхность α/β облегчает протекание диффузионных процессов.

Известно, что одним из способов повышения механических свойств легких сплавов и их стабильности является дополнительное легирование их элементами, которые, выделяясь преимущественно по границам зерен, подавляют зернограничную диффузию. К таким элементам относят бор (В) и титан (Ti). Небольшие добавки этих элементов используются для измельчения зеренной структуры в некоторых алюминиевых, а также магниевых сплавах (например, МА5). В последнем случае дополнительно уменьшается и склонность к зональной ликвации.

В настоящей работе в качестве базового материала был выбран двухфазный магниевый сплав ($\alpha+\beta$)-сплав состава Al – 5,13%; Zn – 1,53%; Li – 8,23%; Cd – 4,03%; Mn – 0,04%; остальное – Mg. Дополнительное микролегирующее титаном и бором проводилось с помощью лигатуры Al – 5,34% Ti – 1,27% В до содержания в сплавах, приведенного в табл. 1.

Таблица 1
Содержание титана и бора в опытных плавках

№ сплава	Содержание, %	
	В	Ti
1	0,002	0,0084
2	0,005	0,21
3	0,01	0,042

Для приготовления сплавов использовали магниевый марки МГ1 (99,91% Mg), литий повышенной чистоты, алюминий АВ000 (99,98% Al), цинк Ц0 (99,96% Zn), кадмий КД0 (99,97% Cd) и другие элементы, в которых содержание примесей не пре-

вышало 0,1%. Сплавы выплавлялись в электрической печи сопротивления в стальном тигле диаметром 29 мм. Плавка проводилась под флюсом (75% LiCl + 25% LiF).

Часть слитков далее подвергалась прессованию в прутки диаметром 10,5 мм на гидравлическом прессе усилием 200 т и степенью обжатия 96%. Температура нагрева слитков и контейнера при прессовании составляла соответственно 270 и 250 °C¹.

В работе приводится сравнительная характеристика структуры, фазового состава, механических свойств базового и опытных сплавов с микродобавками бора и титана в исходном литом состоянии, после горячего прессования, а также после дополнительной обработки – закалки (от 380 °C в воде) или горячей штамповки с температуры закалки (ВТМО).

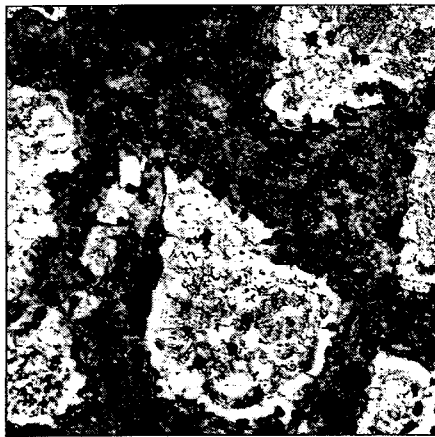
Микроструктура изучалась с помощью микроскопа «Neophot», фазовый состав – рентгеноструктурным методом в медном излучении, механические свойства на растяжение проводились на машине «Instron» с использованием коротких пятнадцатикратных образцов диаметром 3 мм. Измерения твердости выполнялись на приборах ТШ2 при нагрузке 2500 Н и Роквелла шариком по шкале НRV, микротвердость α и β -фаз измерялась с помощью прибора ПМТ-3 при нагрузке 0,2 Н.

Установлено, что введение минимальных из примененных добавок бора и титана (в количестве 0,002% В и 0,008% Ti) уже привносят изменения в структуру литого двухфазного магниевый-литиевого сплава: отмечается заметное измельчение зерна особенно в α -фазе (светлая структурная составляющая). С повышением концентрации В и Ti в сплаве дальнейшего измельчения зерен α -фазы не происходит: их размер остается примерно одинаковым (рис. 1).

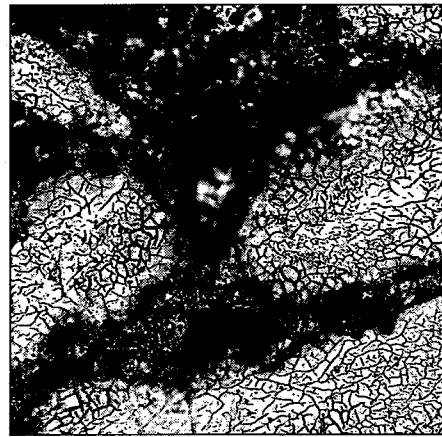
Следовательно, титан и бор в количествах до 0,01% и 0,042% соответственно можно использовать как модификаторы для двухфазных Mg–Li сплавов (типа МА21) с целью измельчения зерна, особенно α -фазы.

Важно отметить, что в модифицированных сплавах мелкое зерно сохраняется и после высокотемпературных нагревов, например, после закалки от 380 °C (рис. 2); т. е. микролегирующее сдерживает рост зерна α и β -фаз и при последующих технологических операциях, связанных с нагревами.

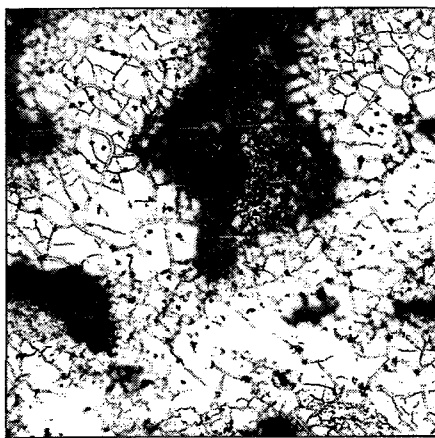
¹ Плавка и прессование сплавов проводились в институте металлургии им. А.А. Байкова.



а)



б)



в)

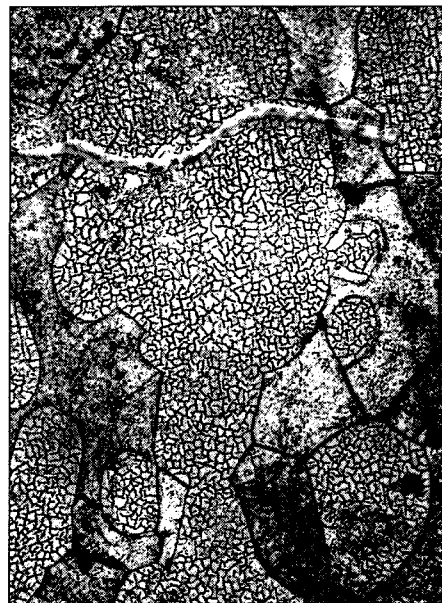


г)

Рис. 1. Влияние микродобавок бора и титана на микроструктуру литого двухфазного Mg-Li сплава: а – базовый состав; б – с добавкой 0,002 % В и 0,008 % Ti; в – 0,005 % В и 0,021 % Ti; г – 0,01 % В и 0,042 % Ti ($\times 400$)



а)



б)

Рис. 2. Влияние закалки от 380 °С на микроструктуру двухфазного сплава: а – базовый состав; б – с микродобавками 0,002 % В и 0,0084 % Ti ($\times 400$)

В двухфазном Mg–Li кроме основных твердых α и β -растворов после литья присутствуют метастабильная θ -фаза сложного состава $MgLi_2(Al,Zn)$ и стабильная $(Al,Zn)Li$, о чем свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа (рис. 3).

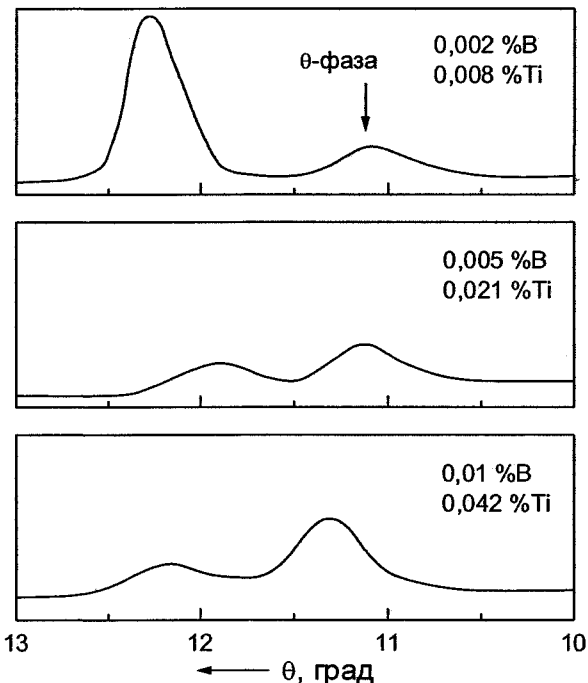


Рис. 3. Профили рентгеновских линий избыточных фаз $(Al,Zn)Li$ и $MgLi_2(Al,Zn)$ двухфазного Mg–Li сплава с добавками бора и титана

Заметим, что метастабильная фаза зарождается гомогенно, она когерентна с матрицей и может служить причиной дополнительного упрочнения сплава [3]. Равновесная фаза зарождается гетерогенно: на границах зерен, на включениях оксидов и т. д. [3].

Модифицирование (0,042 % Ti; 0,01 % B) позволило в литом состоянии несколько повысить прочность основных структурных составляющих (α - и β -фаз) и сплава в целом (табл. 2).

Отметим, что исходной литой структуре свойственны низкие прочностные характеристики (табл. 3). Часто разрушение образцов при испытании на растяжение происходило при напряжениях ниже предела текучести. Закаленному состоянию также характерна низкая пластичность: относительное удлинение (δ) не превышало 2,2 %. Очевидно, микроскопическая неоднородность литой структуры не устраняется одной закалкой.

Горячее прессование и дополнительная стабилизирующая термообработка (150 °C – 16 ч) литых Mg–Li сплавов позволяет улучшить их прочностные и пластические характеристики (табл. 4). При этом модифицированный сплав, сохраняя прочность на уровне базового сплава, имеет пластичность (δ) в 2–3 раза выше.

В работе также показано, что в качестве дополнительного способа повышения прочности

двухфазных магниево-литиевых сплавов можно использовать высокотемпературную термомеханическую обработку с деформацией при температуре закалки. Исследованные сплавы подвергались штамповке при температуре 380 °C со степенями обжатия 30 и 60 % и последующим немедленным охлаждением в воде. Данные табл. 5 свидетельствуют, что подобная обработка позволяет повысить твердость сплавов на 17–20 %. Причем, модифицированный сплав по сравнению с базовым имеет твердость выше как до, так и после деформации.

Оценка влияния микролегирования на стабильность свойств изученных сплавов осуществлялась с помощью измерения твердости (HRB). Сплавы, подвергнутые предварительно горячей штамповке и закалке от 280 °C, выдерживались при температурах 60, 100, 175 °C.

Разупрочнение материала наблюдалось при всех температурах старения (рис. 4). Наименьший темп падения твердости наблюдался, естественно, при низкотемпературном старении (60 °C). Модифицированный сплав (0,01 % B; 0,042 % Ti), имевший по сравнению с базовым сплавом более высокую твердость в исходном до старения состоянии (~ на 4 ед. HRB), сохраняет это преимущество и при длительном старении. В результате после 12 часов старения при 60 °C этот материал имеет твердость на уровне свежезакаленного базового сплава. Микролегирование изменяет характер старения на начальных этапах: приводит к некоторому увеличению твердости на начальных стадиях старения (до 1 ч; см. рис. 4).

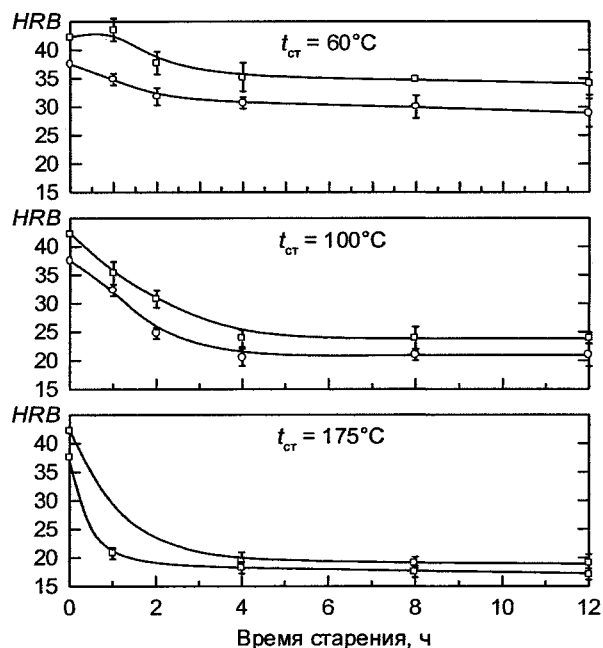


Рис. 4. Изменение твердости двухфазного Mg–Li сплава в процессе старения: \circ – базовый сплав; \square – модифицированный сплав

С ростом температуры старения разупрочнение интенсифицируется. Но даже при 175 °C до 4-часовой выдержки различие в уровнях твердости

Таблица 2

Твердость Mg–Li сплава в литом состоянии

Сплав	Твердость НВ, МПа	Микротвердость Н ₂₀ , МПа
Базовый	630	α-фаза 616–630 β-фаза 656–680
Модифицированный	660	α-фаза 627–640 β-фаза 758–780

Таблица 3

Механические свойства Mg–Li сплава с микродобавками бора и титана в литом состоянии (числитель) и после дополнительной закалки от 380 °С (знаменатель)

Сплав	Предел прочности σ _в	Предел текучести σ _{0,2}	Относительное удлинение δ
	МПа		
Базовый	194 / 233	159 / 212	3,1 / 0,8
0,002% В; 0,0084% Ti	165 / 249	151 / 240	2,2 / 0,8
0,005% В; 0,021% Ti	210 / 246	181 / 240	4,1 / 1,2
0,01% В; 0,042% Ti	207 / 276	180 / 247	2,1 / 2,2

Таблица 4

Механические свойства сплавов при комнатной температуре после горячего прессования и термической обработки

Сплав	Горячепрессованное состояние			Термообработанное состояние (стабилизация 150 °С – 16 ч)		
	σ _в , МПа	σ _{0,2} , МПа	δ, %	σ _в , МПа	σ _{0,2} , МПа	δ, %
Базовый	251	215	3,3	226	188	2,7
Модифицированный (0,042 % Ti; 0,01 % В)	256	217	10,1	222	188	5,1

Таблица 5

Влияние ВТМО на твердость сплавов

Сплав	Твердость НВ, МПа		
	Степень деформации, %		
	0	30	60
Базовый	764	804	897
Модифицированный	804	849	950

базового и модифицированного сплавов сохраняется (см. рис. 4).

Согласно [2], в сплавах, подобных изученным в настоящей работе, после закалки с достаточно низких температур (280 °С), при старении испытывает распад, прежде всего, β-фаза по схемам: β ⇒ θ [MgLi₂(Al,Zn)] ⇒ (Al,Zn)Li или β ⇒ (Al,Zn)Li. Первый вариант превращения через метастабильную фазу θ реализуется при низких температурах старения (~ до 100 °С) и может сопровождаться повышением прочности. Образование некогерентной стабильной фазы (Al,Zn)Li при более высоких температурах старения вызывает снижение твердости. Небольшие добавки бора и титана до 0,01 и 0,042 % соответственно, судя по полученным результатам, оказывают влияние на процессы старения, особенно, естественного. Они позволяют сохранять твердость сплавов на требуемом уровне в процессе старения при 60 °С и ниже.

Таким образом, небольшие добавки бора (до 0,01 %) и титана (до 0,042 %) оказывают модифи-

цирующее влияние на структуру и свойства двухфазных магниевых литиевых сплавов, которое сохраняется при последующих высокотемпературных технологических нагревах. Микролегирование обеспечивает дополнительный прирост прочности Mg–Li сплавов при их обработке давлением (горячее прессование), термообработке и сохранение более высокого уровня прочности при длительном естественном старении.

Литература

1. Магнелиевые сплавы: справ. / М.Б. Альтман, А.Ф. Белов, В.И. Добаткин и др. – М.: Металлургия, 1978. – 232 с.
2. Магнеливо-литиевые сплавы: моногр. / М.Е. Дриц, Ф.М. Елкин, И.В. Гурьев и др. – М.: Металлургия, 1980. – 138 с.
3. Рохлин, Л.Л. Магнелиевые сплавы, содержащие редкоземельные металлы: моногр. / Л.Л. Рохлин. – М.: Наука, 1980. – 190 с.

УСИЛИЕ ПРИ СУЩЕСТВЕННО НЕСИММЕТРИЧНОЙ ПРОКАТКЕ ЛИСТОВ

А.В. Выдрин, Е.Е. Чванова

В практике листопрокатного производства достаточно часто имеют место процессы прокатки с несимметрией контактных условий на противоположных контактных поверхностях очага деформации. В ряде случаев это происходит из-за неправильной настройки прокатного стана, неточностей в изготовлении оборудования и т. п., а в ряде случаев создается целенаправленно. При этом достаточно часто одновременно реализуется несколько видов несимметрии. Характерным примером таких процессов является прокатка на стане трио-Лаута, когда имеет место два вида геометрической несимметрии (разные диаметры валков и задача полосы под углом при прокатке в верхнем горизонте), кинематическая несимметрия (один валок приводной, другой не приводной) и трибологическая несимметрия (разные коэффициенты трения из-за разного материала валков). Процессы, при которых одновременно реализуется более двух видов несимметрии, предлагается называть существенно несимметричными.

В настоящее время известно достаточно много работ [1, 2, 3 и др.], посвященных теоретическому анализу процесса несимметричной прокатки. Некоторые из них касаются только одного вида несимметрии процесса, в других одновременно рассматривается несколько видов несимметрии, однако комплексный подход одновременно учитывающий все возможные виды несимметрии отсутствует.

С целью дальнейшего развития теоретических представлений рассмотрим процесс прокатки в валках разного диаметра, изготовленных из разного материала, один из которых приводной, а другой не приводной. Задача полосы осуществляется под углом к оси прокатки. Форма продольного сечения очага деформации для рассматриваемого случая показана на рис. 1.

Основными геометрическими параметрами такого очага деформации являются угол захвата на верхнем валке $\alpha_{0в}$, угол захвата на нижнем валке $\alpha_{0н}$, длина контактной поверхности на верхнем валке $l_в$, длина контактной поверхности на нижнем валке $l_н$, текущая высота очага деформации h . Для определения этих параметров получены следующие соотношения:

$$\alpha_{0в} = \arccos \left(\frac{h_0 \cos \theta - h_1}{R_в} \right);$$

$$\alpha_{0н} = k_R \left(\alpha_{0в} - \frac{h_0}{R_в \sin \theta} \right);$$

$$l_в = R_в \alpha_{0в};$$

$$l_н = R_н \alpha_{0н};$$

$$h = h_1 + \frac{1}{2} R_в \left(\frac{k_R + 1}{k_R} \right) \alpha^2,$$

где h_0 и h_1 – соответственно начальная и конечная толщина полосы; θ – угол входа полосы в очаг деформации; $R_в$ – радиус верхнего валка; $k_R = R_в / R_н$ – коэффициент геометрической несимметрии; α – угловая координата сечения очага деформации.

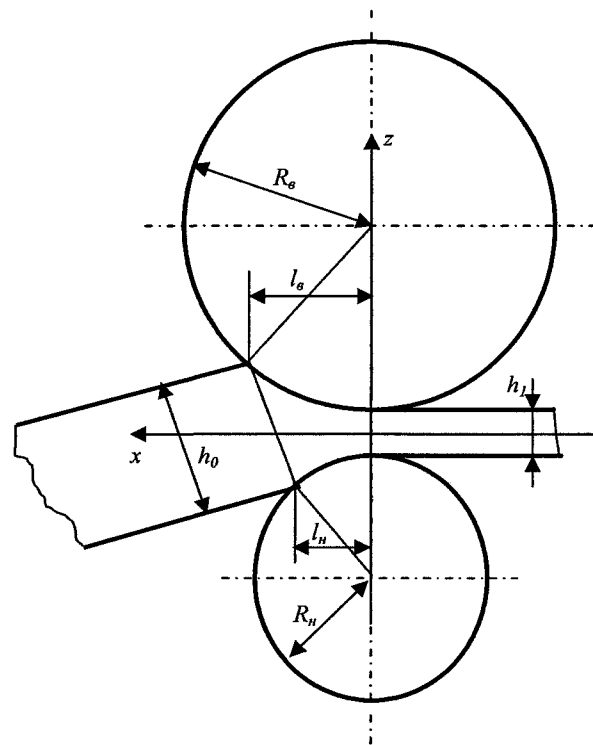


Рис. 1. Форма продольного сечения очага деформации для несимметричного случая прокатки

При прокатке с одним приводным валком величину критического угла на не приводном валке можно принять равной $0,5 \alpha_{0н}$. Величина критического угла на приводном валке может быть вычислена по формуле, предложенной в работе [4]:

$$\gamma_n = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{h_1}{R_в}} \left[\arctg \sqrt{\frac{2k_R \Delta h}{h_1 (1+k_R)}} + \sqrt{k_R} \arctg \sqrt{\frac{2\Delta h}{h_1 (1+k_R)}} - \frac{1}{f_в} \sqrt{\frac{h_1}{R_в}} \ln \frac{h_0}{h_1} \right] - \frac{1}{2} k_R \alpha_{0н},$$

где $f_в$ – коэффициент трения на контакте с верх-

ним валком; $\Delta h = h_0 - h_1$ – абсолютное обжатие полосы.

Определить контактные напряжения в очаге деформации можно с использованием инженерного метода (метода тонких сечений), учитывая геометрические и кинематические особенности рассматриваемого случая прокатки. При этом, в частности, различие в величине критических углов на приводном и не приводном валках приводит к необходимости рассмотрения трех характерных зон по длине очага деформации: отставания, с противонаправленным действием сил трения и опережения. Если принять в качестве закона контактного трения формулу Зибеля, то получим следующие дифференциальные уравнения контактных напряжений [5]:

для зоны отставания

$$\frac{dp_1}{d\alpha} = [1,15(\operatorname{tg}\alpha + \operatorname{tg}k_R\alpha) - f_b(1 - \operatorname{tg}\alpha \operatorname{tg}k_R\alpha) - f_n(1 + \operatorname{tg}^2k_R\alpha)] \frac{R_b\sigma_{sc}}{h};$$

для зоны с противонаправленными силами трения

$$\frac{dp_1}{d\alpha} = [1,15(\operatorname{tg}\alpha + \operatorname{tg}k_R\alpha) - f_b(1 - \operatorname{tg}\alpha \operatorname{tg}k_R\alpha) + f_n(1 + \operatorname{tg}^2k_R\alpha)] \frac{R_b\sigma_{sc}}{h};$$

для зоны опережения

$$\frac{dp_1}{d\alpha} = [1,15(\operatorname{tg}\alpha + \operatorname{tg}k_R\alpha) + f_b(1 - \operatorname{tg}\alpha \operatorname{tg}k_R\alpha) + f_n(1 + \operatorname{tg}^2k_R\alpha)] \frac{R_b\sigma_{sc}}{h},$$

где p_1 – давление на контакте с приводным валком; σ_{sc} – усредненное по длине очага деформации сопротивление металла полосы пластической деформации; f_n – коэффициент трения на контакте с не приводным валком.

Соотношение между давлением p_1 на контакте с приводным валком и давлением p_2 на контакте с не приводным валком определяется по формуле, полученной из условия равновесия проекций сил на ось, перпендикулярную оси прокатки и пересекающую оси рабочих валков

$$p_2 = p_1 + \sigma_{sc}(f_b \operatorname{tg}\alpha - f_n \operatorname{tg}k_R\alpha),$$

где f_b – коэффициент трения на контакте с приводным валком.

В связи с тем, что полученные дифференциальные уравнения при учете всех особенностей существенно несимметричного процесса прокатки не имеют аналитического решения, для выполнения расчетов с их использованием необходимо привлекать численные методы. Одним из наиболее эффективных методов численного решения дифференциальных уравнений является метод конечных элементов (МКЭ). Согласно этому методу очаг деформации разбивался по длине на сим-

плекс-элементы, причем разбиение осуществлялось отдельно для зоны отставания, зоны опережения и зоны с противонаправленным действием сил трения. Функции, приближающие искомую функцию $p_1(\alpha)$ в пределах конечного элемента с локальным номером (e) , в результате локальной аппроксимации записывались в виде

$$p_1^{(e)}(\alpha) = P_i N_i + P_j N_j,$$

где N_i и N_j – функции формы элемента; P_i и P_j – узловое значения искомой функции.

Локальные номера узлов конечно-элементной сетки i и j отличаются друг от друга на единицу, поэтому их можно связать с локальным номером конечного элемента и функции формы записать в виде

$$N_i = \frac{\alpha_{(e+1)} - \alpha}{\alpha_{(e+1)} - \alpha_{(e)}};$$

$$N_j = \frac{\alpha - \alpha_{(e)}}{\alpha_{(e+1)} - \alpha_{(e)}},$$

где α_i – угловая координата i -го узла конечно-элементной сетки.

В результате выполненной аппроксимации искомая функция приближенно представлена с точностью до ее узловых значений в виде векторной функции $\bar{p}_1(\alpha) = \{p_1^{(1)}, p_1^{(2)}, \dots, p_1^{(n)}\}^T$, где n – число конечных элементов, на которые разбит очаг деформации.

Для определения узловых значений искомой функции был использован метод Бубнова–Галеркина [6], позволивший в конечном итоге свести решение задачи к решению системы $n+1$ линейных уравнений. Поскольку в рассматриваемой задаче на границах очага деформации отсутствуют продольные натяжения, в качестве граничных условий принято: $P_1 = \sigma_{sc}$ и $P_{n+1} = \sigma_{sc}$.

На основе выведенных формул и выбранных алгоритмов численного решения задачи, к которым относятся алгоритмы метода Бубнова–Галеркина, численного интегрирования и вычисления значений определенных интегралов, составлена программа на языке программирования PASCAL.

Численное моделирование процесса существенно несимметричной прокатки листов с использованием разработанной программы позволило определить ряд закономерностей, присущих этому процессу. Одним из наиболее интересных результатов является зависимость усилия прокатки от соотношения радиусов приводного и не приводного валков (рис. 2). Не трудно заметить, что эта зависимость имеет минимум в диапазоне отношений радиусов приводного и не приводного валков от 1,0 до 1,2. Следует отметить, что этот диапазон

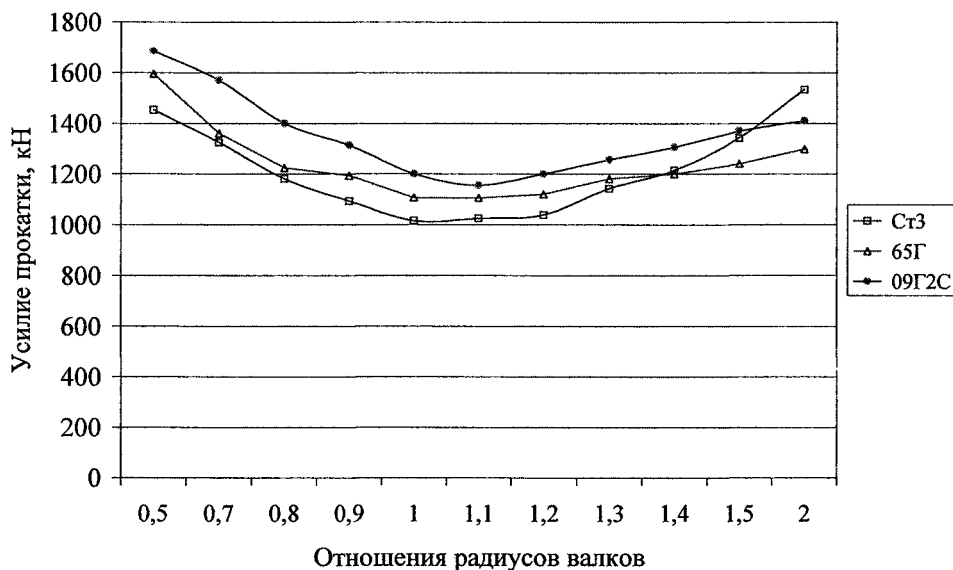


Рис. 2. Влияние отношения радиусов валков на усилие прокатки

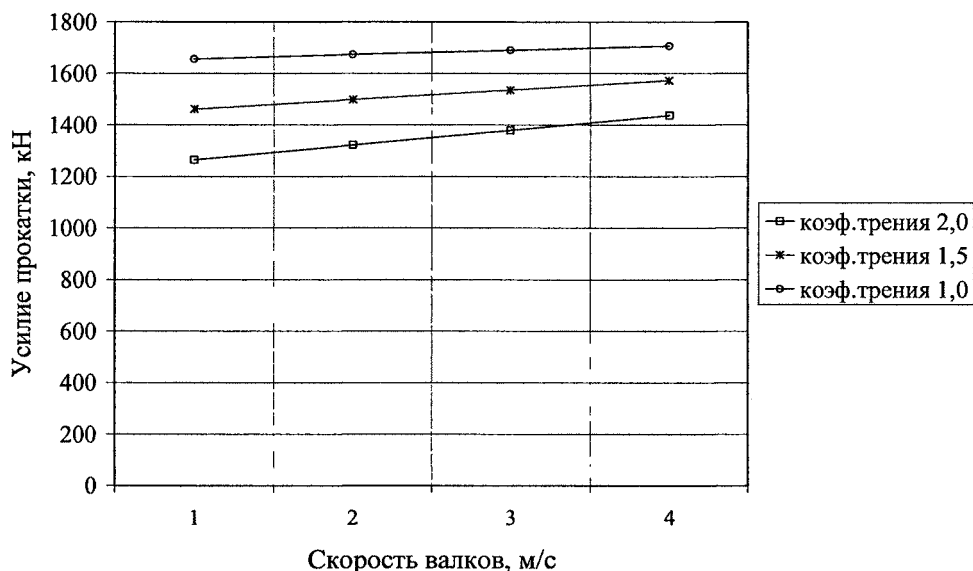


Рис. 3. Влияние скорости валков на усилие прокатки

справедлив для различных марок прокатываемых сталей (кривые на рис. 2 соответствуют сталям Ст3, 65Г и 09Г2С).

Использование разработанной математической модели для инженерных расчетов сопряжено с рядом трудностей. Расчет возможен только с использованием компьютерной техники с установленным на ней программным продуктом, суть которого описана выше. Однако разработанный программный продукт не предназначен для коммерческой реализации и, следовательно, доступен для использования ограниченному кругу специалистов. Создание же описанного программного продукта на основе описанного алгоритма является достаточно сложной и трудоемкой задачей. В связи с этим разработанная математическая модель и созданный на ее основе программный продукт были использованы для проведения вычисли-

тельного эксперимента и получения на его основе уравнения регрессии, с помощью которого легко выполнить, в частности, анализ влияния различных видов несимметрии на усилие прокатки. При планировании вычислительного эксперимента в качестве факторов выбраны следующие величины:

- величина относительного обжатия $\Delta h/h_0$ – диапазон изменения 5...40 %;
- отношение коэффициентов трения f_b/f_n – диапазон изменения 1...2;
- температура листа θ – диапазон изменения 800...1200 °С;
- скорость вращения приводного вала v_b – диапазон изменения 2...5 м/с;
- отношение радиусов валков k_R – диапазон изменения 0,5...2,0.

В результате получено следующее уравнение регрессии для определения усилия прокатки P (кН)

$$P = 1245,5 - 2456,73 \frac{\Delta h}{h_0} + 472,15 \frac{f_B}{f_H} - 0,72\theta + \\ + 97,82v_B + 125,82k_R - 40,54v_B \frac{f_B}{f_H} + 2,58\theta \frac{\Delta h}{h_0}.$$

Применяя к полученному уравнению необходимое и достаточное условие экстремума получили условия, обеспечивающие экстремальное значение усилия прокатки: $\theta = 952$ °С; $v_B = 11,6$ м/с; $\Delta h/h_0 = 0,28$; $f_B/f_H = 2,4$. Исследование полученных экстремальных значений показало, что приведенные значения температуры и относительного обжатия соответствуют минимуму усилия прокатки, а значения скорости валков и отношения коэффициентов трения соответствуют максимуму усилия прокатки. Полученные выводы подтверждаются графиками, приведенными на рис. 3.

Следует отметить, что с использованием разработанной математической модели и составленной на ее основе программы могут быть поставлены другие вычислительные эксперименты и получены уравнения регрессии, связывающие усилие прокатки с другими, влияющими на него факторами. При этом могут быть учтены эффекты взаимо-

действий факторов более высоких порядков, а также нелинейность зависимости усилия прокатки от влияющих на него факторов. Подобные уравнения регрессии также могут быть использованы для оптимизации процесса существенно несимметричной прокатки толстых листов.

Литература

1. Сеницын, В.Г. Несимметричная прокатка листов и лент / В.Г. Сеницын. – М.: Металлургия, 1984. – 166 с.
2. Грудев, А.П. Теория прокатки / А.П. Грудев. – М.: Металлургия, 1988. – 240 с.
3. Салганик, В.М. Асимметричная тонколистовая прокатка: развитие теории, технологии и новые решения / В.М. Салганик, А.М. Песин. – М.: МИСиС, 1997. – 192 с.
4. Выдрин, В.Н. Процесс непрерывной прокатки / В.Н. Выдрин, А.С. Федосиев, В.И. Крайнов. – М.: Металлургия, 1970. – 456 с.
5. Дукмасов, В.Г. Математические модели и процессы прокатки профилей высокого качества / В.Г. Дукмасов, А.В. Выдрин. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2002. – 215 с.
6. Марчук, Г.И. Введение в проекционно-сеточные методы / Г.И. Марчук, В.И. Агошков. – М.: Наука, 1981. – 416 с.

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ОТЛИВОК ИЗ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ ПУТЕМ ФИЛЬТРАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ

В.К. Дубровин

Неуклонно возрастающие в современных условиях рыночной конкуренции требования к качеству и эксплуатационным характеристикам литых деталей заставляют производителей литья изыскивать новые резервы технологии. Одной из таких возможностей является внутриформенная фильтрационная очистка расплава, которая позволяет в значительной степени сократить количество неметаллических включений в заливаемом металле в период заполнения им полости литейной формы.

В зарубежной практике в последнее десятилетие интерес к фильтрационному рафинированию расплавов значительно возрос. На Российских предприятиях, производящих литые детали, применение фильтров встречается значительно реже, преимущественно при литье алюминиевых сплавов. Это связано, возможно, с малыми объемами изготовления отечественных фильтров для литейного производства и высокой ценой данной продукции зарубежного производства.

Рафинирование жидких сплавов при их прохождении через фильтр происходит двумя путями:

- механическим отделением крупных неметаллических включений;
- адгезионной очисткой тонкодисперсных неметаллических включений.

Оба указанных механизма фильтрации, как правило, реализуются одновременно [1].

Эффективность рафинирования расплавов во многом зависит от режима фильтрации, который оценивается критической скоростью течения расплава в каналах фильтра.

Процессы объемной фильтрации описываются законом Дарси:

для ламинарной фильтрации

$$V_{\text{л}} = K_{\text{л}} J, \quad (1)$$

для турбулентной

$$V_{\text{т}} = \sqrt{K_{\text{т}}} \cdot \sqrt{J}, \quad (2)$$

где $K_{\text{л}}$ и $K_{\text{т}}$ – коэффициенты ламинарной и турбулентной фильтрации, м/с; J – гидравлический уклон (градиент фильтрации); $V_{\text{л}}$ и $V_{\text{т}}$ – соответственно скорости фильтрации при ламинарном и турбулентном режимах движения расплава, м/с.

При фильтрации расплава с верха вниз гидравлический уклон равен:

$$J = (H_{\text{ме}} + H_{\text{ф}}) / H_{\text{ф}}, \quad (3)$$

где $H_{\text{ф}}$ – высота (толщина) фильтра, м; $H_{\text{ме}}$ – высота столба расплава над фильтром, м.

Коэффициенты ламинарной и турбулентной фильтрации соответственно равны:

$$K_{\text{л}} = \frac{\Pi d_{\text{п}}^2 g}{4 A \nu}, \quad (4)$$

$$K_{\text{т}} = \sqrt{\frac{\Pi^2 d_{\text{п}}^2 g}{2 B}}, \quad (5)$$

где Π – пористость фильтра, % или доля; $d_{\text{п}}$ – средний диаметр пор фильтра, м; g – ускорение свободного падения, м/с²; ν – коэффициент кинематической вязкости расплава, м²/с; A и B – коэффициенты, характеризующие вязкостный и инерционный параметры пористой среды фильтра. Для обычных пор $A=70$, $B=1,05$. На практике значения A и B могут колебаться соответственно в пределах 50...105 и 0,85...1,3.

Таким образом, для ламинарного режима характерна линейная зависимость скорости фильтрации от градиента давления, а для турбулентного – квадратичная.

Следует отметить, что турбулентное движение расплава в порах фильтра характеризуется значительными потерями давления (\sqrt{J}), вызванными возникновением в нем инерционных сил. Поэтому фильтрационное рафинирование сплава следует осуществлять с максимальной скоростью и при ламинарном режиме его движения в порах фильтра.

При высоких скоростях фильтрации происходит отрыв неметаллических включений от поверхности фильтра. Для устранения этого явления производится расчет допустимой скорости фильтрации по данным.

При ламинарном режиме

$$V_{\text{а.л}} = \frac{V_{\text{а}}^{\text{кр}}}{2 \left[1 - \left(1 - \frac{a}{d_{\text{экр}}} \right)^2 \right]}, \quad (6)$$

где $V_{\text{а.л}}$ – допустимая скорость фильтрации, м/с; $V_{\text{а}}^{\text{кр}}$ – критическая скорость расплава на уровне центра частицы, м/с; $d_{\text{экр}}$ – эквивалентный диаметр канала, м.

$$V_{\text{а}}^{\text{кр}} = \sqrt{\frac{2 \varphi_{\text{тр}} F_{\text{н}}}{C_x \rho_{\text{ме}} S}}, \quad (7)$$

где a – размер неметаллических частиц; $\varphi_{\text{тр}}$ – коэффициент трения; $F_{\text{н}}$ – нормальная сила притяжения частиц к поверхности фильтра, Н; C_x – коэффициент сопротивления частицы; $\rho_{\text{ме}}$ – плотность металла, кг/м³; S – площадь контакта металла с фильтром, м².

При турбулентном режиме допустимая скорость будет зависеть от положения центра частицы между ламинарным пограничным слоем и турбулентным ядром [2].

$$V_{a.т} = V_a^{кр} (2d_{экр}/a)^{1/7} \text{ при } a/2 > \delta_n; \quad (8)$$

$$V_{a.т} = 1,44V_a^{кр} \left(\frac{\delta_n}{a}\right) \left(\frac{d_{экр}}{\delta_{бл}}\right)^{1/7} \text{ при } a/2 < \delta_n. \quad (9)$$

Из приведенных уравнений видно, что на допустимую скорость фильтрации влияет размер неметаллических частиц. Их влияние показано на рис. 1. Допустимая скорость фильтрации быстро уменьшается с увеличением размера частиц.

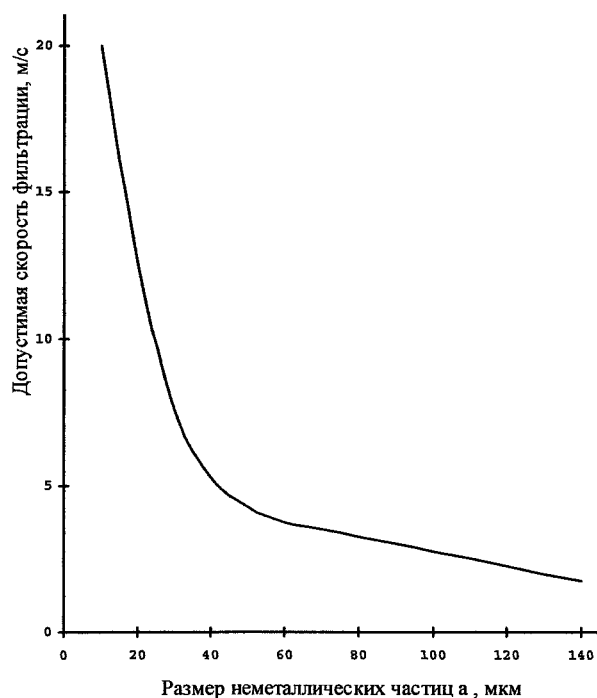


Рис. 1. Влияние размера неметаллических частиц на допустимую скорость фильтрации

Расчеты показывают, что частицы размером 1 мкм будут смываться потоком при скоростях фильтрации 20...40 м/с, а частицы размером 10 и 100 мкм соответственно при 3...6 и 0,3...0,5 м/с.

Эти данные еще раз подтверждают предположение, что наиболее эффективное рафинирование сплавов будет обеспечиваться при ламинарном режиме.

Площадь контакта F фильтрующегося расплава с поверхностью фильтра определяется по формуле

$$F = \frac{4mM_\phi}{d_n}, \quad (10)$$

где m – пористость фильтра, м³/кг; M_ϕ – масса фильтра, кг; $m = n/\rho_{п.т}$, где $\rho_{п.т}$ – плотность пористого тела, кг/м³.

Данные расчетов площади поверхности контакта фильтра с расплавом приведены в табл. 1.

Таблица 1
Значения площади поверхности контакта фильтра с расплавом

$d_n \cdot 10^3, \text{ м}$	$H_\phi \cdot 10^2, \text{ м}$	$S_\phi \cdot 10^2, \text{ м}^2$	$F \cdot 10^3, \text{ м}^2$
2,0	3,0	0,35	14,7
2,0	2,0	0,33	9,24
2,0	2,0	0,24	6,72

Объемный расход металла в единицу времени через фильтр будет определяться выражением:

$$Q = V_n S_\phi, \quad (11)$$

где S_ϕ – площадь фильтра, м².

Следовательно, площадь фильтра для получения отливки массой M при заданном оптимальном времени заливки $\tau_{опт}$ будет определяться по выражению

$$S_\phi = M / \rho_{Ме} \tau_{опт} V_n. \quad (12)$$

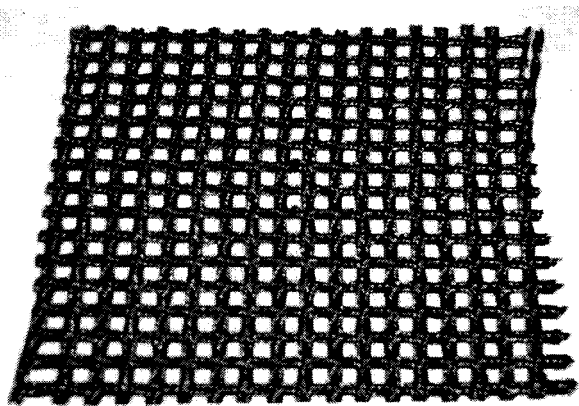
В целом эффективность фильтрационного рафинирования расплавов с помощью пенокерамических фильтров можно оценить по формуле

$$C = C_0 \frac{1}{1 + K_a \frac{H_\phi \Pi^2}{(1 - \Pi)^2 d_n^2}}, \quad (13)$$

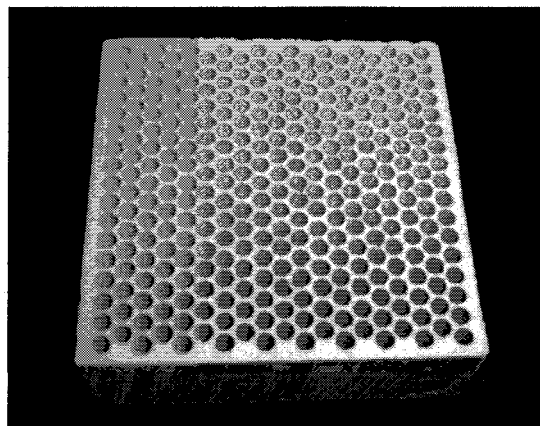
где C – содержание включений в расплаве после его фильтрации, %; C_0 – содержание включений в расплаве до фильтрования, %; K_a – коэффициент, характеризующий адгезионную активность материала фильтра.

Проведенный теоретический анализ показывает, что для повышения эффективности фильтрационного рафинирования металлических расплавов необходимо придерживаться следующих рекомендаций:

- использовать мелкопористые фильтры;
 - увеличивать толщину фильтров;
 - материал фильтра должен максимально смачиваться неметаллическими включениями, находящимися в расплаве и минимально самим расплавом;
 - пористость и диаметр пор фильтра, гидравлический уклон должны обеспечивать фильтрование расплава с максимальной скоростью при соблюдении ламинарного режима фильтрации;
 - площадь фильтра должна гарантировать заполнение литейной формы металлом за оптимальное (требуемое) время.
- Для внутриформенной фильтрационной очистки могут применяться различные типы фильтров:
- сетчатые стекловолоконные;
 - прямоточные, в виде керамических пластин со сквозными отверстиями;
 - зернистые, в виде зерен различных огнеупорных материалов, расположенных между двумя керамическими пластинами;
 - открытоячеистые пенокерамические.



а)



б)

Рис. 2. Фильтры: а – сетчатый стекловолоконный; б – прямоточный

В сетчатых и прямоточных фильтрах (рис. 2) реализуется первый путь, при этом эффективность очистки мало зависит от толщины фильтра. В качестве фильтрующего элемента довольно широкое применение при получении алюминиевых и чугунных отливок нашла стеклосетка марки КС 11–ЛА, изготовленная из крученых нитей на основе щелочного стекла № 11 (SiO_2 – 94...96 %, Na_2O – до 0,6 %, Al_2O_3 – до 4 %) с ячейкой $1,5 \times 1,5$. Однако, для фильтрации сплавов с более высокой температурой заливки, содержащих включения меньшего размера, целесообразно применять зернистые или пенокерамические фильтры. Зернистые насыпные фильтры можно устанавливать практически только в заливочную воронку, к тому же это связано с определенными неудобствами. Применение пенокерамических фильтров показало наибольшую эффективность их работы. В этом случае в полной мере реализуются механизмы улавливания неметаллических включений, в том числе размером значительно меньше ширины ячейки фильтра, вплоть до нескольких микрон. В тонких каналах фильтра включения обсабливаются в структуре потока, благодаря чему создаются условия для их отделения и удержания под действием гидродинамических, гидростатических и поверхностных сил. Изменение сечения фильтрующего канала в пенокерамических фильтрах приводит к изменениям скорости движения расплава, при этом в результате действия гидравлических сил легкие включения всплывают, а тяжелые опускаются. Их отделению способствует вращение металла в застойных зонах поры. При таком механизме фильтрации ее эффективность прямо пропорционально зависит от толщины фильтрующего элемента. Следует также отметить, что реальный путь, пройденный металлом внутри пенокерамического фильтра, равен $\alpha_{\text{Me}} = 1/2 \Pi H$, где H – геометрическая высота фильтра, т. е. он примерно в 1,5 раза больше, чем в прямоточном фильтре за счет извилистости пор.

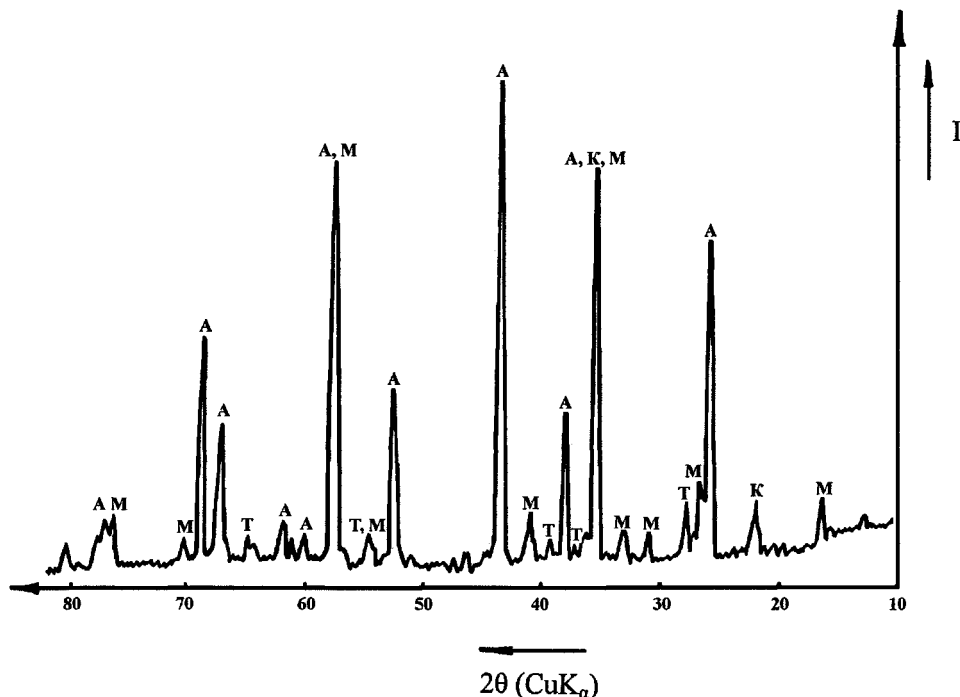
На кафедре литейного производства ЮУрГУ разработан один из вариантов производства пено-

керамических фильтров, применительно к литью по выплавляемым моделям жаропрочных никелевых сплавов, в частности лопаток газотурбинных двигателей и установок. Технология получения пенокерамических фильтров включает нанесение жидких огнеупорных покрытий на вспененный открытоячеистый пенополиуретан, который получают, добавляя специальные вспенивающие реагенты при полимеризации полиуретана. Полученный материал имеет только частично открытую пористость (неретикулированная структура), поэтому он подвергается ретикуляции путем объемного взрыва газовой смеси в специальных автоклавах. Преимуществом ретикулированного вспененного полиуретана является идеально регулярная пористая структура с максимально высокой пористостью (до 96 %), поэтому его используют в качестве носителя при получении фильтров. После нанесения огнеупорного покрытия путем погружения вспененного пенополиуретана в жидкую огнеупорную суспензию, отжимке или продувке сжатым воздухом для удаления избытков суспензии из пор, его подвергают сушке и последующей прокатке. В процессе обжига полиуретан выгорает, а керамика образует объемный фильтр.

Разработанная технология позволяет получать открытоячеистые пенокерамические фильтры пористостью 60...70 % с размерами пор 0,5...5 мм, обеспечивающие оптимальный режим фильтрации никелевого сплава в условиях вакуумной заливки.

За основу принималась суспензия на гидролизованном этилсиликате с использованием в качестве наполнителя порошков электрокорунда с технологическими добавками, улучшающими спекание, повышающими прочность керамики и технологичность суспензии.

Желательная температура обжига фильтра должна быть 0,8...0,9 от температура заливки сплава, для жаропрочных никелевых сплавов 1400...1500 °С. Такие температуры обеспечивают высокую прочность фильтров, что гарантирует их хранение, транспортировку и установку в форму без поломок.



A – α - Al_2O_3 ; M – муллит $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; K – β -кристобаллит SiO_2 ; T – TiO_2

Рис. 3. Дифрактограмма прокаленного фильтра

Предельные скорости ламинарной фильтрации при ($\text{Re}_n = 10$)
и значения коэффициента фильтрации при ($\Pi = 0,7$)

Таблица 2

$d_n \cdot 10^3, \text{ м}$	0,25	0,5	2,0	3,0	4	5,0
$V_n \cdot 10^3, \text{ м/с}$	32,0	16,0	14,0	2,6	2,0	1,6
$K_n \cdot 10^3, \text{ м/с}$	1,90	7,6	122,6	225,6	490	765,7

Скорость турбулентной фильтрации ($\text{Re}_n = 500$)
и значения коэффициента фильтрации при ($\Pi = 0,7$)

Таблица 3

$d_n \cdot 10^3, \text{ м}$	0,25	0,5	2	3,0	4	5
$V_T \cdot 10^3, \text{ м/с}$	1600,00	800,0	200	133,2	100	80
$K_T \cdot 10^3, \text{ м/с}$	239,00	338,0	676	828,0	956	1069

Данные рентгенофазового анализа прокаленного фильтра (рис. 3) свидетельствуют о наличии только оксидных фаз, термодинамически устойчивых в условиях заливки металла.

Для жаропрочных никелевых сплавов, имеющих при температуре 1560 ± 10 °С кинематическую вязкость $8 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$, значения предельной скорости расплава, коэффициента фильтрации для ламинарного режима приведены в табл. 2, а для турбулентного режима соответственно в табл. 3.

Экспериментально установлено, что для фильтрационного рафинирования отливок из жаропрочного никелевого сплава массой 8...10 кг с оптимальной массовой скоростью заливки 0,9...1,1 кг/с эффективно зарекомендовали себя фильтры высотой 20 мм и диаметром 60 мм (рис. 4).

Анализ дефектности лопаток газотурбинных двигателей, залитых через пенокерамические фильтры,

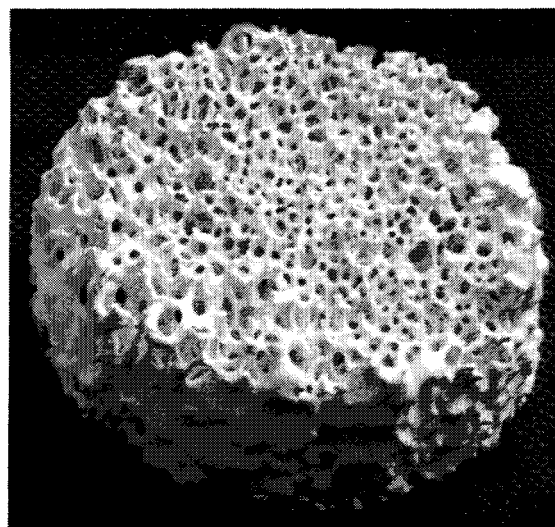


Рис. 4. Пенокерамический фильтр

показал улучшение качества литой поверхности, снижение общего брака по засорам, рентген- и люмконтролю по сравнению с отливками, изготовленными без применения фильтрации расплава, что позволило увеличить выход годных лопаток на 8...15%. Также с положительным эффектом данные пеночерамические фильтры применялись при получении отливок из магниевых сплавов. Возможно их эффективное приме-

нение и при литье других сплавов цветных и черных и металлов.

Литература

1. Тэн, Э.Б. Рафинирование металлических расплавов фильтрованием / Э.Б. Тэн // *Черная металлургия*. – 1991. – № 3. – С. 63–65.
2. *Инженерные расчеты по теории литейных процессов* / под ред. В.М. Шуголя. – Алма-Ата: «Рауан», 1991. – 224 с.

*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**

№ 24 (124) 2008

Серия «МЕТАЛЛУРГИЯ»

Выпуск 11

Издательство Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 29.10.2008. Формат 60×84 1/8. Печать трафаретная.
Усл. печ. л. 6,97. Уч.-изд. л. 7,25. Тираж 500 экз. Заказ 403/460.

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