



# ВЕСТНИК

ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО № 14 (147)  
ГОСУДАРСТВЕННОГО  
УНИВЕРСИТЕТА 2009

ISSN 1990-8482

СЕРИЯ

«МЕТАЛЛУРГИЯ»

Выпуск 12

Учредитель – ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет»

**Редакционная коллегия серии:**

д.т.н., профессор **Г.Г. Михайлов**

(*отв. редактор*);

к.ф.-м.н., доцент **К.Ю. Окишев**

(*отв. секретарь*);

д.т.н., профессор **В.Г. Дукмасов;**

д.т.н., профессор **Ю.Д. Корягин;**

д.т.н., профессор **Б.А. Кулаков;**

д.т.н., профессор **В.Е. Рощин;**

д.х.н., профессор **В.А. Смолко.**

Серия основана в 2001 году.

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-29562 выдано 13 декабря 2006 г. Федеральной службой по надзору законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия.

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».

Решением Высшей аттестационной комиссии Министерства образования и науки Российской Федерации журнал включен в «Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени доктора и кандидата наук».

Подписной индекс Вестника ЮУрГУ, серия «Металлургия» 29562, объединенный каталог «Пресса России».

Периодичность выхода – 2 номера в год.

## СОДЕРЖАНИЕ

|   |    |
|---|----|
| Памяти Давида Яковлевича Поволоцкого .....  | 4  |
| ПАШКЕЕВ А.И., ПАШКЕЕВ И.Ю., МИХАЙЛОВ Г.Г. Кристаллохимические превращения в хромовых рудах массива Рай-Из при окислительном обжиге .....                                    | 6  |
| ТРОФИМОВ Е.А., МИХАЙЛОВ Г.Г. Термодинамический анализ процессов взаимодействия в системе Cu–Ni–S–O в условиях существования медного расплава .....                          | 17 |
| ЛЕОНОВИЧ Б.И., ОЩЕПКОВ Б.В. Термодинамический анализ системы железо–хром–азот .....   | 21 |
| БОТНИКОВ С.А., МИХАЙЛОВ Г.Г., АРТЮШОВ В.Н., ВАСИЛЬЕВ Е.Н. Особенности технологии высокоскоростной разливки стали на сортовых МНЛЗ ОАО «ЧМК» .....                           | 27 |
| РАЙЛЕ В.Т., РОЦИН В.Е. Нейтрализация вредных выбросов из сталеплавильных электропечей путём термической и химической обработки отходящих газов .....                        | 32 |
| ОЩЕПКОВ Б.В., ЖИЛЬЦОВА Т.А. Влияние последовательности присадки легирующих на свойства сплава ХН55ВМТКЮ, выплавленного по схеме ОИП + ВДП .....                             | 38 |
| ВАРЛАМОВ А.С., ИВОЧКИНА О.В., ЗНАМЕНСКИЙ Л.Г., САМАРИНА Т.В. Изготовление керамических форм на металлофосфатах с применением наносекундных электромагнитных импульсов ..... | 42 |
| ПАШНИНА О.М., ДУБРОВИН В.К., КИБАРДИН Д.А. Подготовка дисперсных силикатных наполнителей для точных литейных форм .....   | 45 |
| МИРЗАЕВ Д.А., МИРЗОЕВ А.А., ОКИШЕВ К.Ю., СОЗЫКИНА А.С. Коэффициент диффузии хрома и ближний порядок в сплавах Fe–Cr .....   | 49 |
| КОВАЛЬ Г.И., ФОМЕНКО В.В. Геометрические параметры мгновенного очага деформации при полосовой шаговой прокатке обратным ходом .....   | 53 |
| МАЛЬЦЕВ П.А., ДУБИНСКИЙ Ф.С., ВЫДРИН А.В. Иерархический подход в разработке программного комплекса моделирования процессов прокатки .....                                   | 57 |
| СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ .....   | 60 |

## CONTENTS

|  |    |
|--|----|
| In memory of David Yakovlevich Povolotsky .....  | 4  |
| PASHKEEV A.I., PASHKEEV I.Y., MIKHAILOV G.G. Crystal-chemical transformations in chromic ores of the Rai-Iz massif at oxidizing roasting .....                                     | 6  |
| TROFIMOV E.A., MIKHAILOV G.G. Thermodynamic analysis of the processes of the interaction in the Cu–Ni–S–O system in the condition of copper melt existence .....                   | 17 |
| LEONOVITCH B.I., OSCHEPKOV B.V. Thermodynamic analysis of the iron-chromium-nitrogen system .....  | 21 |
| BOTNIKOV S.A., MIKHAILOV G.G., ARTUSHEV V.N., VASILIEV E.N. Characteristics of high speed steel casting at billet CCM OF OAO ChMK .....  | 27 |
| RAILE W.T., ROSCHIN V.E. Neutralizing of hazardous emission from electric steel furnaces with thermal and chemical treatment of waste gases .....                                  | 32 |
| OSCHEPKOV B.V., ZHILTSOVA T.A. Influence of sequences of addition of alloying upon characteristics of the nickel-based heat-resistant alloy .....                                  | 38 |
| VARLAMOV A.S., IVOCHKINA O.V., ZNAMENSKY L.G., SAMARINA T.V. Manufacture of ceramic molding boxes on metalphosphates with application of nanosecond electromagnetic impulses ..... | 42 |
| PASHNINA O.M., DUBROVIN V.K., KIBARDIN D.A. Preparation of dispersed silicate fillers for precision casting molds .....  | 45 |
| MIRZAEV D.A., MIRZOEV A.A., OKISHEV K.Y., SOZYKINA A.S. Diffusion coefficient of chromium and short-range ordering in Fe–Cr alloys .....   | 49 |
| KOVAL G.I., FOMENKO V.V. Geometric parameters of instant deformation site at reverse strip step rolling .....  | 53 |
| MALTSEV P.A., DUBINSKY F.S., VYDRIN A.V. Hierarchical approach to developing the bundled software of rolling processes modeling .....  | 57 |
| INFORMATION ABOUT THE AUTHORS .....  | 60 |

## ПАМЯТИ ДАВИДА ЯКОВЛЕВИЧА ПОВОЛОЦКОГО



13 декабря 2008 года ушёл из жизни известный учёный, профессор Давид Яковлевич Поволоцкий, длительное время являвшийся ответственным редактором серии «Металлургия» научного журнала «Вестник Южно-Уральского государственного университета».

Д.Я. Поволоцкий родился 14 мая 1922 года в г. Шпола Черкасской области. В 1947 году окончил Днепропетровский металлургический институт. Трудовую деятельность начал мастером мартеновского цеха на Краматорском металлургическом заводе. В 1952 году под руководством академика АН СССР Н.Н. Доброхотова подготовил и защитил кандидатскую диссертацию. В 1953 году был избран на должность ассистента только что организованной кафедры металлургии стали Челябинского политехнического института, ныне Южно-Уральского государственного университета. Здесь он провёл широкомасштабные исследования поведения водорода при выплавке металла и переделе стальных слитков, позволившие освоить производство заготовок легированной стали без флокенов. По результатам этих исследований им была защищена докторская диссертация и в соавторстве с А.Н. Морозовым подготовлена монография «Водород и флокены в стали» (М.: Металлургиздат, 1959), позже переведённая на чешский язык и изданная в 1961 г. в Чехословакии.

В 1959 году Д.Я. Поволоцкий был избран на должность заведующего кафедрой металлургии стали, которую возглавлял на протяжении 32 лет. Под его научным руководством проводились широкие и разнообразные исследования по актуальным направлениям металлургии: раскислению стали, рациональной технологии выплавки стали в электропечах и кислородных конвертерах, кристаллизации металла, получению высококачественных сталей, изучению физико-химических свойств важ-

нейших шлаковых систем, системы автоматического управления конвертерной плавкой, процессам глубокого обезуглероживания металла. Выполненные исследования позволили изучить условия зарождения, формирования и удаления продуктов раскисления стали практически всеми применяемыми в производственных условиях раскислителями и значительно расширили представления о развитии процесса раскисления и возможностях улучшения качества стали. На основании результатов этих исследований, а также широких промышленных экспериментов в сталеплавильных цехах металлургических заводов были разработаны и внедрены усовершенствованные технологии производства ряда марок стали в дуговых и мартеновских печах, кислородных конвертерах, на установках ВДП и ЭШП. Внедрение этих технологий позволило улучшить качество металла и дало значительный экономический эффект. Результаты этих исследований обобщены Д.Я. Поволоцким в монографиях «Алюминий в конструкционной стали» (М.: Металлургия, 1970) и «Раскисление стали» (М.: Металлургия, 1972).

Результаты широкомасштабных исследований электросталеплавильных процессов послужили материалом для двух следующих монографий Д.Я. Поволоцкого, написанных в соавторстве: «Выплавка легированной стали в дуговых печах» (М.: Металлургия, 1987); «Устройство и работа сверхмощных дуговых сталеплавильных печей» (М.: Металлургия, 1990). Идеи, высказанные в этих книгах, а также содержащийся в них фактический материал оказали серьёзное влияние на отношение отечественных электрометаллургов к современным технологиям электросталеплавильного производства.

Результаты исследований процессов конвертерного производства стали нашли отражение в написанной Д.Я. Поволоцким с соавторами монографии «Производство легированной стали в кислородных конвертерах», а результаты теоретических работ в области раскисления – в подготовленной вместе с Г.Г. Михайловым книге «Термодинамика раскисления стали» (М.: Металлургия, 1993).

На протяжении многих лет научные работы возглавляемой Д.Я. Поволоцким кафедры были сконцентрированы на исследовании проблем раскисления и легирования. Разнообразие и высокая эффективность проводимых кафедрой работ в области электрометаллургии стали были признаны научной общественностью страны и послужили основанием для проведения с 1970 г. в Челябинском политехническом институте традиционных Всесоюзных научных конференций «Современные проблемы электрометаллургии стали».

За 55 лет активной творческой работы с его участием было подготовлено несколько тысяч ин-

---

женеров-металлургов, под его научным руководством подготовлено и защищено 5 докторских и 56 кандидатских диссертаций. Он автор 3 учебников, 12 монографий, более 330 статей, 36 авторских свидетельств на изобретения.

Д.Я. Поволоцкий – заслуженный деятель науки и техники РСФСР (1978). За разработку технологии выплавки нержавеющей и окалиностойких сталей в дуговых сталеплавильных печах удостоен премии Совета Министров СССР (1981), за учебник «Металлургия стали», подготовленный в соавторстве с ведущими профессорами металлургических вузов СССР – Государственной премии

УССР (1978). Награждён орденом Дружбы народов, медалями, почётным знаком Минвуза СССР «За отличные успехи в работе». В 2003 году был избран Почетным профессором ЮУрГУ.

До последнего дня жизни Д.Я. Поволоцкий проводил занятия со студентами, читал лекции, активно участвовал в работе диссертационных советов.

Светлая память о Д.Я. Поволоцком сохранится у его многочисленных учеников и всех, кому выпало работать и просто общаться с этим удивительно интеллигентным и всегда доброжелательным человеком.

*Редакционная коллегия*

## КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ХРОМОВЫХ РУДАХ МАССИВА РАЙ-ИЗ ПРИ ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ОБЖИГЕ

*А.И. Пашкеев, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов*

## CRYSTAL-CHEMICAL TRANSFORMATIONS IN CHROMIC ORES OF THE RAI-IZ MASSIF AT OXIDIZING ROASTING

*A.I. Pashkeev, I.Y. Pashkeev, G.G. Mikhailov*

Исследованы фазовые и химические изменения в хромовой руде массива Рай-Из в условиях окислительного обжига при температуре 1000 °С. Микрорентгеноспектральным анализом установлено изменение содержания элементов в хромшпинелиде и вмещающей породе. Исследована диффузия оксидов железа и магния из хромшпинелида во вмещающую породу магниевого силиката. Экспериментально установлено увеличение отношения Cr/Fe в хромшпинелиде в течение времени окислительного обжига, образование оливина и форстерита в исходном магниево-силикате.

*Ключевые слова:* хромовая руда, кристалло-химические превращения, окислительный обжиг, хромшпинелид, форстерит, оливин.

Phase and chemical changes in chromic ore of the Rai-Iz massif in conditions of oxidizing roasting at temperature of 1000 °C are investigated. With micro X-ray spectroscopic analysis the changes of the elements content in chromium spinellide and enclosing rock were found out. The diffusion of iron and magnesium oxides from chromium spinellide into magnesium silicate of enclosing rock was investigated. The Cr/Fe ratio increasing in chromium spinellide was experimentally established as function from time of oxidizing roasting. The generation of the olivine and forsterite in initial magnesium silicate was found out too.

*Keywords:* chromic ore, crystal-chemical transformations, oxidizing roasting, chromium spinellide, forsterite, olivine.

Фазовые и химические изменения, происходящие в хромшпинелидах и вмещающей (цементующей) их породе в процессе окислительного нагрева, неоднократно исследовались с применением различных методик на хромовых рудах Кемпирсайского и Сарановского месторождений [1–11]. В этих работах были экспериментально определены температурные интервалы распада основной вмещающей породы – серпентина, с выделением конституционной воды, последующего распада обезвоженного серпентина с выделением фазы SiO<sub>2</sub> и образованием метасиликата магния MgSiO<sub>3</sub>. Установлено выделение фазы R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по границам зёрен хромшпинелида, которую по металлографическим признакам относят к магнетиту, гематиту или оливину. Косвенным подтверждением диффузии оксидов железа из хромшпинелида является выделение железа при восстановительном нагреве по глубине куска руды по границам раздела фаз «хромшпинелид – вмещающая порода» и дефектам кристаллической структуры хромшпинелида

[15, 16]. Однако исследований по количественному изменению состава хромшпинелида при окислительном обжиге и параллельно протекающим процессам в пустой породе недостаточно, а для руд массива Рай-Из подобные исследования вообще не проводились.

Публикуемые в статье материалы являются дополнением к опубликованным в настоящее время результатам исследований металлургических свойств, структуры и превращений в хромовых рудах массива Рай-Из [12–14].

Результаты, полученные на современном электронном микроскопе JSM-6460LV фирмы JEOL, позволяют более детально разобраться в последовательно и параллельно происходящих процессах при окислительном нагреве и обжиге хромовой руды. Исследования проводили на образцах густовкрапленной хромовой руды месторождения «Центральное» массива Рай-Из следующего состава, табл. 1.

Из цельного куска руды состава, приведенного

Таблица 1

Химический состав хромовой руды, мас. %

| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO <sub>общ.</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | SiO <sub>2</sub> | NiO  | п.п.п. | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / FeO |
|--------------------------------|---------------------|--------------------------------|------|------------------|------|--------|--------------------------------------|
| 40,23                          | 12,64               | 7,69                           | 25,0 | 10,77            | 0,18 | 2,70   | 3,18                                 |

в табл. 1, нарезались алмазными дисками плитки толщиной 20 мм., из которых изготавливались образцы кубической формы с ребром  $20,0 \pm 1$  мм. Далее образцы на керамической подставке помещались в муфельную печь и нагревались до температуры 1000 °С. Время нагрева до температуры изотермической выдержки составляло 80 минут. По достижении заданной температуры один образец из серии вынимали из печи и охлаждали на воздухе. Затем, после одного часа выдержки при температуре 1000 °С из печи вынимали следующий образец, и так сделали окислительный обжиг всех образцов с последовательным увеличением времени выдержки до 14 часов. Каждый образец разрезался на две равные части, что позволило приготовить из них шлифы размером  $20 \times 20 \times 10$  мм. Разрезанные образцы шлифовались на алмазном инструменте и далее полировались алмазными пастами. При каждом переходе с одной полирующей пасты на пасту с более мелким зерном, образец тщательно промывался спиртом. Окончательная полировка производилась на алмазной пасте с зерном 1–0 мкм. Сложность изготовления аналитических шлифов обусловлена значительным различием прочности хромшпинелида и вмещающей породы.

На рис. 1 приведены структуры исходной руды и после трёхчасового обжига на воздухе при 1000 °С. Тёмные линии между блоками хромшпинелида и тёмные участки в центре на рис. 1 (1, а и 2, а) – магниевый силикат.

Сравнение распределения железа и магния в образцах после окислительного обжига с исходной структурой даёт качественную картину миграции железа к границе раздела фаз «хромшпинелид – магниевый силикат». Описание характерных светлых полос оксидов железа по границам зерен хромшпинелида и фотографии выделившейся структуры приводятся в работах [1, 3, 4]. Однако сделанные выводы о превращениях в хромшпинелидах основаны на данных микроскопических исследований выделившихся фаз при нагреве по металлографическим признакам. О химическом составе образовавшихся структур сделаны также предположительные выводы.

Миграция железа из зерна хромшпинелида, экспериментально установленная многими авторами [1–6], была нами исследована на электронном микроскопе методом линейного сканирования образцов, рис. 2–5. Этот метод анализа позволяет проследить не только распределение каждого элемента при нагревании, но и определить количественный состав исходных и вновь образовавшихся фаз.

Из сравнения распределения элементов в хромовой руде после окислительного нагрева и обжига, рис. 3–4, с распределением элементов в исходной руде, рис. 2, следует, что катионы железа мигрируют из зерна хромшпинелида к границе раздела фаз «хромшпинелид – магниевый силикат». За непродолжительный период нагрева руды до 1000 °С на линии сканирования появились пики,

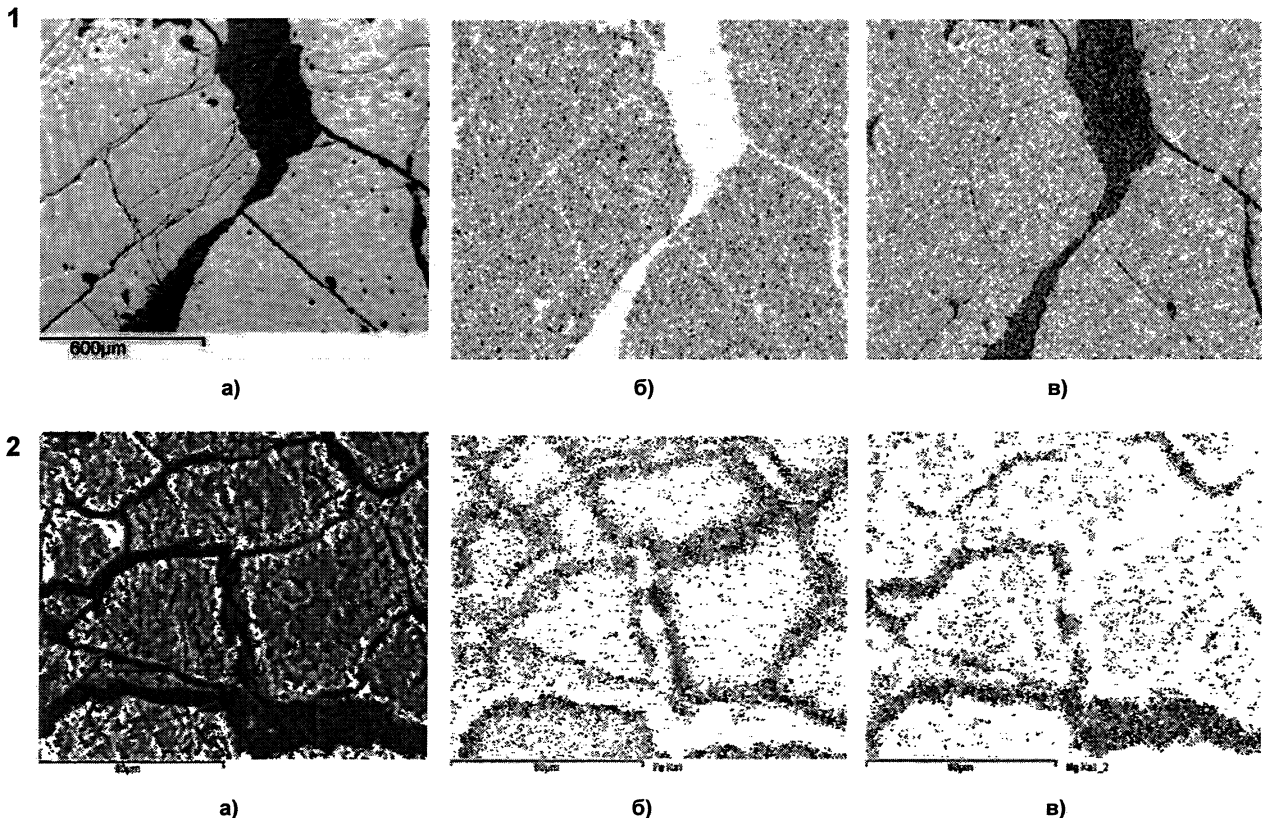


Рис. 1. Карта распределения элементов в образцах хромовой руды массива Рай-Из, ув.  $\times 450$ :  
1 – исходная руда, 2 – руда после трехчасовой выдержки на воздухе при 1000 °С;  
а – структура руды, б – распределение Fe, в – распределение Mg

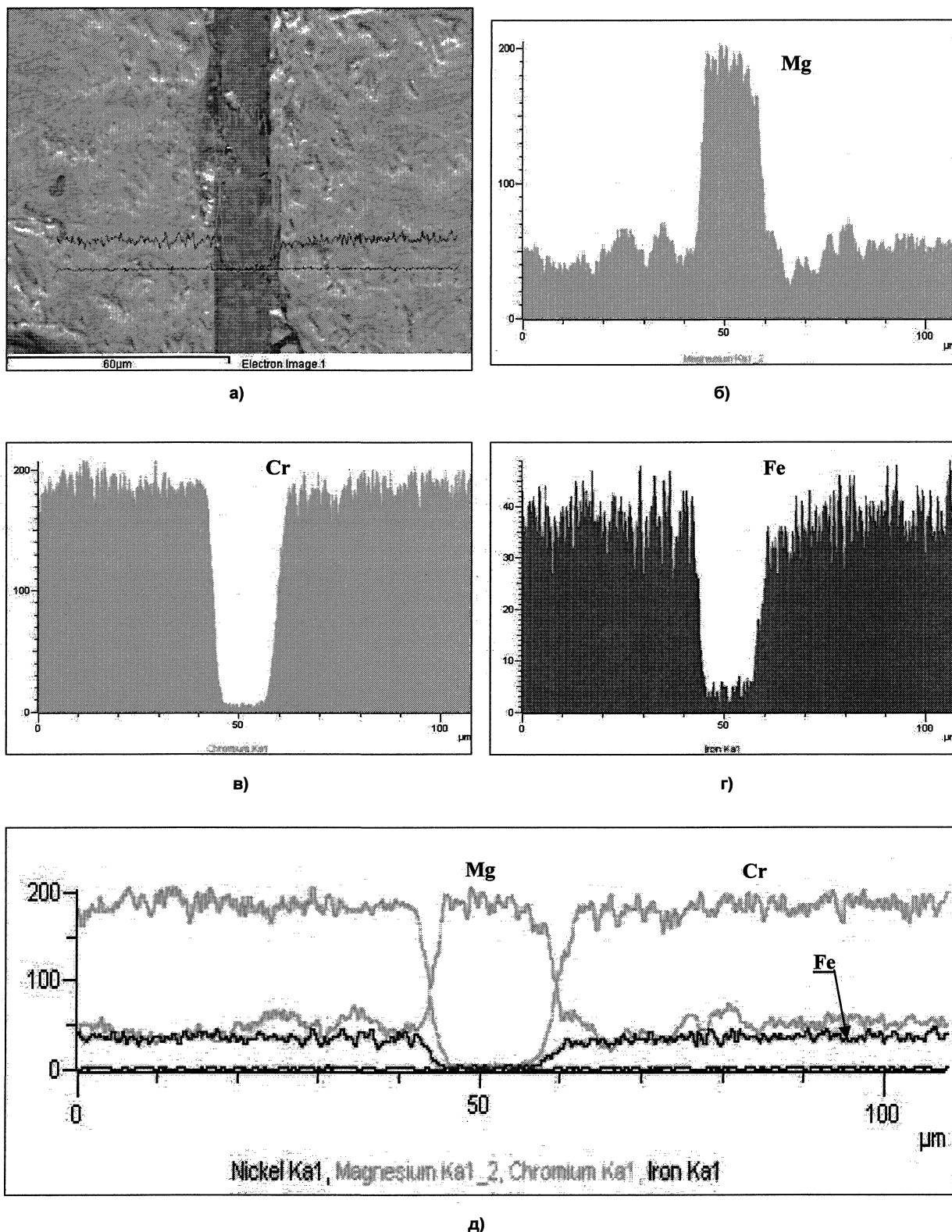


Рис. 2. Результаты линейного сканирования образца исходной хромовой руды Рай-Из: а – структура; б, в, г – распределение магния, хрома и железа соответственно; д – распределение элементов по линии сканирования. Ордината – содержание элементов в импульсах, абсцисса – размер линии сканирования в мкм. На рис. 3–4 обозначения те же



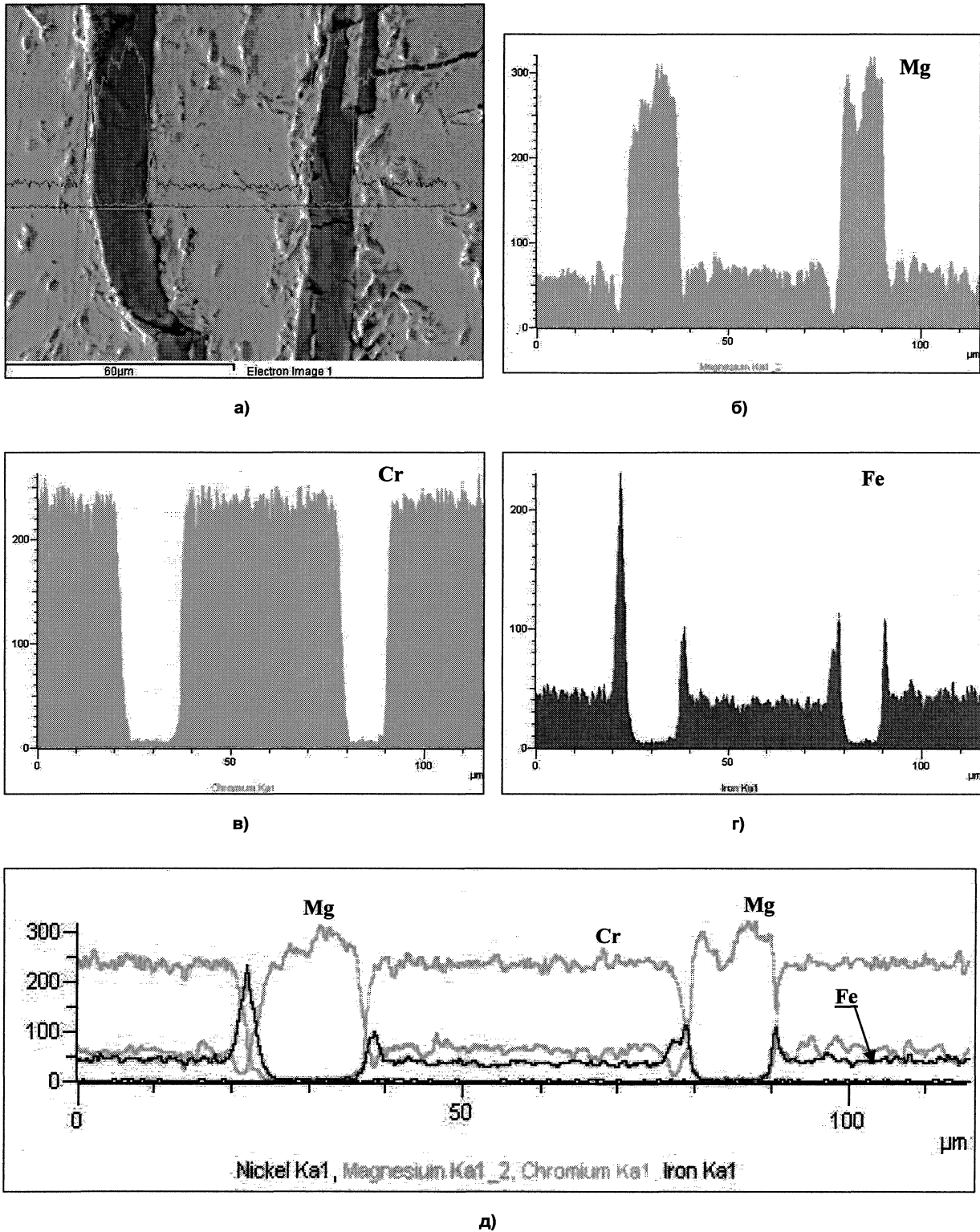
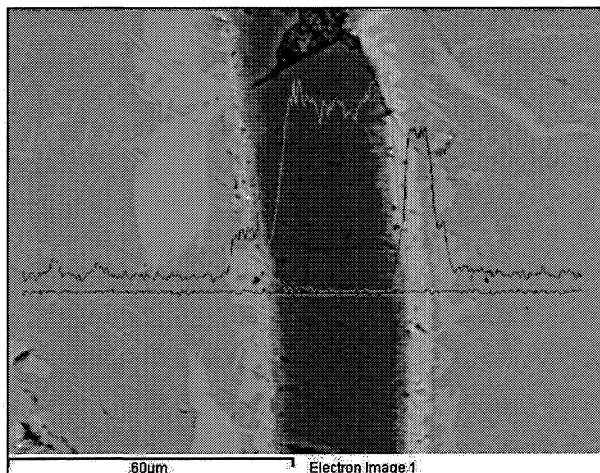
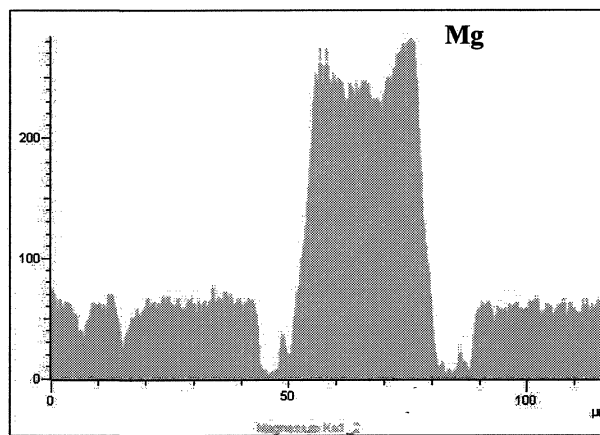


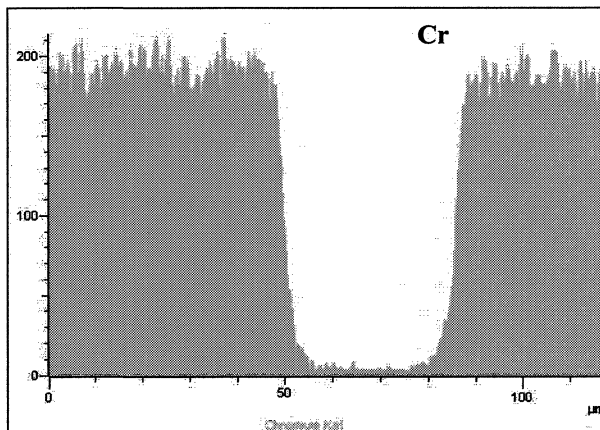
Рис. 3. Результаты линейного сканирования образцов хромовой руды Рай-Из, нагретой до 1000 °С без изотермической выдержки



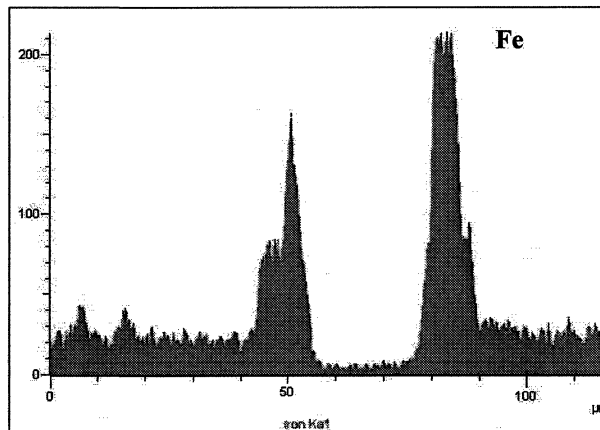
а)



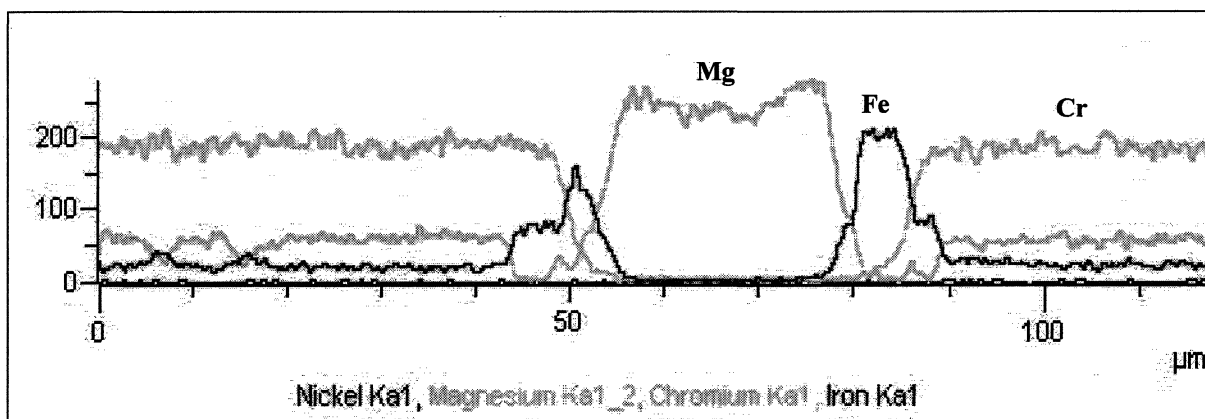
б)



в)



г)



д)

Рис. 4. Результаты линейного сканирования образцов хромовой руды Рай-Из, нагретой до 1000 °С с последующей изотермической выдержкой в течение 8 часов

соответствующие повышенной концентрации железа. При этом хром остаётся в зерне хромшпинелида в исходном количестве, рис. 3. С увеличением продолжительности обжига возрастает количество железа на границе с магниевым силикатом, и снижается содержание магния в хромшпинелиде, рис. 4. Толщина образовавшегося слоя из оксидов железа на границе с магниевым силикатом достигает 12...15 мкм. Оксид магния мигрирует в первичный магниевый силикат – исходную вмещающую породу. Образуется слой оливина, состав и размеры которого зависят от продолжительности окислительного обжига. На рис. 4, д область, ограниченная линиями интенсивности Mg и Fe толщиной 5 мкм, соответствует железистому магниевому силикату или оливину.

Результаты изменения химического состава хромшпинелида и магниевых силикатов, прилегающего к хромшпинелиду, приведены в табл. 2 и 3. Для пояснения составления табл. 2 и 3 на рис. 5 показано положение точек, в которых выполнен микроанализ (МРСА) хромшпинелида и магниевых силикатов хромовой руды после десятичасового обжига. Микроанализ этого образца приведен в табл. 4. Для образцов с различным временем окис-

лительного обжига выполнены аналогичные анализы, представленные в табл. 2 и 3.

Сопоставление результатов микроанализа хромшпинелидов с химическим анализом, выполненным по методикам работ [1–5], приведено также в табл. 2.

По данным МРСА установлено, что катионы железа  $Fe^{2+}$  мигрируют из зерна хромшпинелида к границе раздела «хромшпинелид – магниевый силикат» при окислительном нагреве образца от 25 °С до 1000 °С со скоростью нагрева 15 град/мин. Только в процессе нагрева, без изотермической выдержки, содержание железа в хромшпинелиде на границе с магниевым силикатом увеличилось в 1,5 раза по сравнению с исходным. Увеличение продолжительности времени обжига приводит к повышению содержания Fe в пограничном слое до 70–72 % и отношения  $(Cr, \%) / (Fe, \%)$  в хромшпинелиде, достигающего постоянной величины 5,5–6,0 примерно через 7 часов.

Снижение содержания железа в хромите, увеличение отношения хрома к железу в зерне хромшпинелида и изменение содержания железа на границе с магниевым силикатом в зависимости от продолжительности окислительного обжига при 1000 °С приведены на рис. 6–8.

Таблица 2

Влияние продолжительности окислительного обжига на изменение химического состава магниевых силикатов, сопряженных с хромшпинелидом

| Время обжига, ч                | Содержание элементов, мас. % |       |      |                 |                | Cr/Fe | Fe на границе с магниевым силикатом, мас. % |
|--------------------------------|------------------------------|-------|------|-----------------|----------------|-------|---|
|                                | O                            | Mg    | Al   | Fe              | Cr             |       |   |
| Исходный хромшпинелид          | 22,47                        | 10,19 | 6,86 | 13,10<br>12,88* | 47,40          | 3,65  | 13,10<br>12,88*                             |
| Нагрев до 1000 °С без выдержки | 24,36                        | 9,63  | 6,10 | 12,05           | 45,07          | 3,79  | 19,76                                       |
| 1                              | 21,51                        | 10,18 | 6,21 | 11,57           | 44,53          | 3,85  | 32,20                                       |
| 2                              | 26,26                        | 10,99 | 6,56 | 11,20<br>11,19* | 45,48          | 4,06  | 33,30                                       |
| 3                              | 26,78                        | 9,86  | 6,27 | 10,94           | 45,53          | 4,16  | 39,45<br>42,50                              |
| 4                              | 28,10                        | 10,54 | 5,98 | 10,58<br>10,10* | 45,37<br>44,82 | 4,37  | 50,05<br>54,00                              |
| 5                              | 28,57                        | 10,40 | 6,24 | 9,61            | 44,60          | 4,64  | 62,49<br>62,26                              |
| 6                              | 28,52                        | 11,19 | 5,83 | 9,12            | 45,21          | 4,96  | 62,50<br>58,70                              |
| 7                              | 27,7                         | 10,91 | 6,17 | 9,47<br>8,55*   | 45,51          | 5,33  | 68,90<br>63,32                              |
| 8                              | 28,56                        | 11,98 | 6,16 | 8,52            | 46,00          | 5,4   | 68,00                                       |
| 9                              | 25,88                        | 11,22 | 6,51 | 8,49            | 46,28          | 5,45  | 71,62<br>71,16                              |
| 10                             | 27,7                         | 11,70 | 5,92 | 8,73<br>8,40*   | 44,89          | 5,46  | 72,04<br>72,08                              |
| 12                             | 27,43                        | 12,05 | 5,96 | 7,76            | 45,99          | 5,92  | 72,00                                       |
| 14                             | 27,72                        | 12,55 | 6,08 | 7,70            | 46,51          | 6,21  | 71,90                                       |

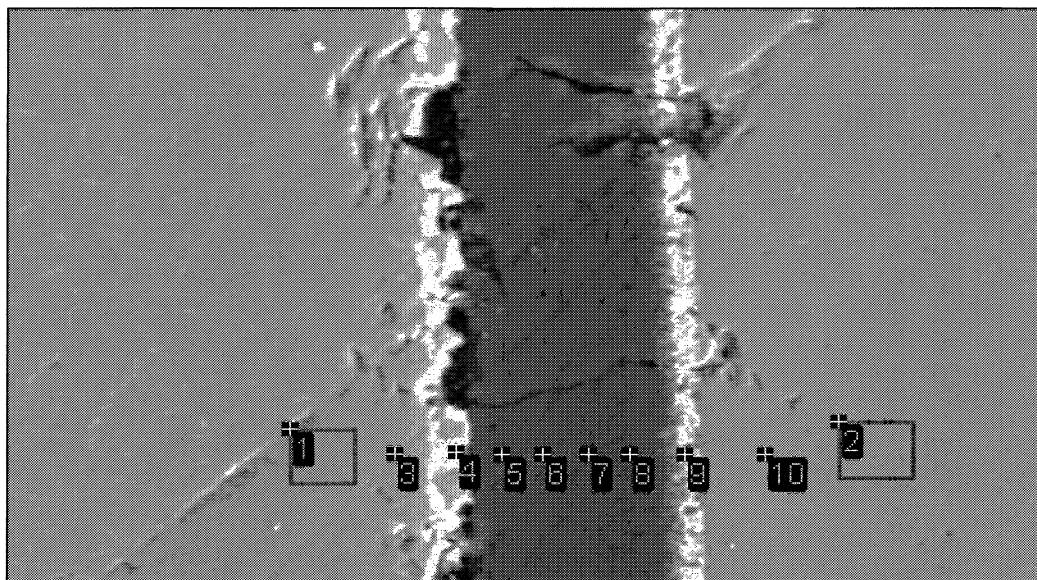
\* Содержание железа в выделенном из руды хромшпинелиде, определенное химическим методом.

Таблица 3

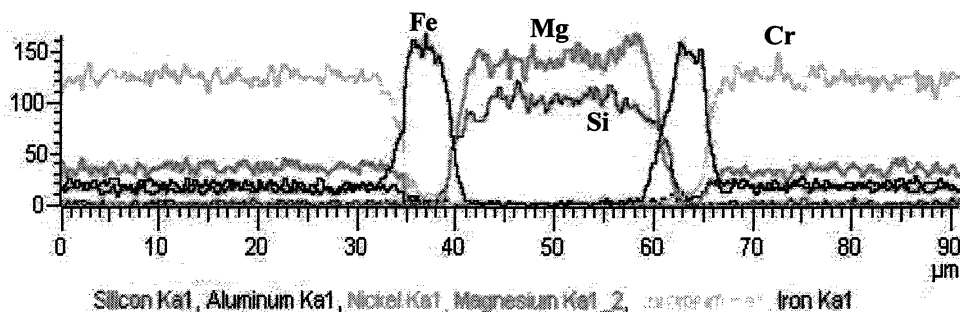
Изменение химического состава магниевого силиката в прилегающем к хромшпинелиду слое\*  
в результате окислительного обжига при 1000 °С

| Время обжига, ч                | Содержание элементов, мас. % |       |       |      |      |
|--------------------------------|------------------------------|-------|-------|------|------|
|                                | O                            | Mg    | Si    | Cr   | Fe   |
| Исходная руда                  | 42,64                        | 29,50 | 24,96 | 1,71 | 1,19 |
| Нагрев до 1000 °С без выдержки | 33,97                        | 32,37 | 26,91 | 0,84 | 1,05 |
| 2                              | 37,26                        | 32,80 | 26,90 | 0,98 | 1,78 |
| 4                              | 39,80                        | 33,83 | 22,35 | 0,80 | 3,23 |
| 6                              | 40,44                        | 33,96 | 21,96 | 1,34 | 2,30 |
| 8                              | 41,08                        | 34,26 | 22,40 | 0,40 | 1,87 |
| 9                              | 36,78                        | 34,57 | 24,41 | 1,33 | 2,91 |
| 10                             | 37,29                        | 34,47 | 25,77 | 0,46 | 2,01 |
| 12                             | 38,85                        | 34,93 | 22,92 | 0,83 | 2,46 |

\* Приведены данные составов в точках, находящихся на расстоянии 5 мкм от границы зерна хромшпинелида.



a)



b)

Рис. 5. Пример выполнения МРСА образца хромовой руды после 10-часового окислительного обжига при 1000 °С, ув. ×1000. Результаты элементного анализа в точках (а) приведены в табл. 4; б – содержание элемента по линии сканирования

Таблица 4

Элементный состав хромовой руды после 10-часового окислительного обжига при 1000 °С

| Точка | Содержание элементов, мас. % |       |      |       |       |       |
|-------|------------------------------|-------|------|-------|-------|-------|
|       | O                            | Mg    | Al   | Si    | Cr    | Fe    |
| 1*    | 25,91                        | 11,65 | 5,38 | —     | 49,25 | 7,81  |
| 2*    | 25,43                        | 11,09 | 5,73 | —     | 49,28 | 8,47  |
| 3     | 23,83                        | 11,66 | 4,09 | —     | 46,47 | 13,95 |
| 4     | 24,36                        | 1,00  | 0,73 | 0,44  | 1,86  | 71,62 |
| 5     | 38,64                        | 32,23 | —    | 27,40 | —     | 1,73  |
| 6     | 37,42                        | 33,18 | —    | 27,52 | 0,57  | 1,31  |
| 7     | 37,50                        | 32,42 | —    | 28,02 | 0,62  | 1,44  |
| 8     | 37,29                        | 34,47 | —    | 25,77 | 0,46  | 2,01  |
| 9     | 22,41                        | 1,01  | 2,87 | 0,58  | 3,57  | 69,56 |
| 10    | 24,82                        | 11,35 | 5,39 | —     | 48,58 | 9,86  |

\* Значения в точках 1 и 2 получены при анализе площадей, ограниченных квадратами, включающих эти точки.

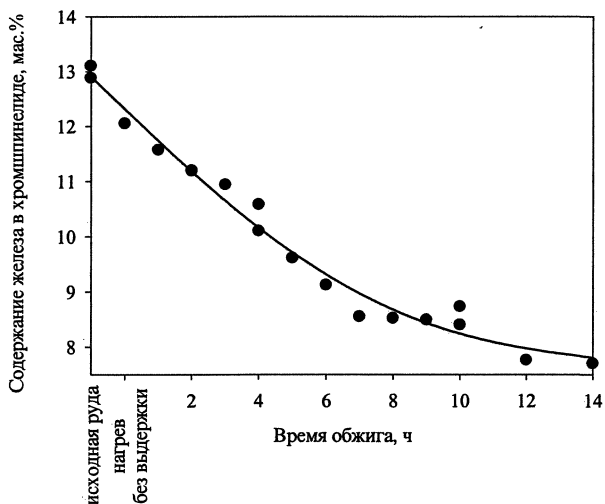


Рис. 6. Изменение содержания железа в хромшпинелиде от времени изотермического обжига в окислительных условиях при 1000 °С

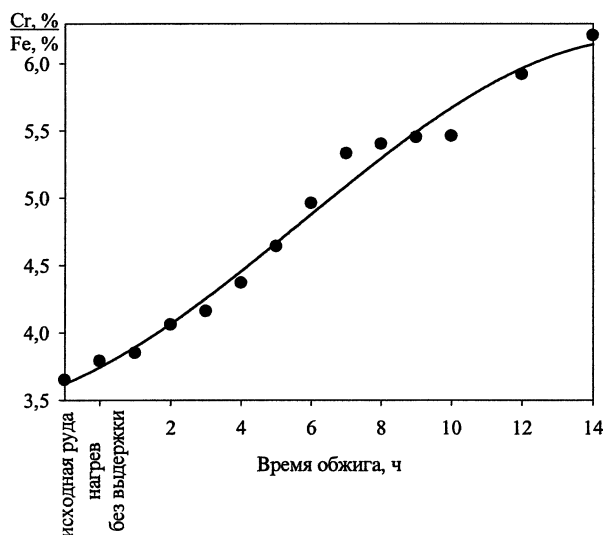


Рис. 7. Изменение отношения Cr/Fe в хромите в результате окислительного обжига от времени изотермического обжига при 1000 °С

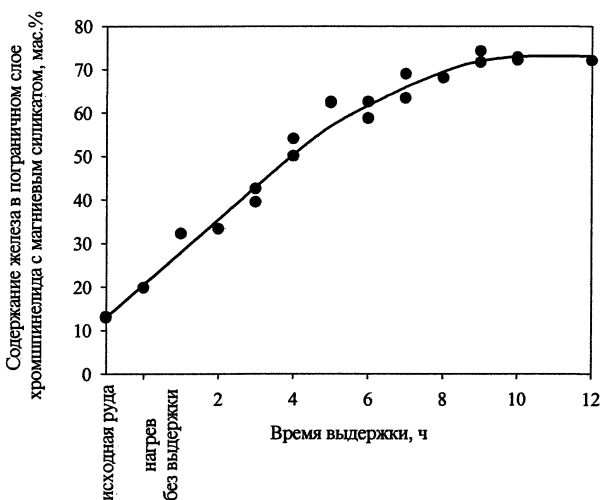


Рис. 8. Изменение содержания железа на границе с магнелиевым силикатом от времени окислительного обжига при 1000 °С

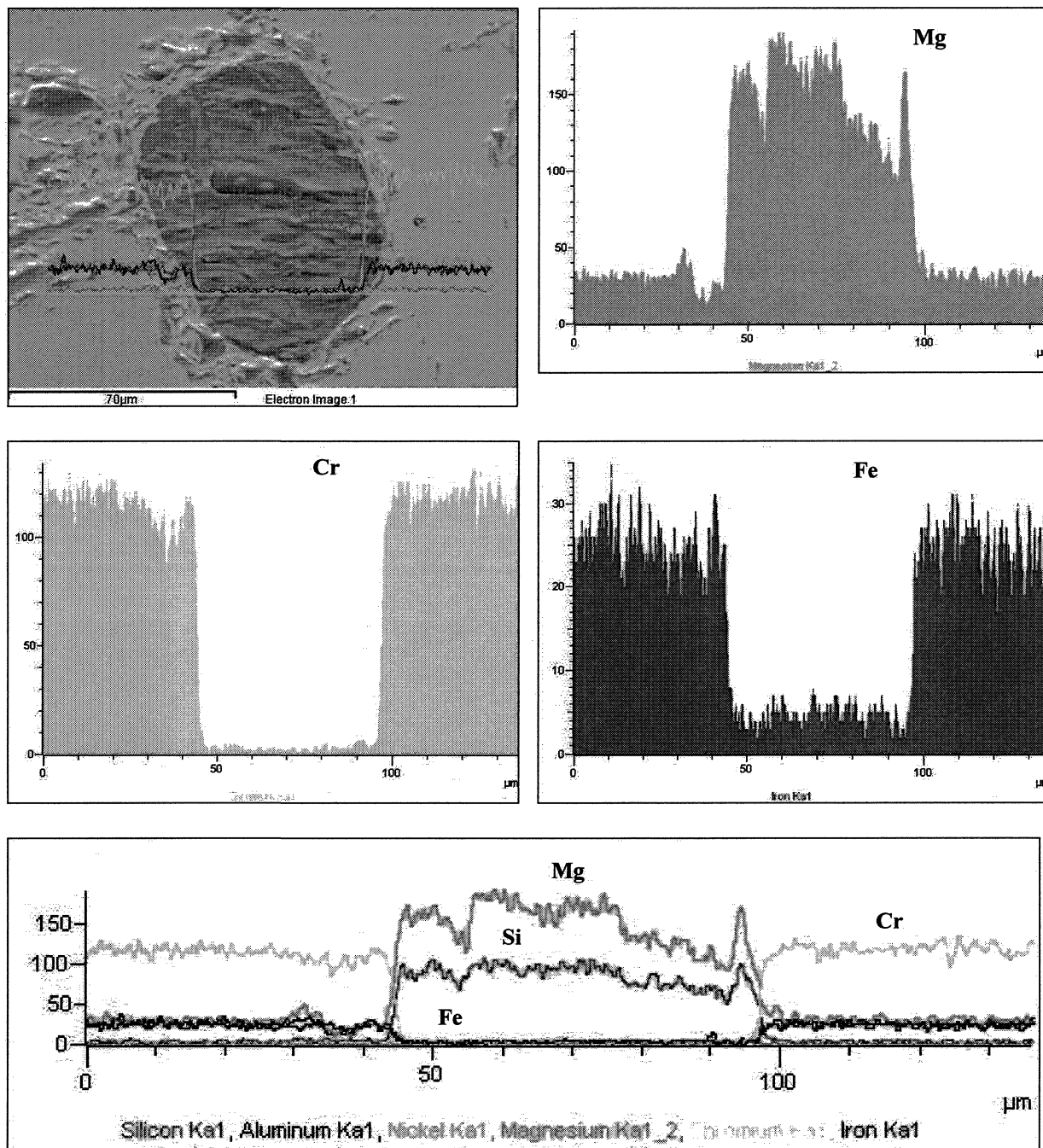
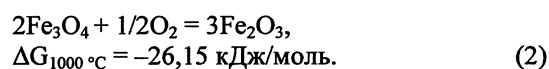
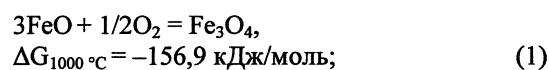


Рис. 9. Результаты линейного сканирования образцов хромовой руды Рай-Из, нагретой до 1000 °С без доступа кислорода с последующей изотермической выдержкой в течение 5 часов

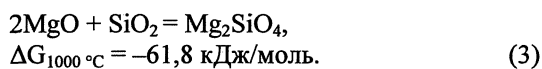
Авторами настоящей работы установлен эффект снижения содержания оксидов магния в хромшпинелиде за счет миграции оксида магния в магниевый силикат с образованием форстерита  $Mg_2SiO_4$ . В исходном магниевом силикате вмещающей породы отношение  $MgO/SiO_2$ , равное 1,18, в течение окислительного обжига увеличивается до 2,0 и достигает этой величины через 4–5 часов.

На границе раздела хромшпинелида с магниевым силикатом протекает последовательный ряд реакций окисления железа:

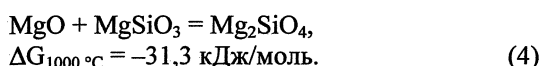


При нагревании хромовой руды без доступа воздуха в хромшпинелиде не происходит диффузии  $Fe^{2+}$  к границе «хромшпинелид – вмещающая порода» даже за 5 часов изотермической выдержки при 1000 °С, рис. 9. Следовательно, миграция

железа из зерна хромшпинелида определяется взаимодействием  $Fe^{2+}$  с кислородом воздуха (1) и последующим окислением до  $Fe_2O_3$  (2). Параллельно с окислением железа протекает миграция  $MgO$  из хромшпинелида и взаимодействие с  $SiO_2$ , выделившегося при разложении серпентина, с образованием форстерита:

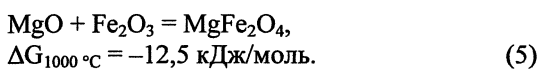


Твердофазное взаимодействие  $MgO$  и  $MgSiO_3$  с образованием форстерита протекает в широком интервале температур и по данным работы [17] описывается реакцией:



Образовавшийся форстерит является крайним членом изоморфного ряда  $Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4$ . Появление железистого форстерита или оливина  $(Mg,Fe)_2SiO_4$  в этом ряду, возможно при окислительном обжиге хромовой руды только в результате твердофазного взаимодействия выделившегося  $Fe_2O_3$  с форстеритом  $Mg_2SiO_4$  вмещающей породы.

Таким образом, превращения в хромовой руде начинаются с окисления железа  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$  и определяется окислительным потенциалом атмосферы обжига. Параллельно с этим протекает миграция  $Mg^{2+}$  из хромшпинелида. На линии сканирования интенсивность магния падает до нуля в пограничной области с магнезиевым силикатом. Этот процесс не зависит от окислительного потенциала атмосферы обжига и протекает без доступа кислорода воздуха, что экспериментально подтверждается значительным увеличением содержания магния во вмещающей породе. В системе  $MgO - SiO_2$  термодинамически устойчивой фазой при избытке  $MgO$  является форстерит  $Mg_2SiO_4$ , который образуется независимо от промежуточной структуры и состава магнезиевого силиката. Образование феррита магния  $MgFe_2O_4$  из  $MgO$  и  $Fe_2O_3$  также термодинамически возможно:



Однако при протекании этой реакции в области повышенной концентрации железа на границе с магнезиевым силикатом содержание оксида магния не должно было бы снижаться. Но МРСА фиксирует снижение содержания  $MgO$  практически до нуля в пограничном слое, прилегающем к магнезиовому силикату, и его одновременное повышение в магнезиовом силикате, рис. 4. По достижении соотношения  $MgO/SiO_2=2$  в магнезиовом силикате появляется область, ограниченная линиями интенсивности магния, кремния и железа, рис. 4, д, 5, б, которая является областью существования оливина  $(Mg,Fe)_2SiO_4$ . Прилегающий железистый слой представляет собой сложную структуру из  $Fe_3O_4$  и  $Fe_2O_3$ , т. к. окисление железа до  $Fe_2O_3$  идёт через

промежуточное образование  $Fe_3O_4$ . Процесс диффузии катионов  $Fe^{2+}$  из хромшпинелида, их окисление до  $Fe^{3+}$  и дальнейшее образование оливина во вмещающей породе, является реакционной диффузией.

Образование фаз  $Fe_3O_4$ , и, возможно  $MgFe_2O_4$ , увеличивающих магнитную восприимчивость вмещающей породы, позволяет получить концентрат из хромовой руды методом магнитной сепарации после окислительного обжига [18]. Отношение  $Cr/Fe$  в концентрате и содержание в нем  $MgO$  определяются температурным режимом и продолжительностью обжига.

#### Выводы

1. Экспериментально установлено, что диффузия катиона железа  $Fe^{2+}$  из зерна хромшпинелида при нагреве и последующее превращение  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$  на границе с вмещающей породой определяется окислительным потенциалом атмосферы обжига.

2. Изучена последовательность превращений в хромшпинелиде и вмещающей породе.

3. Обоснована и экспериментально подтверждена принципиально новая схема обогащения магнезиальной хромовой руды массива Рай-Из.

#### Литература

1. Карякин, Л.И. Изменение хромшпинелидов при нагревании / Л.И. Карякин, П.Д. Пятикоп // ДАН СССР. – 1955. – Т. 102, № 3. – С. 601–603.
2. Карякин, Л.И. Изменение и взаимодействие хромшпинелида с магнезиоферритом при нагревании / Л.И. Карякин, П.Д. Пятикоп, Б.Я. Сухаревский // ДАН СССР. – 1956. – Т. 109, № 5. – С. 1009–1011.
3. Гончаров, В.В. О фазовых изменениях хромшпинелидов при нагревании / В.В. Гончаров, Е.А. Прокофьева // ДАН СССР. – 1959. – Т. 124, № 3. – С. 638–641.
4. Пятикоп, П.Д. К исследованию хромита в нагревательном микроскопе / П.Д. Пятикоп // ДАН СССР. – 1961. – Т. 136, № 3. – С. 675–677.
5. 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.
6. Поведение хромшпинелидов при нагревании в восстановительной и окислительной газовой средах / С.С. Лисняк, А.М. Беликов, А.Н. Морозов, Л.А. Вишкова // Огнеупоры. – 1962. – № 9. – С. 417–420.
7. Русаков, Л.Н. О преобразовании массивных хромитовых руд в процессе их восстановления углеродом / Л.Н. Русаков, А.В. Горох, Х.Н. Кадарметов // Эксперимент в технической минералогии и петрографии. – М.: Наука, 1966. – С. 201–205.
8. Горох, А.В. Петрографический анализ процессов в металлургии / А.В. Горох, Л.Н. Русаков. – М.: Металлургия, 1973. – С. 288.

9. Зацепин, С.В. Дефекты кристаллической структуры хромитинелидов при нагреве в окислительной среде / С.В. Зацепин, Т.Л. Рождественская, Х.Н. Кадарметов // Хромистые ферросплавы: сб. науч. тр. – М.: Металлургия, 1986. – С. 9–15.
10. Кадарметов, Х.Н. Влияние серпентина на металлургические свойства хромовых руд / Х.Н. Кадарметов // Производство ферросплавов. – М.: Металлургия, 1980. – Вып. 8. – С. 10–19.
11. Изучение фазового состава хромовой руды и окатышей и их изменения в процессе нагревания / Е.Э. Абдулабеков, С.О. Байдасаров, В.И. Гриненко и др. // Проблемы и перспективы развития ферросплавного производства. – Актобе, 2003. – С. 162–165.
12. Невраева, К.И. Исследование пористости хромовых руд месторождения «Центральное» массива Рай-Из при нагреве до 1000 °С / К.И. Невраева, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2006. – Вып. 7. – № 10(65). – С. 43–48.
13. Невраева, К.И. Превращения в хромовых рудах при окислительном нагреве / К.И. Невраева, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов // Современные проблемы электрометаллургии стали: в 2 ч. – Челябинск. – Изд-во ЮУрГУ, 2007. – Ч. 1. – С. 155–161.
14. Невраева, К.И. Превращения в хромовых рудах месторождения «Центральное» массива Рай-Из при нагреве в окислительных условиях / К.И. Невраева, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2007. – Вып. 9. – № 21(93). – С. 41–44.
15. 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.
16. 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.
17. Бабушкин, В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян. – М.: Стройиздат, 1972. – 351 с.
18. Патент РФ № 2341574. Способ обогащения магнезиальных хромитовых руд / И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов, К.И. Невраева. – 20.12.2008.

Поступила в редакцию 10 февраля 2009 г.



## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ Cu–Ni–S–O В УСЛОВИЯХ СУЩЕСТВОВАНИЯ МЕДНОГО РАСПЛАВА

*Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов*

## THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE PROCESSES OF THE INTERACTION IN THE Cu–Ni–S–O SYSTEM IN THE CONDITION OF COPPER MELT EXISTENCE

*E.A. Trofimov, G.G. Mikhailov*

Посредством термодинамических расчётов построена ПРКМ системы Cu–Ni–S–O, которая может быть использована для анализа имеющихся литературных данных, а также для анализа технологических процессов, связанных с взаимодействием серы и никеля с кислородом в медном расплаве.

*Ключевые слова:* медный расплав, сера, никель, кислород, термодинамические расчёты.

Using the thermodynamic calculations, the surface of components solubility in metal melt for the Cu–Ni–S–O system was plotted. The plotted surface can be used for analysis of technological processes related to interaction of oxygen with sulphur and nickel in copper melt.

*Keywords:* copper melt, sulphur, nickel, oxygen, thermodynamic calculations.

Для пирометаллургических процессов, связанных с производством меди, характерны сложные равновесия с участием шлаков, штейнов, расплавленной металлической фазы и газа. Поэтому проведение термодинамического анализа системы Cu–Ni–S–O, в частности, методом построения поверхностей растворимости компонентов в металле, может иметь большое практическое значение.

В ходе работы были построены изотермические разрезы ПРКМ системы Cu–Ni–S–O для температур 1100, 1200 и 1300 °С.

При этих температурах в системе отсутствуют трёх- и четырёхэлементные соединения. Легкоплавкие сульфиды никеля не могут быть основой твёрдой фазы, равновесной с расплавленной медью.

Таким образом, в интервале температур 1100–1300 °С равновесными с медным расплавом конденсированными фазами могут быть твёрдые NiO, Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>2</sub>S, а также оксидно-сульфидный расплав на основе Cu<sub>2</sub>O и сульфидно-оксидный расплав на основе сульфидов меди и никеля. Уравнения, описывающие реакции взаимодействия между этими фазами, а также температурные зависимости констант равновесия этих реакций, приведены в табл. 1. Температурные зависимости параметров взаимодействия первого порядка для растворенных в жидкой меди никеля, серы и кислорода приведены в табл. 2.

Большая часть значений, приведённых в табл. 1 и 2, заимствована из работ [1–5], другие расчи-

таны с использованием данных, приведённых в этих работах.

На рис. 1 представлен изотермический концентрационный тетраэдр системы Cu–Ni–S–O для температуры 1100 °С. Поверхность, нарисованная контрастными линиями, – это поверхность растворимости никеля, серы и кислорода в жидкой меди. Здесь она представлена условно. Её точные координаты приведены на рис. 2. Контрастными линиями на этом рисунке показаны границы равновесных с жидким металлом неметаллических фаз. Тонкими – линии равных концентраций кислорода в металле.

В области I определены составы металла, равновесного с твёрдым купритом, в области II – с твёрдым оксидом никеля, в области V – с Cu<sub>2</sub>S, а в области IV – с неметаллическим расплавом на основе сульфидов меди и никеля. Наконец, в области III, при низких концентрациях никеля в металлической меди и, соответственно, при небольшом его содержании в составе неметаллических фаз определены составы металла, находящегося в равновесии с газом, преобладающей составляющей которого является SO<sub>2</sub> (кроме него в составе газа присутствуют O<sub>2</sub> и S<sub>2</sub>). Положение границ области III с другими областями зависит от давления компонентов газовой фазы. Представленная на рис. 2 диаграмма (как и диаграммы на рис. 3 и 4) рассчитана исходя из общего давления газа в системе, равного одной атмосфере.

Таблица 1

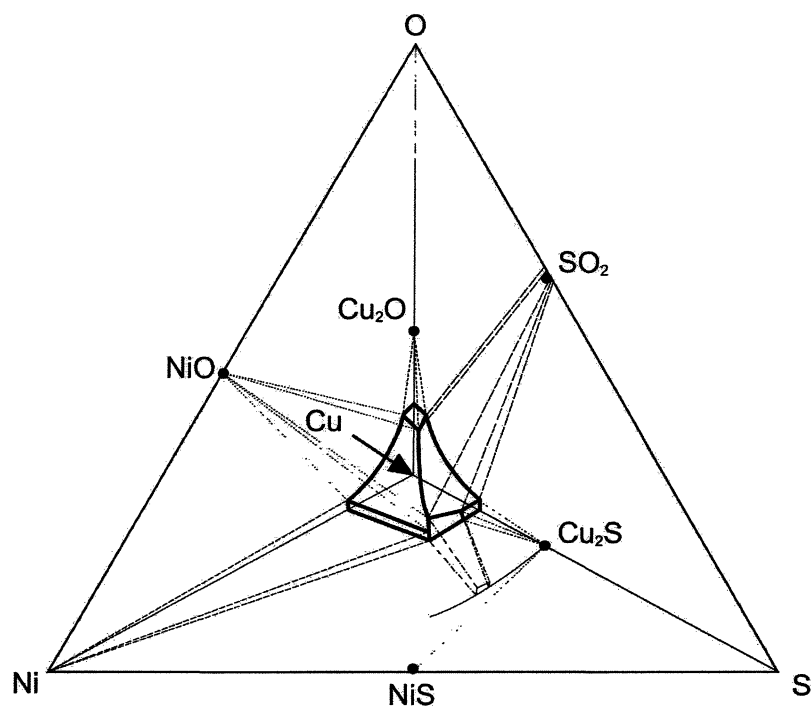
Температурные зависимости констант равновесия процессов взаимодействия в системе Cu–Ni–S–O

| № | Процесс   | Выражение для константы равновесия                        | Температурная зависимость, $\lg K$<br>(давление – МПа, концентрация – мас. %) |
|---|---|---|---|
| 1 | $(\text{Cu}_2\text{O}) = 2\text{Cu} + [\text{O}]$ | $K = a_{[\text{O}]} / a_{(\text{Cu}_2\text{O})}$          | $-3140 / T + 2,250$   |
| 2 | $[\text{Cu}_2\text{O}] = 2\text{Cu} + [\text{O}]$ | $K = a_{[\text{O}]}$                                      | $-6500 / T + 4,468$   |
| 3 | $(\text{Cu}_2\text{S}) = 2\text{Cu} + [\text{S}]$ | $K = a_{[\text{S}]} / a_{(\text{Cu}_2\text{S})}$          | $-1924 / T + 1,201$   |
| 4 | $[\text{Cu}_2\text{S}] = 2\text{Cu} + [\text{S}]$ | $K = a_{[\text{S}]}$                                      | $-2514 / T + 1,622$   |
| 5 | $(\text{NiO}) = [\text{Ni}] + [\text{O}]$         | $K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{Ni}]} / a_{(\text{NiO})}$   | $-7156 / T + 5,178$   |
| 6 | $[\text{NiO}] = [\text{Ni}] + [\text{O}]$         | $K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{Ni}]}$                      | $-9803 / T + 6,365$   |
| 7 | $\{\text{SO}_2\} = [\text{S}] + 2 [\text{O}]$     | $K = a_{[\text{O}]}^2 a_{[\text{S}]} / p_{(\text{SO}_2)}$ | $-6520 / T + 0,996$   |
| 8 | $0,5\{\text{O}_2\} = [\text{O}]$                  | $K = a_{[\text{O}]} / p_{(\text{O}_2)}^{0,5}$             | $4451 / T - 0,336$  |
| 9 | $0,5\{\text{S}_2\} = [\text{S}]$                  | $K = a_{[\text{S}]} / p_{(\text{S}_2)}^{0,5}$             | $6247 / T - 0,686$  |

Таблица 2

Параметры взаимодействия первого порядка в жидкой меди для системы Cu–Ni–S–O

| Параметры<br>( $e_y^x$ )    | Температурные<br>зависимости (A / T + B) | $e_y^x$                    | A / T + B  | $e_y^x$                    | A / T + B  |
|-----------------------------|--|----------------------------|------------|----------------------------|------------|
| $e_{\text{O}}^{\text{O}}$   | $-630 / T + 0,327$                       | $e_{\text{O}}^{\text{S}}$  | $-124 / T$ | $e_{\text{Ni}}^{\text{O}}$ | $-130 / T$ |
| $e_{\text{S}}^{\text{S}}$   | $-1154 / T + 0,664$                      | $e_{\text{S}}^{\text{O}}$  | $-248 / T$ | $e_{\text{S}}^{\text{Ni}}$ | $-135 / T$ |
| $e_{\text{Ni}}^{\text{Ni}}$ | $63 / T$                                 | $e_{\text{O}}^{\text{Ni}}$ | $-38 / T$  | $e_{\text{Ni}}^{\text{S}}$ | $-249 / T$ |

Рис. 1. Схема фазовых равновесий в системе Cu–Ni–S–O при  $T = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$

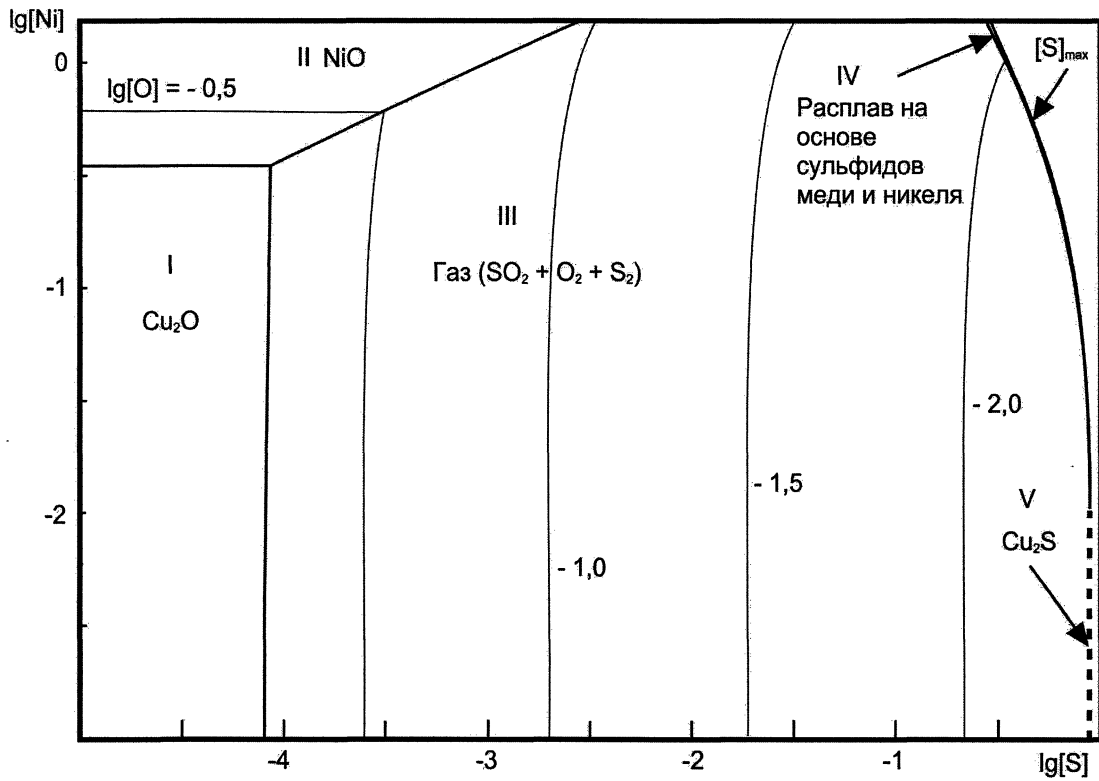


Рис. 2. ПКМ системы Cu-Ni-S-O при  $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$

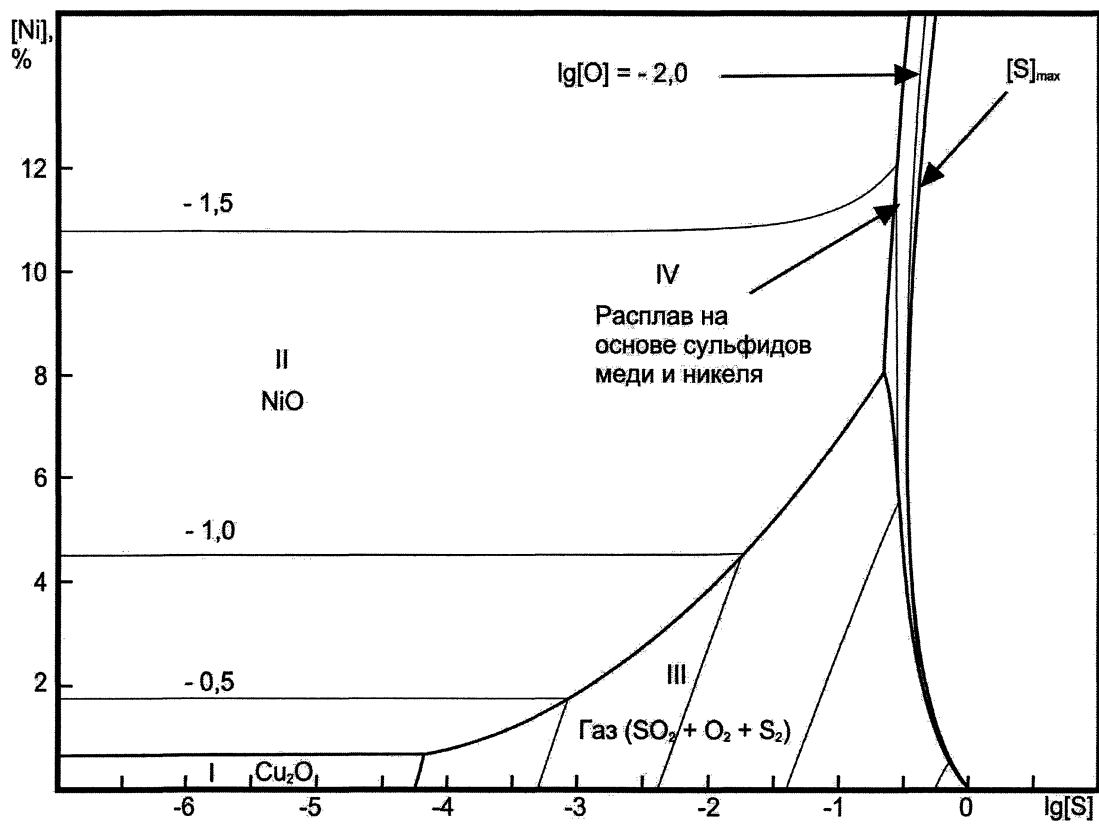


Рис. 3. ПКМ системы Cu-Ni-S-O при  $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$

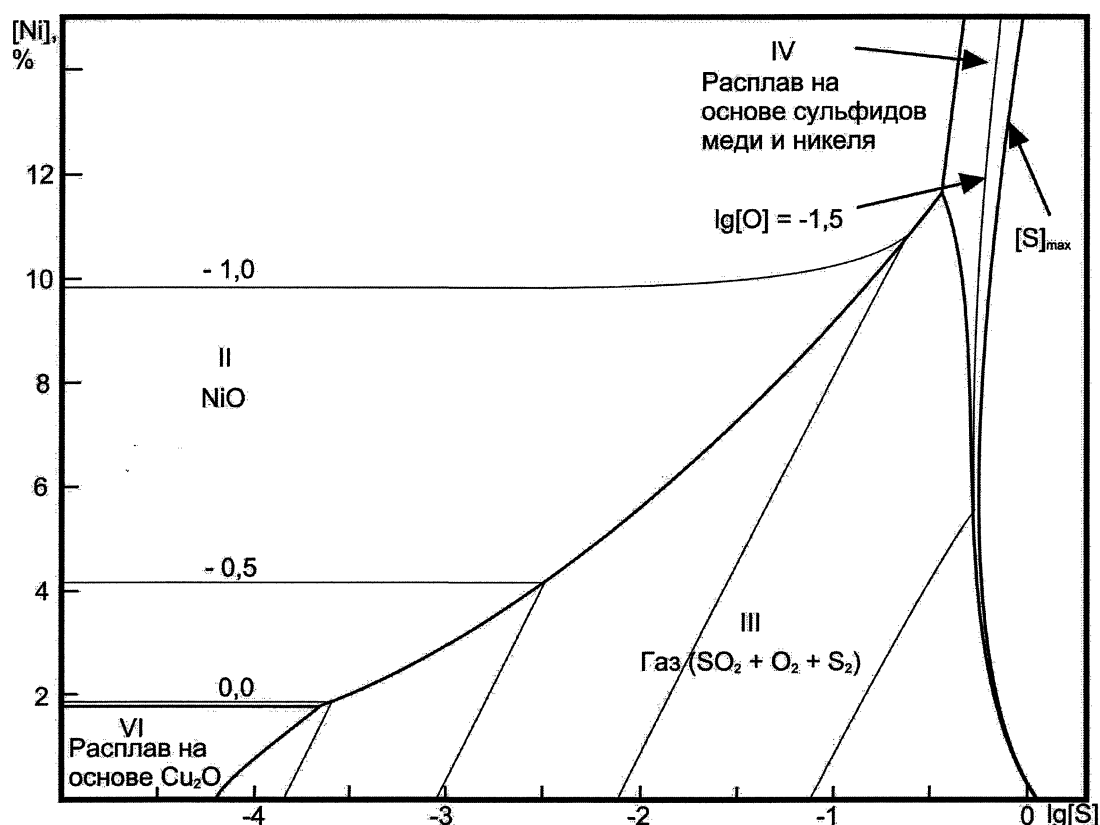


Рис. 4. ПРКМ системы Cu–Ni–S–O при  $T = 1300\text{ °C}$

С повышением температуры картина фазовых равновесий в системе меняется. При  $T = 1129\text{ °C}$   $\text{Cu}_2\text{S}$  плавится и область V сливается с областью IV. На рис. 3 представлен разрез изученной системы для  $T = 1200\text{ °C}$ . При высоких концентрациях серы и низких – никеля металл может находиться в равновесии с расплавом сульфидов и оксидов, преобладающим компонентом которого является  $\text{Cu}_2\text{S}$ . В ходе дальнейшего повышения температуры исчезает (при  $T = 1242\text{ °C}$ ) еще одна твердая оксидная фаза –  $\text{Cu}_2\text{O}$ . ПРКМ системы при  $T = 1300\text{ °C}$  представлена на рис. 4. С металлом при этой температуре могут быть сопряжены четыре фазы: в области VI – оксидный (с небольшой примесью сульфидов) расплав, в области II – твердый NiO, в области IV – сульфидный (с примесью оксидов) расплав и в области III – газ.

#### Заключение

Посредством термодинамических расчетов построены изотермические сечения поверхности растворимости компонентов в металле для системы Cu–Ni–S–O, демонстрирующие, как количественные изменения в составах медного расплава и взаимодействующего с ним газа связаны с качественными изменениями в составе равновесных, сложных, конденсированных фаз. Результаты ра-

боты могут быть использованы для анализа технологических процессов производства и рафинирования меди, а также сплавов на её основе.

Работа проведена по научной программе Федерального агентства по образованию – «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 годы)», код проекта – 375 и при поддержке РФФИ, грант № 07-08-00365.

#### Литература

1. Пичугин, Б.А. Влияние компонентов на растворимость кислорода в литейных бронзах / Б.А. Пичугин, Л.И. Гофеншефер, В.И. Рыжов // *Литейное производство*. – 1977. – № 10. – С. 16.
2. Куликов, И.С. Раскисление металлов / И.С. Куликов – М.: *Металлургия*, 1975. – 504 с.
3. Козлов, В.А., *Рафинирование меди* / В.А. Козлов, С.С. Набойченко, Б.Н. Смирнов – М.: *Металлургия*, 1992. – 268 с.
4. Чурсин, В.М. *Плавка медных сплавов (Физико-химические и технологические основы)* / В.М. Чурсин – М.: *Металлургия*, 1982. – 152 с.
5. Туркдоган, Е.Т. *Физическая химия высокотемпературных процессов* / Е.Т. Туркдоган; пер. с англ. Ю.И. Уточкина и В.И. Симонова. – М.: *Металлургия*, 1985. – 344 с.

Поступила в редакцию 3 марта 2009 г.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО–ХРОМ–АЗОТ

*Б.И. Леонович, Б.В. Ощепков*

## THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE IRON–CHROMIUM–NITROGEN SYSTEM

*B.I. Leonovitch, B.V. Oschepkov*

С использованием подрешеточной модели проведен термодинамический анализ трехкомпонентной системы железо–хром–азот. Результаты расчета равновесных состояний системы представлены в виде изотермических сечений и фазовых диаграмм. Рассчитаны и построены политермические разрезы с постоянным значением концентрации хрома и активности азота в сплаве.

*Ключевые слова:* термодинамическая модель, фазовая диаграмма, система железо–хром–азот.

The thermodynamic analysis of three component system Fe–Cr–N was carried out with the use of sublattice model. The results of calculation of system equilibrium are represented as isothermal sections and phase diagrams. The scheme of phase transmutations in this system is shown with the comparison of binary systems. Polythermal sections with the constant value of chromium concentration in the alloy are calculated and plotted.

*Keywords:* thermodynamic model, phase diagram, iron–chromium–nitrogen system.

Железохромовые сплавы являются основой жаростойких и жаропрочных сплавов. Специфические свойства этих сплавов в значительной степени определяются содержанием в них азота. Повышенное содержание азота в расплаве в процессе охлаждения и кристаллизации металла приводит к образованию нитридных и карбонитридных включений, которые могут оказывать значительное влияние на размер зерна, снижать окалиностойкость, пластичность и живучесть сплавов, а в случае неблагоприятной формы и расположения могут служить причиной хрупкого разрушения металла. Поэтому экспериментальное и теоретическое исследования образования равновесных фаз в этих сплавах и, в частности, определение взаимной растворимости компонентов в этих сплавах имеет первостепенное значение.

При термодинамическом описании металлических сплавов, содержащих азот, использована модель регулярного раствора ХиллERTA – Стеффансона [1], которая может быть применима к системам  $M_1$ – $M_2$ –N, содержащим два растворителя ( $M_1$  и  $M_2$ ) с образованием раствора замещения, и одно вещество (N), образующее растворы внедрения. Таким образом, вакансии (V) в подрешетке внедрения рассматриваются как дополнительный компонент системы.

При термодинамическом анализе фазовых равновесий в трехкомпонентной системе Fe–Cr–N, необходимо знать свойства веществ, образующихся в двухкомпонентных системах железо – хром,

железо–азот и хром–азот. Термодинамический анализ системы железо–хром проведен в исследовании [2] (рис. 1, а). Данная система характеризуется наличием в твердом состоянии двухфазной области  $\gamma + \alpha$ . В сплавах системы Me–N возможно образование твердых растворов и фаз внедрения с гексагональной структурой на основе химического соединения  $Me_2N$  (рис. 1, б, в). Система хром – азот характеризуется образованием нестехиометрического нитрида хрома структуры г.ц.к. [3, 4].

Система железо–хром–азот была предметом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований [5–7]. Установлено, что в этой системе образуются трехкомпонентный жидкий раствор и тройные твердые растворы внедрения структуры о.ц.к. ( $\alpha$ ), г.ц.к. ( $\gamma$ ) и г.п.у. ( $\epsilon$ ). Взаимодействие компонентов растворов приводит к образованию нитрида хрома нестехиометрического состава (Cr, Fe) $N_{1-x}$ .

*Жидкий расплав.* Молярная энергия Гиббса гомогенного трехкомпонентного сплава задается уравнением

$$G_m = x_{Cr}G_{Cr}^0 + x_{Fe}G_{Fe}^0 + x_NG_N^0 + RT(x_{Cr} \ln x_{Cr} + x_{Fe} \ln x_{Fe} + x_N \ln x_N) + x_{Cr}x_{Fe}L_{Cr,Fe} + x_{Cr}x_NL_{Cr,N} + x_{Fe}x_NL_{Fe,N} + x_{Cr}x_{Fe}x_N \times (x_{Cr}L_{Cr,Fe,N}^{Cr} + x_{Fe}L_{Cr,Fe,N}^{Fe} + x_NL_{Cr,Fe,N}^N), \quad (1)$$

где  $x_i$  – молярные доли компонентов раствора;  $G_i^0$  – энергия Гиббса чистого компонента;  $R$  –

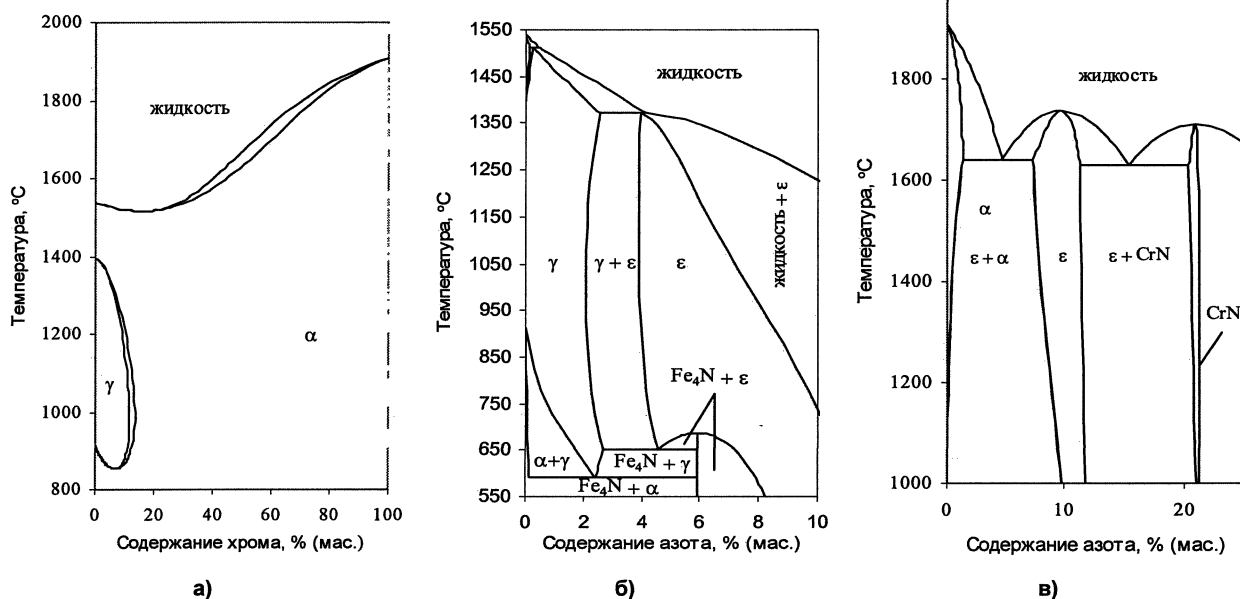


Рис. 1. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем Fe–Cr (а), Fe–N (б) и Cr–N (в)

универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $L_{ij}$  – температурно-зависимые параметры модели, значения которых выражали полиномами Редлиха–Кистера:

$$L_{ij} = \sum_{n=0} L_{ij}^n (x_i - x_j)^n. \quad (2)$$

Парциальные молярные энергии Гиббса (химические потенциалы) могут быть вычислены по уравнению [8]:

$$\bar{G}_i = \mu_i = G_m + \sum_{j=2}^3 (\delta_{ij} - x_j) \left( \frac{\partial G_m}{\partial x_j} \right)_{x_k}, \quad (3)$$

где  $\delta_{ij}$  – символ Кронекера ( $\delta_{ij} = 0$  при  $i \neq j$  и  $\delta_{ij} = 1$  при  $i = j$ ).

Значения параметров модели приведены в таблице

*Твердые растворы внедрения* ( $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$ ) и CrN. В таких растворах металлические вещества (железо и хром) образуют подрешетку замещения, а азот и вакансии ( $V$ ) – подрешетку внедрения. Тогда твердый раствор внедрения можно представить общей формулой  $(\text{Cr,Fe})_a(\text{N},V)_c$ . Образование такого раствора можно представить смешением гипотетических соединений  $A_a\text{N}_c$ ,  $A_aV_c$ ,  $B_a\text{N}_c$  и  $B_aV_c$ , а молярную энергию Гиббса такого «четырёхкомпонентного» раствора уравнением

$$G_m = y_{\text{Cr}} y_V G_{\text{Cr},V}^0 + y_{\text{Cr}} y_{\text{N}} G_{\text{Cr},\text{N}}^0 + y_{\text{Fe}} y_V G_{\text{Fe},V}^0 + y_{\text{Fe}} y_{\text{N}} G_{\text{Fe},\text{N}}^0 + RT [a(y_{\text{Cr}} \ln y_{\text{Cr}} + y_{\text{Fe}} \ln y_{\text{Fe}}) + c(y_{\text{N}} \ln y_{\text{N}} + y_V \ln y_V) + G_m^{\text{изб}} + G_m^{\text{мар}}], \quad (3)$$

где

$$G_m^{\text{изб}} = y_{\text{Cr}} y_{\text{Fe}} (y_{\text{N}} L_{\text{Cr,Fe},\text{N}} + y_V L_{\text{Cr,Fe},V}) + y_V y_{\text{N}} (y_{\text{Cr}} L_{\text{Cr},V,\text{N}} + y_{\text{Fe}} L_{\text{Fe},V,\text{N}}). \quad (4)$$

Слагаемое  $G_m^{\text{мар}}$  определяет магнитную составляющую энергии Гиббса. Её определение следует из данных, приведенных в таблице. Параметры  $L$  вычисляются по формуле (2), а состав твердого раствора определяется мольными долями веществ в каждой подрешетке:

$$y_{\text{Fe}} = x_{\text{Fe}} / (1 - x_{\text{N}}) \text{ и } y_{\text{Fe}} + y_{\text{Cr}} = 1; \quad (5)$$

$$y_{\text{C}} = (a/c) x_{\text{N}} / (1 - x_{\text{N}}) \text{ и } y_{\text{N}} + y_V = 1, \quad (6)$$

где  $a$  и  $c$  числа межузельных промежутков в металлической подрешетке. Их значения приведены в таблице.

В уравнении (4) в подстрочных индексах запятая разделяет компоненты в одной подрешетке, а двоеточие означает различие подрешеток.

Парциальные молярные энергии Гиббса гипотетических компонентов твердого раствора определяются по формуле [9]

$$\bar{G}_{i,j} = G_m + \frac{\partial G_m}{\partial y_i} + \frac{\partial G_m}{\partial y_j} - \sum_{k=\text{Cr,Fe,N,V}} y_k \frac{\partial G_m}{\partial y_k}, \quad (7)$$

где  $i$  и  $j$  – элемент замещения и внедрения соответственно. Парциальные величины реальных компонентов определяются следующим образом:

$$\bar{G}_i = \bar{G}_{i,V}; \quad \bar{G}_{\text{N}} = \bar{G}_{i,\text{N}} - G_{i,V}.$$

Термохимические данные и температурно-зависимые параметры модели, необходимые для расчета, получены при оптимизации экспериментальных данных и приведены в таблице [5–7].

Графическая зависимость результатов расчета по полученным соотношениям представлена на рис. 2 в виде изотермических сечений в интервале температур 1600...1000 °С. Из приведенных графических зависимостей следует, что при 1600 °С (рис. 2, а) первично кристаллизующими фазами будут твердые растворы  $\alpha$ ,  $\epsilon(\text{Cr})$  и химическое

Термодинамические параметры системы хром-железо-азот

| Фаза   | Параметр, Дж/моль  | Примеч.      |
|--|--|--------------|
| Жидкий расплав (Ж)   | $G_N^{o(ж)} - 1/2G_N^{o(газ)} = 29950 + 59,02T$  |              |
|  | $G_{Cr}^{o(ж)} - G_{Cr,V}^{o(ошк)} = 24335,93 - 11,42T + 2,37615 \cdot 10^{-21}T^7$  | $T < 2180$ К |
|  | $G_{Cr}^{o(ж)} - H_{298}^o = -16459 + 335,618 \cdot T - 50T \ln T$   | $T > 2180$ К |
|  | $G_{Fe}^{o(ж)} - G_{Fe,V}^{o(ошк)} = 12040,17 - 6,55843T - 3,6751551 \cdot 10^{-21}T^7$  | $T < 1811$ К |
|  | $G_{Fe}^{o(ж)} - H_{298}^o = -10839,7 + 291,302T - 46T \ln T$  | $T > 1811$ К |
|  | $L_{Cr,N}^{o(ж)} = -161800 - 16,11T$   |              |
|  | $L_{Cr,N}^{l(ж)} = 65508$  |              |
|  | $L_{Fe,N}^{o(ж)} = -19930 - 12,01T$  |              |
|  | $L_{Cr,Fe}^{o(ж)} = -14550 + 6,65T$  |              |
|  | $L_{Cr,Fe,N}^{N(ж)} =$   |              |
| О.ц.к. – твердый раствор (α);<br>$a=1, c=3$                                      | $G_{Cr,V}^{o(ошк)} - H_{298}^o = -8851,93 + 157,48T - 26,908T \ln T - 0,00189435T^2 - 1,47721 \cdot 10^{-6}T^3 + 139250T^{-1}$   | $T < 2180$ К |
|  | $G_{Cr,V}^{o(ошк)} - H_{298}^o = -34864 + 344,18T - 50T \ln T - 2,88526 \cdot 10^{32}T^{-9}$   | $T > 2180$ К |
|  | $G_{Fe,V}^{o(ошк)} - H_{298}^o = +1224,83 + 124,134T - 23,5143T \ln T - 0,00439752T^2 - 5,89269 \cdot 10^{-8}T^3 + 77358,5T^{-1}$  | $T < 1811$ К |
|  | $G_{Fe,V}^{o(ошк)} - H_{298}^o = -25384,451 + 299,31255T - 46T \ln T + 2,2960305 \cdot 10^{31}T^{-9}$  | $T > 1811$ К |
|  | $G_{Cr,N}^{o(ошк)} - G_{Cr,V}^{o(ошк)} - 3/2G_{N_2}^{o(газ)} = 311870 + 29,12T$  |              |
|  | $G_{Fe,N}^{o(ошк)} - G_{Fe,V}^{o(ошк)} - 3/2G_N^{o(газ)} = 93562 + 165,07T$  |              |
|  | $L_{Cr,N,V}^{o(ошк)} = -200000T$   |              |
|  | $L_{Cr,Fe,V}^{o(ошк)} = 20500 - 9,68T$   |              |
|  | $L_{Cr,Fe,N}^{o(ошк)} = -799379 + 293T$  |              |
|  | $G_m^{mag} = RT \ln(\beta + 1)f(\tau)$   |              |
|  | $f(\tau) = \frac{1}{\tau A} \left[ \tau A - \frac{79}{140p} - \frac{158}{497} \left( \frac{1}{p} - 1 \right) \left( \frac{\tau^4}{2} + \frac{\tau^{10}}{45} + \frac{\tau^{16}}{200} \right) \right]$ | $\tau < 1$   |
|  | $f(\tau) = -\frac{1}{A} \left[ \frac{\tau^{-5}}{10} - \frac{\tau^{-15}}{315} - \frac{\tau^{-25}}{1500} \right]$ , где  | $\tau > 1$   |
|  | $A = \frac{518}{1125} \left[ 1 + \frac{790}{497} \left( \frac{1}{p} - 1 \right) \right]$ ; $p = 0,4$   |              |
|  | $T_C = -311,5y_{Cr} + 1043y_{Fe} + y_{Cr}y_{Fe}[1650 + 550(y_{Cr} - y_{Fe})]$  |              |
|  | $\beta = -0,008y_{Cr} + 2,22y_{Fe} - 0,85y_{Cr}y_{Fe}$   |              |
| При отрицательных величинах $T_C$ и $\beta$ , их значения следует поделить на -1 |  |              |

|   |   |  |
|---|---|--|
| Г.ц.к. –<br>твердый<br>раствор ( $\gamma$ )<br>и «CrN»;<br>$a=1, c=1$ | $G_{Cr:V}^{o(гцк)} - G_{Cr:V}^{o(оцк)} = 7284 + 0,163 T$ $G_{Fe:V}^{o(гцк)} - G_{Fe:V}^{o(оцк)} = -1462,4 + 8,282T - 1,15T \ln T + 6,4 \cdot 10^{-4} T^2$ $G_{Fe:V}^{o(гцк)} - H_{298}^o = -27098,266 + 300,25256T - 46T \ln T + 2,78854 \cdot 10^{31} T^{-9}$ $G_{Cr:N}^{o(гцк)} - G_{Cr:V}^{o(оцк)} - 1/2 G_{N_2}^{o(газ)} = -124460 + 142,16T - 8,57 \ln T \quad 25000$ $G_{Fe:N}^{o(гцк)} - G_{Fe:V}^{o(оцк)} - 1/2 G_{N_2}^{o(газ)} = -37460 + 375,42T - 37,6T \ln T$ $L_{Cr:N,V}^{o(гцк)} = 20000$ $L_{Fe:N,V}^{o(гцк)} = -26150$ $L_{Cr,Fe:V}^{o(гцк)} = 10833 - 7,477T$ $L_{Cr,Fe:V}^{l(гцк)} = 1410$ $L_{Cr,Fe:N}^{o(гцк)} = -128930 + 86,49T$ $L_{Cr,Fe:N}^{l(гцк)} = 24330$ $L_{Cr,Fe:N,V}^{3(гцк)} = -162516$ | $T < 1811 \text{ K}$<br>$T > 1811 \text{ K}$ |
| Г.п.у. –<br>твердый<br>раствор ( $\epsilon$ );<br>$a=1, c=0,5$        | $G_{Cr:V}^{o(гпу)} - G_{Cr:V}^{o(оцк)} = 4438$ $G_{Fe:V}^{o(гпу)} - H_{298}^o = -2480,955 + 136,7255T - 24,6643T \ln T -$ $-0,00375752T^2 - 5,89269 \cdot 10^{-8} T^3 + 77358,5T^{-1}$ $G_{Fe:V}^{o(гпу)} - H_{298}^o = -29341,65 + 304,56206T - 46T \ln T + 2,78853995 \cdot 10^{31} T^{-9}$ $G_{Cr:N}^{o(гпу)} - G_{Cr:V}^{o(оцк)} - 1/4 G_{N_2}^{o(газ)} = -65760 + 64,16T - 3,93T \ln T$ $G_{Fe:N}^{o(гпу)} - G_{Fe:V}^{o(оцк)} - 1/4 G_{N_2}^{o(газ)} = -12015 + 37,98T$ $L_{Cr:N,V}^{o(гпу)} = 21120 - 10,61T$ $L_{Cr:N,V}^{l(гпу)} = -6204$ $L_{Fe:N,V}^{o(гпу)} = 10345 - 19,71T$ $L_{Fe:N,V}^{l(гпу)} = -11130 + 11,84T$ $L_{Cr,Fe:V}^{o(гпу)} = 10833 - 7,477T$ $L_{Cr,Fe:N}^{o(гпу)} = 12826 - 19,48T$         | $T < 1811$<br>$T > 1811$                     |
| $N_2$ (газ)   | $1/2 G_{N_2}^{o(газ)} - H_{298}^o = -3750,675 - 9,45425T - 12,7819T \ln T -$ $-0,00176686T^2 + 2,680735 \cdot 10^{-9} T^3 - 32374T^{-1}$ $1/2 G_{N_2}^{o(газ)} - H_{298}^o = -7358,85 + 17,2003T - 16,3699T \ln T -$ $-0,00065107T^2 + 3,0097 \cdot 10^{-8} T^3 + 563070T^{-1}$   | $T < 950$<br>$T > 950$                       |



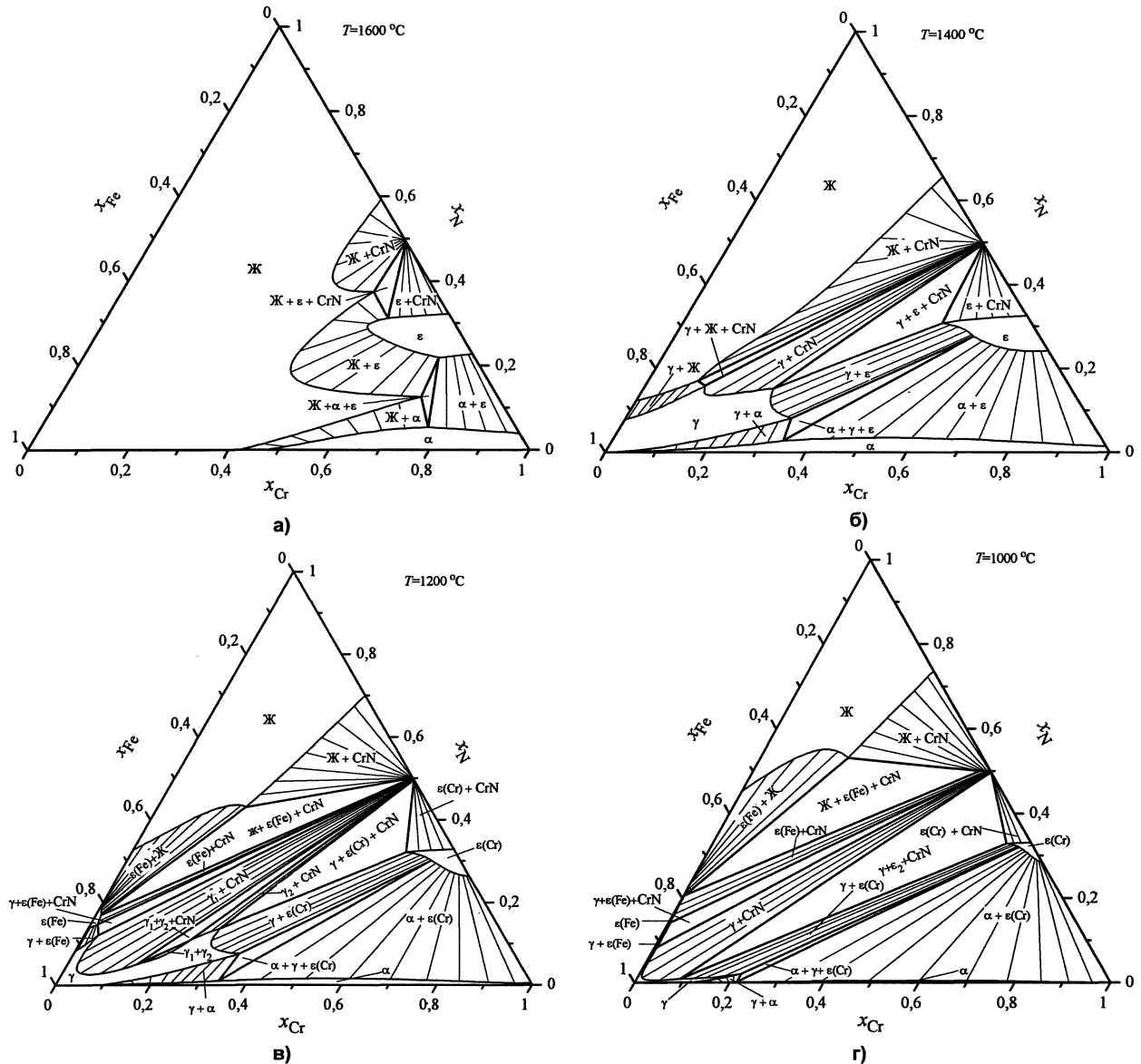


Рис. 2. Изотермические сечения системы железо–хром–азот при температурах (°C): 1600 (а), 1400 (б), 1200 (в) и 1000 (г)

соединение CrN. Комплекс фаз, образующихся при кристаллизации жидкого расплава, графически представлен на рис. 3 линиями трехфазного равновесия с участием жидкости. Области между кривыми определяются как политермические поверхности растворимости компонентов в расплаве, равновесном с одной из кристаллизующихся фаз.

При температуре 1400 °C (рис. 2, б) эти же фазы равновесны аустениту, область гомогенности которого при снижении температуры уменьшается. При этом изменяется также состав и количество равновесных неметаллических фаз.

На изотермических сечениях при заданной концентрации одного из компонентов можно установить последовательность фазовых превращений и определить количественные соотношения равновесных фаз. Однако наиболее представительными и удобными для анализа являются политермические разрезы при постоянной концентрации одного из компонентов. На рис. 4, а приведено такое поли-

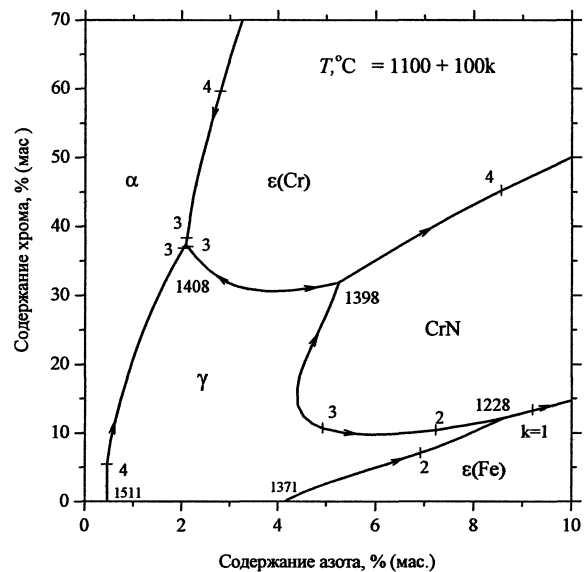
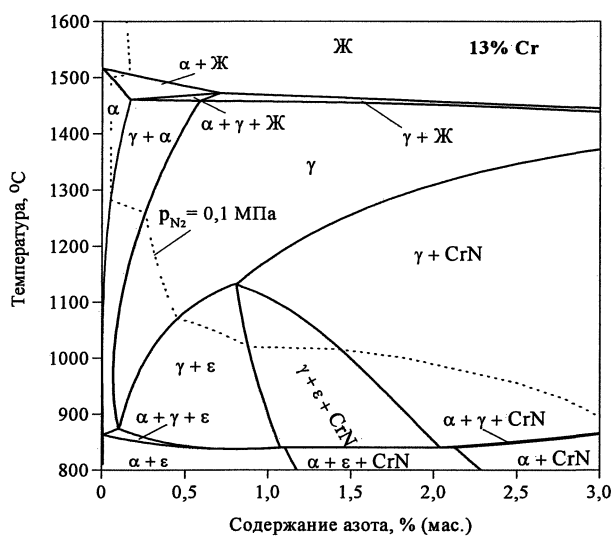
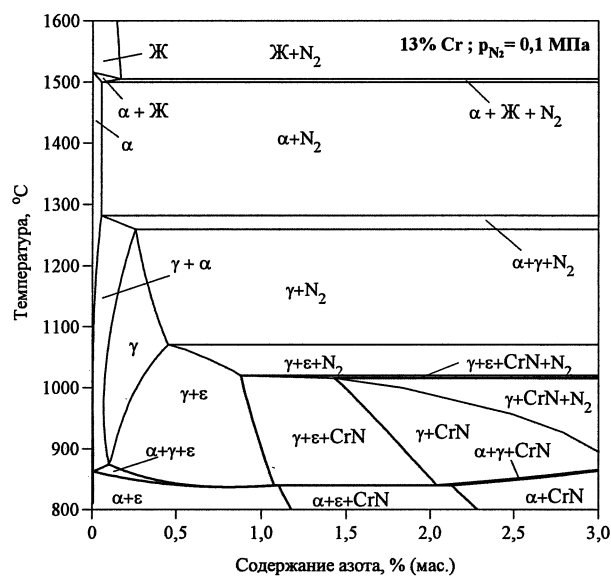


Рис. 3. Диаграмма трехфазных равновесий с участием жидкости



а)



б)

Рис. 4. Политермические разрезы диаграммы состояния системы железо–хром–азот: 13 % Cr (а), 13 % Cr и  $p(N_2) = 0,1$  МПа (б)

термическое сечение, соответствующее содержанию хрома в металлическом сплаве 13 % (мас.). Диаграмма на рис. 4, б отвечает тому же политермическому разрезу диаграммы Fe–Cr–N, когда давление азота в газовой фазе постоянно и равно 0,1 МПа. При этом реализуются трехфазные равновесия с участием газовой фазы.

Выводы. Проведен термодинамический анализ и изучены фазовые равновесия в трехкомпонентной системе железо–хром–азот. Рассчитаны и построены изотермические сечения в интервале температур 1600...1000 °С. Рассчитана проекция поверхности ликвидуса и установлен комплекс первично кристаллизующихся фаз. Результаты расчета представлены также в виде политермических разрезов с постоянным содержанием хрома и одинаковым значением активности азота в системе.

Работа выполнена в соответствии с научной программой Федерального агентства по образованию – «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 гг.)», код проекта – 713 и при поддержке РФФИ, грант № 08-08-00416.

#### Литература

- Hillert, M. *The Regular Solution Model for Stoichiometric Phases and Ionic Melts.* / M. Hillert, L.I. Staffanson // *Acta Chem. Scand.* – 1970. – V. 24, № 10. – P. 3618–3626.
- Andersson, J.-O. *Thermodynamic Properties of the Cr–Fe System* / J.-O. Andersson, B. Sundman // *CALPHAD.* – 1987. – V. 11, № 1. – P. 83–92.

- Agren, J. *The Thermodynamic Analysis of the Fe–C and Fe–N Phase Diagrams.* / J. Agren // *Metallurg. Trans. A.* – 1979. – V. 10A, № 12. – P. 1847–1852.

- Frisk, K. *A Thermodynamic Evaluation of the Cr–N, Fe–N, Mo–N and Cr–Mo–N System* / K. Frisk // *CALPHAD.* – 1991. – V. 15, № 1. – P. 79–106.

- Perrot, P. *Chromium – Iron – Nitrogen* / Pierre Perrot // *MSIT, London-Börnstein. New Series IV/11D3* – P. 23.

- Tschiptschin, A. P. *Predicting Microstructure Development During High Temperature Nitriding of Martensitic Stainless Steels Using Thermodynamic Modeling.* / A. P. Tschiptschin // *Materials Research.* – 2002. – V. 5, № 3. – P. 257–262.

- Frisk, K. *A Thermodynamic Evaluation of the Fe–Cr–N System.* / K. Frisk, // *Metallurg. Trans. A.* – 1990. – V. 21A, № 9. – P. 2477–2488.

- Люпис, К. *Химическая термодинамика материалов.* / К. Люпис; пер. с англ. под ред. Н.А. Ватолина, А.Я. Стомахина. – М.: Металлургия, 1989. – 503 с.

- Sundman, B. J. *A Regular Solution Model for Phases with Several Components and Sublattices, Suitable for Computer Applications.* / B. Sundman, J. Agren // *Phys. Chem. Solids.* – 1981. – V. 42, P. 297–301.

- Sundman, B. *The Sublattice Model.* / B. Sundman, J. Agren // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 1983. – V. 19. – P. 115–127.

Поступила в редакцию 25 февраля 2009 г.

## ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ РАЗЛИВКИ СТАЛИ НА СОРТОВЫХ МНЛЗ ОАО «ЧМК»

*С.А. Ботников, Г.Г. Михайлов, В.Н. Артюшов, Е.Н. Васильев*

## CHARACTERISTICS OF HIGH SPEED STEEL CASTING AT BILLET CCM OF ОАО ChMK

*S.A. Botnikov, G.G. Mikhailov, V.N. Artushev, E.N. Vasiliev*

Рассмотрены особенности освоения двух высокоскоростных сортовых МНЛЗ и технология производства непрерывнолитых заготовок в кислородно-конвертерном цехе ОАО «ЧМК». К основным проблемам производства сортовых заготовок на высокоскоростных МНЛЗ относятся обеспечение безостановочной технологии «плавка на плавку», то есть без потерь ручьев и аварийных прерываний серийных плавок, а также получение качественной непрерывнолитой заготовки (НЛЗ) без дефектов. Показано, что для обеспечения высокой производительности и качества литой сортовой заготовки необходимо в пределах марочного производить корректировку химического состава стали.

*Ключевые слова:* высокоскоростная сортовая МНЛЗ, прорывы корочки металла, соотношения  $[Mn]:[Si]$  и  $[Mn]:[S]$ , ромбичность заготовки, серийность.

Characteristics of 2 high-speed CCMs for billets in oxygen-converter shops of ОАО ChMK have been considered. The main problems of billet production at high-speed CCMs are to ensure uninterrupted technology «heat to heat», i.e. without loss of strands and emergency stoppage of heat sequences, as well as to provide the quality of continuously cast billet without defects. It was shown that for provision of high productivity and quality of cast billets is necessary to carry out the correction of the steel chemical composition.

*Keywords:* high-speed billet CCM (fastcast), metal shell break-out, correlation  $[Mn]:[Si]$  and  $[Mn]:[S]$ , billet rhomboidity, sequences.

Увеличение скорости разливки МНЛЗ на 20...30 % в последние пять лет, стало возможным, прежде всего, благодаря использованию профильных кристаллизаторов, у которых рабочая полость кристаллизатора (гильзы) выполнена с учетом усадки формирующейся оболочки. В начале XXI века в России высокоскоростных сортовых МНЛЗ было незначительное количество. В основном сталь разливали на слябовых и блюмовых машинах, а также производили разливку в изложницы.

За последнее десятилетие мировой объём разливаемой стали на сортовых машинах непрерывного литья заготовок (МНЛЗ) превысил 60 %. В России также, в связи с ростом потребности в мелкосортной продукции промышленного и гражданского строительства, увеличилось количество стали, разливаемой на сортовых МНЛЗ. Немаловажную роль сыграла потребность в товарной сортовой заготовке за рубежом. Растущий потребительский спрос на металлопродукцию строительного назначения не только гарантировал устойчивый сбыт, но и позволял рассчитывать на реализацию новых инвестиционных проектов. В связи с этим многие металлургические компании уже осуществляют и планируют крупные инвестиции в

новое строительство и модернизацию существующих сортовых МНЛЗ.

В конвертерном цехе ОАО «ЧМК» непрерывная разливка стали освоена на двух высокоскоростных сортовых МНЛЗ № 3 (запущена в мае 2004 г.) и № 4 (запущена в декабре 2006 г.). На МНЛЗ № 3 разливка производится только открытой струей и только на заготовку сечением 100×100 мм, на МНЛЗ № 4 – открытой и закрытой струей на 100×100 и 180×180 мм (круг 150 мм). Поставщиком оборудования сортовых машин являлась итальянская фирма «DANIELI». Основной сортмент разливаемой стали:

- низкоуглеродистая (в т.ч. с углеродом 0,10 и менее);
- углеродистая (ст3, ст5, 20, S235JR и др.);
- арматурная и низколегированная (25Г2С, 35ГС, Grade60 и др.).

К основным проблемам производства сортовых заготовок относятся обеспечение безостановочной технологии «плавка на плавку», то есть без потерь ручьев и аварийных прерываний серийных плавок, а также получение качественной непрерывнолитой заготовки (НЛЗ) без дефектов. С данными проблемами сталкиваются без исключения все металлургические предприятия, запускающие

современные сортовые МНЛЗ. Малое сечение заготовки и высокая скорость разливки до 6 м/мин – это основные факторы, которые определяют особенности высокоскоростной разливки.

В условиях ОАО «ЧМК» при освоении технологии разливки открытой струей сталей разных марок на мениске в кристаллизаторах образовывался твердый конгломерат, состоящий из продуктов раскисления и вторичного окисления металла, значительное увеличение объема которого приводит к так называемым шлаковым прорывам кристаллизующейся корочки металла под кристаллизатором. Установлено, что образование конгломерата зависит от степени раскисленности, то есть от содержания кислорода в металле (от активности кислорода в металле), а от соотношения  $[Mn]:[Si]$  зависит агрегатное состояние фазы (твердая или жидкая).

С использованием построенных поверхностей растворимости компонентов в жидком металле (ПРКМ) системы Fe–Mn–Si–O [1] была построена диаграмма расхода марганца и кремния (рис. 1).

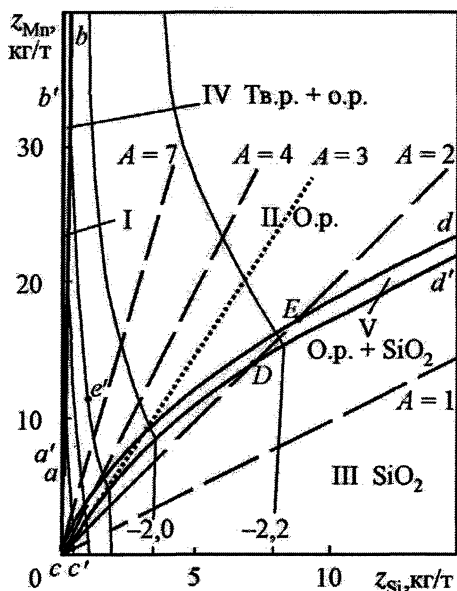


Рис. 1. Диаграмма расхода марганца и кремния при заданном  $[O]_{исх} = 1000 \text{ ppm}$

Расчеты по программе ГИБС<sup>®</sup> [2] также позволили теоретически определить требуемое оптимальное соотношение  $[Mn]:[Si]$  для различного содержания в металле углерода с целью получения жидких включений, которые не оказывают влияния на процесс непрерывной разливки стали открытой

струей. Полученные теоретические данные по соотношениям концентраций  $[Mn]:[Si]$  хорошо согласуются с практическими результатами разливки стали на сортовой МНЛЗ № 3 и 4 ОАО «Челябинский металлургический комбинат».

Построенный луч  $A=3$ , отвечающий соотношению  $[Mn]:[Si]$ , соответствует разливаемой стали SAE1006, которая находится в критической зоне образования и не образования твердых включений. Таким образом, из этого следует, что при соотношениях марганца к кремнию в низкоуглеродистой стали SAE1006 менее 3 имеется вероятность образования твердых включений. Определены оптимальные соотношения  $[Mn]:[Si]$  для различных марок сталей (табл. 1).

Проведено исследование по влиянию соотношения  $[Mn]:[S]$  на образование прорывов в зоне вторичного охлаждения. Экспериментально было установлено, что при соотношении  $[Mn]:[S]$  менее 20 возможно образование на одной плавке нескольких прорывов на разных ручьях. Поэтому исходя из практики работ МНЛЗ и результатов исследований отношение  $[Mn]:[S]$  не должно быть меньше 22.

Провели исследование по изучению влияния на ромбичность литой заготовки сечением 100×100 мм химического состава разливаемой стали. С 1 июля 2005 г. по 28 февраля 2007 г. на 6-ручьевой сортовой МНЛЗ № 3 разлито 13 067 плавков со средним весом 140 тонн. На каждой плавке и на каждом ручье в начале, в середине и в конце разливки производили измерения длины диагоналей. Было установлено, что на 5970 плавках (45,6 %) разность диагоналей была более 5 мм.

Содержание углерода в зависимости от марки разливаемой стали колебалось от 0,06 до 0,43 %. Скорость разливки изменялась в пределах от 3,8 до 6,0 м/мин (средняя скорость 5,1 м/мин). Все плавки с ромбичностью более 5 мм были поделены на 3 группы в зависимости от содержания в стали углерода: группа 1 – углерод менее 0,12 %; группа 2 – 0,12...0,28 %; группа 3 – 0,28...0,40 % (табл. 2).

На механизм образования ромбичности существенное влияние оказывают особенности формирования заготовок в зависимости от химического состава разливаемой стали – температура ликвидуса, температурный интервал кристаллизации, толщина формирующейся корочки, величина объемной и линейной усадки. Установили, что на дефект ромбичности заготовок помимо общеизвест-

Таблица 1

Рекомендуемые оптимальные соотношения  $[Mn]:[Si]$

| Марка стали      | Среднее содержание углерода в металле, % | Рекомендованное соотношение $[Mn]:[Si]$ с целью снижения вероятности шлакового прорыва для разливки открытой струей |
|------------------|--|---|
| SAE1008, SAE1006 | 0,08                                     | Не менее 3,0  |
| 25Г2С            | 0,27                                     | Не менее 2,5  |
| 35ГС             | 0,35                                     | Не менее 2,0  |

Таблица 2

Величина средней и максимальной ромбичности в зависимости от содержания углерода в готовой стали

| Группа | Содержание в металле углерода и марки стали                          | Средняя ромбичность, мм | Максимальная ромбичность, мм |
|--------|--|-------------------------|------------------------------|
| 1      | Менее 0,12 %<br>SAE1006-1008, Св08А                                  | 5,5                     | 10,0                         |
| 2      | 0,12...0,28 %<br>Ст3, А500С, S235JR, St3GSP, 25Г2С                   | 6,0                     | 14,5                         |
| 3      | Более 0,28 %<br>(не более 0,40 %)<br>35ГС, Grade60, ASC-1, ст5, 35GS | 6,5                     | 16,0                         |

ных причин также влияет содержание в металле углерода и серы. Чем больше в металле углерода и серы, тем больше вероятность образования ромбичности заготовки (рис. 2). Углерод и сера влияют на процесс формирования толщины корочки заготовки в кристаллизаторе и на температурный интервал кристаллизации.

На рис. 3 представлен график снижения удельного числа прорывов за 27 месяцев работы сортовой МНЛЗ. Всего за контрольный период произошло:

- прорывов подвисяния 327 случаев (33,75 %);
- прорывов охлаждения, а также не соблюдения температурно-скоростного режима разливки 311 случаев (32,09 %);
- стартовых или пусковых прорывов 114 случаев (11,76 %);
- шлаковых прорывов 43 случая (4,44 %).

Была установлена зависимость удельного числа прорывов от марки стали, а точнее от содержания в металле углерода, который определяет процесс кристаллизации и температуры ликвидус и солидус. Наибольшее удельное число прорывов было

зафиксировано на низкоуглеродистых сталях марок Св08А, SAE1008 и SAE1006 – 0,00100...0,00750 шт./т и на сталях перитектического класса (Ст3сп, А500С, S235JR) – около 0,00100 шт./т. Наименьшее количество прорывов имело место при разливке на среднеуглеродистых сталях (35ГС, 25Г2С, Grade60, SAE1040 и др.) – менее 0,00090 шт./т.

Для низкоуглеродистых сталей характерен узкий температурный интервал кристаллизации и её начало при температурах, близких к температуре затвердевания чистого железа ( $T_{ликв}=1525...1530$  °С). Это способствует резкому снижению скорости кристаллизации после образования тонкой корочки, которая подвергается повышенному ферростатическому давлению жидкого металла, приводящему либо к её прорыву, либо к вздутию.

Для стали перитектического класса и среднеуглеродистой стали интервал кристаллизации больше, а температура ликвидус меньше в сравнении с низкоуглеродистым металлом, поэтому толщина корочки в этих сталях больше, что объясняет более низкое удельное количество прорывов. Од-

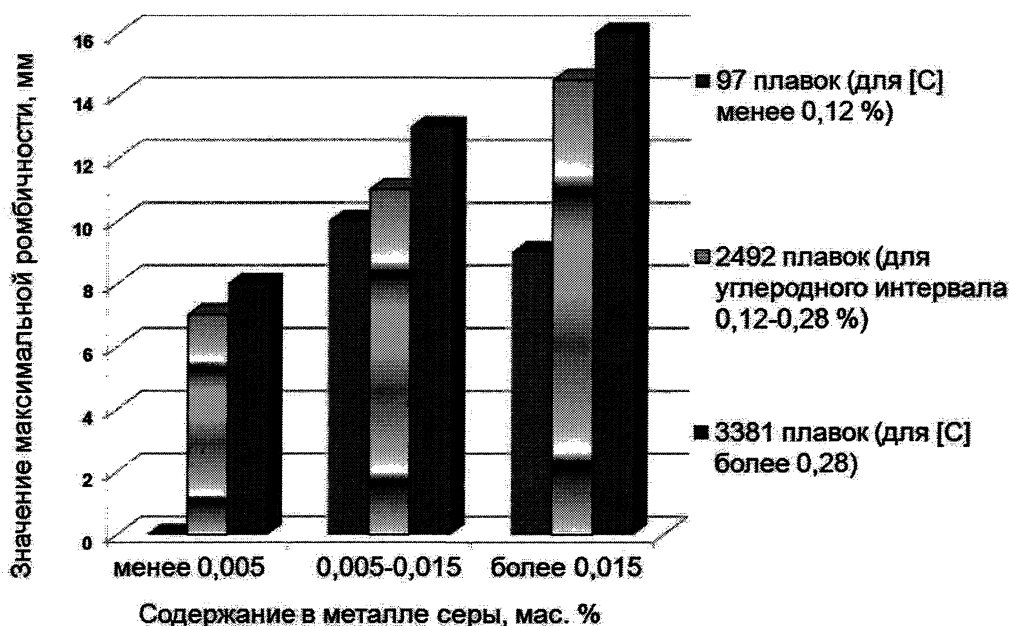


Рис. 2. Влияние серы и углерода на величину максимальной ромбичности квадратной заготовки 100 мм

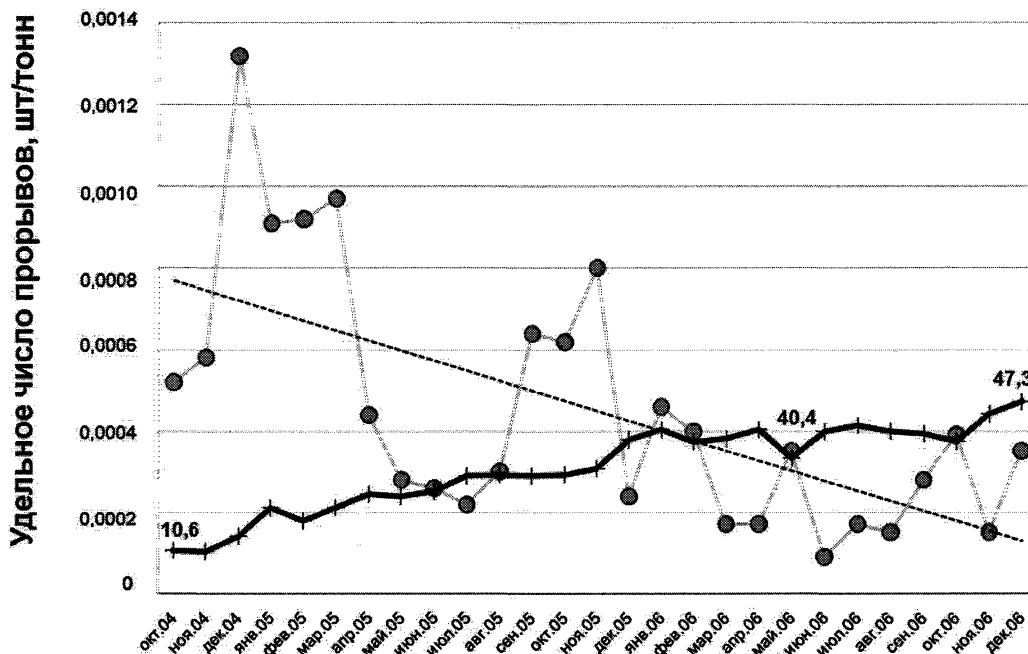


Рис. 3. Изменения среднего удельного числа прорывов (пунктирная линия) и увеличение средней серийности в плавках (сплошная линия) на сортовой МНЛЗ ОАО «ЧМК»

нако на заготовках из стали 3сп и А500С в результате перитектического превращения, приводящего к снижению пластичности, в процессе кристаллизации возникают трещины, которые увеличивают количество прорывов в сравнении со сталями 35ГС, SAE1040 и Grade 60.

Для проведения корректирующих мероприятий по снижению удельного числа прорывов на высокоскоростной сортовой МНЛЗ помимо известных мероприятий было рекомендовано следующее:

- низкоуглеродистый металл глубоко раскислять алюминием на выпуске из печного агрегата (расход алюминия не менее 1,0 кг/т и зависит от марки стали и технологии выплавки);
- внепечную обработку на агрегате ковш-печь производить так, чтобы выдерживать оптимальные рекомендованные соотношения [Mn]:[Si] (с учетом содержания в металле углерода) и [Mn]:[S];
- улучшить десульфурацию в ковше за счет наведения рафинировочного шлака присадками извести с расходом не менее 12 кг/т и шпата – 0,3 кг/т, а также за счет раскисления рафинировочного шлака до белого цвета порциями карбида кремния или алюминиевой сечкой и кускового силикокальция;
- установить скорость разливки стали в соответствии с температурой перегрева выше температуры ливкидус металла в промежуточном ковше, то есть для перегрева более 45 °С заданную скорость разливки уменьшить на 10 %, а для перегрева менее 15 °С заданную скорость увеличить на 10 %.

Вывод сортовой МНЛЗ № 3 ОАО «ЧМК» на среднюю серийность 39 плавков был достигнут за счет следующий проведенных работ:

- обеспечения высокой скорости разливки без прорывов;
- выбора оптимального режима первичного охлаждения;
- снижения вероятности закупоривания стоканов-дозаторов тугоплавкими неметаллическими включениями;
- уменьшения эрозии огнеупорной футеровки промковша.

#### Выводы

При производстве сортовых заготовок на высокоскоростных МНЛЗ главным является обеспечение безостановочной разливки «плавка на плавку», то есть без потерь ручьев и аварийных прерываний серийных плавков, а также получение качественной непрерывнолитой заготовки (НЛЗ) без дефектов.

В условиях ОАО «ЧМК» освоена технология высокоскоростного литья сортовых заготовок на МНЛЗ № 3 и 4 с минимальным сечением заготовки 100×100 мм.

Прорывы при разливке стали открытой струей связаны с образованием твердого конгломерата на мениске металла в кристаллизаторе. Термодинамические расчеты и практика разливки металла показывают, что избежать образования твердого конгломерата на мениске металла можно, если отношение [Mn]:[Si] будет не ниже 3 для сталей с содержанием углерода менее 0,10 мас. %, и не ниже 2,5 для углерода в стали от 0,10 до 0,45 мас. %.

На дефект ромбичности заготовок помимо общеизвестных причин влияют содержание в металле углерода и серы. С увеличением содержания углерода в металле с 0,12 до 0,40 мас. % и серы с

0,005 до 0,020 мас. % максимальная величина ромбичности для заготовки сечением 100×100 мм увеличивается с 10 до 16 мм.

Для проведения корректирующих мероприятий по снижению удельного числа прорывов на высокоскоростной сортовой МНЛЗ помимо известных мероприятий было рекомендовано следующее: глубоко раскислять низкоуглеродистый металл, выдерживать оптимальные соотношения [Mn]:[Si] (с учетом содержания в металле углерода) и [Mn]:[S], улучшить процесс десульфурации на агрегате ковш-печь за счет раскисления шлака, соблюдать оптимальную скорость разливки в зависимости от температуры металла в промковше.

Выполненный комплекс работ по корректировке технологии непрерывной разливки стали

позволил обеспечить стабильную работу МНЛЗ, удовлетворительное качество продукции и увеличение средней серийности до 39 плавов на один промежуточный ковш.

#### **Литература**

1. Михайлов, Г.Г. Термодинамика раскисления стали / Г.Г. Михайлов, Д.Я. Поволоцкий. – М.: Металлургия, 1993. – 144 с.
2. Толстоуцкий, А.А. Анализ и оптимизация технологии выплавки и внепечного рафинирования стали с использованием обобщенной термодинамической модели сталеплавильных процессов: дис. ... канд. техн. наук / А.А. Толстоуцкий. – М., 2004. – 189 с.

*Поступила в редакцию 10 февраля 2009 г.*

## НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ ВРЕДНЫХ ВЫБРОСОВ ИЗ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОПЕЧЕЙ ПУТЁМ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ

*В.Т. Райле, В.Е. Рошчин*

## NEUTRALIZING OF HAZARDOUS EMISSION FROM ELECTRIC STEEL FURNACES WITH THERMAL AND CHEMICAL TREATMENT OF WASTE GASES

*W.T. Raile, V.E. Roschin*

За период интенсивного развития электрометаллургического производства в области обработки отходящих газов накопился ряд проблем, которые не имеют удовлетворительного решения или остались принципиально нерешёнными до сегодняшнего дня. Они в той или иной мере характерны для всех электрометаллургических агрегатов, но особенно важны для агрегатов с предварительным подогревом лома. Эти факторы существенно влияют на экономическую эффективность и способность соблюдения норм охраны окружающей среды. Для определения мер и целей дальнейшего развития в области обработки отходящих газов необходимо проанализировать их состояние на данный период времени. В статье кратко рассмотрены вопросы нейтрализации вредных выбросов из электросталеплавильных агрегатов путём термической и химической обработки отходящих газов.

*Ключевые слова:* подогрев лома, отходящие газы, вредные выбросы, нейтрализация.

During the snowballing period of electrometallurgical production in the sphere of waste gas treatment there has been accumulated a number of problems that still have no satisfying solution or are principally unsolved. These problems are typical for all electrometallurgical plants and in particular for plants with scrap pre-heating. These factors influence substantially upon cost efficiency and observance of environmental standards. To determine arrangements and purposes for further development in waste gas treatment sphere it is necessary to analyze their today's state. This article considers in brief the development state of hazardous emission neutralizing of electric steel making plants with thermal and chemical waste gas treatment.

*Keywords:* scrap pre-heating, waste gases, hazardous emission, neutralizing.

**Введение.** В настоящее время для производства стали используются преимущественно конвертерный и электросталеплавильный процессы. На протяжении десятилетий определяющими критериями производства тем или иным способом были наличие электроэнергии и тип исходного сырья. В последние годы прослеживается мировая тенденция в направлении ускоренного развития производства стали в дуговых электропечах (ДСП) с использованием 100 % лома, а также с применением различных комбинаций из лома, чугуна и губчатого железа. Другие агрегаты производства стали исключают такие комбинации.

Однако при преимущественном использовании лома в отходящих газах наряду с пылью и монооксидом углерода (СО) содержатся весьма вредные вещества: летучие органические углеводороды (VOC), полихлоровые диоксины и фураны (PCDD/F), а также тяжёлые металлы. В последние десятилетия под давлением общественности ста-

леплавильная индустрия была вынуждена принять предельно допустимые нормы выделения вредных веществ. Благодаря интенсивным исследованиям институтов защиты окружающей среды и эксплуатационников стандартных ДСП, а также, начиная с 1998 года, изготовителей шахтных печей достигнуты существенные результаты в области обработки отходящих газов. Это позволяет компоновать газоотводящие тракты таким образом, что стало возможным выдерживать при работе со 100 % лома в шихте все установленные нормы по выбросам в окружающую среду, сохраняя при этом рентабельность производства.

**Цель работы:** анализ состояния термической и химической обработки отходящих газов электросталеплавильных агрегатов.

**Состав отходящих газов и пыли ДСП.** При сравнении состава отходящих газов в основном применяемых трёх типах ДСП: стандартная ДСП, ДСП постоянного тока и шахтная печь (ШП) с



Типичный состав отходящих из ДСП газов

| Эмиссия             | Единицы измерения  | ДСП, стандартная (постоянный и переменный ток) | Шахтная печь с камерой дожигания | Наилучшие показатели |
|---------------------|--------------------|--|----------------------------------|----------------------|
| Тракт очистки газов | мг/нм <sup>3</sup> | 2...60   | 1...8                            | 7,3                  |
| СО                  | кг/т               | 0,3...13                                       | 0,2...0,7                        | 1,25                 |
| NOx                 | кг/т               | 0,2...1  | 0,2...0,3                        | 0,25                 |
| VOC                 | кг/т               | 0,02...0,07                                    | 0,02...0,05                      | 0,15                 |
| PCDD/F              | нг/нм <sup>3</sup> | 0,5...1  | 0,1...1                          | Данные отсутствуют   |

предварительным подогревом лома, отчётливо видны различия в их составе. В особенности различаются состав органических компонентов и выход пыли. В таблице представлены важнейшие показатели состава отходящих газов по сравнению с их наилучшими показателями.

Установлено, что в печах с предварительным подогревом лома в отходящих газах наблюдается повышенная концентрация органических веществ. Это является следствием протекания химических процессов внутри столба металлической шихты, где при низкой температуре происходит процесс не разложения органических составляющих лома (масло, синтетические материалы и т. д.), а их выпаривание. Кроме того, образуются летучие органические углеводороды, а также прекурсоры (химические реагенты), из которых в дальнейшем образуются диоксины и фураны.

На рис. 1 представлены типичные данные по содержанию PCDD/F в отходящих газах для стандартных ДСП и шахтных печей, а также шахтных печей с системами очистки газов.

Разные страны Европы для различных компонентов выделяемых вредных веществ имеют разные предельно допустимые значения. Одно из самых полных предписаний («ТА-воздух 86» – техническое предписание по соблюдению чистоты воздуха, 1986 г.), которое охватывает нормы соблюдения чистоты воздуха, имеет Германия. При отсутствии или неполноте предписаний по ограничению эмиссий в «ТА-воздух 86» в процессе очистки воздуха руководствуются нормами ДИН и предписаниями VDI (союза немецких инженеров). Но в этих предписаниях не указаны точные предельные эмиссионные значения для всех компонентов. Так, например, для эмиссий СО и диоксинов/фуранов действует принцип минимизации, т. е. их содержание должно соответствовать уровню техники и иметь минимальные значения.

Наряду с приведенными выше предписаниями в отдельных отраслях, в том числе и на отдельных предприятиях, имеются собственные предельные значения эмиссий, которые обычно строже общих нормативных предписаний.

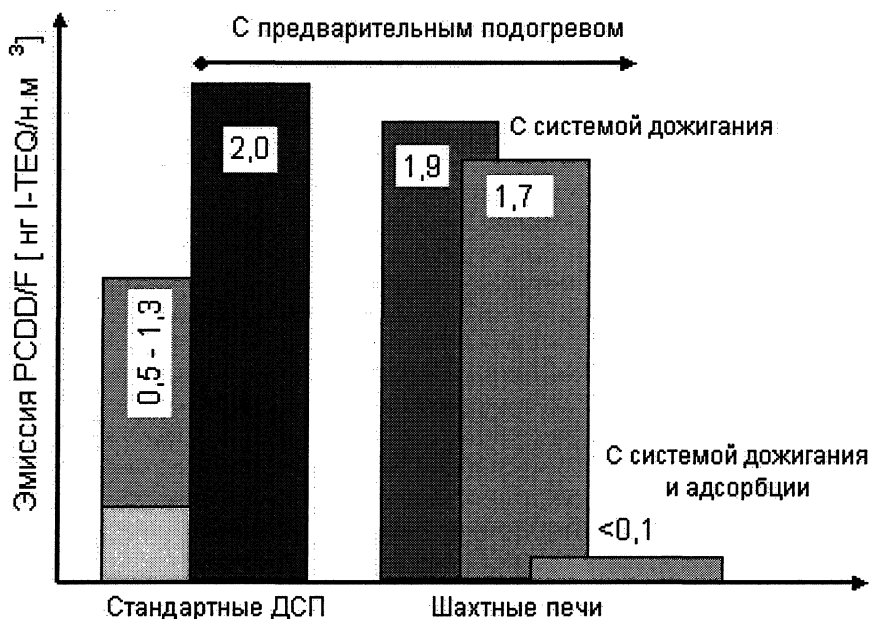


Рис. 1. Типичное содержание PCDD/F в отходящих газах

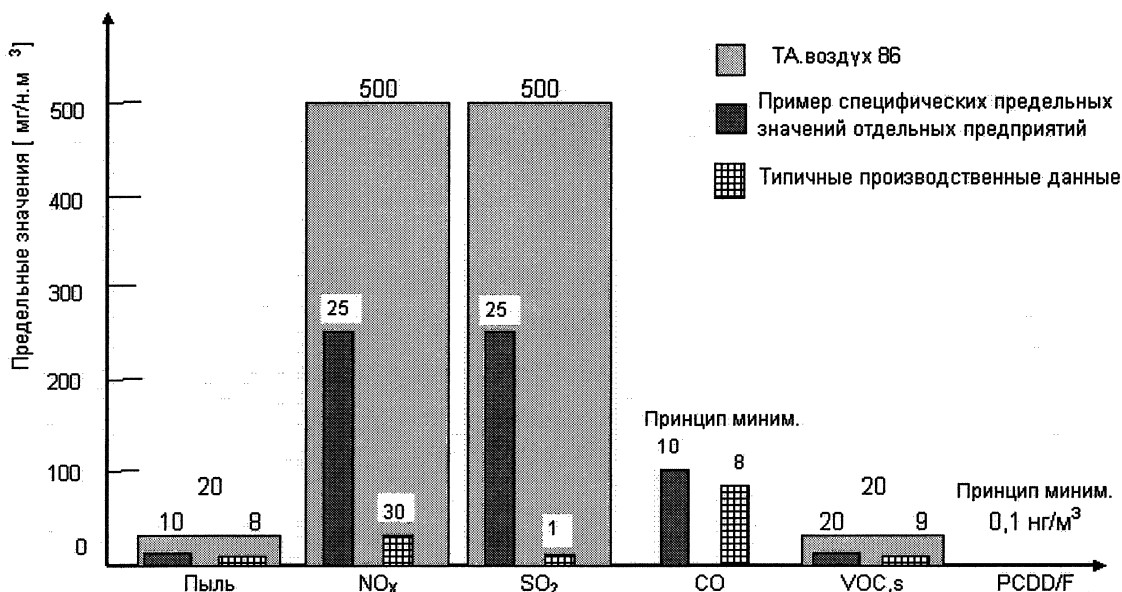


Рис. 2. Предельные значения эмиссий и типичные эксплуатационные параметры ДСП

На рис. 2 представлены предельные значения эмиссий сталеплавильных агрегатов согласно «ТА-воздух 86». Здесь также дан пример более строгих предельных значений швейцарского электросталеплавильного предприятия «Герлафинген» и показатели достигнутых параметров отходящих газов после инсталляции эффективной системы очистки отходящих газов. В представленном случае предельное значение CO составляет 100 мг/нм<sup>3</sup> – это значение ниже заданного значения. Так как в отходящих газах ДСП находятся вещества 1 класса, предельное значение VOC составляет 20 мг/нм<sup>3</sup>. Предельные значения содержания пыли, NO<sub>x</sub> и SO<sub>2</sub> не представляют собой проблемы для новейших установок, которые находятся на стадии «со-

временного уровня техники». Они могут быть выдержаны без особых проблем, однако для достижения допустимых значений VOC и PCDD/F требуются соответствующие эффективные системы химической очистки газов и фильтровальные установки.

Для диоксинов/фуранов в соответствии с «ТА-воздух 86» действует принцип минимизации. Здесь у отдельных эксплуатационников ДСП также имеются свои предельные значения эмиссий. Эти значения лежат в пределах 1...0,1 нг I-TEQ/нм<sup>3</sup> (интернациональное значение концентрации эквивалентной токсичности). Так, для эксплуатационников ДСП в Швейцарии действует предельное значение 0,5 нг I-TEQ/нм<sup>3</sup> и номинальное значение

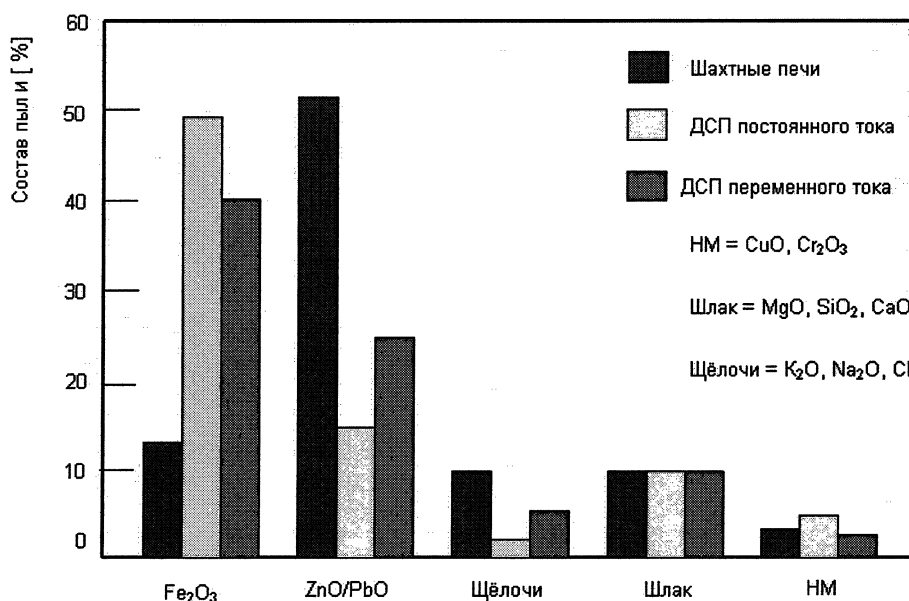


Рис. 3. Типичный состав пыли ДСП.  
Главные компоненты системы очистки отходящих газов

0,1 нг I-TEQ/нм<sup>3</sup> (в случае экономической приемлемости), которое в случае правильного выбора системы газоочистки фактически значительно ниже. Тем не менее, в ЕС существуют сталеплавильные предприятия, которые не выдерживают предельных значений PCDD/F.

Наряду с вредными газовыми компонентами пыль фильтровальных установок ДСП содержит и другие вещества, которые при хранении или повторном применении могут привести к различным проблемам (рис. 3). Вследствие возрастающей доли автомобильного и хозяйственного лома особенно проявляется все повышающаяся доля цинка.

**Способы нейтрализации выбросов.** В зависимости от типа печи (переменного или постоянного тока, с предварительным или без предварительного подогрева лома) линия очистки отходящих газов (охлаждение, отделение пыли и т. д.) комплектуется следующим образом (рис. 4).

Как уже было отмечено, при предварительном подогреве лома, а также при загрузке маслосодержащего лома в обычную печь в отходящие газы попадает большое количество органических веществ (VOC и PCDD/F). В экспериментах с различными установками производителями и эксплуатационниками шахтных печей установлено [1], что наиболее эффективным путем снижения уровня вредных веществ является их термическое разложение в камере дожигания, которая расположена непосредственно после ДСП. Степень разложения вредных веществ зависит от температуры, продолжительности реакции и интенсивности смешивания газовых потоков [2], (рис. 5).

Для дожигания СО вполне достаточен нагрев отходящих газов выше 600 °С в присутствии кислорода. Для разложения VOC необходима температура отходящих газов выше 750 °С и время протекания реакции 1,5 с. В обоих случаях отходящий газ после достижения требуемых значений температуры и времени реакции может быть охлаждён с различной скоростью.

Однако это несвойственно для PCDD/F. С одной стороны, для их термического разложения необходима температура не ниже 850 °С и время реакции 1,5 с; с другой стороны при низких температурах происходит обратное восстановление PCDD/F, так называемый «новосинтез» [2].

У стандартной ДСП, как правило, не возникает большой проблемы достижения температуры отходящих газов выше 850 °С. В то же время в шахтной печи после загрузки лома на удерживающие пальцы в верхней части столба металлолома происходит быстрое понижение температуры первичных отходящих газов до 250 °С. Такая низкая температура с последующим медленным её повышением способствует образованию VOC и PCDD/F. Поэтому в печах такого типа необходима установка камеры дожигания с газовыми горелками с тем, чтобы обеспечить температуру отходящих газов выше 850 °С и время реакции 1,5 с [2].

Образование PCDD/F происходит при «новосинтезе» в температурной зоне от 550...450 °С до 250...150 °С. Чтобы полностью избежать «новосинтеза» PCDD/F при охлаждении газов, необходимо быстро пройти температурную зону от 550 °С до 150 °С. Но охлаждать отходящие газы не обяза-

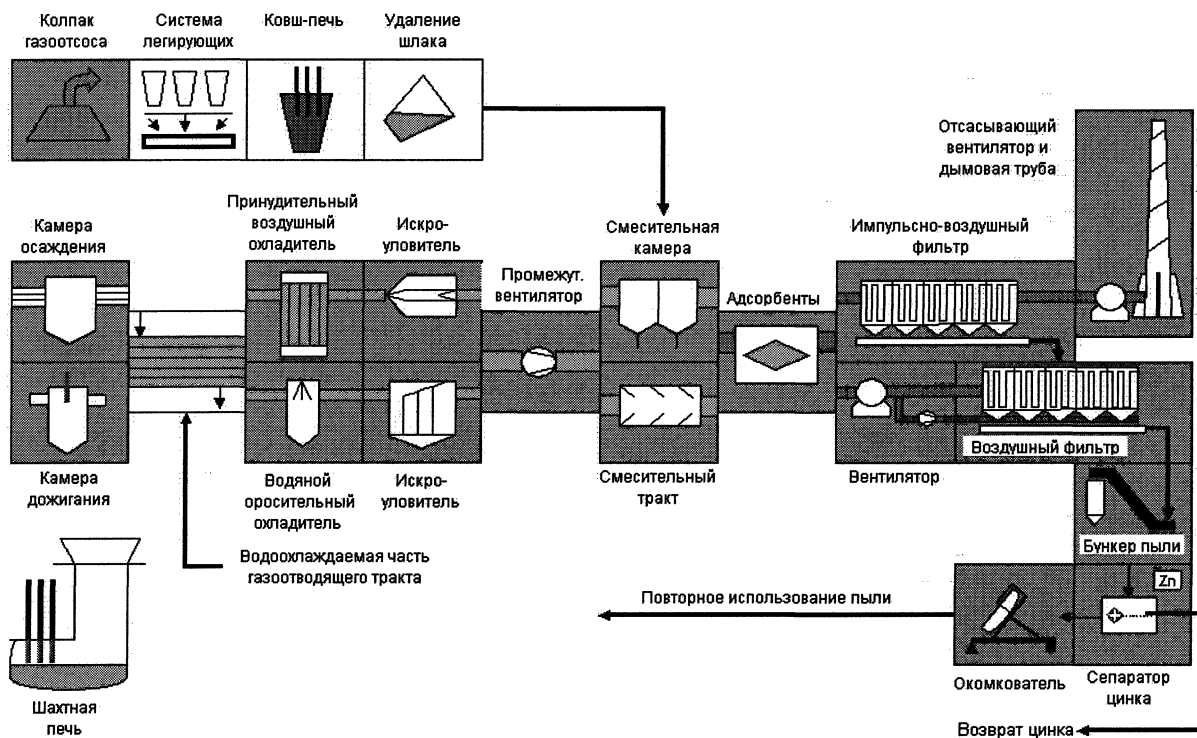


Рис. 4. Модульная компоновка системы очистки газов ДСП

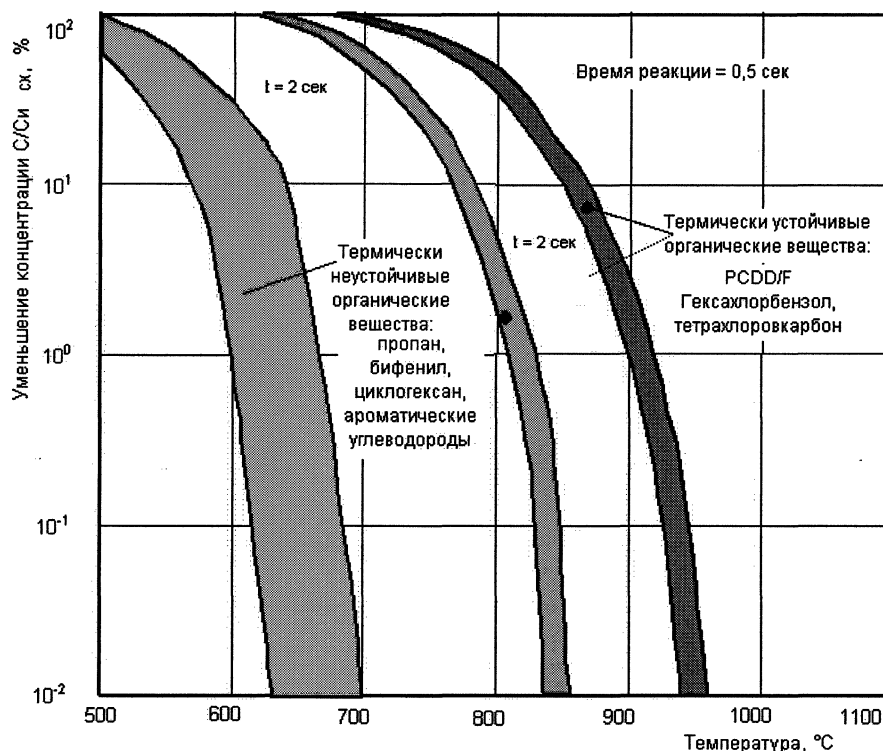


Рис. 5. Термическое дожигание органических компонентов в системе газоочистки ДСП

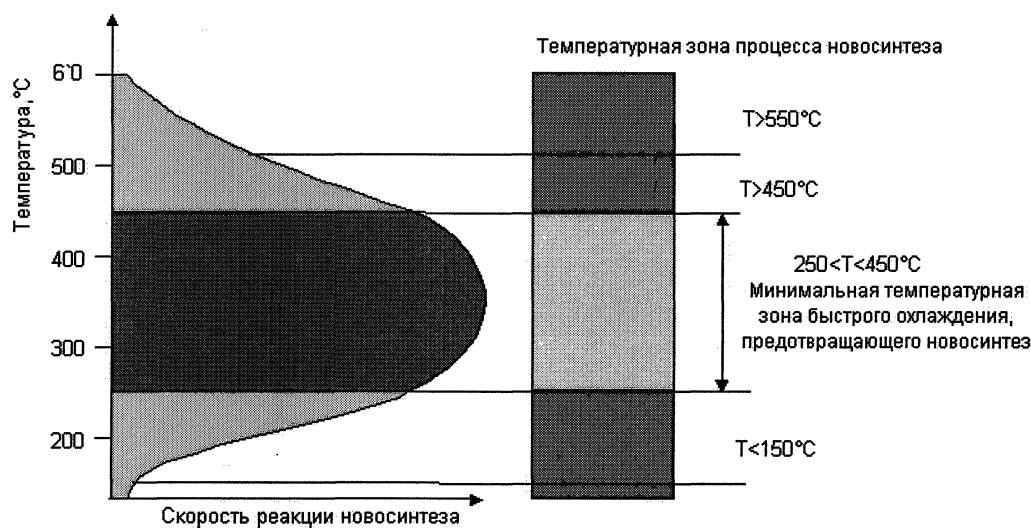


Рис. 6. Температурная зона «Новосинтеза»

тельно до 150 °С. Как показывает практика [1], при температуре ниже 250 °С процесс «новосинтеза» проявляется незначительно (рис. 6).

Высокая скорость охлаждения газа может быть достигнута путём применения оросительного охладителя. Так, при впрыскивании воды около 1 л/ч·м<sup>3</sup> отходящий газ может быть охлаждён в течение одной секунды с 650 до 200 °С [1]. При применении двойных сопел, когда вода впрыскивается вместе со сжатым воздухом, азотом или паром, диаметр капель воды уменьшается, что значительно повышает скорость охлаждения газов. Этим мероприятием можно сократить конструк-

тивную длину оросительного охладителя.

**Дополнительные способы нейтрализации выбросов PCDD/F.** Дополнительно к вышеописанному процессу термической обработки отходящих газов с последующим резким водяным охлаждением для достижения допустимых значений PCDD/F менее 0,1 нг I-TEQ/м<sup>3</sup> аналогично установкам сжигания отходов необходимы дальнейшие мероприятия. Одним из эффективных методов достижения допустимых значений при нормальном режиме работы печи является дозированное введение в поток адсорбентов перед фильтром отходящих газов, например активированного угля,

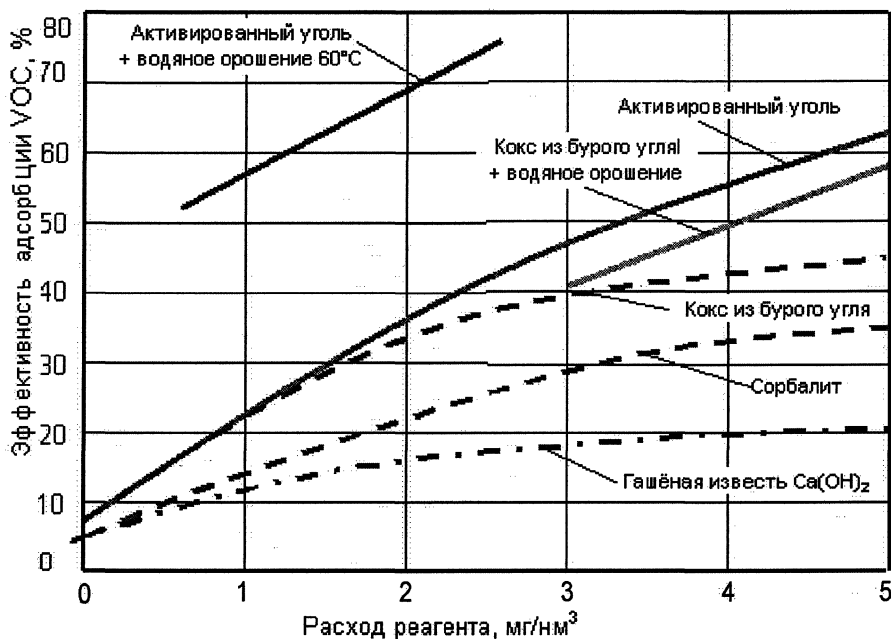


Рис. 7. Эффективность адсорбции VOC

печного кокса или сорбалиита – применение так называемой технологии адсорбции в потоке газа.

Подробные исследования на опытной установке предприятия «Герлафинген», а также длительные испытания на других различных установках показали, что самые высокие степени осаждения VOC достигаются при применении активированного угля и печного кокса [2] (рис. 7). Аналогичный процесс осаждения свойственен для PCDD/F, причём степени осаждения при этом достигали более 90 %. Опыты показали также, что большое значение имеет способ ввода адсорбционных веществ.

Наряду с проблемами VOC и PCDD/F на многих ДСП имеют место повреждения фильтров вследствие попадания искр из печи, однако эта проблема успешно решается установкой эффективных искрогасителей.

**Заключение.** Благодаря интенсивным исследованиям в последние десятилетия на сталепла-

вильных предприятиях появились различные системы очистки газов, которые позволяют соблюдать требуемые законом экологические предельные значения с учётом их экономической целесообразности. Непрерывная интеграция экологических технологий в отдельных отраслях сталеплавильной индустрии является шагом к достижению цели – безотходного и безвредного металлургического производства.

#### Литература

1. *Emission Control for Arc Furnace Technology / E. Kaiser, J. Lehner, M. Bourge, V. Knoth // METEC Congress 1999, Düsseldorf, June 13–14. 6th European Electric Steelmaking Conference. – P. 98–102. – (METEC-Metallurgy Technology).*
2. *Waste gas purification and waste free plant concept for EAF / P. Steger, A. Friedacher, J. Lehner, W. Gebert // Middle east steel congress 23 to 25th of may 1999. Saudi-Arabien, Qatar.*

Поступила в редакцию 17 марта 2009 г.

## ВЛИЯНИЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ПРИСАДКИ ЛЕГИРУЮЩИХ НА СВОЙСТВА СПЛАВА ХН55ВМТКЮ, ВЫПЛАВЛЕННОГО ПО СХЕМЕ ОИП + ВДП

*Б.В. Ощепков, Т.А. Жильцова*

## INFLUENCE OF SEQUENCES OF ADDITION OF ALLOYING UPON CHARACTERISTICS OF THE NICKEL-BASED HEAT-RESISTANT ALLOY

*B.V. Oschepkov, T.A. Zhiltsova*

В ходе работы осуществлено электронно-микроскопическое исследование состава, формы, характера расположения неметаллических включений в образцах сплава ХН55ВМТКЮ. В ходе промышленных экспериментов изучено влияние порядка присадки легирующих элементов, присаживаемых в открытую индукционную печь (ОИП), на свойства жаропрочного сплава ХН55ВМТКЮ, выплавленного по схеме ОИП + ВДП. Только за счёт изменения порядка легирования удалось заметно повысить уровень механических свойств образцов сплава.

*Ключевые слова:* жаропрочные сплавы, порядок легирования, неметаллические включения.

Electronic-microscopic study of the composition, form, spacing of nonmetallic inclusions in the samples of the heat-resistant alloy is realized. During the industrial experiments the influence of the sequences of addition of alloying upon characteristic of heat-resistant alloy is studied. Only due to the change the sequences of addition of alloying the rate of mechanical characteristic of the alloy has been raised.

*Keywords:* heat-resistant alloy, sequences of addition of alloying, nonmetallic inclusions.

Сплав ХН55ВМТКЮ (ЭИ929) рекомендован для изготовления лопаток газовых турбин с длительным сроком службы при различных температурах [1]. Поиск экономически оправданных путей повышения уровня механических свойств этого и подобных сплавов в условиях эксплуатации (при температурах порядка 700...950 °С) – актуальная задача, решению которой посвящена настоящая работа.

Механические свойства сплава в значительной степени определяются составом, количеством и характером распределения неметаллических включений. В ходе работы при помощи растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6460LV, оснащенного дисперсионно-энергетическим спектрометром фирмы «Oxford Instruments» для проведения количественного рентгеноспектрального микроанализа, исследованы шлифы образцов сплава ХН55ВМТКЮ, прошедшего пластическую деформацию.

Определённый (по данным микрорентгеноспектрального анализа) средний состав металла вполне соответствует заявленной марке: Al – 4,32, Ti – 1,89, V – 0,33, Cr – 10,69, Fe – 0,69, Co – 12,82, Ni – 58,71, Mo – 5,54, W – 5,02 мас. %.

Исследованные образцы содержат два типа

неметаллических включений, которые по данным микрорентгеноспектрального анализа могут быть идентифицированы как нитриды титана (первый тип включений) и карбиды с повышенным содержанием молибдена и вольфрама (второй тип). Микрофотографии, иллюстрирующие особенности расположения этих включений, представлены на рис. 1, 2 и 3.

Включения первого типа (на фотографиях они имеют чёрный цвет) изометричны, имеют размер порядка 10 мкм и ниже. Встречаются по одному или небольшими группами. Связь расположения таких включений с границами зёрен металла не прослеживается. Составы (в ат. %) включений данного типа, определённые по данным микрорентгеноспектрального анализа:

[N] – 45...56;

[Ti] – 41,5...45;

[Ni] – 1...5;

[Cr] – 0,4...4,0;

[W] – 0,13...0,44;

[Co] – 0,00...1,16;

менее процента V, Mo, Al, Fe.

Из этих данных можно заключить, что включения первого типа – частицы TiN с небольшим количеством примесей.

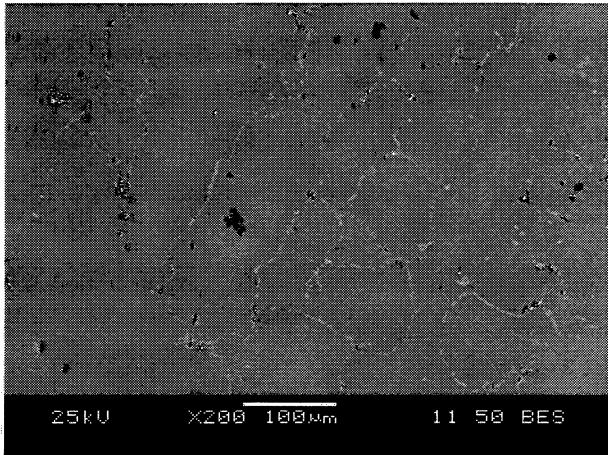


Рис. 1. Микрофотография неметаллических включений в сплаве ХН55ВМТКЮ.  $\times 200$

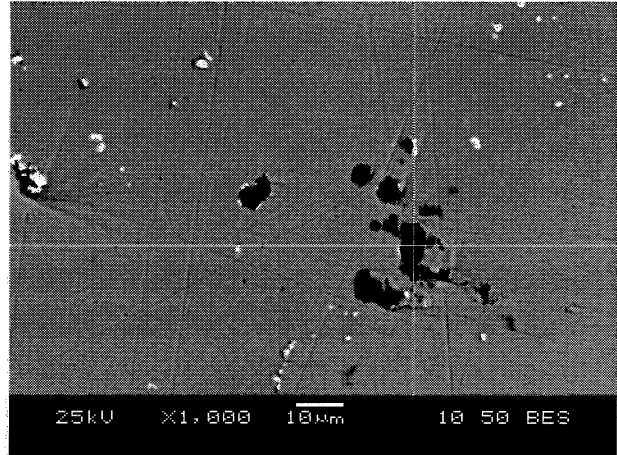


Рис. 2. Микрофотография нитридных включений в сплаве ХН55ВМТКЮ.  $\times 1000$

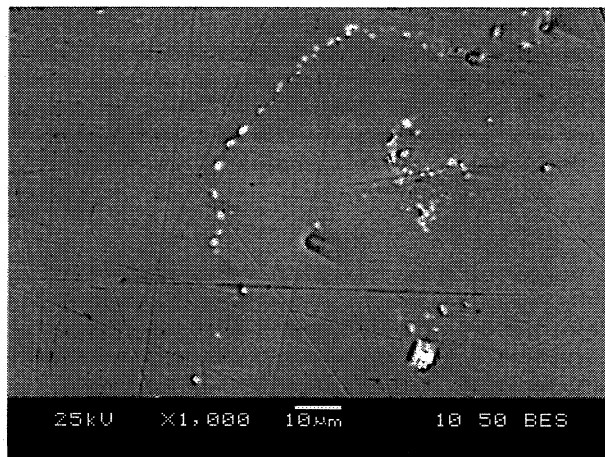


Рис. 3. Микрофотография цепочки карбидных включений вдоль границы между зёрнами в сплаве ХН55ВМТКЮ.  $\times 1000$

Включения второго типа (на фотографиях – светлые) имеют средний размер порядка 2 мкм и располагаются цепочками по границам зёрен металла. Составы (в ат. %) некоторых включений данного типа, определённые по данным микро-рентгеноспектрального анализа, представлены в табл. 1. Высокое содержание углерода в этих включениях можно объяснить тем, что существенную их часть составляют карбиды вида  $MC_2$  (в частности,  $MoC_2$ ,  $WC_2$ ). Возможность существования такого типа фаз в подобных системах была продемонстрирована, например, в работе [2].

Рассматривая данные этой таблицы, следует учитывать, что из-за относительно небольшого размера включений этого типа, при определении их состава вероятно ошибка, связанная с «зачерпыванием» лучом анализатора металла, находящегося за включением. В результате содержание никеля во включениях этого типа, вероятно, завышено, а углерода, молибдена, вольфрама и других элементов – занижено.

Зёрна металла исследованных образцов сплава неправильной формы, изометричны и имеют размеры 50–120 мкм. Состав металла (мас. %),

Таблица 1

Результаты определения состава карбидных включений (ат. %)

| [C]   | [Mo]  | [W]  | [Ni]  | [Cr]  | [Co] | [Ti] | [Al] | [Fe] | [V]  |
|-------|-------|------|-------|-------|------|------|------|------|------|
| 46,97 | 10,48 | 3,71 | 20,93 | 7,93  | 6,07 | 1,38 | 2,19 | 0,35 | 0    |
| 41,77 | 10,75 | 5,24 | 22,89 | 8,61  | 6,69 | 1,40 | 2,26 | 0,39 | 0    |
| 41,89 | 11,24 | 4,63 | 23,41 | 8,22  | 6,31 | 1,40 | 2,55 | 0,35 | 0    |
| 45,18 | 10,46 | 4,32 | 21,88 | 7,76  | 5,98 | 1,37 | 2,57 | 0,47 | 0    |
| 48,05 | 22,40 | 4,43 | 4,97  | 16,42 | 2,10 | 0,89 | 0    | 0    | 0,74 |
| 46,90 | 15,40 | 3,69 | 14,48 | 12,43 | 3,84 | 0,89 | 1,73 | 0    | 0,63 |
| 59,26 | 9,27  | 5,94 | 12,06 | 6,50  | 4,24 | 0,99 | 1,74 | 0    | 0    |

определённый на чистых от включений участках, представлен в табл. 2.

Для выплавки сплава ХН55ВМТКЮ рекомендуется [1] использование открытых индукционных печей (ОИП) с последующим применением вакуумного дугового переплава (ВДП). Очевидным направлением увеличения уровня полезных свойств сплава является видоизменение процесса его выплавки.

Полученные результаты металлографического исследования позволяют сделать вывод о том, что карбидные включения оказывают более сильное влияние на свойства сплава, чем нитридные. Несмотря на то, что включения обоих видов, очевидно, образуются на стадии выплавки металла в ОИП, именно карбидные включения располагаются по границам зёрен сплава и оказывают влияние на его жаропрочность. Нитридные включения сосредоточиваются в объеме зёрен металла.

Меняя порядок присадки легирующих элементов, можно оказать влияние на процесс карбидообразования, что должно сказаться на потребительских свойствах металла. В пользу этого предположения говорит разработанный ранее способ выплавки сплавов на основе никеля с присадкой металлического хрома в расплав [3, 4]. По этой технологии на сплаве ХН75МБТЮ получили повышенные технологической пластичности и длительной прочности, а на сплаве Х20Н80 рост пластичности сопровождался увеличением живучести.

Целью следующего этапа настоящей работы стало изучение влияния порядка присадки легирующих в ОИП на длительную прочность и механические свойства сплава ХН55ВМТКЮ после ВДП.

Выплавку сплава ХН55ВМТКЮ в открытой индукционной печи (ОИП) проводили по действующей технологии сплавления свежих материалов и собственных отходов по трем вариантам:

1) в завалку загружали отходы, никель, кобальт, вольфрам, металлический хром. В конце плавления добавляли в следующей последовательности феррованадий, молибден, алюминий и титан;

2) в завалку – отходы, никель, кобальт, вольфрам, в конце плавления – феррованадий, молибден, алюминий, титан и хром;

3) в завалку – отходы, никель, кобальт, вольфрам, хром, в конце плавления – феррованадий, алюминий, титан и молибден.

Таким образом, второй вариант отличается от первого (базового) тем, что хром добавляется в конце легирования, а не находится в завалке. Третий вариант выплавки отличается от первого очередностью присадки молибдена.

Разливку металла осуществляли на МПНЛЗ в кристаллизатор – круг диаметром 120 мм. Переплав электродов в ВДП проводили по действующей технологии на заготовку – круг диаметром 160 мм. Прокатку слитков на сортовую заготовку проводили на круг диаметром 38 мм. Изучение и контроль металла проводили в готовом сорте – круг диаметром 38 мм.

Химический состав образцов сплава после ВДП приведен в табл. 3.

Механические свойства и длительная прочность сплава ХН55ВМТКЮ приведены в табл. 4.

Основной режим термообработки при испытании длительной прочности включал: нагрев до

Результаты определения состава металла, свободного от включений (мас. %)

Таблица 2

| [Al] | [Ti] | [V]  | [Cr]  | [Fe] | [Co]  | [Ni]  | [Mo] | [W]  |
|------|------|------|-------|------|-------|-------|------|------|
| 4,25 | 1,83 | 0    | 10,18 | 0,79 | 13,10 | 58,54 | 5,60 | 5,69 |
| 4,40 | 1,51 | 0,54 | 10,57 | 0,58 | 13,02 | 58,85 | 5,47 | 5,06 |
| 4,35 | 1,24 | 0    | 10,32 | 0,72 | 13,30 | 58,42 | 5,44 | 6,20 |

Химический состав сплава ХН55ВМТКЮ

Таблица 3

| Вариант технологии | Содержание элементов, мас. % |      |      |      |       |      |       |       |      |      |      |       |       |
|--------------------|------------------------------|------|------|------|-------|------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|
|                    | [C]                          | [Al] | [Ti] | [V]  | [Cr]  | [Fe] | [Co]  | [Ni]  | [Mo] | [W]  | [Si] | [P]   | [S]   |
| 1                  | 0055                         | 4,3  | 1,99 | 0,33 | 10,68 | 0,70 | 12,87 | 58,73 | 5,24 | 5,16 | 0,45 | 0,013 | 0,008 |
| 2                  | 0,062                        | 4,36 | 1,91 | 0,44 | 10,80 | 0,62 | 11,09 | 58,75 | 5,78 | 5,28 | 0,48 | 0,014 | 0,007 |
| 3                  | 0,065                        | 4,32 | 1,89 | 0,33 | 10,69 | 0,69 | 12,86 | 58,70 | 5,54 | 5,02 | 0,50 | 0,015 | 0,009 |

Механические свойства и длительная прочность сплава ХН55ВМТКЮ

Таблица 4

| Вариант технологии | Количество плавок, шт. | Длительная прочность, м <sup>2</sup>                   |                  |              |            |
|--------------------|------------------------|--|------------------|--------------|------------|
|                    |                        | Температура 900 °С,<br>$\sigma = 2711 \text{ кДж/м}^2$ | $\sigma_b$ , МПа | $\sigma$ , % | $\Psi$ , % |
| 1                  | 2274                   | 72,7   | 7095,2           | 18,85        | 29,9       |
| 2                  | 6                      | 79,2   | 7134,4           | 18,18        | 30,5       |
| 3                  | 6                      | 82,3   | 7114,8           | 22,3         | 31,4       |
| Нормы по ТУ        |                        | 70   | 5684             | 8            | 12         |



1220 °С, выдержку в течение двух часов, охлаждение на воздухе; нагрев до 1050 °С в течение четырёх часов, охлаждение на воздухе; старение на воздухе при 850 °С в течение 8 часов.

Из представленных результатов видно, что изменение порядка присадки легирующих в ОИП коррелирует с улучшением свойств металла после ВДП. Однако роль легирующих элементов не одинакова. Изменение порядка присадки молибдена сказывается на свойствах металла сильнее, чем изменение способа добавления хрома в сплав.

#### Выводы

1. Проведено исследование состава, формы, характера расположения неметаллических включений в образцах сплава ХН55ВМТКЮ.

2. Экспериментально изучено влияние порядка присадки легирующих элементов, присаживаемых в открытую индукционную печь (ОИП) на свойства высокопрочного сплава ХН55ВМТКЮ, выплавленного по схеме ОИП + ВДП.

3. Установлено, что присадка металлического хрома и металлического молибдена при выплавке в ОИП в расплав (после введения алюминия и титана) положительно влияет на длительную прочность и другие механические свойства сплава ХН55ВМТКЮ в готовом сорте (после ВДП).

Работа проведена по научной программе Федерального агентства по образованию – «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 годы)», код проекта – 713 и при поддержке РФФИ, гранты №№ 07-08-12092 и 08-08-00416.

#### Литература

1. Масленков, С.Б. *Жаропрочные стали и сплавы: справочное издание* / С.Б. Масленков. – М.: *Металлургия*; 1983. – 192 с.

2. Choi, J. *Non-equilibrium synthesis of Fe–Cr–C–W alloy by laser cladding* / J. Choi, J. Mazumder // *Journal of materials science*. – 1994. – V. 29. – P. 4460–4476.

3. Ощепков, Б.В. *Совершенствование технологии производства сплава ХН75МБТЮ в электропечах* / Б.В. Ощепков // *Сталь*. – 2002. – № 5. – С. 27–29.

4. *Разработка технологии производства сплава Х20Н80 с повышенной пластичностью и живучестью* / Б.В. Ощепков, Е.А. Трофимов, Б.И. Леонovich, А.В. Григорук // *Сталь*. – 2008. – № 8. – С. 43–46.

*Поступила в редакцию 10 февраля 2009 г.*

## ИЗГОТОВЛЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ФОРМ НА МЕТАЛЛОФОСФАТАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОСЕКУНДНЫХ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ИМПУЛЬСОВ\*

*А.С. Варламов, О.В. Ивочкина, Л.Г. Знаменский, Т.В. Самарина*

## MANUFACTURE OF CERAMIC MOLDING BOXES ON METALPHOSPHATES WITH APPLICATION OF NANOSECOND ELECTROMAGNETIC IMPULSES

*A.S. Varlamov, O.V. Ivochkina, L.G. Znamensky, T.V. Samarina*

Разработана новая технология изготовления керамических форм из наливных самотвердеющих смесей на основе металлофосфатных связующих с использованием наносекундных электромагнитных импульсов. Она позволяет ускорить цикл формообразования, исключить сушку форм и стержней, улучшить комплекс их физико-механических свойств. В результате улучшается качество поверхности отливок в литье по выплавляемым моделям.

*Ключевые слова:* литейная форма, литье по выплавляемым моделям, металлофосфатное связующее, наносекундные электромагнитные импульсы.

The new manufacturing techniques of ceramic mould from bulk self-hardening mixtures on the basis of metalphosphate binders with the usage of nanosecond electromagnetic impulses are developed. It allows accelerating the forming cycle, excluding the drying of moulds and cores, and improving the complex of their physical-mechanical properties. It results in improvement of the casting surface condition in founding by dispensable patterns.

*Keywords:* mould, founding by dispensable patterns, metalphosphate binder, nanosecond electromagnetic impulses.

В настоящее время в литье по выплавляемым моделям (ЛВМ) наибольшее распространение получили оболочковые формы на основе гидролизованного раствора этилсиликата (ЭТС) и объемные формы из наливных смесей на гипсовых или цементных связующих.

Этилсиликатные керамические формы обеспечивают требуемое качество отливок. Однако их производство характеризуется целым рядом недостатков, таких как: применение дорогостоящей оснастки, повышенная трудоемкость изготовления многослойной керамической оболочки, пожароопасность и ухудшение экологической обстановки в цехе при подготовке связующего (гидролиз ЭТС) из компонентов: этилсиликата, спирта, растворов кислот, а также дороговизна этих материалов [1].

Наливные самотвердеющие смеси на основе гипсовых и цементных связующих с кремнеземистым наполнителем относительно недорогие. Первые не позволяют получать отливки из черных сплавов с высокой температурой заливки из-за разложения гипса при температурах выше 1200 °С, что приводит к поражению отливок газовыми ра-

ковинами по всей поверхности. Вторые пригодны для производства отливок из любых сплавов, но имеют следующие существенные недостатки: длительный цикл формообразования, неудовлетворительные газопроницаемость и прочностные характеристики форм и стержней, низкая трещиностойчивость керамических форм и стержней в процессе их прокалики и заливки расплавом.

В связи с этим очевидна необходимость создания такого состава и способа приготовления наливной самотвердеющей смеси, которые обеспечили бы ускоренный цикл формообразования, повышенные газопроницаемость, прочность и трещиностойчивость керамических форм и стержней при прокалике, их легкую выбиваемость, необходимые для улучшения качества изготовления литьем по выплавляемым моделям крупногабаритных сложнопрофильных и тонкорельефных отливок из различных сплавов.

Для реализации поставленной задачи перспективными являются смеси на металлофосфатах, но с учетом специфики точного литья. Так, было выдвинуто предположение, что условиям ЛВМ

\* Научная статья выполнена по проекту № 2.1.2/2811 АБЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 годы)».

удовлетворяет наливная самотвердеющая смесь на основе водного раствора алюмоборфосфатного концентрата (АБФК) как связующего, и мелкодисперсного кварцевого песка в качестве основного компонента наполнителя. Для ускорения формообразования (20...30 мин) и исключения сушки изготавливаемых форм и стержней используется химическое затвердевание смеси за счет введения отвердителя к АБФК (периклаза). При этом варьирование количества периклаза в смеси позволяет регулировать продолжительность ее затвердевания.

АБФК в водной среде подвергается гидролизу с образованием раствора фосфорной кислоты, который взаимодействует с железом на частицах мелкодисперсного кварцевого песка с выделением водорода. Этот процесс, протекающий на границе «связующее–наполнитель», и химическое затвердевание смеси обеспечивают формирование равномерной пористой структуры керамических форм и стержней. Такая структура создает условия для повышения их газопроницаемости. На рис. 1 представлена структура излома формы после прокалики, снятая на электронном растровом низковакуумном микроскопе JEOL JSM 6460LV с волновым анализатором.

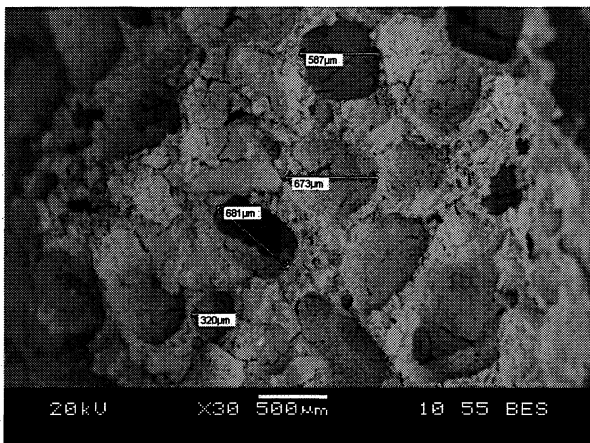


Рис. 1. Структура керамической формы

Диспергирование частиц кварцевого песка до зернистости 10...100 мкм обеспечивает высокое качество отпечатка форм, а также их требуемые физико-механические характеристики. При этом диспергирование может быть осуществлено помолом исходного кварцевого песка, например, марок  $3K_3O_2O_3$  или  $5K_3O_2O_3$  (ГОСТ 2138–91) в вибромельницах с получением мелкодисперсного наполнителя на основе кремнезема изготавливаемых форм и стержней.

Для повышения трещиностойчивости предлагается введение в состав смеси высокопористого материала, например, керамзита, который создает своеобразный барьер, блокирующий возникновение и развитие трещин. В результате достигается минимальная склонность к образованию трещин (СОТ) керамических форм и стержней в процессе их прокалики.

В табл. 1 приведены характеристики разработанной смеси в сравнении с базовой, используемой в ЛВМ наливной формовочной массой на цементном связующем [2]. Для приготовления разработанной смеси навешивали расчетное количество АБФК и отвердителя к нему, керамзита и мелкодисперсного кварцевого песка. Затем отмеряли необходимое количество воды и готовили водный раствор АБФК плотностью 1250...1350 кг/м<sup>3</sup>. В подготовленный водный раствор АБФК засыпали мелкодисперсный кварцевый песок, керамзит и перемешивают их в течение 15...20 мин при скорости вращения крыльчатки 3000 об/мин. Отвердитель вводили непосредственно перед заливкой смеси в опоку.

В ходе разработки способа подготовки смеси был выявлен положительный эффект при обработке ее компонентов наносекундными электромагнитными импульсами (НЭМИ). Воздействие НЭМИ на смесь ингредиентов до введения отвердителя (периклаза) позволяет существенно улучшить реологические и физико-механические свойства смеси за счет ее электрофизической активации. Для этого в суспензию погружают медный излучатель, под-

Результаты испытаний смесей

Таблица 1

| Показатели                                   | Результаты испытаний смесей  |               |
|--|------------------------------|---------------|
|  | смесь на цементном связующем | смесь на АБФК |
| 1. Продолжительность затвердевания, мин      | 60...180                     | 18...25       |
| 2. Газопроницаемость, ед.                    | 8...10                       | 75...84       |
| 3. Прочность после выдержки на воздухе, МПа: |                              |               |
| а) 30 мин;                                   | 0                            | 0,21...0,35   |
| б) 1 ч;                                      | 0                            | 0,5...0,92    |
| в) 3 ч;                                      | 0,10...0,15                  | 2,5...4,1     |
| г) 24 ч                                      | 0,23...0,33                  | 5,0...6,6     |
| 4. Прочность при 700 °С, МПа                 | 0,40...0,43                  | 7,0...8,8     |
| 5. Выбиваемость (остаточная прочность), МПа  | 0,30...0,35                  | 0,01...0,03   |
| 6. Осыпаемость форм после прокалики, %       | 1,18...1,20                  | 0,11...0,15   |
| 7. СОТ, см <sup>2</sup> /кг                  | 12...18                      | 0             |
| 8. Газотворность, см <sup>3</sup> /г         | 10...12                      | 3...5         |

Влияние обработки НЭМИ на свойства смесей

| Показатели                                   | Обработка смеси НЭМИ<br>с удельной мощностью в импульсе, МВт/м <sup>3</sup> |      |      |
|--|---|------|------|
|  | 600   | 800  | 1000 |
| 1. Продолжительность затвердевания, мин      | 15  | 12   | 5    |
| 2. Газопроницаемость, ед.                    | 75  | 72   | 70   |
| 3. Прочность после выдержки на воздухе, МПа: |   |      |      |
| а) 1 ч;                                      | 1,20  | 1,80 | 1,70 |
| б) 24 ч                                      | 9   | 11   | 10   |
| 4. Прочность при 700 °С, МПа                 | 10  | 12   | 12,5 |

соединенный к генератору НЭМИ с параметрами: 1 МВт в импульсе, напряженность поля  $10^5 \dots 10^7$  В/м, продолжительность одного импульса  $10^{-9} \dots 10^{-10}$  с. Влияние НЭМИ на свойства смеси представлено в табл. 2.

Воздействие НЭМИ открывает возможность дополнительно улучшить физико-механические свойства смеси, в частности, существенно уменьшить продолжительность затвердевания смеси, упрочнить ее при затвердевании с сохранением приемлемого диапазона значений газопроницаемости. Влияние НЭМИ на кинетику упрочнения смеси на АБФК приведено на рис. 2.

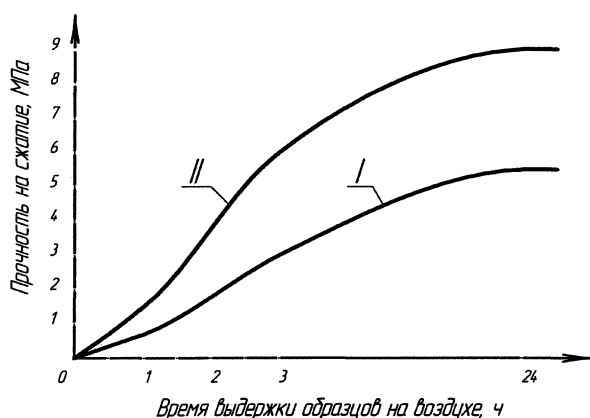


Рис. 2. Зависимость прочности при сжатии от времени выдержки на воздухе образцов форм на АБФК: I – без обработки смеси НЭМИ; II – с обработкой смеси НЭМИ

В целом, результаты испытаний показывают, что по сравнению с используемой в ЛВМ цементно-

кремнеземистой смесью [2] разработанная технология позволяет более чем в 3 раза ускорить цикл формообразования, исключить сушку форм и стержней, повысить их прочность более чем в 10 раз до уровня, который обеспечивает получение качественных крупногабаритных отливок и препятствует разрушению формы во время заливки металла, практически исключить осыпаемость и трещинообразование форм после прокалки, облегчить выбиваемость отливок из керамических форм, более чем в 2 раза снизить газотворность и увеличить в 6...10 раз газопроницаемость форм и стержней. Это позволило значительно улучшить качество поверхности сложнопрофильных, тонкорельефных отливок в литье по выплавляемым моделям.

Учитывая улучшенный комплекс полученных технологических свойств смеси, ее универсальный характер, разработанная технология изготовления керамических форм и стержней может быть использована в точном литье из различных сплавов (бронза, латунь, чугуна, стали и др.).

#### Литература

1. *Литье по выплавляемым моделям: монография / под общ. ред. Я.И. Шкленника, В.А. Озерова. – М.: Машиностроение, 1984. – 408 с.*
2. RU № 2252103. *Смесь наливная самотвердеющая для изготовления форм и стержней при производстве отливок по выплавляемым моделям / В.К. Дубровин, Б.А. Кулаков, А.В. Карпинский и др. // Бюллетень изобретений. – 2005. – № 14.*

Поступила в редакцию 25 февраля 2009 г.

## ПОДГОТОВКА ДИСПЕРСНЫХ СИЛИКАТНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ ТОЧНЫХ ЛИТЕЙНЫХ ФОРМ\*

*О.М. Пашнина, В.К. Дубровин, Д.А. Кибардин*

## PREPARATION OF DISPERSED SILICATE FILLERS FOR PRECISION CASTING MOLDS

*O.M. Pashnina, V.K. Dubrovin, D.A. Kibardin*

В статье рассмотрены вопросы подготовки силикатных наполнителей для оболочковых и объёмных форм по выплавляемым моделям. Проанализированы технологические параметры процессов активирующего диспергирования кварцевого песка и динаса. Показана целесообразность применения для этих целей вибрационных мельниц.

*Ключевые слова:* наполнитель, форма, кварц, динас, диспергирование, активация, мельница.

The article studies the issues of preparation of silicate fillers for foundring by dispensable patterns (shell and volumetrical molds). The technological parameters of processes of activating dispersion of silica sand and dinas are analyzed. The reasonability of application of chatter mill for these needs is shown.

*Keywords:* filler, mold, quartz, dinas, dispersion, activation, mill.

В литье по выплавляемым моделям для изготовления литейных форм в качестве наполнителя применяются дисперсные материалы на основе диоксида кремния в фазе  $\beta$ -кварца, а также тридимита. Для получения необходимого фракционного состава и требуемых технологических свойств исходные зернистые материалы (кварцевый песок, динас) целесообразно подвергнуть активирующему диспергированию, изменяющему их энергетическое состояние.

С позиции теории разрушения при измельчении имеет место увеличение потенциальной энергии вещества и повышение его химической активности вследствие увеличения поверхностной энергии  $\Delta G_{\text{пов}}$  и энергии внутреннего строения  $\Delta G_{\text{деф}}$  [1]:

$$G_{\text{акт}} = \Delta G_{\text{пов}} + \Delta G_{\text{деф}}. \quad (1)$$

Активацию веществ механическими силами можно разделить на следующие ступени: разрушение, образование новой поверхности и измельчение. В результате происходит скопление энергии в поверхностном слое на границе раздела фаз, которое влечет изменение термодинамических функций вещества. Увеличение свободной поверхности, уменьшение размера частиц и радиуса кривизны их поверхности влекут за собой изменение свободной энергии. Работа диспергирования и изменение свободной энергии при этом можно определить по формуле В. Томсона:

$$\Delta G = 2\sigma V/r, \quad (2)$$

где  $\sigma$  – удельная поверхностная энергия;  $V$  – мольный объем;  $r$  – радиус частицы.

Известно, что активированные измельчением минеральные вещества характеризуются повышенным запасом свободной энергии, при этом только 5...10% ее связано с увеличением поверхностной энергии. Изменение внутренней энергии вещества под действием механических сил – главное слагаемое прироста запаса свободной энергии. Изменение запаса свободной энергии вещества, подвергнутого действию механических сил, можно объяснить остаточными напряжениями упругих деформаций, а время действия механохимической активации связать со скоростью релаксации остаточных напряжений.

Согласно другим представлениям активация механическими силами связана не с упругими, а с пластическими деформациями, однако и в этом случае изменение свободной энергии вещества равно работе внешних сил. Различия между этими представлениями об активации состоят в том, что выделение аккумулированной энергии в одном случае связано с релаксацией упругих деформаций, а в другом – с релаксацией остаточных напряжений с сохранением формы и размеров деформированных частиц [2].

Применение механических методов актива-

\* Научная статья выполнена по проекту № 2.1.2/2811 АВИЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 годы)».

пии в процессе приготовления кристаллогидратных формовочных смесей для литейного производства позволяет качественно воздействовать на их технологические свойства. Вещества способны изменять свое строение и свойства под воздействием механических сил – физического процесса трения.

В литейных цехах выбор оборудования для измельчения необходимо связывать как с требуемыми параметрами диспергирования, так и с удобством в эксплуатации; производительностью; оптимальным расходом электроэнергии; регулируемостью процесса диспергирования. Поэтому для тонкого помола песка возможно применение измельчителей: шаровых или вибрационных мельниц.

Вращающиеся мельницы с мелющими телами наиболее просты по конструкции и надежны в работе. Помольная камера на 25...40 % объема заполнена мелющими телами и измельчаемым материалом. При вращении мелющие тела увлекаются силой трения и центробежным эффектом стенок барабана, поднимаются на некоторую высоту и падают вниз, измельчая частицы в зоне соприкосновения шаров. Материал перемещается вдоль барабана за счет естественного напора при непрерывной его подаче.

Энергонапряженность шаровой мельницы равна [3]

$$N = \frac{4}{\pi} BK\gamma\sqrt{D}, \quad (3)$$

где  $D$  – диаметр помольной камеры, м;  $\gamma$  – насыпной вес мелющих тел, равный 0,6...0,75 удельного

веса их материала;  $K$  – коэффициент, учитывающий свойства измельчаемого материала (обычно 25...30 %).

Производительность вращающихся мельниц пропорциональна их геометрическим размерам, а удельная (на единицу объема) – возрастает лишь пропорционально корню квадратному из диаметра помольной камеры. В связи с этим высокопроизводительные шаровые мельницы имеют весьма большие размеры.

Для снижения энергонапряженности необходима мельница, в которой движение мелющих тел осуществляется с ускорением, значительно превышающим ускорение силы тяжести. Этому условию удовлетворяет вибрационная мельница. Принцип действия вибрационной мельницы основан на приведении массы шаров и измельчаемого материала в круговое движение посредством вибратора, сопряженного с электродвигателем. Частицы песка, попадая в пространство между шарами, разрушаются.

Выражение для энергонапряженности имеет вид [4]

$$N \sim \sum G_i \frac{V^2}{2g}, \quad (4)$$

где  $N$  – энергонапряженность – мощность, сообщаемая единице загрузки, кВт;  $G_i$  – вес  $i$ -й частицы, кг;  $V$  – скорость движения  $i$ -й частицы, м/с;  $g$  – ускорение силы тяжести, м/с<sup>2</sup>.

Таким образом, в вибрационной мельнице величина энергонапряженности зависит от величины

Таблица 1

Фракционный состав и удельная поверхность кварцевого песка

| Тип мельницы        | Материал                 | Количество фракции в соответствии с номерами сит, % |      |       |       |       |       |       |       |       |       | Удельная поверхность м <sup>2</sup> /г |
|---------------------|--------------------------|---|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
|                     |                          | 1,0   | 063  | 04    | 0315  | 02    | 016   | 01    | 005   | 0063  | тазик |  |
| Исходный            |                          | 0,02  | 0,50 | 42,92 | 38,94 | 16,14 | 0,94  | 0,34  | 0,12  | 0,02  | 0,06  | 480                                    |
| Вращающаяся шаровая | Диспергированный 900 мин | –   | –    | –     | 0,30  | 11,02 | 14,64 | 21,02 | 22,50 | 14,10 | 16,42 | 1500                                   |
|                     | Вибрационная             | Диспергированный 90 мин                             | –    | –     | –     | 0,22  | 10,40 | 15,50 | 20,56 | 22,06 | 15,06 |  |

Таблица 2

Фракционный состав и удельная поверхность динаса

| Тип мельницы        | Материал                 | Количество фракции в соответствии с номерами сит, % |       |       |      |      |      |       |       |       |       | Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г |
|---------------------|--------------------------|---|-------|-------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|---|
|                     |                          | 1,0   | 063   | 04    | 0315 | 02   | 016  | 01    | 005   | 0063  | тазик |   |
| Исходный            |                          | 39,98   | 41,15 | 15,10 | 1,44 | 1,79 | 0,18 | 0,34  | 0,02  | –     | –     | –                                       |
| Вращающаяся шаровая | Диспергированный 200 мин | –   | –     | 0,04  | 0,88 | 8,00 | 6,72 | 12,00 | 21,24 | 20,00 | 31,12 | 1520                                    |
| Вибрационная        | Диспергированный 20 мин  | –   | –     | –     | 0,76 | 8,02 | 7,05 | 13,28 | 20,04 | 22,00 | 28,85 |   |

средней скорости частиц загрузки (в том числе мелющих тел) и интенсивности процесса измельчения.

Эффективность работы шаровой вращающейся и вибрационной мельниц была оценена экспериментально. В этих типах мельниц произведено диспергирование кварцевого песка марки 5К<sub>3</sub>О<sub>2</sub>03 (ГОСТ 2138–91) и отработанного динаса. В табл. 1 и 2 соответственно приведены фракционные составы измельченного песка и динаса в зависимости от необходимого времени диспергирования для получения требуемого фракционного состава.

Зависимость производительности рассматриваемых типов мельниц от потребляемой мощности при сухом измельчении кварцевого песка можно представить на рис. 1. Характер зависимости линейный и угол наклона прямой к оси абсцисс позволяет оценить разницу между производи-

тельностью мельниц при измельчении кварцевого песка до дисперсности менее 160 мкм.

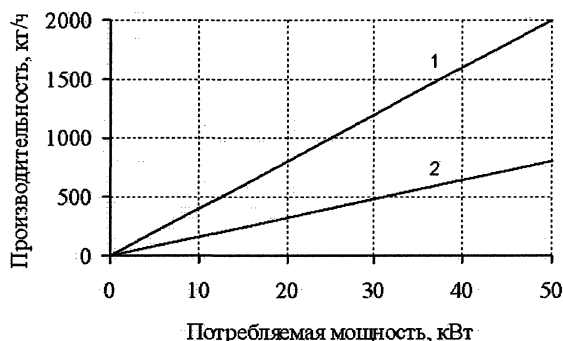


Рис. 1. Зависимость производительности мельниц от средней потребляемой мощности: 1 – вибромельница; 2 – шаровая мельница

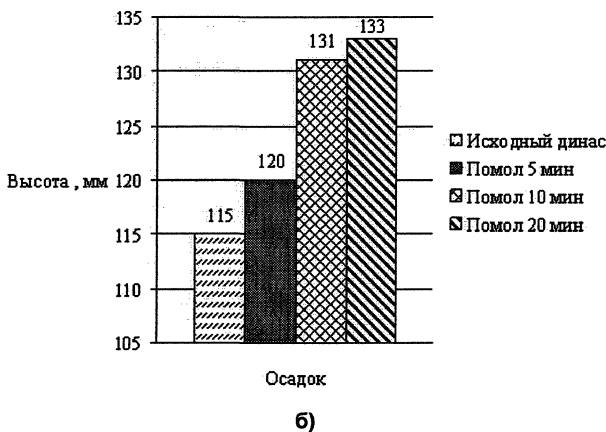
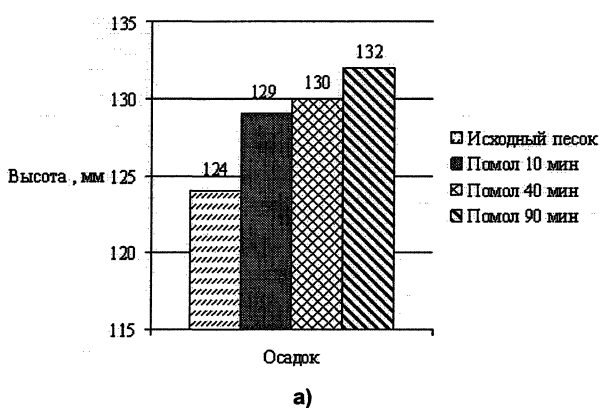


Рис. 2. Седиментационная устойчивость диспергированных силикатных материалов в вибрационной мельнице: а) кварцевый песок; б) динас

Зерновой состав наполнителя и тонкость его помола оказывают значительное влияние на седиментационную устойчивость кристаллогидратных суспензий, а именно, на однородность и стойкость к расслаиванию после формообразования. Седиментацию жидкоподвижной смеси оценивали по ГОСТ 80772–78. Результаты эксперимента представлены графически (рис. 2). С увеличением времени помола при диспергировании наполнителя увеличивается однородность формовочной суспензии, приобретает устойчивость к разделению и оседанию кварцевых частиц.

В результате полученных данных можно сделать вывод, что вращающаяся шаровая мельница малоэффективна при использовании для тонкого измельчения. Продолжительность измельчения во вращающейся мельнице для достижения необходимой удельной поверхности и гранулометрического состава силикатных материалов гораздо выше, чем требуется для диспергирования в вибрационной мельнице, и зачастую достигает десятки часов. Подготовка динаса требует меньших энергозатрат, поэтому его применение наиболее выгодно для изготовления оболочковых керамических форм, а также для объемных форм на гипсе и

глиноземистом цементе. Диспергированный кварцевый песок является хорошим наполнителем для форм на портландцементном связующем. Экспериментальные исследования показали, что активированные таким методом силикатные материалы позволяют получить высококачественную поверхность отливок, а также увеличить активность сыпучих материалов и воздействовать на процесс структурообразования литейной формы.

#### *Литература*

1. Авакумов, Е.Г. *Механические методы активации химических процессов* / Е.Г. Авакумов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 306 с
2. Молчанов, В.И. *Активация минералов при измельчении* / В.И. Молчанов, О.Г. Селезнев, Е.Н. Жирнов. – М.: Недра, 1987. – 208 с.
3. Ходаков, Г.С. *Тонкое измельчение строительных материалов* / Г.С. Ходаков. – М.: Наука, 1972. – 239 с.
4. Лесин, А.Д. *Элементы теории и методика расчета основных параметров вибромельниц* / А.Д. Лесин. – М.: Промстройиздат, 1957. – 113 с.

*Поступила в редакцию 10 марта 2009 г.*



# КОЭФФИЦИЕНТ ДИФФУЗИИ ХРОМА И БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК В СПЛАВАХ Fe–Cr

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

## DIFFUSION COEFFICIENT OF CHROMIUM AND SHORT-RANGE ORDERING IN Fe–Cr ALLOYS

D.A. Mirzaev, A.A. Mirzoev, K.Y. Okishev, A.S. Sozykina

Показано, что зависимость коэффициента диффузии хрома от его содержания не согласуется с теорией Маннинга. Проведены расчеты энергии активации диффузии в зависимости от содержания хрома. Результаты сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными.

*Ключевые слова:* коэффициент диффузии хрома, ближний порядок, энергия активации диффузии, энергия смешения в сплавах Fe–Cr.

It is shown that the dependence of diffusion coefficient of chromium upon its concentration does not correspond to Manning theory. The activation energy of diffusion is calculated at various chromium concentrations. Results are compared with the existing experimental data.

*Keywords:* diffusion coefficient of chromium, short-range ordering, activation energy, mixing energy in Fe–Cr alloys.

В связи с обнаружением [1, 2] у ОЦК  $\alpha$ -сплавов Fe–Cr начального участка концентраций хрома, для которого энергия смешения компонентов  $E_{CM}$  имеет отрицательный знак, представляется интересным обсудить концентрационную зависимость коэффициента диффузии хрома. Дело в том, что уравнение Даржана [3]

$$D_{Cr} = D_{Cr}^* \left( 1 + \frac{\partial \ln f_{Cr}}{\partial \ln x} \right), \quad (1)$$

связывающее парциальный коэффициент диффузии компонентов (здесь хрома) с производной  $\frac{\partial \ln f_i}{\partial \ln x_i}$ , где  $f_i$  – коэффициент активности компонента  $i$  в растворе с железом, а  $x_i$  – его концентрация (в атомных долях), может быть легко преобразовано [4] к виду, содержащему энергию смешения:

$$D_{Cr} = D_{Cr}^* \left( 1 + \frac{x(1-x)}{RT} \frac{\partial^2 E_{CM}}{\partial x^2} \right). \quad (2)$$

Следовательно, если известны  $D_{Cr}^*$  – коэффициент диффузии хрома в разбавленном растворе с железом и зависимость энергии смешения от состава  $E_{CM}(x)$ , то уравнение (2) позволяет теоретически рассчитать коэффициент диффузии хрома в сплаве произвольного состава. Затем можно сравнить его с экспериментальным значением. Этой проблеме посвящена настоящая статья.

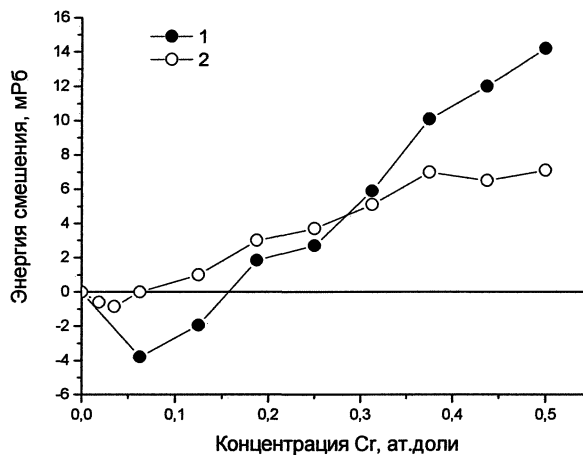


Рис. 1. Зависимость энергии смешения компонентов от концентрации хрома в сплаве Fe–Cr по результатам первопринципного расчета методами: 1 – LMTO; 2 – FP LAPW

Данные об энергиях смешения, рассчитанные первопринципными методами, приведены на рис. 1. Протяженность первого участка, для которого  $E_{CM} < 0$ , в работах [1] и [5] получилась не точно одинаковой, но наличие такого участка сейчас подтверждено еще в ряде исследований и не должно вызывать сомнения. Для второго участка энергия смешения положительна, как это и должно быть для сплавов, склонных к расслоению [1], к которым относят ОЦК растворы Fe–Cr. Считается, что хрупкость 475° хромистого феррита обусловлена именно расслоением. Так как на первом уча-

стке кривая вогнута вверх, то  $\frac{\partial^2 E_{CM}}{\partial x^2} > 0$  (разумеется, между точками перегиба). Тогда из уравнения (1) следует, что коэффициент диффузии хрома должен возрастать с ростом концентрации  $x$ . Напротив для участка II, где кривая  $E_{CM}(x)$  вогнута вниз, а вторая производная  $\frac{\partial^2 E_{CM}}{\partial x^2} < 0$ , коэффициент диффузии должен уменьшаться с увеличением содержания хрома.

Рассмотрим экспериментальные данные [6–11] для коэффициента диффузии хрома, представленные на рис. 2.

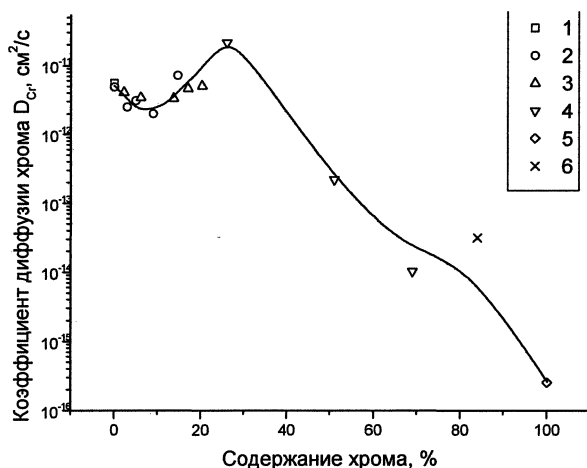


Рис. 2. Влияние концентрации на коэффициент диффузии хрома в сплавах с железом при  $T=1073$  К по данным 1 – [6]; 2 – [7]; 3 – [8]; 4 – [9]; 5 – [10]; 6 – [11]

Характер изменения  $D_{Cr}$  оказался почти зеркально отраженным по отношению к ожидаемому. Вместо начального возрастания и максимума величины  $D$  наблюдается ее снижение до минимума с последующим возрастанием для второго участка. Но и там возрастание не простирается до  $x=1$ . Наблюдается максимум значений  $D_{Cr}$  в районе 25 ат. %, а затем снижение, обусловленное, вероятно, тем, что коэффициент самодиффузии хрома  $D_{Cr}^0$ , равный по [11]  $D_{Cr}^0 = 0,28 \exp\left(-\frac{73\,850}{RT}\right)$ , резко отличается от коэффициента диффузии хрома в очень разбавленном растворе в железе:  $D_{Cr}^* = 2,33 \exp\left(-\frac{57\,070}{RT}\right)$ , см<sup>2</sup>/с [11], хотя согласно (2) и при  $x \rightarrow 0$  и при  $x \rightarrow \infty$  коэффициент диффузии хрома должен стремиться к  $D_{Cr}^*$ . Таким образом, формула Даркена, отражающая термодинамический эффект легирования, плохо согласуется с данными экспериментов по диффузии хрома в  $\alpha$ -железо. Маннинг [12] дополнительно учел, что диффузия атомов в растворе замещения происходит с помощью вакансий, и получил более точные

выражения для коэффициентов диффузии. Применительно к сплавам Fe–Cr формулы Маннинга имеют следующий вид:

$$D_{Fe} = D_{Fe}^* \left( 1 + \frac{x(1-x)}{RT} \frac{\partial^2 E_{CM}}{\partial x^2} \right) \times \left( 1 + \frac{2(1-x)(D_{Fe}^* - D_{Cr}^*)}{M_0((1-x)D_{Fe}^* + xD_{Cr}^*)} \right); \quad (3a)$$

$$D_{Cr} = D_{Cr}^* \left( 1 + \frac{x(1-x)}{RT} \frac{\partial^2 E_{CM}}{\partial x^2} \right) \times \left( 1 + \frac{2x(D_{Fe}^* - D_{Cr}^*)}{M_0((1-x)D_{Fe}^* + xD_{Cr}^*)} \right), \quad (3b)$$

где  $M_0=5,33$  [4, с. 279] для ОЦК кристаллов.

Если  $x=0$ , то  $D_{Cr} = D_{Cr}^*$ , а при  $x \rightarrow 1$   $D_{Fe} = D_{Fe}^*$ . Таким образом,  $D_{Cr}^*$  и  $D_{Fe}^*$  представляют коэффициенты диффузии атомов хрома в железе и атомов железа в хrome, когда они образуют разбавленные растворы. Если принять, что коэффициенты диффузии  $D_{Cr}^*$  и  $D_{Fe}^*$  не зависят от

состава, то при  $x=0$   $D_{Fe} = D_{Fe}^* \left( 1 + \frac{2(D_{Fe}^* - D_{Cr}^*)}{M_0 D_{Fe}^*} \right)$ .

Следовательно, коэффициент диффузии железа не переходит и в теории Маннинга в коэффициент самодиффузии железа; а при  $x=1$  коэффициент

диффузии хрома  $D_{Cr} = D_{Cr}^* \left( 1 + \frac{2(D_{Fe}^* - D_{Cr}^*)}{M_0 D_{Cr}^*} \right)$  так-

же не переходит в коэффициент самодиффузии хрома. Основываясь на данных [11] о диффузии меченых атомов, можно принять

$$D_{Fe}^* \text{ (в хrome)} = 0,47 \exp\left(\frac{-79\,300}{RT}\right);$$

$$D_{Cr}^* \text{ (в железе)} = 2,33 \exp\left(\frac{-57\,070}{RT}\right), \text{ см}^2/\text{с}.$$

Различие этих величин столь велико, что в формулах (3а, 3б) можно пренебречь слагаемым  $(1-x)D_{Fe}^*$  в знаменателе и  $D_{Fe}^*$  в числителе. Тогда

$$D_{Cr} = D_{Cr}^* \left( 1 + \frac{x(1-x)}{RT} \frac{\partial^2 E_{CM}}{\partial x^2} \right) \left( 1 - \frac{2x}{M_0} \right). \quad (4)$$

Таким образом, первая поправка Маннинга не меняет теоретического характера изменения коэффициента диффузии хрома.

Интересно рассмотреть концентрационную зависимость энергии активации диффузии  $Q$  по экспериментальным данным [5, 7–10, 13] (рис. 3), так как изменение коэффициента диффузии

$$D_{Cr} = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (5)$$

при возрастании содержания хрома обусловлено,

прежде всего, изменением энергии активации. Она возрастает примерно до 6 % хрома, затем, перейдя через максимум, начинает уменьшаться до содержания 27 ат. %. Затем наблюдается новый сильный подъем энергии активации до максимума в районе  $x_{Cr}=0,7$ , а далее новое снижение, минимум и очередной подъем вплоть до чистого хрома. Маннинг считает, что изменение концентрационной зависимости энергии активации диффузии для постоянной температуры может быть связано с сильной температурной зависимостью еще одного введенного им корреляционного множителя  $\varphi$ . Он оказывает существенное влияние на коэффициент диффузии, если атомы разного сорта сильно отличаются по частоте обмена местами с вакансией; быстродиффундирующие атомы будут многократно обмениваться местами с вакансией, удерживать ее практически на одном месте. Оговорив значительное влияние ближнего порядка на коэффициент диффузии, Маннинг приводит выражение для  $\varphi$  в случае неупорядоченного раствора [12], которое для системы Fe–Cr имеет следующий вид:

$$\varphi_{Cr} = \frac{(M_0 + 2)((1-x)D_{Fe}^* + xD_{Cr}^*) - 2D_{Cr}^*}{(M_0 + 2)((1-x)D_{Fe}^* + xD_{Cr}^*)}, \quad (6)$$

но в силу огромного различия между  $D_{Cr}^*$  и  $D_{Fe}^*$  множитель  $\varphi_{Cr} \cong \frac{M_0}{M_0 + 2}$  и от температуры не зависит.

Таким образом, учет второго множителя Маннинга также не может объяснить концентрационную зависимость  $D_{Cr}^*$  и энергии активации.

В ходе проведенного анализа мы считали, что величины  $D_{Cr}^*$  и  $D_{Fe}^*$  остаются независимыми от концентрации. Теперь становится ясным, что они должны существенно изменяться с повышением концентрации хрома. В работе [3] отмечена корреляция между энергией активации диффузии данной примеси и температурой плавления сплава:

$$Q_{Cr} = RT_{пл} \left( \frac{Q_{Cr}^*}{RT_{пл}} x_{Fe} + \frac{Q_{Cr}^0}{RT_{пл}} x_{Cr} \right), \quad (7)$$

где  $T_{пл}$  – температура плавления сплава, а  $Q_{Cr}^*$  и  $Q_{Cr}^0$  – энергии активации диффузии атомов хрома в железе и хrome (самодиффузия). М.А. Штремель также подтверждает существование подобной связи [14]. Он приводит для хрома значение  $\frac{Q_{Cr}^0}{RT_{пл}^{Cr}} = 24,8$ , откуда следует, что энергия актива-

ции самодиффузии хрома  $Q_{Cr}^0 = 105,3$  ккал/моль. В тексте монографии [14] отмечается существование излома на температурной зависимости коэффициента самодиффузии хрома, в силу чего существуют два значения энергии активации. Од-

нако уравнение  $0,28 \exp\left(-\frac{73\,850}{RT}\right)$  [11] относится именно к высокотемпературной ветви зависимости  $D_{Cr}^0 = f(T)$ . Поэтому в данной работе принято значение  $\frac{Q_{Cr}^0}{RT_{пл}} = \frac{73\,700}{2136R} = 17,34$ , а тогда для диффузии в неупорядоченных сплавах Fe–Cr:

$$Q_{Cr} = RT_{пл} (15,88(1-x) + 17,34x). \quad (8)$$

Расчеты по этому выражению были проведены в предположении, что  $T_{пл}$  есть температура солидуса сплава. Результаты расчетов сравниваются с экспериментальными на рис. 3.

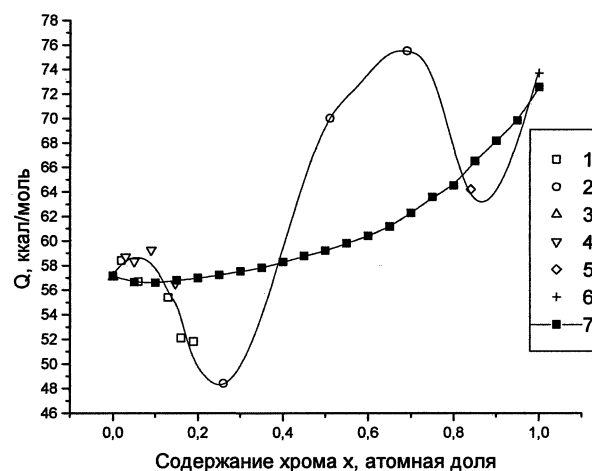


Рис. 3. Зависимость энергии активации диффузии  $Q$  от концентрации хрома в сплаве Fe–Cr. Экспериментальные данные: 1 – [8]; 2 – [9]; 3 – [5]; 4 – [7]; 5 – [10]; 6 – [13]; 7 – расчет по выражению (8)

В области концентраций, близких к  $x=1$ , совпадение результатов для  $Q$  неплохое. При малых концентрациях расчетные значения  $Q$  расположены ниже экспериментальных, но в области концентраций  $0,12 < x < 0,37$  экспериментальные значения энергии активации расположены существенно ниже расчетных, а в интервале  $0,37 < x < 0,8$  наблюдается противоположная ситуация. При этом необходимо обратить внимание, что оба отмеченных интервала принадлежат к той области концентраций хрома, где наблюдается ближний порядок типа расслоения. Таким образом, влияние ближнего упорядочения на энергию активации и коэффициент диффузии оказалось очень сложным. Несомненно, что наблюдающиеся отклонения экспериментальных значений энергии активации от результатов расчета по уравнению (8) связаны со специфической концентрационной зависимостью коэффициента корреляции в условиях сильного ближнего порядка, поэтому дальнейшей задачей исследования должен быть анализ эффекта корреляции перескоков атомов разного сорта.

Работа поддержана грантами РФФИ 07-03-96021, НШ – 643.2008.3 и грантом АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» 2.1.1/1776.

### Литература

1. Мирзоев, А.А. Расчет энергии смешения сплавов Fe–Cr первопринципными методами компьютерного моделирования / А.А. Мирзоев, М.М. Ялалов, Д.А. Мирзаев // *Физика металлов и металловедение*. – 2004. – Т. 97, № 4. – С. 11–16.
2. *Ab initio formation energies of Fe-Cr alloys* / P. Olsson, I.A. Abrikosov, L. Vitos, J. Wallenius // *Journal of Nuclear Materials*. – 2003. – V. 321. – P. 84–90.
3. Шиняев, А.Я. Диффузионные процессы в сплавах / А.Я. Шиняев. – М.: Наука, 1975. – 228 с.
4. Процессы взаимной диффузии в сплавах / И.Б. Боровский, К.П. Гуров, И.Д. Марчукова, Ю.Э. Угасте. – М.: Наука, 1973. – 359 с.
5. Мирзоев, А.А. Энергия смешения, магнетизм и термодинамика сплавов Fe–Mn и Fe–Cr по результатам первопринципных расчетов в основном состоянии / А.А. Мирзоев, М.М. Ялалов, Д.А. Мирзаев // *Фазовые и структурные превращения в сталях: сб. науч. тр. / под. ред. В.Н. Урцева*. – Магнитогорск, 2008. – Вып. 5. – С. 246–285.
6. *Relation between the Diffusion of Radioactive Fe and Cr in Fe–Cr Alloys with 0–15 % Cr and Their  $\alpha/\gamma$  Transformation* / A.M. Huntz, P. Guiraldenq, M. Aucouturier and P. Lacombe // *Mem. Sci. Rev. Met.* – 1969. – 66. – P. 85–104.
7. Chaix, F. *Measurement of Volume- and Grain Boundary- Diffusion Coefficients of Radioactive Fe in Fe–Cr Alloys of the  $\alpha$ -Single Phase and of the Composition near the Minimum of the  $\gamma$ -Loop. Relation with the phase transformation  $\alpha \rightleftharpoons (\alpha+\gamma)$*  / F. Chaix and A.M. Huntz // *Mem. Sci. Rev. Met.* – 1974. – 71. – P. 115–120.
8. Bowen, A.W. *Diffusion in BCC Fe Base Alloys* / A.W. Bowen and G.M. Leak // *Metall. Trans.* – 1970. – V. 1, № 10. – P. 2767–2773.
9. Paxton, H.W. *Measurement of Kirkendall Effect in the Fe–Cr System* / H.W. Paxton and E.J. Pasiarb // *Trans. AIME*. – 1960. – 218. – P. 794–796.
10. Ivanov, I.I. *Determination of Diffusion Parameters of Fe and Cr in Some Alloys* / I.I. Ivanov and N.P. Ivanchev // *Izv. AN SSSR, Otd. Tehn. Nauk.* – 1958. – 8. – P. 15–18.
11. Смитлз, К. Дж. *Металлы: справ.: пер. с англ.* / К. Дж. Смитлз. – М.: Металлургия, 1980, 447 с.
12. Маннинг, Дж. *Кинетика диффузии атомов в кристаллах* / Дж. Маннинг. – М.: Мир, 1971. – 277 с.
13. *Физические величины: справ.* / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
14. Штремель, М.А. *Прочность сплавов. Ч. I. Дефекты решетки* / М.А. Штремель. – М.: МИСЦ. – 1999. – С. 69–90.

Поступила в редакцию 3 марта 2009 г.

# ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ МГНОВЕННОГО ОЧАГА ДЕФОРМАЦИИ ПРИ ПОЛОСОВОЙ ШАГОВОЙ ПРОКАТКЕ ОБРАТНЫМ ХОДОМ

Г.И. Коваль, В.В. Фоменко

## GEOMETRIC PARAMETERS OF INSTANT DEFORMATION SITE AT REVERSE STRIP STEP ROLLING

G.I. Koval, V.V. Fomenko

В статье описана методика расчета геометрических параметров при полосовой шаговой прокатке обратным ходом.

Ключевые слова: шаговая прокатка обратным ходом, геометрические параметры, мгновенный очаг деформации.

The article describes the design procedure of geometrical parameters at reverse strip step rolling.

Keywords: reverse step rolling, geometrical parameters, instant deformation site.

Проектирование технологии и оборудования полосовой шаговой прокатки [1, 2], осуществляемой, пользуясь терминологией прокатки на станах ХПТ, обратным ходом, требует знания геометрических параметров мгновенного очага деформации.

При получении зависимостей для расчета геометрических параметров мгновенного очага деформации применяем известные методы, основанные на использовании в качестве исходных данных параметров прокатных валков, принятию условия пересечения поверхности валков и конуса деформации при определении линии входа металла в валки с учетом линейного смещения металла, определяемого по «правилу Емельяненко», допущении, что линия выхода металла из валков находится в плоскости осей поворота валков.

Для определения угла касания и площади контактной поверхности полосы с валками необходимо знать геометрические границы мгновенного очага деформации.

Зависимости для определения координаты  $Z$  передней границы мгновенного очага деформации [3], с учетом особенностей шаговой прокатки обратным ходом имеют вид:

– для условий прокатки калибрующим участком валков (рис. 1)

$$\cos \left\{ \frac{\sqrt{R_{\text{вал}}^2 - (Z - D_0/2)^2} + X_{\delta 1}}{\rho} - \frac{e \sqrt{1 - \left[ \frac{(D_0/2 - Z)^2 + e^2 - \rho^2}{e(D_0 - 2Z)} \right]^2}}{\rho} \right\} = 0$$

$$\left. \frac{\Delta X + X_k}{\rho} \right\} \frac{(D_0/2 - Z)^2 + e^2 - \rho^2}{e(D_0 - 2Z)} = 0, \quad (1)$$

– для условий прокатки калибрующим и обжимным участками валков, а также только обжимным участком валков (рис. 2)

$$\cos \left\{ \frac{\sqrt{\rho^2 - (Z - Z_0)^2} + X_0}{\rho} - \frac{e \sqrt{1 - \left[ \frac{(D_0/2 - Z)^2 + e^2 - \rho^2}{e(D_0 - 2Z)} \right]^2}}{\rho} \right. \\ \left. \frac{\Delta X + X_k}{\rho} \right\} \frac{(D_0/2 - Z)^2 + e^2 - \rho^2}{e(D_0 - 2Z)} = 0. \quad (2)$$

Координата  $X$  линии входа металла в валки также определяется по формуле [3], учитывающей особенности шаговой прокатки обратным ходом (рис. 3)

$$X = \rho \arccos \frac{(D_0/2 - Z)^2 + e^2 - \rho^2}{e(D_0 - 2Z)} + e \sqrt{1 - \left[ \frac{(D_0/2 - Z)^2 + e^2 - \rho^2}{e(D_0 - 2Z)} \right]^2} - \Delta X + X_k. \quad (3)$$

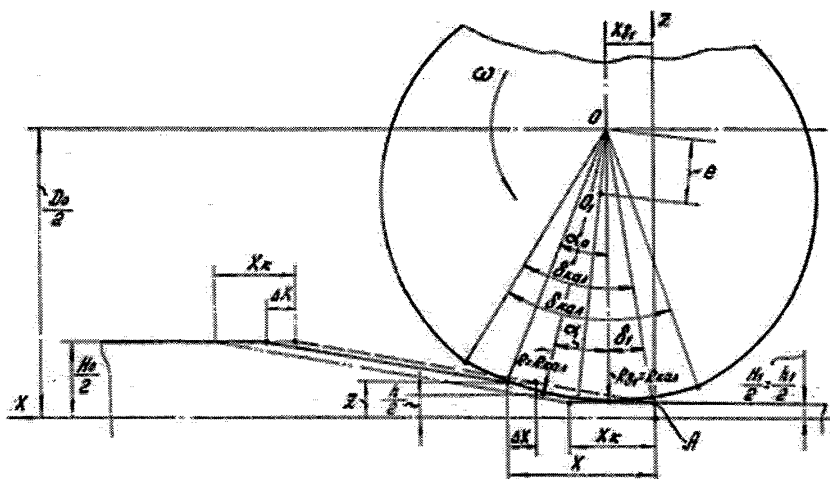


Рис. 1. Геометрия очага деформации при прокатке калибрующим участком валков

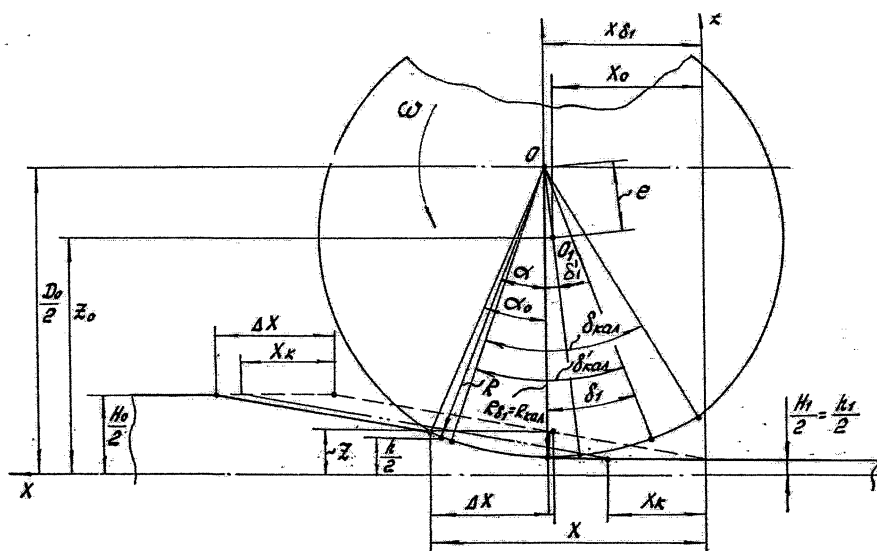


Рис. 2. Геометрия очага деформации при прокатке калибрующим и обжимным участками валков

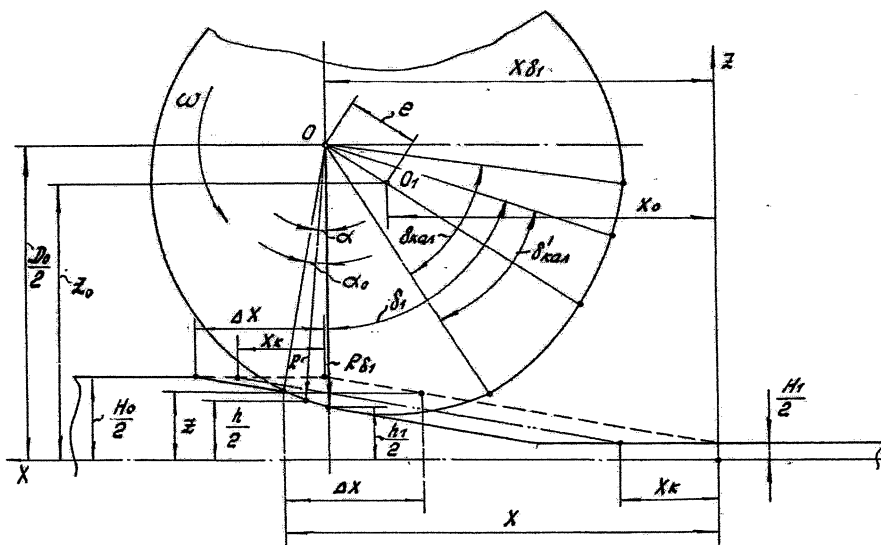


Рис. 3. Геометрия очага деформации при прокатке обжимным участком валков

В зависимостях (1), (2), (3) обозначено:  $D_0$  – расстояние между осями валков;  $\rho$  – радиус кривизны обжимного участка;  $e$  – эксцентриситет обжимного участка;  $R_{\text{кал}}$  – радиус калибрующего участка.

Учитывая, что данные зависимости получены при начале отсчета угла поворота валков на линии  $OO_1$ , а фактически обжатие полосы начинается в точке  $A$  (см. рис. 1), следует связать координаты угла поворота валков  $\delta_1$  и  $\delta_1^1$ , характеризующие положение мгновенного очага деформации. Согласно рис. 2

$$\delta_1^1 = \delta_1 - \left( \delta_{\text{кал}}^1 - \delta_{\text{кал}} / 2 \right).$$

Угол  $\delta_{\text{кал}}^1$ , характеризующий часть длины калибрующего участка валков, осуществляющего обжатие заготовки на конусе деформации, определяется по формуле

$$\delta_{\text{кал}}^1 = m\lambda / R_{\text{кал}},$$

где  $m$  – подача полосы;  $\lambda$  – вытяжка полосы.

Координаты центра кривизны обжимного участка валков в принятой системе координат равны

$$X_0 = X_{\delta_1} - e \sin \delta_1^1,$$

$$Z_0 = D_0 / 2 - e \cos \delta_1^1.$$

Параметр  $X_k$ , характеризующий смещение начала обжимного участка валка от линии  $OO_1$ , определяется соотношением [3] при  $Z = H_1 / 2$

$$X_k = \rho \arccos \frac{(D_0/2 - H_1/2)^2 + e^2 - \rho^2}{e(D_0 - 2H_1)} + e \sqrt{1 - \left[ \frac{(D_0/2 - H_1/2)^2 + e^2 - \rho^2}{e(D_0 - 2H_1)} \right]^2}.$$

Положение задней границы мгновенного очага деформации определяется по следующим зависимостям:

– при прокатке калибрующим участком валка

$$X_{\delta_1} = R_{\text{кал}} \delta_1,$$

– при прокатке калибрующим и обжимным участками валков, а также только обжимным участком валков

$$X_{\delta_1} = R_{\text{кал}} \delta_{\text{кал}}^1 + \rho \left( \delta_1 - \delta_{\text{кал}}^1 \right) + e \left\{ \sin \left[ \delta_1 - \left( \delta_{\text{кал}}^1 - \frac{\delta_{\text{кал}}}{2} \right) \right] - \sin \frac{\delta_{\text{кал}}}{2} \right\}.$$

Угол касания [4]

$$\alpha_0 = \arctg \frac{X - X_{\delta_1}}{(D_0/2 - Z)}.$$

Боковая граница мгновенного очага деформации определяется шириной исходной полосы с учетом ее поперечной деформации. С достаточной степенью точности ширину полосы в пределах мгновенного очага деформации при полосовой шаговой прокатке принимаем постоянной и равной ширине полосы на выходе из мгновенного

очага деформации. Используя результаты экспериментальных исследований, принимаем линейный закон изменения ширины полосы по длине конуса деформации

$$B_{\delta_1} = B_0 + (B_1 - B_0) \frac{(\delta_{\text{отр}} + \delta_{\text{кал}} - \delta_{\text{кал}}/2) - \delta_1}{(\delta_{\text{отр}} + \delta_{\text{кал}}^1 - \delta_{\text{кал}}/2)}.$$

Ширину исходной полосы  $B_0$  при заданном значении требуемой ширины готовой полосы  $B_1$  можно определить по формуле

$$B_0 = B_1 \left( \frac{H_1}{H_0} \right)^c,$$

где  $H_0$ ,  $H_1$  – высота исходной и готовой полосы.

Показатель уширения  $c$  может быть определен экспериментально в зависимости от прокатываемого материала.

Центральный угол между серединой калибрующего участка и концом обжимного участка валков определяется по формуле [3]

$$\delta_{\text{отр}} = \arccos \frac{(D_0 - H_0)^2 + 4e^2 - 4\rho^2}{4e(D_0 - H_0)}.$$

С использованием зависимостей, определяющих геометрические границы мгновенного очага деформации с учетом результатов работы [4], получены формулы для расчета площади горизонтальной проекции поверхности контакта валков с полосой:

– при прокатке калибрующим участком валков

$$F_{\Gamma} = B_{\delta_1} \alpha_0 R_{\text{кал}},$$

– при прокатке одновременно калибрующим и обжимным участками валков

$$F_{\Gamma} = B_{\delta_1} \left[ (\delta_{\text{кал}}^1 - \delta_1) R_{\text{кал}} + R_{\delta_1} (\alpha_0 - \delta_{\text{кал}}^1 + \delta_1) \right] \times \left[ 1 - \frac{K_1}{2} (\alpha_0 - \delta_{\text{кал}}^1 - \delta_1) \right].$$

При прокатке только обжимным участком валков

$$F_{\Gamma} = B_{\delta_1} R_{\delta_1} \alpha_0 \left( 1 - K_1 \frac{\alpha_0}{2} \right).$$

В принятой для определения геометрических параметров мгновенного очага деформации системе координат радиус рабочей поверхности валков определяется следующими соотношениями:

– на калибрующем участке

$$R_{\delta_1} = R_{\text{кал}},$$

– на обжимном участке

$$R_{\delta_1} = \sqrt{\rho^2 - e^2 \sin^2 \delta_1^1} + e \cos \delta_1^1.$$

Клиновидность валка, определяющая интенсивность изменения радиуса валка:

– на калибрующем участке при  $e=0$

$$K_1 = 0;$$

– на обжимном участке

$$K_1 = \frac{e \sin \delta_1^1}{\sqrt{\rho^2 - e^2 \sin^2 \delta_1^1}}.$$

При расчете кинематических и энергосиловых параметров необходимо знать высоту полосы  $h$  в пределах мгновенного очага деформации и высоту полосы на выходе из валков  $h_1$ . Эти параметры находятся из следующих геометрических соотношений:

– при прокатке калибрующим участком валков

$$h = D_0 - 2R_{\text{кал}} \cos \alpha,$$

$$h_1 = H_1/2;$$

– при прокатке обжимным участком валков

$$h = D_0 - 2R_{\delta 1} (1 - K_1 \alpha) \cos \alpha,$$

$$h_1 = D_0 - 2R_{\delta 1}.$$

В этих формулах угол  $\alpha$  является произвольным углом в пределах мгновенного очага деформации.

Линейное смещение конуса деформации в сторону исходной полосы при деформации обжимным участком валков

$$\Delta X = m\lambda - \Delta X_1.$$

Величина  $\Delta X_1$ , определяется по формуле, полученной с использованием результатов работы [5]

$$\Delta X_1 = \frac{-h_1 + \sqrt{h_1^2 + 4K_1 H_0 m}}{2K_1}.$$

Линейное смещение металла при деформации калибрующим участком валков принято изменяться по линейному закону

$$\Delta X = \frac{(m\lambda - \Delta X_k) \delta_1}{\delta_{\text{кал}}^1}. \quad (4)$$

Линейное смещение в конце калибрующего участка  $\Delta X_k$  определяется по формуле (4) при

$$\delta_1 = \delta_{\text{кал}}^1.$$

**Заключение.** Для условий полосовой шаговой прокатки обратным ходом разработана методика расчета геометрических параметров мгновенного очага деформации.

#### Литература

1. Пат. 1834724 (РФ). Способ шаговой прокатки / Г.И. Коваль.

2. Коваль, Г.И. Новые принципы в технологии и оборудовании для полосовой шаговой прокатки / Г.И. Коваль // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1997. – № 3. – С. 29.

3. Выдрин, В.Н. Формоизменение, геометрия рабочих валков и конуса деформации при много-ручьева прокатке на стане прокатки-ковки / В.Н. Выдрин, Е.Н. Березин, Г.И. Коваль // Steel in the USSR. – 1980. – № 4. – С. 67.

4. Выдрин, В.Н. Площадь контактной поверхности в мгновенном очаге деформации при много-ручьева прокатке на стане прокатки-ковки / В.Н. Выдрин, Е.Н. Березин, Г.И. Коваль // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1981. – № 10. – С. 51.

5. Емельяненко, П.Т. Теория кривой и пилгримовой прокатки труб / П.Т. Емельяненко. – М.: Металлургиздат, 1949. – 494 с.

Поступила в редакцию 17 марта 2009 г.



## ИЕРАРХИЧЕСКИЙ ПОДХОД В РАЗРАБОТКЕ ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПРОКАТКИ

*П.А. Мальцев, Ф.С. Дубинский, А.В. Выдрин*

## HIERARCHICAL APPROACH TO DEVELOPING THE BUNDLED SOFTWARE OF ROLLING PROCESSES MODELING

*P.A. Maltsev, F.S. Dubinsky, A.V. Vydrin*

При определении формы и размеров переходных сечений малоизученным вопросом является определение уширения металла, а также формы поверхности, свободной от контакта с валками. Для решения этой задачи разработан программный комплекс на основе иерархического подхода, который объединяет научные методы моделирования процессов сортовой прокатки и эмпирические зависимости на различных уровнях решения задач.

*Ключевые слова:* моделирование процессов прокатки, очаг деформации, калибр, программный комплекс, метод конечных элементов.

While defining the form and sizes of transitive sections, the definition of spreading of metal and the surface shape contactless with forming rolls is an insufficiently known question. To solve this problem a bundled software on the basis of the hierarchical approach was developed. It combines the scientific flat-and-edge rolling simulation techniques with empirical dependence at different levels of the problem solving.

*Keywords:* rolling processes modeling, deformation site, roll pass, bundled software, finite element method.

При проектировании процессов прокатки важно не только правильно выбрать схему деформации металла, но и с достаточной точностью прогнозировать форму и размеры переходных сечений в каждом проходе. Последнее является наиболее сложным в плане обеспечения требуемой точности, так как необходимо учитывать множество влияющих на деформацию металла факторов – материал и состояние поверхности валков, скоростной и температурный режимы, расположение клетей стана и др. При определении формы и размеров переходных сечений достаточно сложно прогнозируемыми являются вопросы уширения металла и формы поверхности, свободной от контакта с валками в очаге деформации.

Для решения данных вопросов хорошо зарекомендовал себя метод конечных элементов и программные продукты на его базе. Однако из известных авторам программных средств, они либо сложны и требуют специального изучения, либо ориентированы на определенные процессы с жестко заданными граничными условиями.

При использовании метода конечных элементов необходимо заранее знать ряд граничных условий, которые выступают в качестве первого приближения. К ним, для условий горячей сортовой прокатки, относятся режим обжарки, форма валков и калибров, скоростной и температурный режимы прокатки.

При разработке программного комплекса авторами использовался иерархический подход, который предусматривает совместное использование научных методов моделирования процессов прокатки сортовых профилей и эмпирических зависимостей на различных уровнях решения задач.

В целом алгоритм программного комплекса можно представить в виде иерархии процессов (рис. 1). На нулевом уровне производится ориентировка комплекса на объект. В качестве объекта выступают типы станов, классифицированных по расположению клетей. На первом уровне производится приближенный расчет формоизменения, энергосиловых параметров, температурного и скоростного режимов по клетям стана. На основе результатов приближенного расчета дальнейшие действия выполняются на втором уровне. Это либо возвращение на первый уровень для корректировки исходных данных и повторного расчета для достижения заданной точности, либо для расчета формоизменения металла внутри очага деформации методом конечных элементов (МКЭ).

На нулевом уровне использование программного комплекса не может вызывать каких-либо затруднений, так как здесь необходимо только воспользоваться включенной в комплекс базой данных.

Для приближенных вычислений на первом уровне в комплекс внедрены авторские и альтер-

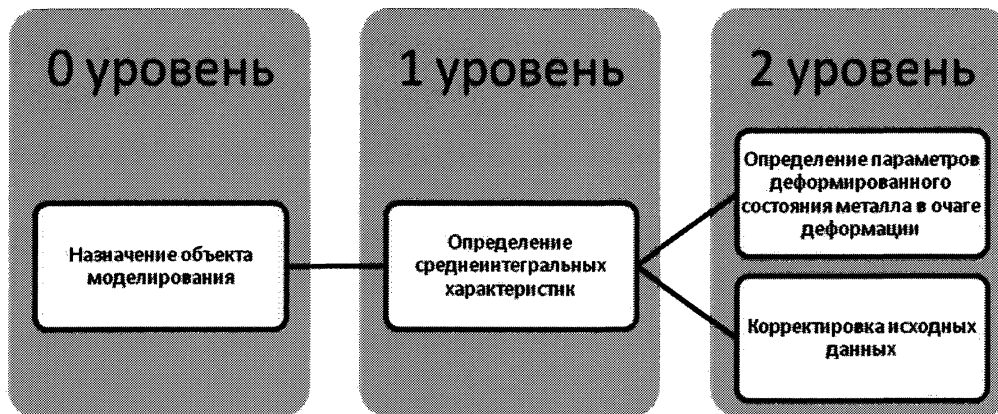


Рис. 1. Иерархическая модель расчетной части программного комплекса

нативные методики как для расчета показателей формоизменения, энергосиловых параметров, скоростных и температурных режимов прокатки [1], так и для проектирования калибров и валков [2].

На втором уровне производится уточнение результатов расчетов показателей формоизменения и геометрии деформируемой полосы на базе конечно-элементной математической модели [3].

Как и предусматривает МКЭ, геометрическая модель объема очага деформации на этом уровне анализа была заменена на совокупность конечных элементов в форме тетраэдров с дополнительным узлом в центре тяжести каждого. Предварительная оценка показала, что для использования модели при определении формоизменения простых сортовых профилей достаточно 21 конечного элемента, координаты узлов которых для адаптации к конкретной форме калибра необходимо задавать в функциональном виде:

$$\begin{aligned} x_{ij} &= x_{ij}(F_{1i}, j); \\ y_{ij} &= y_{ij}(F_{2i}, j); \\ z_{ij} &= z_{ij}(F_{2i}, j), \end{aligned} \quad (1)$$

где  $j$  – номер узла  $i$ -го конечного элемента;  $F_{1i}$  – кусочно-аналитическая функция, описывающая геометрию очага деформации в плоскости  $ZOY$  для области, к которой принадлежит  $i$ -й конечный элемент;  $F_{2i}$  – кусочно-аналитическая функция, описывающая геометрию очага деформации в плоскости  $XOZ$  для области, к которой принадлежит  $i$ -й конечный элемент.

Зависимости типа (1) были получены для 16 типов калибров, наиболее часто встречающихся на сортовых станах.

Приведенная иерархическая модель программного комплекса является базовой составляющей его алгоритмического обеспечения в целом, которое дополнительно усилено элементами для более быстрого, удобного моделирования и анализа процессов прокатки. Среди этих элементов можно отметить:

– группу алгоритмов для графического представления данных;

– алгоритмы создания выходной документации;

– алгоритмы реализации сервисных возможностей системы.

Перечисленные алгоритмы реализованы в виде модулей программного комплекса и непосредственно связаны с расчетной частью. Модуль графического представления данных позволяет с учетом результирующих значений выходных параметров отобразить в масштабе эскиз калибра и полосы на выходе из очага деформации.

Модуль создания выходной документации позволяет просматривать до девяти решений по представлению результатов расчетов, которые условно можно разделить на текстовые и графические (рис. 2).



Рис. 2. Текстовые и графические решения представления выходных данных

Сервисные возможности комплекса функционируют как в виде самостоятельных модулей (база данных), так и являются частью перечисленных. Например, в расчетных модулях может произво-

даться машинный контроль адекватности входящих данных, предотвращающий некорректные расчеты, которые явно противоречат физике процесса прокатки или зависимостям из геометрии. Среди «самостоятельных» сервисных возможностей, можно отметить:

– операции сдвига одного или нескольких проходов, вставки данных прохода из уже разработанной калибровки;

– операции ускоренного ввода исходных данных;

– операции принудительного изменения расчетных технологических параметров в ходе проектирования (совмещение расчетных и экспериментальных данных).

Разработанный программный комплекс можно использовать для проектирования новых и совершенствования существующих технологий прокатки сортовых профилей, для обучения и контроля знаний технологического персонала прокатных

станов промышленных предприятий, а также студентов, обучающихся по специальности «Обработка металлов давлением».

#### **Литература**

1. Моделирование температурных полей в очаге деформации при прокатке сортовых профилей / Ф.С. Дубинский, А.В. Выдрин, П.А. Мальцев, М.А. Соседкова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2006. – № 12(84). – С. 30–32.

2. Моделирование и проектирование технологических процессов прокатки / Ф.С. Дубинский, А.В. Выдрин, П.А. Мальцев, М.А. Соседкова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2007. – № 13(85). – С. 24–27.

3. Дукмасов, В.Г. Математические модели и процессы прокатки профилей высокого качества / В.Г. Дукмасов, А.В. Выдрин. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2002. – 215 с.

**Поступила в редакцию 20 марта 2009 г.**

# Сведения об авторах

**Артюшов Вячеслав Николаевич**, начальник исследовательского технологического центра ОАО «Челябинский металлургический комбинат».

**Artushov Vyacheslav Nikolaevich**, chief of research technological center of ОАО «Chelyabinsky Metallurgichesky Kombinat».

**Ботников Сергей Анатольевич**, аспирант кафедры Физической химии ЮУрГУ. Тел. 8-922-203-960 (мобильный). E-mail: sbotnikov@bk.ru

**Botnikov Sergey Anatolievich**. Post-graduate student of the Physical Chemistry department of South Urals State University. E-mail: sbotnikov@bk.ru

**Варламов Алексей Сергеевич**, аспирант кафедры «Литейное производство», Южно-Уральский государственный университет (ЮУрГУ), г. Челябинск, ул. Василевского, 70<sup>А</sup>-1. Тел.: (351) 267-90-96 (кафедра «Литейное производство»). E-mail: olga@lit.susu.ac.ru

**Varlamov Alexey Sergeevich**, post-graduate student of the Foundry department, South Ural State University (SUSU). Phone: (351) 267-90-96 (Foundry department, SUSU). E-mail: kul@lit.susu.ac.ru

**Васильев Евгений Николаевич**, начальник лаборатории непрерывной разливки сортовой стали ОАО «ЧМК». Тел.: 725-32-61 (раб.).

**Vasiliev Evgeny Nikolaevich**, chief of laboratory for continuously cast billet steel at ОАО ЧМК. Phone: 725-32-61 (раб.).

**Дубровин Виталий Константинович**, докторант кафедры «Литейное производство», к.т.н., доц., Южно-Уральский государственный университет (ЮУрГУ), 454084, г. Челябинск, ул. Калинина, 1-255. Контактный телефон/факс: (351) 267-90-96 (кафедра «Литейное производство»). E-mail: kul@lit.susu.ac.ru

**Dubrovin Vitaliy Konstantinovich**, doctoral candidate of the Foundry department, candidate of engineering science, associate professor, South Ural State University (SUSU). Phone: (351) 267-90-96 (Foundry department, SUSU), E-mail: kul@lit.susu.ac.ru

**Жильцова Татьяна Анатольевна**, ассистент кафедры Общей металлургии, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте.

**Zhiltsova Tatiana Anatolievna**, assistant of the General Metallurgy department, Zlatoust Branch, South Urals State University.

**Знаменский Леонид Геннадьевич**, профессор кафедры «Литейное производство», д.т.н., Южно-Уральский государственный университет (ЮУрГУ). 454010, г. Челябинск, ул. Гагарина, 4-124. Тел.: (351) 267-90-96 (кафедра «Литейное производство»). E-mail: olga@lit.susu.ac.ru

**Znamensky Leonid Gennadievich**, professor of the Foundry department, doctor of engineering science, South Ural State University (SUSU). Phone: (351) 267-90-96 (Foundry department, SUSU), E-mail: kul@lit.susu.ac.ru

**Ивочкина Ольга Викторовна**, доцент кафедры «Литейное производство», к.т.н., Южно-Уральский государственный университет (ЮУрГУ), 454080, г. Челябинск, ул. Сони Кривой, 79<sup>А</sup>-1123<sup>Б</sup>. Тел.: (351) 267-90-96 (кафедра «Литейное производство»). E-mail: olga@lit.susu.ac.ru

**Ivochkina Olga Viktorovna**, associate professor of the Foundry department, candidate of engineering science, South Ural State University (SUSU). Phone: (351) 267-90-96 (Foundry department, SUSU). E-mail: kul@lit.susu.ac.ru

**Кибардин Дмитрий Александрович**, студент «Физико-металлургического факультета», Южно-Уральский государственный университет (ЮУрГУ), 456550, г. Коркино, ул. 50 лет Октября, 48-11. Тел.: (351) 267-90-96 (кафедра «Литейное производство»). E-mail: kul@lit.susu.ac.ru

**Kibardin Dmitriy Alexandrovich**, student of the Physical-Metallurgical Faculty, South Ural State University (SUSU). Phone: (351) 267-90-96 (Foundry department, SUSU). E-mail: kul@lit.susu.ac.ru

**Мирзаев Джалал Аминулович**, д.ф.-м.н., профессор кафедры физического металловедения и физики твёрдого тела ЮУрГУ. Адрес: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, ЮУрГУ. Тел.: (351)267-90-13. E-mail: mirzayev@physmet.susu.ac.ru.

**Mirzaev Dzhahal Aminulovich**, doctor of physical and mathematical sciences, professor of the Physical Metallurgy and Solid State Physics department, SUSU. Address: SUSU, 76 prospect Lenina, Chelyabinsk, Russia 454080. Tel.: 007 (351)267-90-13. E-mail: mirzayev@physmet.susu.ac.ru.

**Мирзоев Александр Аминулаевич**, д.ф.-м.н., с.н.с., профессор кафедры общей и теоретической физики ЮУрГУ. Адрес: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, ЮУрГУ. Тел.: (351)267-90-13. E-mail: mirzayev@physmet.susu.ac.ru

**Mirzoev Alexandr Aminulaevich**, doctor of physical and mathematical sciences, professor of the General and Theoretical Physics, SUSU. Address: SUSU, 76 prospect Lenina, Chelyabinsk, Russia 454080. Tel.: 007 (351)267-90-13. E-mail: mirzayev@physmet.susu.ac.ru

**Михайлов Геннадий Георгиевич**, доктор технических наук, заведующий кафедрой Физической химии ЮУрГУ.

**Mikhailov Gennady Georgievich**, doctor of engineering science, Head of the Physical Chemistry department of South Ural State University.

**Окишев Константин Юрьевич**, к.ф.-м.н., доц., доцент кафедры физического металловедения и физики твёрдого тела ЮУрГУ. Адрес для переписки: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, ЮУрГУ. Тел.: (351)267-90-13. E-mail: mirzayev@physmet.susu.ac.ru

**Okishev Konstantin Yuryevich**, candidate of physical and mathematical sciences, associate professor of the Physical Metallurgy and Solid State Physics department, SUSU. Address for correspondence: SUSU, 76 prospect Lenina, Chelyabinsk, Russia 454080. Tel.: 007 (351)267-90-13. E-mail: mirzayev@physmet.susu.ac.ru

**Ощепков Борис Владимирович**, доцент, кандидат технических наук, доцент кафедры Общей металлургии, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте. 456209, Челябинская обл., г. Златоуст., ул. Тургенева, д. 16. Тел.: 912-790-83-09 (мобильный). E-mail: tea7510@rambler.ru

**Oschepkov Boris Vladimirovich**, associate professor, candidate of engineering science, associate professor of the General Metallurgy department, Zlatoust Branch, South Urals State University, 16 Turgenev street, Zlatoust, Russia 456209. E-mail: tea7510@rambler.ru

**Пашкеев Александр Игоревич**, кандидат технических наук, инженер-исследователь кафедры Физической химии ЮУрГУ.

**Pashkeev Alexander Igorevich**, candidate of engineering science, engineer and researcher of the Physical Chemistry department of South Ural State University.

**Пашкеев Игорь Юльевич**, кандидат технических наук, доцент кафедры Физической химии ЮУрГУ. 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, кафедра Физической химии. Тел.: 267-94-91. E-mail: mike@fizchim.susu.ac.ru

**Pashkeev Igor Yulievich**, candidate of engineering science, associate professor of the Physical Chemistry department of South Ural State University Physical Chemistry department, 76 prospect Lenina, Chelyabinsk, 454080. E-mail: mike@fizchim.susu.ac.ru

**Пашнина Ольга Михайловна**, аспирант кафедры «Литейное производство», Южно-Уральский государственный университет (ЮУрГУ), 454112, г. Челябинск, ул. Красного Урала, 12–25. Контакт-

ный телефон/факс: (351) 267-90-96 (кафедра «Литейное производство»). E-mail: kul@lit.susu.ac.ru

**Pashnina Olga Mikhailovna**, Post-graduate student of the Foundry department, South Ural State University (SUSU). Phone: (351) 267-90-96 (Foundry department, SUSU). E-mail: kul@lit.susu.ac.ru

**Райле Виктор Теодорович**. Место работы: фирма Сименс ФАИ, Вильштетт-Легельсхурст, Германия. Должность: главный инженер проектов дуговых сталеплавильных печей. Адрес: Германия, 77746, Шуттервальд, Гурстштрассе, 13. Телефон: 0049(0)7852 41 262. E-mail: wiktora.raile@simens.com

**Raile Wictor Teodorovich**. Work Place: Siemens-VAI, Germany. Post: Head of EAF project. Address: 13 Gurststrasse, Shutterwald, Germany 77746. E-mail: wiktora.raile@simens.com

**Рошин Василий Ефимович**. Место работы: Южно-Уральский государственный университет. Должность: заведующий кафедрой. Степень: доктор технических наук. Адрес: РФ, 454092, г. Челябинск, ул. Воровского, дом 13, кв. 7. Тел.: 729-03-71. E-mail: vero@met.susu.ac.ru

**Roschin Vasily Efimovich**. Work Place: the South Ural state university. Post: Head of department. Degree: Doctor of engineering science. E-mail: vero@met.susu.ac.ru

**Самарина Татьяна Викторовна**, студентка гр. ФМ 403, Южно-Уральский государственный университет (ЮУрГУ), 454080, г. Челябинск, ул. Коммуны, 145–329. Тел.: (351) 267-90-96 (кафедра «Литейное производство»). E-mail: olga@lit.susu.ac.ru

**Samarina Tatiana Viktorovna**, student of the ФМ-403 group, South Ural State University (SUSU). Phone: (351) 267-90-96 (Foundry department, SUSU), E-mail: kul@lit.susu.ac.ru

**Созыкина Анна Сергеевна**, аспирантка кафедры физического металловедения и физики твёрдого тела ЮУрГУ. Адрес: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, ЮУрГУ. Тел.: (351)267-90-13. E-mail: mirzayev@physmet.susu.ac.ru

**Sozykina Anna Sergeevna**, post-graduate student of the Physical Metallurgy and Solid State Physics department, SUSU. Address: SUSU, 76 prospect Lenina, Chelyabinsk, Russia 454080. Tel. 007 (351)267-90-13. E-mail: mirzayev@physmet.susu.ac.ru

**Трофимов Евгений Алексеевич**, кандидат химических наук, доцент кафедры Общей металлургии, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте. 456209, Челябинская обл., г. Златоуст., ул. Тургенева, д. 16. Тел.: 951-450-66-42 (мобильный). E-mail: tea7510@rambler.ru

**Trofimov Evgeny Alekseevich**, candidate of chemical science, associate professor of the General Metallurgy department, Zlatoust Branch, South Urals State University, 16 Turgenev street, Zlatoust, Chelyabinsk region, Russia 456209. Telephone: +7-951-450-66-42 (mobile phone). E-mail: tea7510@rambler.ru

## **ТРЕБОВАНИЯ К ПУБЛИКАЦИИ МАТЕРИАЛОВ**

1. В редакцию предоставляется печатный вариант статьи и ее электронная версия (документ Microsoft Word), экспертное заключение о возможности опубликования работы в открытой печати, сведения об авторах (Ф.И.О., место работы, ученая степень, звание и должность, контактная информация (телефон, e-mail)).

2. Один автор может опубликовать в одном сборнике не более двух статей.

3. Структура статьи: УДК, название, список авторов, аннотация (не более 500 знаков), список ключевых слов, текст работы, литература (ГОСТ 7.1–2003). На отдельной странице приводятся название, аннотация, список ключевых слов и сведения об авторах на английском языке.

4. Параметры набора. Поля: зеркальные, верхнее – 23, нижнее – 23, левое – 22, правое – 25 мм. Шрифт – Times New Roman, кегль – 14. Отступ красной строки 0,7 см, интервал между абзацами 0 пт, межстрочный интервал – полуторный. Рисунки и схемы должны быть сгруппированы и иметь названия.

5. Адрес редакции научного журнала «Вестник ЮУрГУ» серии «Строительство и архитектура»: Россия, 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, Южно-Уральский государственный университет, ауд. 316. Тел./факс (351) 267-92-21, ответственному редактору профессору Михайлову Геннадию Георгиевичу, ответственному секретарю Окишеву Константину Юрьевичу.

6. Полную версию правил подготовки рукописей и пример оформления можно загрузить с сайта ЮУрГУ (<http://www.susu.ac.ru>), следуя ссылкам: «Научные исследования», «Издательская деятельность», «Вестник ЮУрГУ», «Серии».

7. Плата с аспирантов за публикацию рукописей не взимается.

**ВЕСТНИК  
ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

**№ 14(147) 2009**

**Серия  
«МЕТАЛЛУРГИЯ»  
Выпуск 12**

**Редактор М.Н. Атауллина  
Компьютерная верстка С.В. Буновой**

**Издательский центр Южно-Уральского государственного университета**

---

Подписано в печать 17.04.2009. Формат 60×84 1/8. Печать цифровая.

Усл. печ. л. 7,44. Уч.-изд. л. 7,67. Тираж 500 экз. Заказ 124/169.

---

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