



ВЕСТНИК

ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО № 13(189)
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА 2010

ISSN 1990-8482

СЕРИЯ

«МЕТАЛЛУРГИЯ»

Выпуск 14

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. Роцин;**

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 за соблюдением 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 Президиума Высшей аттестационной комиссии Министерства образования и науки Российской Федерации от 19 февраля 2010 г. № 6/6 журнал включен в «Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук».

Подписной индекс 29562 в объединенном каталоге «Пресса России».

Периодичность выхода – 2 номера в год.

СОДЕРЖАНИЕ

ТРОФИМОВ Е.А., МИХАЙЛОВ Г.Г. Анализ фазовых равновесий в системах Ni–C–O, Ni–Ca–O и Ni–Al–O в условиях существования жидкого металла	4
ТРОФИМОВ Е.А., МИХАЙЛОВ Г.Г. Термодинамический анализ процесса образования неметаллических фаз в ходе взаимодействия компонентов медного расплава системы Cu–Al–O	8
КИМЯШОВ А.А., ЕВТУШЕНКО М.В., ШТИН С.В., ЛЫКАСОВ А.А. Фазовые равновесия в системе Fe–Fe ₃ O ₄ –Fe ₂ SiO ₄	11
ЛЕОНОВИЧ Б.И., ГУСИНСКАЯ К.С. Термодинамический анализ системы хром – никель – азот	14
ЛЕОНОВИЧ Б.И., НАТАЛЬЧЕНКО В.В., ОЩЕПКОВ Б.В., ТРОФИМОВ Е.А. Программный комплекс для моделирования процесса выплавки коррозионностойких марок стали	19
ПАШКЕЕВ А.И., ПАШКЕЕВ И.Ю., МИХАЙЛОВ Г.Г. К вопросу о комплексной переработке хромовых руд массива Рай-Из	24
АСАНОВ А.В., РОЦИН А.В., РОЦИН В.Е. Твердофазная металлизация железованадиевых концентратов, получаемых из титаномагнетитовых руд	32
АСАНОВ А.В., РОЦИН А.В., РОЦИН В.Е. Жидкофазное разделение продуктов твердофазного восстановления железованадиевых концентратов	37
РАЙЛЕ В.Т., РОЦИН В.Е. Совершенствование работы шахтных подогревателей второго поколения	41
ЧУМАНОВ И.В., ТРОФИМОВА С.Н., ВОРОНА Е.А. К вопросу об изменении электрических характеристик комбинированных электродов «окатыш – лигатура» для ЭСП	47
АНИКЕЕВ А.Н., ЧУМАНОВ В.И., ЧУМАНОВ И.В. Анализ структуры и химического состава дисперсно-упрочненных заготовок, полученных методом центробежного литья ...	50
ОЩЕПКОВ Б.В., ЖИЛЬЦОВА Т.А. Некоторые особенности легирования сплава ХН60ВТ в ходе его выплавки в открытой дуговой печи	53
НЕВЬЯНЦЕВ Г.И., МИХАЙЛОВ Г.Г., ПАШКЕЕВ И.Ю., ПАШКЕЕВ Ю.И. Определение количества потерь металла с отвальными шлаками при выплавке углеродистого феррохрома	55
ДУБРОВИН В.К., ЗАСЛАВСКАЯ О.М., ЧЕСНОКОВ А.А. Механизм гидратации кристаллогидратных формовочных смесей на основе силикатов кальция	59
ВАРЛАМОВ А.С. Технологии ускоренного изготовления оболочковых и монолитных керамических форм	64
РАКИТИН М.С., МИРЗОЕВ А.А., МИРЗАЕВ Д.А. Изменение электронной структуры α-железа, содержащего внедренные атомы водорода	67
МИРЗАЕВ Д.А., СОЗЫКИНА А.С., ОКИШЕВ К.Ю. Учет ближнего порядка в расположении атомов в термодинамике бинарных растворов замещения	72
ШАБУРОВ А.Д., МИРЗАЕВ Д.А., МАЛЬЦЕВ И.В. Теплофизический закон охлаждения поковок в термосе	77
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ	81

CONTENTS

TROFIMOV E.A., MIKHAILOV G.G. Analysis of phase equilibria in the Ni–C–O, Ni–Ca–O and Ni–Al–O systems in condition of existence of nickel melt	4
TROFIMOV E.A., MIKHAILOV G.G. Thermodynamic analysis of nonmetallic phases formation processes in copper melt of the Cu–Al–O system	8
KIMYASHOV A.A., EVTUSHENKO M.V., SHTIN S.V., LYKASOV A.A. Phase equilibria in the system Fe–Fe ₃ O ₄ –Fe ₂ SiO ₄	11
LEONOVICH B.I., GUSINSKAYA K.S. Thermodynamic analysis of the chromium – nickel – nitrogen system	14
LEONOVICH B.I., NATALCHENKO V.V., OSCHEPKOV B.V., TROFIMOV E.A. The program complex for modeling process of corrosion-resisting steels smelting	19
PASHKEEV A.I., PASHKEEV I.Yu., MIKHAILOV G.G. To the question on complex processing chromic ores of the Rai-Iz deposit	24
ASANOV A.V., ROSCHIN A.V., ROSCHIN V.E. Solid-phase metallization of ferrovanadium concentrates	32
ASANOV A.V., ROSCHIN A.V., ROSCHIN V.E. Liquid-phase separation of products of solid-phase reduction of ferrovanadium concentrates	37
RAILE W.T., ROSCHIN V.E. Improvement of operation of the second generation shaft preheaters	41
CHUMANOV I.V., TROFIMOVA S.N., VORONA E.A. To the question of change of electric characteristics of combined «pellet – ligature» electrodes for ESR	47
ANIKEEV A.N., CHUMANOV V.I., CHUMANOV I.V. Analysis of structure and chemical composition of dispersion-strengthened billets obtained by centrifugal casting	50
OSCHEPKOV B.V., ZHILTSOVA T.A. Certain features of the N08926 alloy smelting in an open-arc furnace	53
NEVYANTSEV G.I., MIKHAILOV G.G., PASHKEEV I.Yu., PASHKEEV Yu.I. Definition of quantity of losses of metal with slags at melting high carbon ferrochromium	55
DUBROVIN V.K., ZASLAVSKAYA O.M., CHESNOKOV A.A. Hydration mechanism of crystallohydrated calcium silicate based investments	59
VARLAMOV A.S. Technologies of the accelerated manufacturing shell and monolithic ceramic molds	64
RAKITIN M.S., MIRZOEV A.A., MIRZAYEV D.A. Change of electronic structure in iron containing interstitial atoms of hydrogen	67
MIRZAYEV D.A., SOZYKINA A.S., OKISHEV K.Yu. Role of short-range order in thermodynamics of binary substitutional solid solutions	72
SHABUROV A.D., MIRZAYEV D.A., MALTSEV I.V. Thermophysical law of cooling of forgings in a thermos	77
INFORMATION ABOUT THE AUTHORS	81

АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ Ni–C–O, Ni–Ca–O И Ni–Al–O В УСЛОВИЯХ СУЩЕСТВОВАНИЯ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА*

Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов

ANALYSIS OF PHASE EQUILIBRIA IN THE Ni–C–O, Ni–Ca–O AND Ni–Al–O SYSTEMS IN CONDITION OF EXISTENCE OF NICKEL MELT

E.A. Trofimov, G.G. Mikhailov

Посредством термодинамических расчётов построены поверхности растворимости компонентов в металле (ПРKM) для систем Ni–C–O, Ni–Ca–O и Ni–Al–O. Разработанные ПРKM могут быть использованы для анализа технологических процессов, связанных с взаимодействием кислорода, углерода, кальция и алюминия в жидком никеле.

Ключевые слова: никелевый расплав, углерод, кальций, алюминий, кислород, термодинамические расчёты.

Using the thermodynamic calculations, the surfaces of components solubility in metal melt for the Ni–C–O, Ni–Ca–O and Ni–Al–O systems were plotted. The surfaces plotted can be used for analysis of technological processes related to interaction of oxygen, carbon, calcium and aluminium in nickel melt.

Keywords: nickel melt, carbon, calcium, aluminum, oxygen, thermodynamic calculations.

Жидкий никель и его сплавы, выплавленные на воздухе, относятся к расплавам, для которых необходимо раскисление. В качестве реагентов для раскисления могут быть использованы элементы с большим сродством к кислороду, чем никель. К числу таких элементов относятся, в частности, углерод, кальций и алюминий [1, 2].

Настоящая работа посвящена проведению термодинамического анализа систем Ni–C–O, Ni–Ca–O и Ni–Al–O в области температур 1500...1800 °C при содержании никеля в системах более 90 % путём построения поверхностей растворимости компонентов в металле (ПРKM) для этих систем.

Термодинамические константы, использованные в ходе работы, сведены в табл. 1 и 2. Большая часть этих значений заимствована из работ [1, 3], другие рассчитаны нами с использованием данных, приводимых в этих работах. Константы, характеризующие взаимодействие в системе Ni–O, получены в процессе обработки данных Neumann, Zhong и Chang о диаграмме состояния этой системы [4]. Зависимости для системы Ni–Ca–O получены с использованием результатов работы [5].

ПРKM системы Ni–C–O рассчитана для двух вариантов состава газовой фазы. В первом случае суммарное парциальное давление углекислого и угарного газов было принято равным 1 атм. Во втором случае оно равняется 0,1 атм. Результаты рас-

чета представлены на рис. 1. В области I заданы составы металла, равновесного с твёрдым NiO, в области II – с газовой фазой (CO, CO₂). На линии 1–2 определены составы металла, равновесного с жидкими оксидами и газовой фазой. Очевидно, что повышение давления оксидов углерода смещает межфазную границу 1–2 в сторону более высоких концентраций углерода в жидком металле.

На рис. 2 представлена ПРKM системы Ni–Ca–O, изотермы растворимости кислорода и кальция в жидком никеле.

Поскольку рассматриваемый интервал температур характеризуется наличием в системе оксидного расплава [6], для расчёта ПРKM потребовалось рассчитать диаграмму состояния двойной оксидной системы NiO–CaO (вставка на рис. 2). В качестве исходных данных в ходе расчёта использованы данные M. Tikkanen, на которые ссылаются составители справочника [6]. Согласно представленным данным в этой системе существуют достаточно обширные области твёрдых растворов NiO в CaO и CaO в NiO. Это необходимо учитывать при расчёте. Для расчёта активностей компонентов твёрдых растворов и расплава в системе NiO–CaO использовалось приближение теории субрегулярных ионных растворов [7]. Определённые по экспериментальным данным значения энергетических параметров теории для оксидного

* НИР проведена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (государственный контракт № П1540 от 09.09.2009).

Таблица 1

Температурные зависимости констант равновесия реакций взаимодействия компонентов никелевого расплава

№	Процесс	Константа равновесия K ; a – активность, мас. %; p – давление, атм	Температурная зависимость $\lg K$
1	$(\text{NiO}) = [\text{Ni}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} / a_{(\text{NiO})}$	$- 10318 / T + 5,813$
2	$ \text{NiO} = [\text{Ni}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} / a_{ \text{NiO} }$	$- 12966 / T + 7,000$
3	$\{\text{CO}\} = [\text{C}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{C}]} / p_{\text{CO}}$	$- 5093 / T - 1,878$
4	$\{\text{CO}_2\} = [\text{C}] + 2[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^2 a_{[\text{C}]} / p_{\text{CO}_2}$	$- 15433 / T + 2,852$
5	$(\text{CaO}) = [\text{Ca}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{Ca}]} / a_{(\text{CaO})}$	$- 15489 / T + 3,969$
6	$ \text{CaO} = [\text{Ca}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{Ca}]} / a_{ \text{CaO} }$	$- 19430 / T + 5,350$
7	$ \text{Al}_2\text{O}_3 = 2[\text{Al}] + 3[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^3 a_{[\text{Al}]}$	$- 63924 / T + 21,027$
8	$ \text{NiAl}_2\text{O}_4 = [\text{Ni}] + 2[\text{Al}] + 4[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^4 a_{[\text{Al}]}$	$- 74480 / T + 25,805$

Таблица 2

Температурные зависимости параметров взаимодействия в жидком никеле

e_j^i	Температурная зависимость	e_j^i	Температурная зависимость
e_{O}^{O}	$- 41,7 / T$	$e_{\text{Al}}^{\text{Al}}$	$337 / T$
$e_{\text{Ca}}^{\text{Ca}}$	$290 / T$	e_{C}^{C}	$395 / T$
e_{O}^{Al}	$- 82,6 / T$	e_{Al}^{O}	$- 139,4 / T$
e_{O}^{Ca}	$- 69 / T$	e_{Ca}^{O}	$- 172 / T$
e_{O}^{C}	$- 160 / T$	e_{C}^{O}	$- 120 / T$

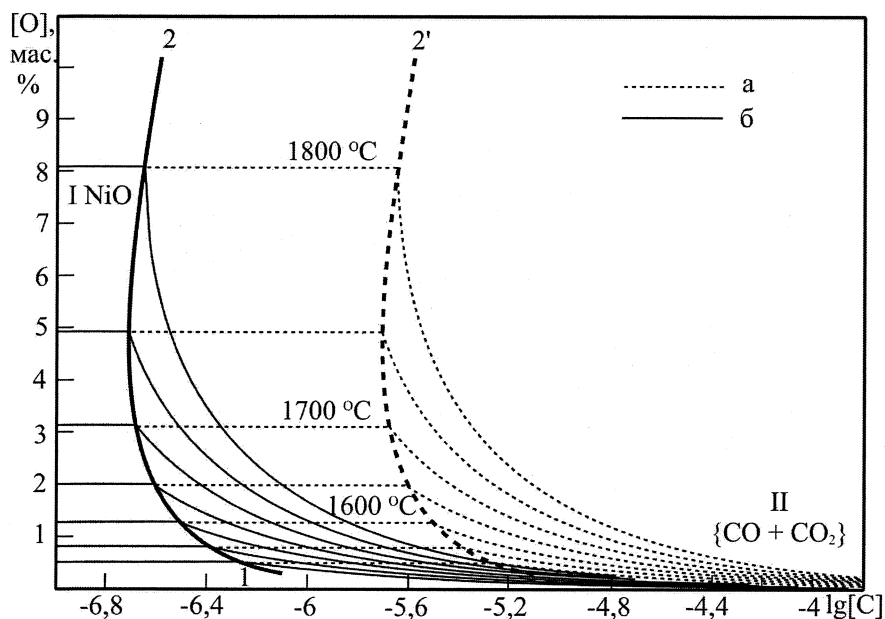


Рис. 1. ПРКМ системы Ni–C–O:
а – суммарное давление оксидов углерода 0,1013 МПа;
б – суммарное давление оксидов углерода 0,01013 МПа

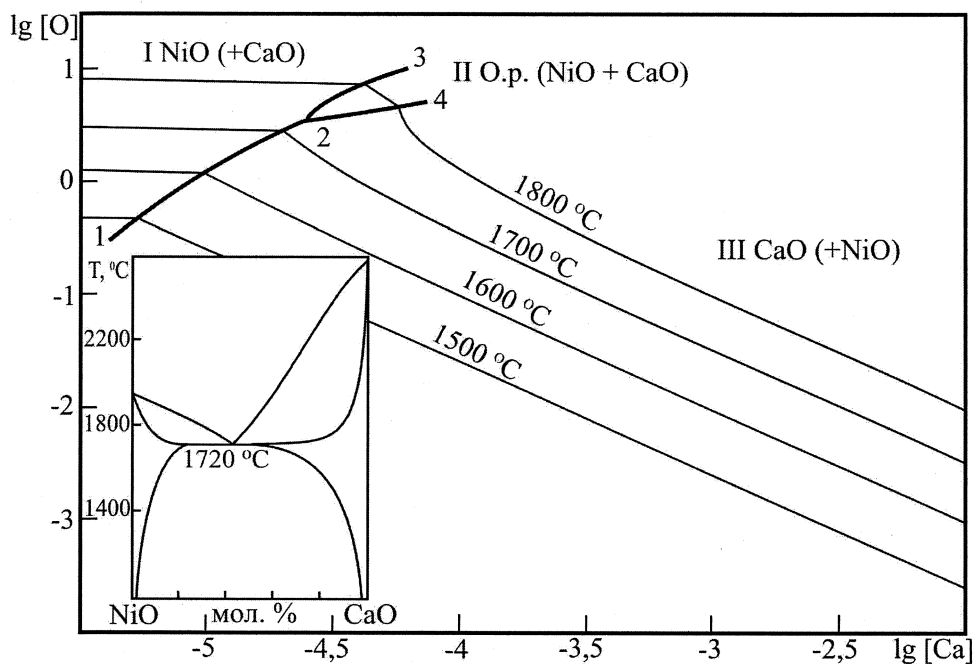


Рис. 2. ПРКМ системы Ni-Ca-O

расплава этой системы: $Q_{1112} = 3272$ Дж/моль, $Q_{1122} = -30\,000$ Дж/моль и $Q_{1222} = -41\,596$ Дж/моль. Для твёрдых растворов аналогичные значения параметров: $Q_{1112} = 45\,246$ Дж/моль, $Q_{1122} = 65\,000$ Дж/моль и $Q_{1222} = 42\,057$ Дж/моль.

Линия 1-2 показывает составы металла, находящегося в равновесии с твёрдыми растворами NiO в CaO и CaO в NiO. Линия 2-3 демонстрирует составы металла, находящегося в равновесии с твёрдым раствором CaO в NiO и жидким расплавом оксидов никеля и кальция. Линия 2-4 показы-

вает составы металла, равновесного как с жидким шлаком, так и твёрдым раствором NiO в CaO. В области I определены составы металла, равновесного с твёрдым раствором на основе оксида никеля. В области II – составы металла, находящегося в равновесии с расплавом оксидов кальция и никеля. Область III демонстрирует составы металла, равновесные с твёрдым раствором на основе оксида кальция.

На рис. 3 представлены результаты расчёта ПРКМ системы Ni-Al-O.

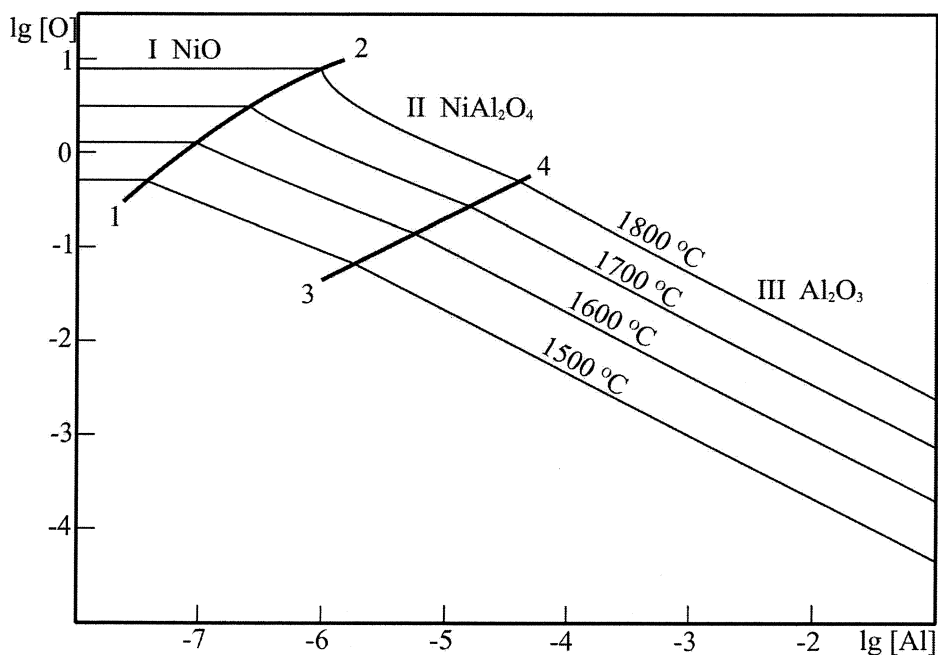


Рис. 3. ПРКМ системы Ni-Al-O

Линия 1–2 показывает составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твёрдым NiO и твёрдой шпинелью (NiAl₂O₄). В области I определены составы металла, находящегося в равновесии с твердым оксидом никеля. В области II – составы металла, находящегося в равновесии со шпинелью NiAl₂O₄. Линия 3–4 показывает составы жидкого металла, находящегося в равновесии со шпинелью и твёрдым оксидом алюминия, а в области III определены составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твёрдым Al₂O₃.

Полученные диаграммы позволяют объяснить состав неметаллических включений в никеле, позволяют проектировать процессы рафинирования металлического расплава и моделировать технологически необходимые фазовые равновесия.

Выводы

Посредством термодинамических расчётов построены поверхности растворимости компонентов в металле (ПРKM) для систем Ni–C–O, Ni–Ca–O и Ni–Al–O. Разработанные ПРKM могут быть использованы для анализа технологических процессов, связанных с взаимодействием кислорода, углерода, кальция и алюминия в жидком никеле.

Литература

1. Куликов, И.С. Раскисление металлов / И.С. Куликов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.
2. Производство отливок из сплавов цветных металлов / А.В. Курдюмов, М.В. Пикун, В.М. Чурсин, Е.Л. Бибииков. – М.: Металлургия, 1986. – 416 с.
3. Расчёты металлургических процессов на ЭВМ / Д.И. Рыжонков, С.Н. Падерин, Г.В. Серов, Л.К. Жидкова. – М.: Металлургия, 1987. – 231 с.
4. Binary Alloy Phase Diagrams. Second Edition / Ed. T.B. Massalski. – Ohio: ASM International, Materials Park, 1990. – Vol. 3. – P. 2831–2833.
5. Fujio, I. Термодинамика расплавов Ni–Ca–O и Ni–Ta–Ca–O в равновесии с твёрдым CaO / I. Fujio, H. Mitsutaka, I. Hiroyasu // Tetsu to hagane = J. Iron and Steel Inst. Jap. – 1996. – Т. 82, № 6. – С. 465–470.
6. Диаграммы состояния силикатных систем: справочник. Вып. 1: Двойные системы / Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Латин, Н.Н. Курцева. – Л.: Наука. Ленингр. отд., 1969. – 822 с.
7. Михайлов, Г.Г. Термодинамика раскисления стали / Г.Г. Михайлов, Д.Я. Поволоцкий. – М.: Металлургия, 1993. – 144 с.

Поступила в редакцию 4 февраля 2010 г.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ В ХОДЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ МЕДНОГО РАСПЛАВА СИСТЕМЫ Cu–Al–O*

Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF NONMETALLIC PHASES FORMATION PROCESSES IN COPPER MELT OF THE Cu–Al–O SYSTEM

E.A. Trofimov, G.G. Mikhailov

Посредством термодинамических расчётов построена поверхность растворимости компонентов в металле (ПРKM) для системы Cu–Al–O. Результаты расчётов сопоставлены с собственными и литературными экспериментальными данными.

Ключевые слова: медный расплав, алюминий, кислород, термодинамические расчёты.

Using the thermodynamic calculations, the surface of components solubility in metal melt for the Cu–Al–O system was plotted. Results of calculations are compared to own and literary experimental data.

Keywords: copper melt, aluminum, oxygen, thermodynamic calculations.

Исследование фазовых равновесий, реализующихся в системе Cu–Al–O, необходимо как для анализа процессов рафинирования и раскисления медных расплавов, так и для совершенствования процесса получения (методом внутреннего окисления) медно-алюминиевых сплавов, упрочнённых эндогенными микро- и наночастицами корунда [1, 2].

Настоящая работа посвящена проведению термодинамического анализа системы Cu–Al–O в области температур 1100...1300 °C в условиях существования металлического расплава на основе меди путём построения поверхности растворимости компонентов в металле (ПРKM).

В достаточно большом количестве работ, посвящённых исследованию процесса и результатов внутреннего окисления медно-алюминиевых сплавов [1], показано, что в условиях высокотемпературного окисления сплавов с содержанием алюминия свыше нескольких сотых процента в объёме металла образуются частицы корунда.

В то же время известно, что согласно диаграмме состояния двойной системы Cu₂O–Al₂O₃ (данные S.K. Misra и A.C.D. Chaklader, приведенные в справочнике [3]), в этой системе присутствует трёхэлементное соединение – CuAlO₂.

Учитывая это, для описания процессов равновесия между металлическим расплавом и оксидными фазами в данной системе необходимо рассматривать уравнения реакций, связывающих рас-

творенные в меди алюминий и кислород с оксидными фазами (табл. 1). Температурные зависимости констант равновесия этих реакций, представленные в табл. 1, отчасти заимствованы из работы [2], отчасти рассчитаны с использованием справочных данных этой и других работ.

Для расчёта активностей компонентов оксидного расплава использовано приближение теории субрегулярных ионных растворов [4] ($Q_{1112} = -4164$ Дж/моль, $Q_{1122} = 34179$ Дж/моль и $Q_{1222} = 21444$ Дж/моль). Для расчёта активностей компонентов металлического расплава использовались значения параметров взаимодействия, представленные в табл. 2. Методика расчёта поверхностей растворимости компонентов в металле описана в работе [4].

Результаты расчета ПРKM системы Cu–Al–O представлены на рис. 1. Изображены линии, по которым оксидные фазы сосуществуют, находясь в равновесии с медным расплавом, и изотермы растворимости кислорода и алюминия в жидкой меди. Таким образом, из результатов расчёта следует, что при реально возможных концентрациях алюминия в меди, равновесной с медным расплавом, оксидной фазой является Al₂O₃.

Качественно виду этой ПРKM соответствуют данные о неметаллических включениях в алюминиевых бронзах, приведенные в работе [5]. Согласно им эти включения состоят, в основном, из Al₂O₃

* НИР проведена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (государственный контракт № П2448 от 19.11.2009).

Таблица 1

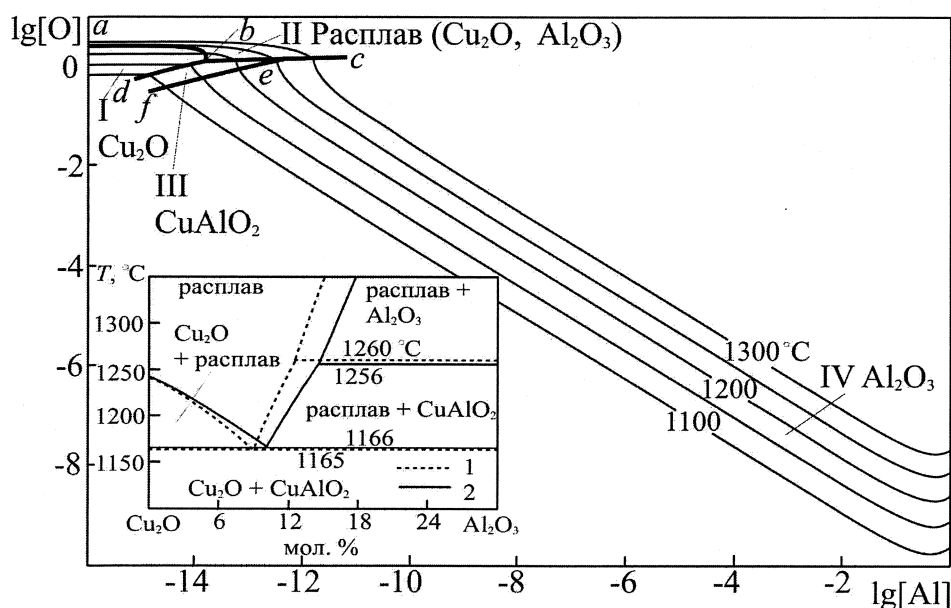
Температурные зависимости констант равновесия процессов взаимодействия в системе Cu–Al–O

№	Процесс	Выражение для константы равновесия	Температурная зависимость $\lg K$
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	$(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2[\text{Al}] + 3[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^3 a_{[\text{Al}]}^2 / a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}$	$-61112 / T + 15,422$
4	$ \text{Al}_2\text{O}_3 = 2[\text{Al}] + 3[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^3 a_{[\text{Al}]}^2$	$-67016 / T + 17,960$
5	$ \text{CuAlO}_2 = [\text{Cu}] + [\text{Al}] + 2[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^2 a_{[\text{Al}]}$	$-36876 / T + 11,191$

Таблица 2

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

e_j^i	Температурная зависимость	e_j^i	Температурная зависимость
e_{O}^{O}	$-630 / T + 0,327$	$e_{\text{Al}}^{\text{Al}}$	$-891 / T + 0,128$
e_{O}^{Al}	$-371 / T$	e_{Al}^{O}	$-626 / T$

Рис. 1. Результаты расчёта ПРКМ системы Cu–Al–O и диаграммы системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$: 1 – [3]; 2 – результаты расчёта диаграммы системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$

различных модификаций. Данные А.М. Синичкина и В.Ф. Колоскова, приведенные в этой же работе, казались бы, противоречат этому утверждению. 70...80 % состава неметаллических включений ряда бронз представляет собой CuO . Показано, однако, что такой средний химический состав обязан своим происхождением слоистой структуре изученных включений, возникающей в результате отрыва поверхностной плёны. Анализ неметаллических включений не показал наличия в составе таковых ни Cu_2O , ни CuAlO_2 [5].

В ходе проведённых нами экспериментов в процессе взаимодействия растворённых в медном расплаве алюминия с кислородом получены только включения корунда (рис. 2 и 3). При этом варьирование условий осуществления процесса взаимодействия позволяет получать корунд как в виде плёнок, так и в виде ультрадисперсных (наноразмерных) включений, которые могут быть равномерно распределены в объёме металла (см. рис. 2), а могут концентрироваться в ограниченном объёме, образуя плёнообразные скопления (см. рис. 3).

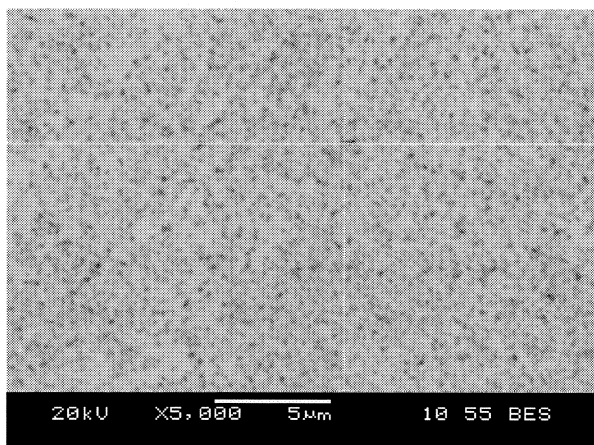


Рис. 2. Ультрадисперсные включения Al_2O_3 , образовавшиеся в системе Cu-Al-O

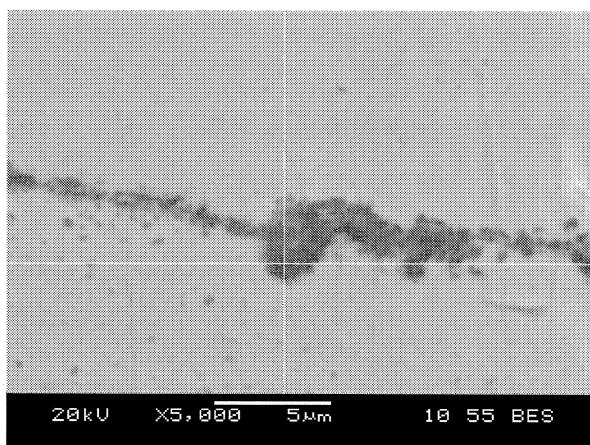


Рис. 3. Плёнкообразное скопление ультрадисперсных включений Al_2O_3 , образовавшихся в системе Cu-Al-O

Выводы

Посредством термодинамических расчётов построена поверхность растворимости компонентов в металле (ПРKM) для системы Cu-Al-O . Результаты расчётов сопоставлены с собственными и литературными экспериментальными данными.

Литература

1. Данелия, Е.П. Внутреннеокисленные сплавы / Е.П. Данелия, В.М. Розенберг. – М.: Металлургия, 1978. – 231 с.

2. Куликов, И.С. Раскисление металлов / И.С. Куликов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.

3. Диаграммы состояния силикатных систем: справочник. Вып. 1: Двойные системы / Н.А.Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Латин, Н.Н. Курцева. – Л.: Наука. Ленингр. отд., 1969. – 822 с.

4. Михайлов, Г.Г. Термодинамика раскисления стали / Г.Г. Михайлов, Д.Я. Поволоцкий. – М.: Металлургия; 1993. – 144 с.

5. Чурсин, В.М. Плавка медных сплавов (Физико-химические и технологические основы) / В.М. Чурсин. – М.: Металлургия, 1982. – 152 с.

Поступила в редакцию 4 февраля 2010 г.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Fe–Fe₃O₄–Fe₂SiO₄

А.А. Кимяшов, М.В. Евтушенко, С.В. Штин, А.А. Лыкасов

PHASE EQUILIBRIA IN THE SYSTEM Fe–Fe₃O₄–Fe₂SiO₄

A.A. Kimyashov, M.V. Evtushenko, S.V. Shtin, A.A. Lykasov

Определены условия моновариантных равновесий в системе железо – магнетит – фаялит при температурах 1100–1300 К.

Ключевые слова: фаялит, фазовые равновесия.

Conditions of monovariant equilibria were defined in the system iron – magnetite – fayalite at 1100–1300 K.

Keywords: fayalite, phase equilibria.

Согласно литературным данным в системе Fe–Si–O между оксидами железа и кремнезёмом образуется только одно тройное химическое соединение – фаялит, Fe₂SiO₄ [1]. С участием фаялита известны следующие равновесия: FeO–Fe₃O₄–Fe₂SiO₄; Fe–FeO–Fe₂SiO₄; Fe–Fe₂SiO₄–SiO₂. В работе Шенка [2] есть информация о растворимости магнетита в фаялите при 1173 К, но нет её количественной оценки. В других работах принимается, что магнетит не растворяется в фаялите.

Равновесие вюстит – магнетит – фаялит изучалось в работах [2–5]. По данным [5] кремнезём практически не растворяется в магнетите, а соотношение CO/CO₂ в газе, равновесном этой трехфазной смеси, приблизительно такое же, как для равновесия FeO–Fe₃O₄. Данные этих исследований

приведены на рис. 1. Они хорошо согласуются друг с другом. Как видно, более подробно условия этого равновесия исследованы при температурах выше 1273 К.

Равновесие железо – вюстит – фаялит исследовалось Шенком [2], Муаном [5] и Маерсом [4]. Муан установил, что кремнезём практически не растворяется в вюстите, а соотношение CO/CO₂ над смесью Fe–FeO–Fe₂SiO₄ почти такое же, как над смесью Fe–FeO. Данные для этой системы сравниваются на рис. 1. Очевидно, что результаты исследования [4] существенно отличаются от данных более ранних исследований [2, 5].

Равновесие железо – фаялит – кварц исследовали Шенк [2], Муан [5], Маерс [4], Якоб [6]. Данные приведены на рис. 2. Они существенно разли-

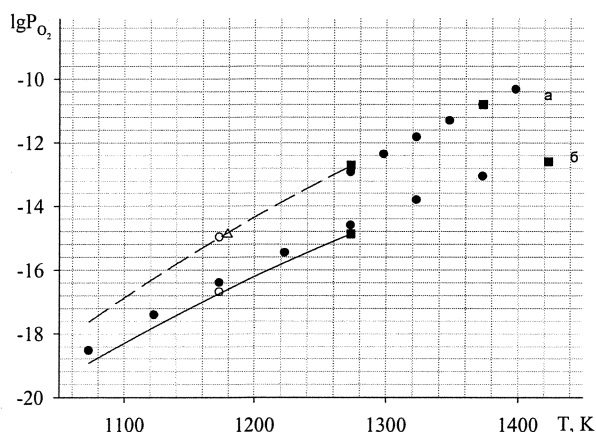


Рис. 1. Зависимость $\lg[P_{O_2}, \text{атм}]$ от T при равновесии:
 а) вюстит – магнетит – фаялит: — — — настоящее исследование;
 б) железо – вюстит – фаялит: — — настоящее исследование;
 Δ – Чирилли (1946), \circ – Шенк (1932), \bullet – Маерс (1983), \blacksquare – Муан (1966)

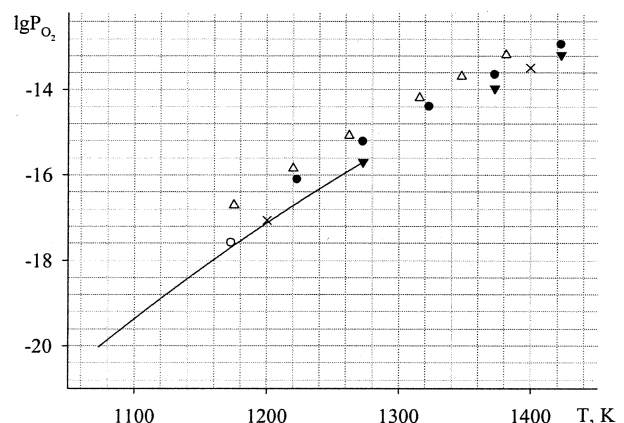
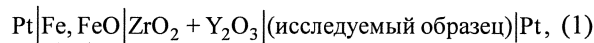


Рис. 2. Зависимость $\lg[P_{O_2}, \text{атм}]$ от T при равновесии железо – фаялит – кремнезём:
 — — настоящее исследование,
 \circ – Шенк (1932), Δ – Якоб, \bullet – Маерс (1983), \blacktriangledown – Муан (1966), \times – Даркин (1948)

чаются между собой: например, различие в величине P_{O_2} по данным [5] и [6] достигает порядка.

Цель настоящей работы – исследование равновесий в системе $Fe-Fe_3O_4-Fe_2SiO_4-SiO_2$ при температурах ниже 1300 К.

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



где Fe, FeO – равновесная смесь железа и вюстит, $ZrO_2+Y_2O_3$ – кислородпроводящий твердый электролит, исследуемый образец – равновесные смеси $Fe-Fe_2SiO_4-SiO_2$, $Fe-FeO-Fe_2SiO_4$ или $FeO-Fe_3O_4-Fe_2SiO_4$.

Образцы готовили из порошков карбонильного железа, гематита и кремнезёма. Смесь порошков перетирали в агатовой ступке и спрессовывали в таблетки. Синтез проводили в вакууме при температуре 1300 К в течение 45 часов. Полноту реакции определяли методом микрорентгеноспектрального анализа.

Для исследования были приготовлены три серии образцов состава $Fe_{1-c}Si_cO_y$ с постоянной степенью окисленности $y = 1,1; 1,2; 1,3$. Серия $y = 1,1$ включала образцы с содержанием кремния $c=0,02; 0,04; 0,06$; серия $y = 1,2$ – $c=0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10; 0,12; 0,14; 0,16; 0,18; 0,20$, в серии $y = 1,3$ – $c = 0,02; 0,06; 0,10; 0,12; 0,14; 0,16; 0,18; 0,20; 0,22; 0,24; 0,26; 0,28; 0,30; 0,32$.

ЭДС элемента (1) измеряли в ячейке с неразделенным газовым пространством в интервале температур 1100–1300 К. Конструкция ячейки подробно описана в работе [8].

Для определения среднего значения $\lg P_{O_2}$, соответствующего трехфазным равновесиям, весь массив данных для данного равновесия обрабатывали методом наименьших квадратов. Получены следующие уравнения зависимости ЭДС от температуры:

равновесие вюстит – магнетит – раствор на основе фаялита:

$$E_I = -297 + 3,406 \cdot 10^{-1} \cdot T, \text{ мВ}; (2)$$

равновесие железо – вюстит – фаялит:

$$E_{II} = -11,17 + 9,964 \cdot 10^{-3} \cdot T, \text{ мВ}; (3)$$

равновесие железо – фаялит – кремнезем:

$$E_{III} = 1071 + 4,435 \cdot 10^{-2} \cdot T, \text{ мВ}. (4)$$

Зависимости $\lg P_{O_2}$ от температуры рассчитывали по уравнению Нернста

$$\lg P_{O_2} = \lg P_{O_2}^0 + \frac{4FE}{2,303RT}. (5)$$

Данные для равновесной смеси железа и вюстит

$$\lg[P_{O_2}^0, \text{ атм}] = -\frac{27\,770}{T} + 6,920 \quad (911-1644 \text{ К})$$

заимствованы из работы [8]. Зависимости $E=E(T)$ приведены на рис. 1 и 2 сплошными линиями.

Из рис. 1 видно, что данные настоящего исследования для системы $FeO-Fe_3O_4-Fe_2SiO_4$ сов-

падают с литературными. Для равновесия железо – вюстит – фаялит (см. рис. 1) наши данные согласуются с данными Шенка и Муана и более отрицательны чем данные Маерса. Данные для равновесия $Fe-Fe_2SiO_4-SiO_2$ совпадают с данными Шенка, Муана и Даркина, но существенно отличаются от значений $\lg P_{O_2}$, полученных Якобом и Маерсом.

Для определения границ, разделяющих трехфазные и двухфазные области на фазовой диаграмме системы $Fe-Si-O$, были построены зависимости ЭДС от валового состава образцов. На рис. 3 приведена зависимость для температуры 1273 К. Для 1073 и 1173 К зависимости имеют аналогичный характер.

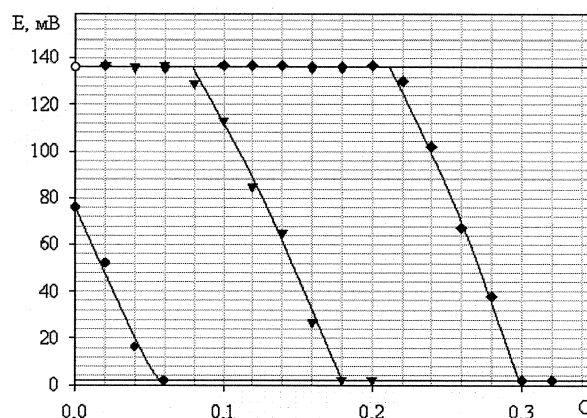


Рис. 3. Зависимость ЭДС элемента от состава образцов при $T = 1273 \text{ К}$:
● – $y = 1,1$; ▼ – $y = 1,2$; ◆ – $y = 1,3$

Как видно, на приведенных графиках имеются две горизонтальные и три наклонные линии. Верхняя горизонтальная линия соответствует равновесию $FeO-Fe_3O_4-S$ (раствор магнетита в фаялите), нижняя горизонтальная линия отвечает равновесию $Fe-FeO-Fe_2SiO_4$, а наклонные линии – двухфазным областям. Пересечение линий определяет положение границ, разделяющих двухфазные и трехфазные области.

Для уточнения границы фазовых областей были построены коноды на фазовой диаграмме системы $Fe-Si-O$. Для этого из графика (см. рис. 3) определяли валовые составы двухфазной смеси, соответствующие заданным постоянным значениям ЭДС, а следовательно, постоянным значениям P_{O_2} , и наносили их на фазовую диаграмму. Так как кремнезем практически не растворяется в вюстите, коноды проводили с учетом координат чистого вюстит.

Часть фазовой диаграммы системы $Fe-Si-O$ в области $Fe-Fe_3O_4-Fe_2SiO_4$ при температуре 1273 К, построенная по результатам настоящего исследования, приведена на рис. 4. Как видно из рис. 4, фаялит не растворяется в магнетите. Растворимость Fe_3O_4 в Fe_2SiO_4 при температуре 1273 К равна 24 мол.%. Шпинельный раствор вплоть до состава Fe_2SiO_4 находится в равновесии с вюститом. В равновесии с железом находится стехиометрический Fe_2SiO_4 , так

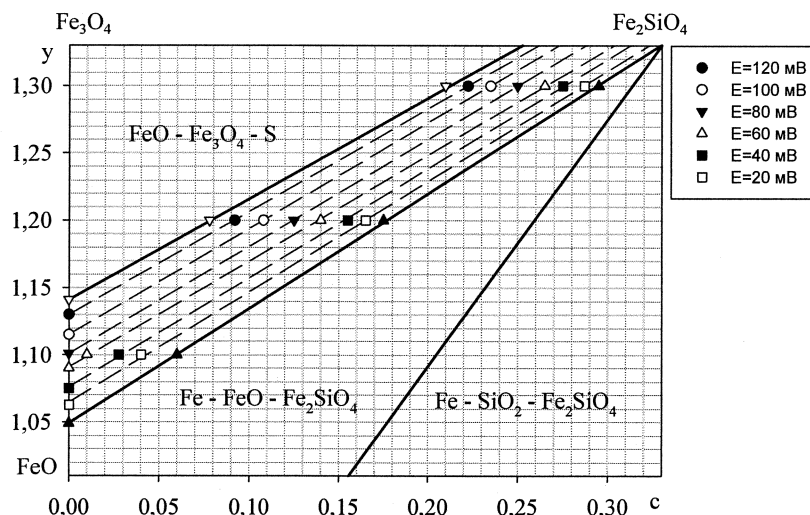


Рис. 4. Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы Fe-Fe₃O₄-Fe₂SiO₄ при T = 1273 K

что двухфазная область равновесия шпинели с железом вырождается в линию, соединяющую составы Fe₂SiO₄ и Fe.

Заключение

1. На основании экспериментальных данных определены условия моновариантных равновесий в системе Fe-Fe₃O₄-Fe₂SiO₄ при температурах 1100–1300 K.

2. Установлено, что магнетит образует с фаялитом ограниченные растворы на основе фаялита. Определена растворимость магнетита в этом растворе.

Литература

1. Диаграммы состояния силикатных систем: справочник: в 4 вып. Вып. 3: Тройные системы / Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Липин и др. – Л.: Наука. Ленингр. отд., 1972. – 448 с.
2. Schenck, R. Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxydations- und Kohlunsvorgänge beim Eisen. XI / R. Schenck, H. Franz, A. Laymann // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – Juni 1932. – Bd. 206, H. 2.

3. Chirilli // Gazz. Chim. Ital. – 1946. – Vol. 76. – P. 331–338.

4. Myers, J. The system Fe-Si-O: Oxygen buffer calibration to 1500 K // Contributions to Mineralogy and Petrology / J. Myers, H.P. Eugster. – 1983. – Vol. 82, N 1. – P. 75–90.

5. Muan, A. Activities in olinine and Pyroxenoid solid solutions of the system Fe-Mn-Si-O at 1150 °C / A. Muan, K. Schwedfeger // Trans. Met. Soc. Of AIME. – 1966. – Vol. 236. – P. 201–211.

6. Jacob, K.T. Chemical Potentials of Oxygen for Fayalite-Quartz-Iron and Fayalite-Quartz-Magnetite Equilibria / K.T. Jacob, G.M. Kale, G.N.K. Iyengar // Metall. Trans. B. – October 1989. – Vol. 20B. – P. 679–685.

7. Darken, L.S. Melting Points of Iron Oxides on Silica; Phase Equilibria in the System Fe-Si-O // J. Am. Chem. Soc. – 1948. – Vol. 70. – P. 2043–2053.

8. Физико-химические свойства вюститита и его растворов: моногр. / А.А. Лыкасов, К. Карел, А.Н. Мень и др. – Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1987. – 230 с.

Поступила в редакцию 5 февраля 2010 г.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ ХРОМ – НИКЕЛЬ – АЗОТ*

Б.И. Леонович, К.С. Гусинская

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE CHROMIUM – NICKEL – NITROGEN SYSTEM

B.I. Leonovich, K.S. Gusinskaya

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

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

Using sublattice model the thermodynamic analysis of the chromium–nickel–nitrogen system was carried out. The results of calculation are represented by isothermal sections and phase diagrams. Polythermic sections of phase diagrams with the constant meaning of chromium concentration in the alloy are calculated and plotted.

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

Никельхромовые 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 исследование 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 Хиллберта–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 Cr–Ni–N необходимо знать свойства веществ, образующихся в двухкомпонентных системах хром–никель, хром–азот и никель–азот. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы хром–никель приведена 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 ϵ гексагональной структуры на основе химического соединения Me_2N (рис. 1, б, в). Система хром–азот характеризуется образованием нестехиометрического нитрида хрома структуры г.ц.к. [2, 3].

Система хром–никель–азот была предметом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований [2–4]. Установлено, что в этой системе образуются трехкомпонентный жидкий раствор и тройные твердые растворы внедрения структуры о.ц.к. (α), г.ц.к. (γ) и г.п.у. (ϵ). Взаимодействие компонентов растворов приводит к образованию нитрида хрома нестехиометрического состава (Cr, Ni)N.

Жидкий расплав. Молярная энергия Гиббса гомогенного трехкомпонентного сплава задается уравнением

* 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.

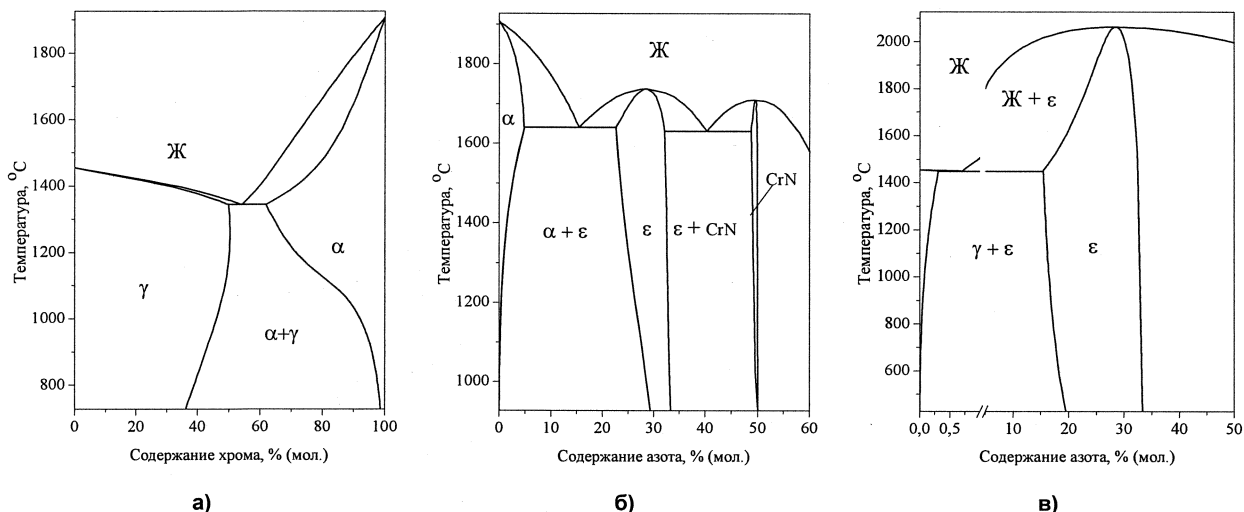


Рис. 1. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем Cr–Ni (а), Cr–N (б) и Ni–N (в)

$$G_m = x_{Cr}G_{Cr}^0 + x_N G_N^0 + x_{Ni}G_{Ni}^0 + RT(x_{Cr} \ln x_{Cr} + x_N \ln x_N + x_{Ni} \ln x_{Ni}) + x_{Cr}x_{Ni}L_{Cr,Ni} + x_{Cr}x_N L_{Cr,N} + x_Nx_{Ni}L_{N,Ni} + x_{Cr}x_Nx_{Ni}(x_{Cr}L_{Cr,N,Ni}^Cr + x_N L_{Cr,N,Ni}^N + x_{Ni}L_{Cr,N,Ni}^{Ni}), \quad (1)$$

где x_i – молярные доли компонентов раствора; G_i^0 – энергия Гиббса чистого компонента; R – 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 [5]:

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

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

Твердые растворы внедрения (α , γ , ϵ) и CrN. В таких растворах металлические вещества (никель и хром) образуют подрешетку замещения, а азот и вакансии V – подрешетку внедрения. Тогда такой твердый раствор внедрения можно представить общей формулой $(Cr,Ni)_a(N,V)_c$. Образование такого раствора можно представить смешением гипотетических соединений A_aN_c , A_aV_c , B_aN_c и B_aV_c , а молярную энергию Гиббса такого «четырёхкомпонентного» раствора – уравнением

$$G_m = y_{Cr}y_V G_{Cr,V}^0 + y_{Cr}y_N G_{Cr,N}^0 + y_{Ni}y_V G_{Ni,V}^0 + y_{Ni}y_N G_{Ni,N}^0 + RT[a(y_{Cr} \ln y_{Cr} + y_{Ni} \ln y_{Ni}) + c(y_N \ln y_N + y_V \ln y_V)] + G_m^{изб}, \quad (4)$$

где

$$G_m^{изб} = y_{Cr}y_{Ni}(y_N L_{Cr,Ni,N} + y_V L_{Cr,Ni,V}) + y_V y_{Ni}(y_{Cr} L_{Cr,N,V} + y_{Ni} L_{Ni,N,V}). \quad (5)$$

Параметры L вычисляются по формуле (2), а состав твердого раствора определяется мольными долями веществ в каждой подрешетке:

$$y_{Cr} = x_{Cr}/(1 - x_N) \text{ и } y_{Ni} + y_{Cr} = 1; \quad (6)$$

$$y_N = (a/c)x_N/(1 - x_N) \text{ и } y_N + y_V = 1, \quad (7)$$

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 [7, 8]:

$$\bar{G}_{i,j} = G_m + \frac{\partial G_m}{\partial y_i} + \frac{\partial G_m}{\partial y_j} - \sum_{k=Cr,Ni,N,V} y_k \frac{\partial G_m}{\partial y_k}, \quad (8)$$

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

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

π -фаза. В трехкомпонентной системе хром – никель – азот при температурах менее 1200 °C возможно образование химического соединения стехиометрического состава $Cr_{12,8}Ni_{7,2}N_4$. Молярная энергия Гиббса образования этого химического соединения может быть представлена формулой

$$G_m^\pi = y_{Ni}G_{Cr,Ni,N}^{0\pi} + 7,2RT(y_{Cr} \ln y_{Cr} + y_{Ni} \ln y_{Ni}).$$

Термохимические данные и температурно-зависимые параметры модели, необходимые для расчета, получены при оптимизации экспериментальных данных и приведены в таблице [2, 3].

Графические зависимости результатов расчета по полученным соотношениям представлены на

Параметры модели при расчете системы хром–никель–азот*, Дж/моль

Фаза	Параметр	Примечание
Жидкая фаза (Ж)	$G_{Ni}^{o(ж)} = G_{Ni:V}^{o(гцк)} + 16\,414,686 - 9,397T - 3,82318 \cdot 10^{-21}T^7$	$T < 1455$
	$G_{Ni}^{o(ж)} = H_{298}^o - 9549,775 + 268,598T - 43,1T \ln T$	$T > 1455$
	$L_{Cr,Ni}^{o(ж)} = -1276 - 5,3873T$	
	$L_{Cr,Ni}^{l(ж)} = 2699$	
	$L_{Ni,N}^{o(ж)} = 14\,981$	
	$L_{Cr,Ni,N}^{o(ж)} = -89\,400$	
Раствор – о.ц.к. (α) (a=1; c=3)	$G_{Ni}^{o(оцк)} = G_{Ni:V}^{o(гцк)} + 8715,084 - 3,556T$	
	$G_{Ni:N}^{o(оцк)} = G_{Ni}^{o(гцк)} + 3/2G_{N_2}^{o(газ)} + 200\,000 + 200T$	
	$L_{Cr,Ni,V}^{o(оцк)} = 21\,310 - 13,6582T$	
	$L_{Cr,Ni,V}^{l(оцк)} = 25\,800 - 7,8927T$	
Раствор – г.ц.к. (γ), включая CrN (a=1; c=1)	$G_{Ni}^{o(гцк)} = H_{298}^o - 5179,159 + 117,854T - 22,096T \ln T - 0,0048407T^2$	$T < 1455$
	$G_{Ni}^{o(гцк)} = H_{298}^o - 27\,098,655 + 279,135T - 43,1T \ln T + 1,12753995 \cdot 10^{31}T^{-9}$	$T > 1455$
	$G_{Ni:N}^{o(гцк)} = G_{Ni}^{o(гцк)} + 1/2G_{N_2}^{o(газ)} + 38\,680 + 143,09T - 10,9T \ln T + 0,00438T^2$	
	$L_{Cr,Ni,V}^{o(гцк)} = 8347 - 12,1038T$	
	$L_{Cr,Ni,V}^{l(гцк)} = 29\,895 - 16,3838T$	
	$L_{Cr,Ni,N,V}^{o(гцк)} = -661\,270 + 305T$	
Раствор – г.п.у. (ε) (a=1; c=0,5)	$G_{Ni:V}^{o(гпу)} = G_{Ni:V}^{o(гцк)} + 1046 + 1,255T$	
	$G_{Ni:N}^{o(гпу)} = G_{Ni:V}^{o(гцк)} + 1/4G_{N_2}^{o(газ)} - 4409 + 72,93T - 7,36T \ln T + 0,00614T^2$	
	$L_{Cr,Ni,N}^{o(гпу)} = 1443$	
Фаза π	$G_{Cr,Ni:N}^{o(π)} = 12,8G_{Cr}^{o(оцк)} + 7,2G_{Ni}^{o(гцк)} + 2G_{N_2}^{o(газ)} - 651\,800 + 316T$	
Газ	$1/2G_{N_2}^{o(газ)} = H_{298}^o - 7358,85 + 17,2003T - 16,3699T \ln T - 6,5107 \cdot 10^{-4}T^2 - 3,0097 \cdot 10^{-8}T^3 + 563\,070T^{-1}$	

* Термодинамические данные для системы хром – азот приведены в работе [6].

рис. 2 в виде изотермических сечений в интервале температур 1500...1000 °С. Откуда следует, что при 1500 °С (рис. 2, а) первично кристаллизующими фазами в этой системе будут твердые растворы α, ε(Cr), ε(Ni) и химическое соединение CrN. При небольших содержаниях хрома металлический сплав может сосуществовать с кристаллической фазой внедрения ε(Ni) либо нитридом хрома; средним содержаниям хрома отвечает гомогенный жидкий расплав. В сплавах, обогащенных хромом, первично кристаллизующейся фазой является феррит.

При снижении температуры до 1400 °С (рис. 2, б) область жидкого расплава значительно уменьша-

ется, а при небольших концентрациях хрома те же фазы равновесны аустениту. При этом изменяется также состав и количество равновесных неметаллических фаз.

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. Для данной системы характерно наличие четырех неинвариантных равновесий с участием металлического расплава.

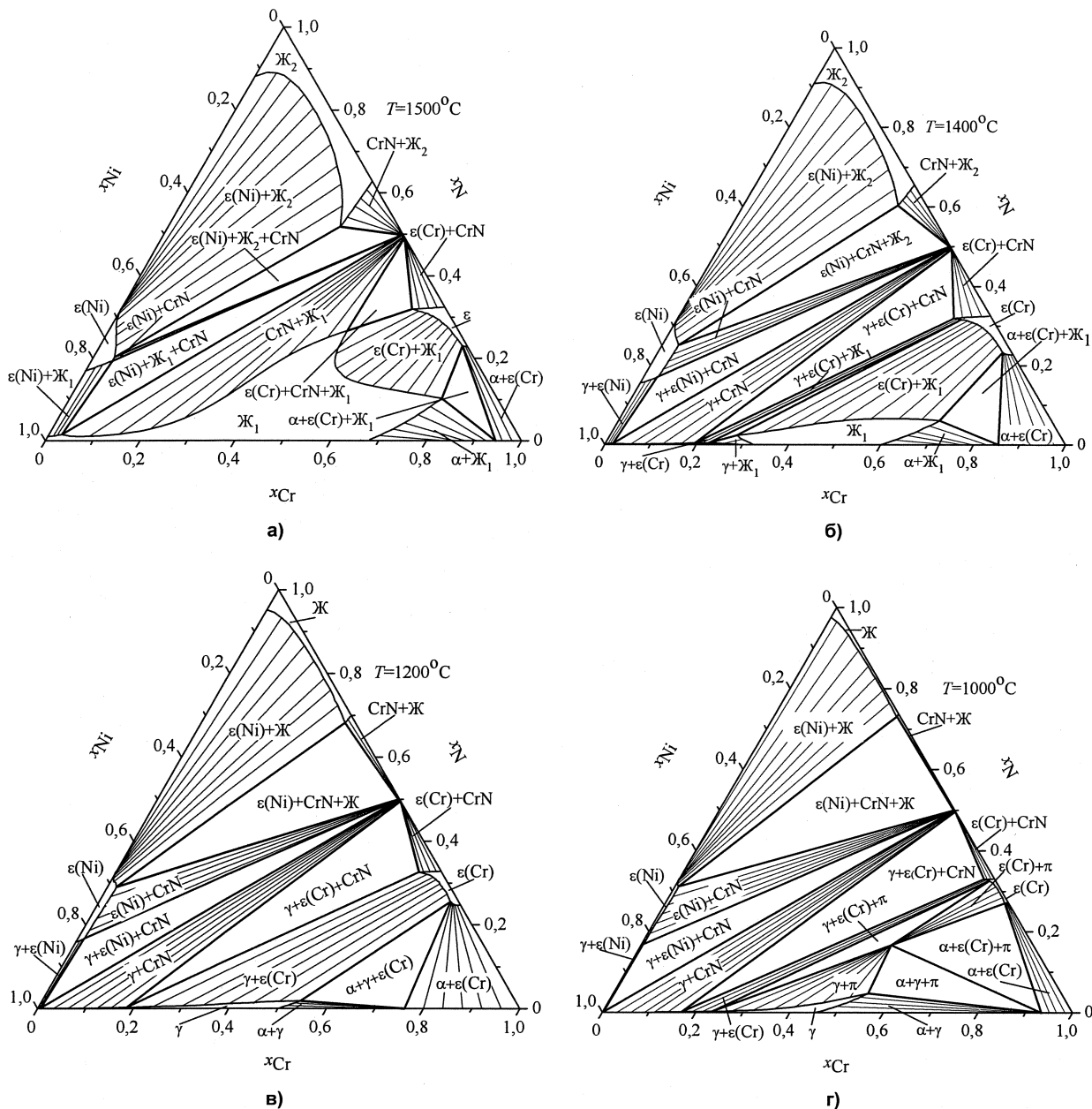


Рис. 2. Изотермические сечения системы хром – никель – азот при температуре, °С: 1500 (а), 1400 (б), 1200 (в), 1000 (г)

Изотермическое сечение при 1200 °С (рис. 2, в) характеризуется отсутствием жидкого расплава и значительной протяженностью кривой двухфазного равновесия $\gamma + CrN$, а снижение температуры приводит к образованию тройного химического соединения π -фазы (рис. 2, г).

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 приведено такое политермическое сечение, соответствующее общему

содержанию хрома в системе 20 % (по массе). Графическая зависимость позволяет установить последовательность образования равновесных фаз в исследованной системе при охлаждении жидкого расплава.

Выводы. Проведен термодинамический анализ и изучены фазовые равновесия в трехкомпонентной системе хром – никель – азот. Рассчитаны и построены изотермические сечения в интервале температур 1000...1600 °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.

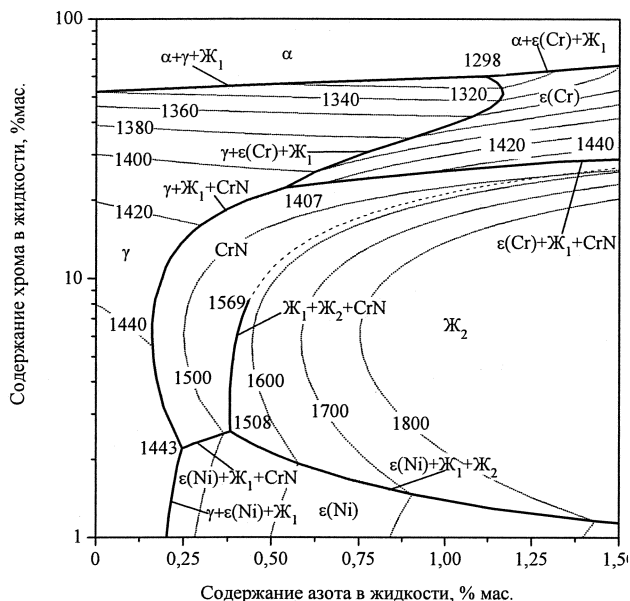


Рис. 3. Диаграмма трехфазных равновесий с участием жидкого сплава

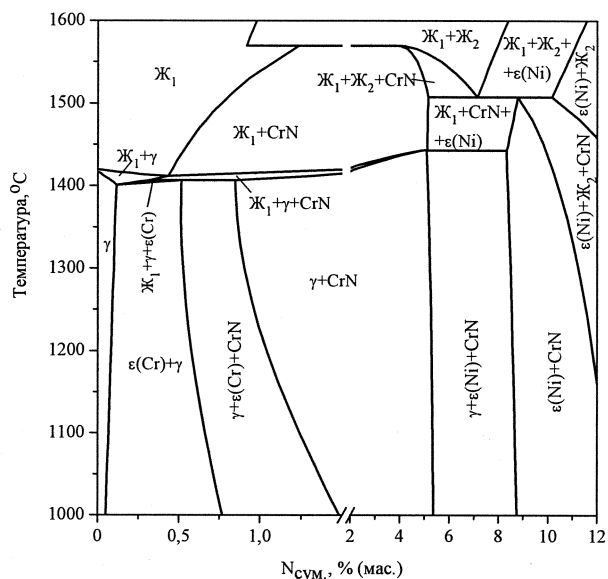


Рис. 4. Политермический разрез диаграммы состояния системы хром – никель – азот при общем содержании хрома в системе 20 % (по массе)

Литература

1. Hillert, M. *The Regular Solution Model for Stoichiometric Phases and Ionic Melts.* / M. Hillert, L.I. Staffanson // *Acta Chem. Scand.* – 1970. – Vol. 24, № 10. – P. 3618–3626.
2. Frisk, K. *A Thermodynamic Evaluation of the Cr–Fe–Ni–N System* / K. Frisk // *Z. Metallkunde.* – 1991. – Bd. 82, H. 2. – S. 108–117.
3. 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.
4. Tschiptschin, A.P. *Predicting Microstructure Development During High Temperature Nitriding of Martensitic Stainless Steels Using Thermodynamic Modeling* / A. P. Tschiptschin // *Materials Research.* – 2002. – Vol. 5, № 3. – P.257–262.

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

6. Леонович, Б.И. *Термодинамический анализ системы железо – хром – азот* / Б.И. Леонович, Б.В. Ощепков // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия».* – 2009. – Вып. 12. – № 14. – С. 21–26.

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

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

Поступила в редакцию 4 февраля 2010 г.

ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ВЫПЛАВКИ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ МАРОК СТАЛИ*

Б.И. Леонович, В.В. Натальченко, Б.В. Ощепков, Е.А. Трофимов

THE PROGRAM COMPLEX FOR MODELING PROCESS OF CORROSION-RESISTING STEELS SMELTING

B.I. Leonovich, V.V. Natalchenko, B.V. Oschepkov, E.A. Trofimov

Проанализированы физико-химические особенности процесса выплавки ряда коррозионностойких марок стали. Разработаны алгоритмы, позволяющие моделировать различные стадии процесса выплавки таких сталей. Созданные алгоритмы реализованы в виде специализированного программного комплекса.

Ключевые слова: коррозионностойкие стали, моделирование процесса выплавки, программный комплекс.

Physical and chemical features of smelting process of corrosion-resisting steels are analyzed. Algorithms are developed, allowing to model various stages of steels smelting process. Created algorithms are realized in the form of the specialized programs complex.

Keywords: corrosion-resisting steels, modeling of smelting process, program complex.

Проблема автоматизации управления производственными процессами в последние десятилетия стала одной из наиболее важных и актуальных. Необходимость ее решения обусловлена возросшими требованиями к качеству продукции, условиям и эффективности производства. Предпосылкой успешного развития автоматизированных систем управления (АСУ) является быстрый прогресс в области технических средств контроля и автоматики, вычислительной техники и математических методов.

Автоматизация управления такими сложными процессами, как выплавка стали, представляет собой многогранную проблему, охватывающую все стороны и этапы производства. Создание АСУ требует изучения комплекса вопросов технического, технологического, экономического и организационного характера [1, 2].

Одним из центральных звеньев управления является технологическая подготовка производства. Технологическая подготовка сталеплавильного производства на каждом этапе связана с анализом большого числа факторов и зависимостей. Вероятностный характер плавки требует рассмотрения возможных отклонений хода процесса от прогнозируемого. Кроме того, построение модели электроплавки стали ограничено знаниями о природе сталеплавильных процессов.

В настоящем исследовании представлены результаты построения алгоритмов при математическом описании процесса выплавки коррозионно-

стойких марок сталей 08-12X18H10T и их реализации на компьютере в среде Microsoft Visual Basic Express 2008. На рис. 1 представлена экранная форма ввода исходных данных. В данном случае предполагается выплавка стали марки 12X18H10T переплавом легированных отходов с применением газообразного кислорода в ДСП, вместимостью 12 тонн и разлива в слитки. Следующим этапом является выбор материалов завалки, задание ограничений по химическому составу и технологических ограничений по количеству. Расчет шихтовых материалов проводится методом линейного программирования (симплекс-методом). При заданном составе материалов и их стоимости получаем минимальную стоимость шихты, удовлетворяющую заданному химическому составу.

Затем по средним значениям коэффициентов усвоения k_i^{cp} (или угара y_i^{cp}) химических элементов и известному составу завалки рассчитывается химический состав расплава (рис. 2). Величины этих коэффициентов определены по данным балансовых плавов и в ходе статической обработки данных промышленных плавов.

В таблице «Расчет химического состава шихты и расплава» в приведенной на рис. 2 экранной форме $b_{ш}$, % и $b_{ж}$, % обозначают соответственно расчетный состав шихты и расплава. Пересчет производился с использованием величин угара элементов (y_i^{cp}) и всей шихты ($y_{ш}$) по формуле

* Работа проведена по научной программе Федерального агентства по образованию «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 годы)», код проекта – 713.

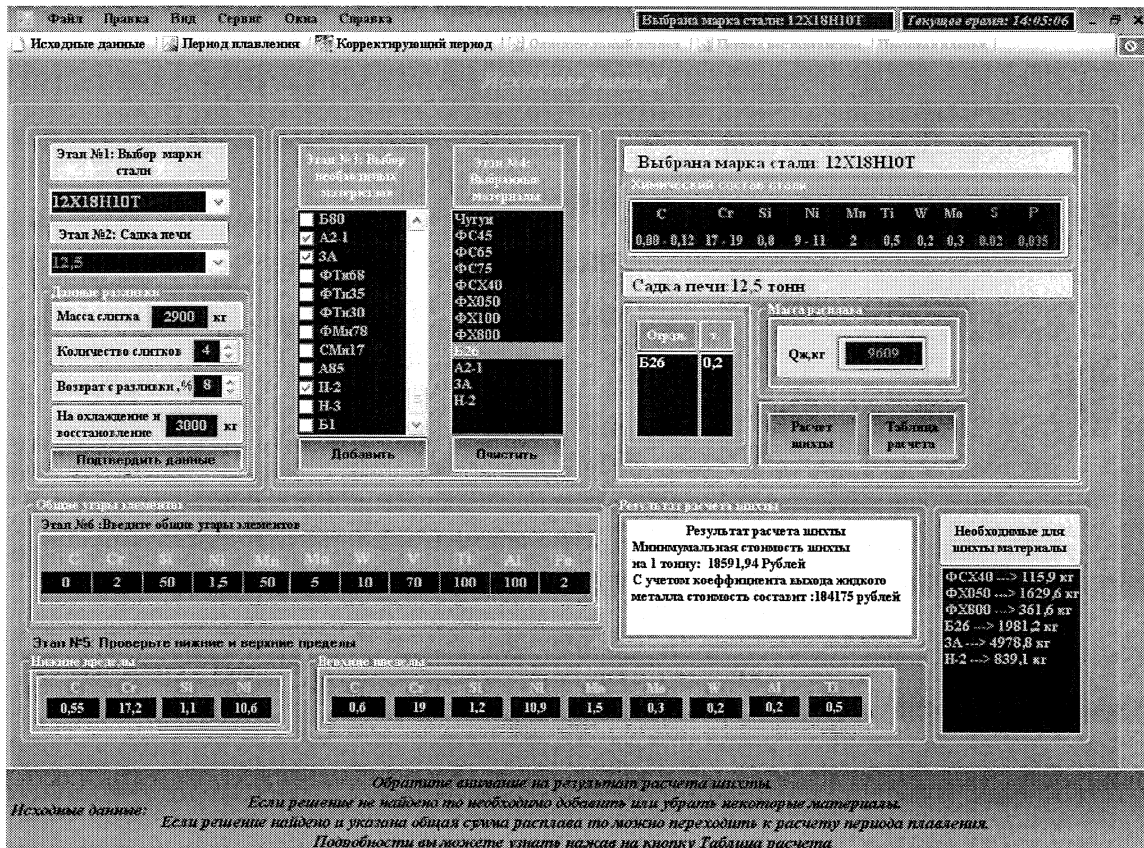


Рис. 1. Окно ввода исходных данных

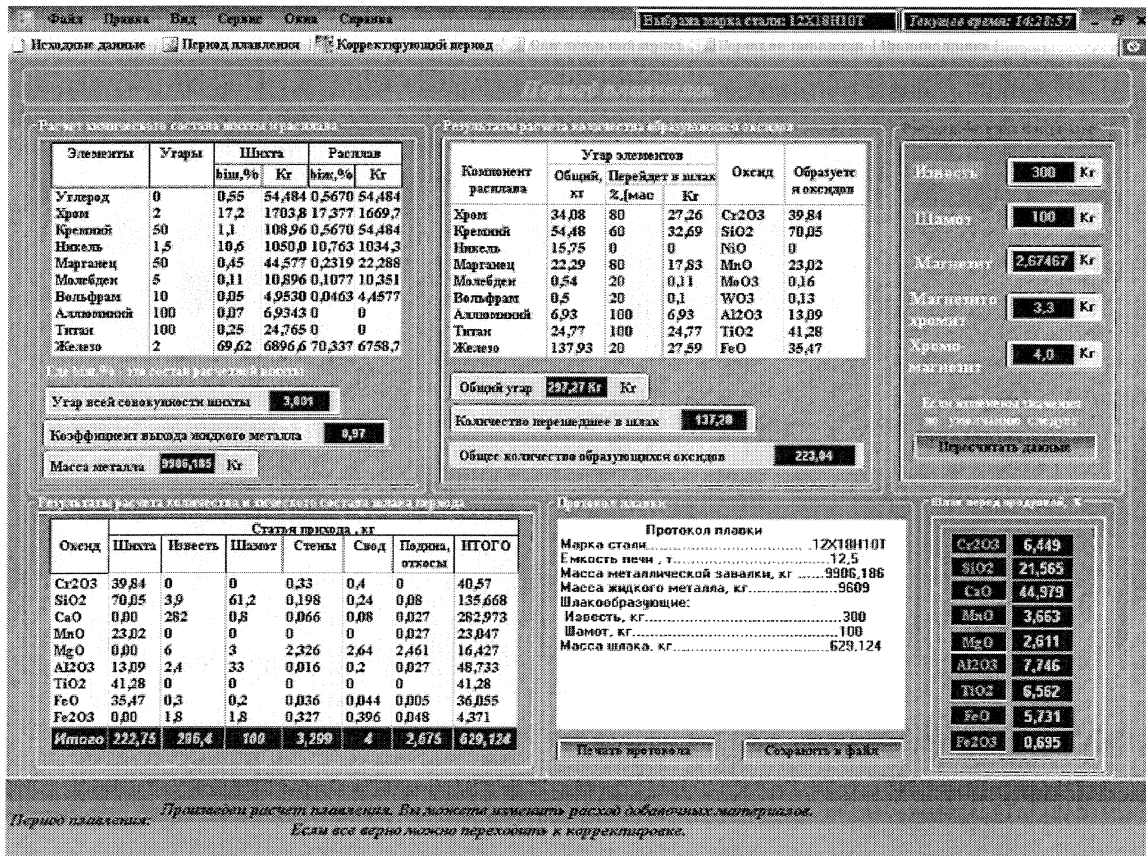


Рис. 2. Окно вывода результатов моделирования периода плавления

$$b_{гж} = b_{ш} \frac{1 - y_i^{cp} / 100}{K_{ш}}$$

где $K_{ш} = \frac{100}{100 - y_{ш}}$; $y_{ш} = \sum_{i=1}^m \frac{b_{ш}^{расч} y_i^{cp}}{100}$; m – число компонентов расплава.

В приведенной на рис. 2 экранной форме показан расход шлакообразующих и футеровки печи, а также сводная таблица расчета состава шлака периода плавления.

Расчитанные значения оптимального состава шихты, расплава, шлака перед продувкой и технологических параметров периода плавления оформляются в виде протокола плавки.

Фактический состав расплава, как правило, отличается от расчетного вследствие негарантированного состава шихтовых материалов. Разработанная программа предусматривает возможность корректировки состава расплава по данным экспресс-анализа. Расчет корректирующих добавок аналогичен расчету шихты оптимального состава.

Моделирование окислительного периода начинается с определения технологических параметров процесса в специальном окне программы. В этом же окне в процессе расчета отражаются результаты окисления элементов металлического расплава в табличном или графическом изображении (рис. 3).

Известно, что на начальном этапе продувки, в основном, окисляется кремний, а концентрации хрома и углерода изменяются мало [3]. На второй стадии имеет место интенсивное окисление углерода. На заключительной стадии продувки происходит совместное окисление хрома и углерода, однако хром взаимодействует с кислородом более интенсивно. Кроме того, исследование теплового режима позволяет оценить изменение температуры при продувке металла кислородом, используя линейное приближение

$$T = T_1 + b\tau = 1833 + 17,82\tau$$

При аналитическом описании кинетики окислительного периода при выплавке сталей использовано уравнение химической кинетики вида

$$dc_i(\tau)/d\tau = -k_{ni} \exp(-E_{ni}/RT) \prod_{k=1}^m c_k^{n_k}, \quad (1)$$

где $k_n = \text{const}, [c]^{1-n} \cdot [\tau]^{-1}$; c_i – концентрация i -го компонента, %; n_k – порядок реакции по k -му компоненту; E_n – энергия активации процесса, Дж/моль; R – газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура металла, К; τ – время процесса, мин; $k = 1, 2, 3, \dots, m$ – число окисляющихся компонентов расплава; $n = \sum_{k=1}^m n_k$ – порядок реакции.

В соответствии с физико-химическими представлениями, если подвод какого-либо компонента

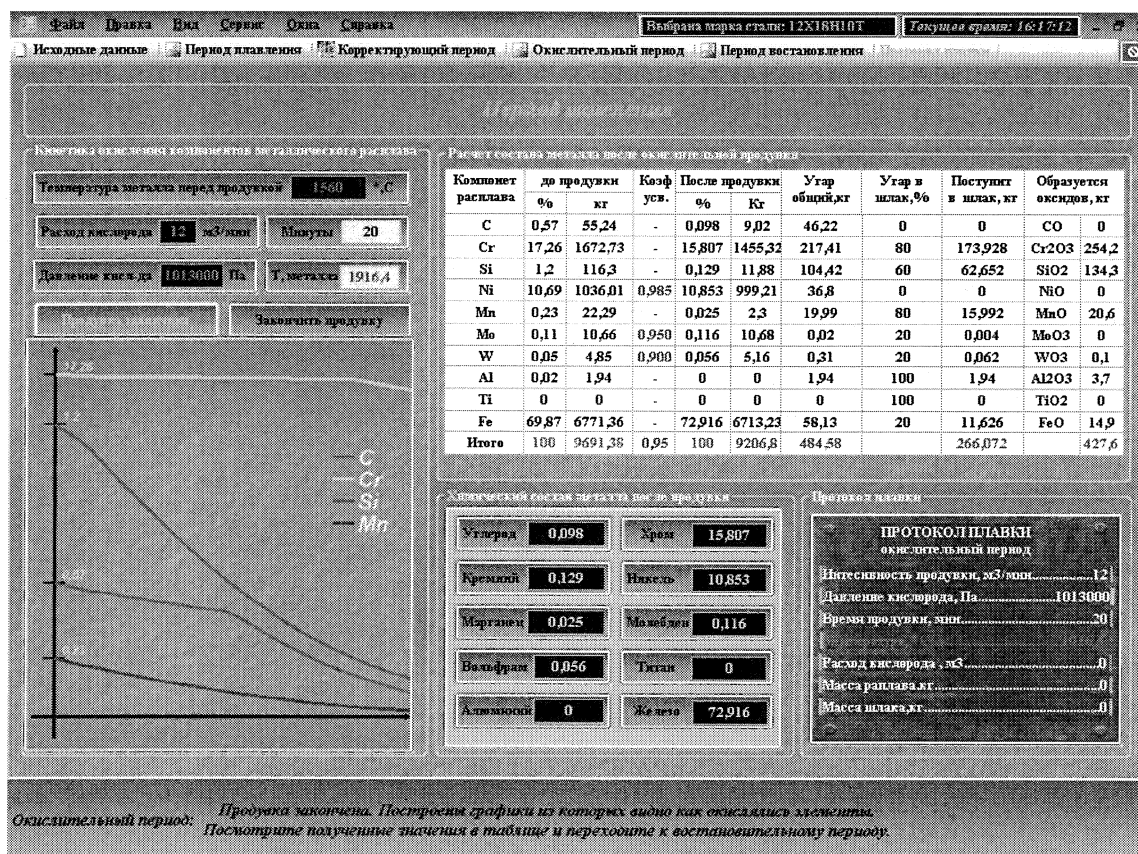


Рис. 3. Окно вывода результатов моделирования окислительного периода

к месту его взаимодействия с другими элементами не лимитирует протекание химического акта, то данная реакция имеет по этому компоненту нулевой порядок. Поскольку в период окислительного рафинирования металлического расплава всегда имеется избыток поступающего в ванну кислорода, то можно полагать, что любая реакция окисления имеет нулевой порядок по кислороду. Для остальных компонентов реакции их окисления будут иметь либо нулевой, либо первый порядок, что следует из стадийности процесса окислительного рафинирования хромоникелевого расплава. В соответствии с этими положениями на первом этапе продувки, в основном, окисляется кремний, а концентрации хрома и углерода изменяются мало. На данном этапе продувки порядок реакции по кремнию равен единице, а по углероду и хрому – нулю. На втором этапе имеет место интенсивное окисление углерода, реакция имеет первый порядок, по хрому же – порядок прежний. На заключительной стадии происходит совместное окисление хрома и углерода, однако хром взаимодействует с кислородом более интенсивно. Можно полагать, что на данном этапе продувки реакция окисления хрома имеет первый порядок [4].

Уравнение (1) является детерминированной математической моделью для скорости окисления компонентов расплава. При его интегрировании находили зависимость $c_i(\tau)$ от τ , когда порядок реакции по i -му компоненту равен n_i , а по остальным компонентам равен нулю:

$$\left. \begin{aligned} \text{При } n_i \neq 1 \quad c_i^{1-n_i}(\tau) &= (n_i - 1) \frac{k_{ni} E_{ni}}{bR} \int \frac{\exp(t)}{t^2} dt + N_0; \\ \text{При } n_i = 1 \quad \ln c_i(\tau) &= -\frac{k_{1i} E_{1i}}{bR} \int \frac{\exp(t)}{t^2} dt + N_1, \end{aligned} \right\} (2)$$

где $t = E_n / [R(T_1 + b\tau)] = A_n / (T_1 + b\tau)$; k_{ni} – постоянная, относящаяся к реакции i -го компонента; N_0 и N_1 – постоянные интегрирования.

После разложения экспонент в ряд Маклорена и определения постоянных интегрирования из начальных условий:

$$N_0 \rightarrow c_i = c_{0i} \quad \text{при } \tau = 0 \quad \text{и } t_{0i}^0 = -A_{0i} / T_1;$$

$$N_1 \rightarrow c_i = c_i^* \quad \text{при } t_{1i}^* = -A_{1i} / (T_1 + b\tau_i^*),$$

где τ_i^* – момент времени начала второй стадии окисления i -го компонента, будем иметь:

$$\left. \begin{aligned} c_i &= c_{0i} - \frac{k_{0i} A_{0i}}{b} \left[\left(\frac{1}{t_{0i}^0} - \frac{1}{t} \right) + \ln \left(\frac{1}{t_{0i}^0} \right) + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{t^k - t_{0i}^{0k}}{(k+1)!k} \right]; \\ \ln \left(\frac{c_i}{c_i^*} \right) &= -\frac{k_{1i} A_{1i}}{b} \left[\left(\frac{1}{t_{1i}^*} - \frac{1}{t} \right) + \ln \left(\frac{1}{t_{1i}^*} \right) + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{t^k - t_{1i}^{*k}}{(k+1)!k} \right], \end{aligned} \right\} (3)$$

где c_i^* определяется из первого уравнения при $t = t_{1i}^*$.

Величины k_{ni} , E_{ni} , b , t_i^* – параметры модели. Константа b определена выше: $b = 17,82 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$. Значения других постоянных имеют вид:

Компонент i	τ_i^* , мин	E_{0i}/R	E_{1i}/R	k_{0i}	k_{1i}
Si (Mn)	0	–	10 000	–	17,00
C	8	1000	10 000	0,0207	17,96
Cr	15	1000	10 000	0,0382	1,96

Кремний окисляется в одну стадию, то есть будет иметь место только первое из уравнений (3), тогда окисление кремния при заданных ранее параметрах и условиях будет протекать по уравнению

$$c_{\text{Si}} = c_{0\text{Si}} - \frac{k_{0\text{Si}} A_{0\text{Si}}}{b} \times \left[\left(\frac{1}{t_{0\text{Si}}^0} - \frac{1}{t} \right) + \ln \left(\frac{1}{t_{0\text{Si}}^0} \right) + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{t^k - t_{0\text{Si}}^{0k}}{(k+1)!k} \right]. \quad (4)$$

Углерод окисляется в две стадии (кинетическая и диффузионная), поэтому для расчёта его окисления необходимы два уравнения:

$$\left. \begin{aligned} c_{\text{C}} &= c_{0\text{C}} - \frac{k_{0\text{C}} A_{0\text{C}}}{b} \left[\left(\frac{1}{t_{0\text{C}}^0} - \frac{1}{t} \right) + \ln \left(\frac{1}{t_{0\text{C}}^0} \right) + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{t^k - t_{0\text{C}}^{0k}}{(k+1)!k} \right]; \\ \ln \left(\frac{c_{\text{C}}}{c_{\text{C}}^*} \right) &= -\frac{k_{1\text{C}} A_{1\text{C}}}{b} \left[\left(\frac{1}{t_{1\text{C}}^*} - \frac{1}{t} \right) + \ln \left(\frac{1}{t_{1\text{C}}^*} \right) + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{t^k - t_{1\text{C}}^{*k}}{(k+1)!k} \right]. \end{aligned} \right\} (5)$$

Аналогично для хрома:

$$\left. \begin{aligned} c_{\text{Cr}} &= c_{0\text{Cr}} - \frac{k_{0\text{Cr}} A_{0\text{Cr}}}{b} \left[\left(\frac{1}{t_{0\text{Cr}}^0} - \frac{1}{t} \right) + \ln \left(\frac{1}{t_{0\text{Cr}}^0} \right) + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{t^k - t_{0\text{Cr}}^{0k}}{(k+1)!k} \right]; \\ \ln \left(\frac{c_{\text{Cr}}}{c_{\text{Cr}}^*} \right) &= -\frac{k_{1\text{Cr}} A_{1\text{Cr}}}{b} \left[\left(\frac{1}{t_{1\text{Cr}}^*} - \frac{1}{t} \right) + \ln \left(\frac{1}{t_{1\text{Cr}}^*} \right) + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{t^k - t_{1\text{Cr}}^{*k}}{(k+1)!k} \right]. \end{aligned} \right\} (6)$$

Кинетические закономерности при продувке металла кислородом при выбранных значениях технологических параметров и исходном составе расплава при окислении кремния, марганца, углерода и хрома представлены в соответствующем окне программы (см. рис. 3). По окончании продувки кислородом производится расчет состава металла и шлака. При этом формируется протокол плавки и строится график окисления компонентов расплава.

Реализованная в рамках программного комплекса модель восстановительного периода предполагает возможность выбора варианта раскисления (из различных вариантов, предусмотренных технологическими инструкциями). После этого производится расчет состава шлака и металла, результаты которого отражают данные таблиц соответствующей экранной формы.

В ходе моделирования следующего этапа восстановительного периода производится выбор охлаждающих добавок и шлакообразующих. Охлаждающие добавки выбираются из базы данных и указываются их количества. Аналогично производится выбор вариантов наведения рафинировочно-го шлака после его скачивания.

В рамках модели возможна корректировка состава металла с использованием ферросплавов и чистых материалов. При этом расчет методом ли-

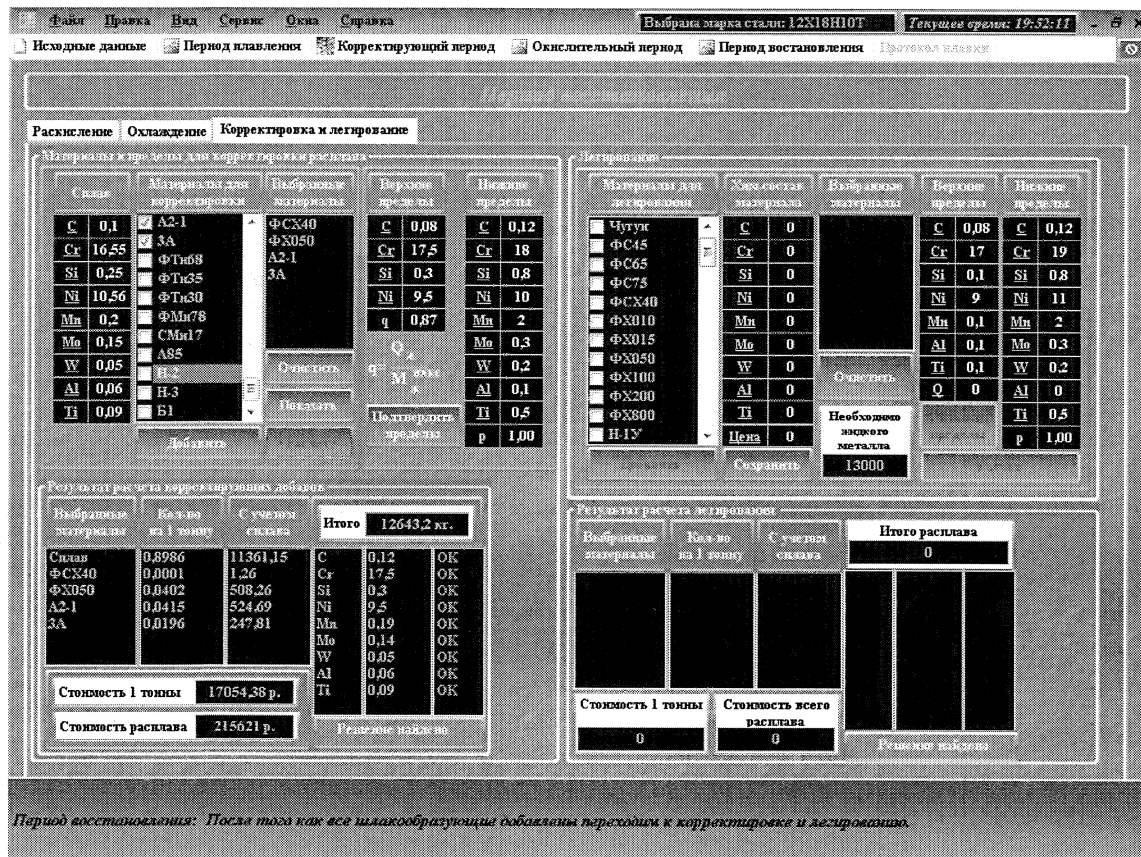


Рис. 4. Окно вывода результатов моделирования восстановительного периода (корректировка состава расплава и легирование)

нейного программирования предполагает использование технологических ограничений по количеству металла после корректирования расплава. Выбор материалов и вывод результатов расчета осуществляются посредством экранной формы, представленной на рис. 4.

Наряду с корректировкой состава металла моделируется процесс легирования расплава необходимыми материалами. Для стали 08-12X18H10T легирование может быть проведено высоко- или низкопроцентным ферротитаном в зависимости от способа присадки.

Если все установленные пределы удовлетворяют исходно заданным и решение найдено, моделирование плавки завершается и программа формирует итоговый протокол плавильной карты.

Выводы

1. Проанализированы физико-химические особенности процесса выплавки ряда коррозионностойких марок стали.

2. Разработаны алгоритмы, позволяющие моделировать различные стадии технологического процесса выплавки (подбор шихты, расплавление, окислительную продувку, восстановление).

3. Посредством среды программирования Microsoft Visual Basic Express 2008 созданные алгоритмы реализованы в форме специализированного программного комплекса.

Литература

1. Глинков, Г.М. Автоматизированные системы управления в металлургии / Г.М. Глинков // «Металлургическая теплотехника. Оборудование, измерение, контроль и автоматизация в металлургическом производстве. Т. 7 (Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР). – М., 1986. – С. 48–97.
2. Савченко, Т.К. Технологическая подготовка электроплавки стали / Т.К. Савченко, Д.Г. Атлываник, М.Ф. Галкин. – М.: Металлургия, 1981. – 132 с.
3. Курдюмов, А.В. Расчет оптимального состава шихты на ЭВМ / А.В. Курдюмов, Э.Б. Тен. – М.: Металлургия, 1984. – 72 с.
4. Дильдин, А.Н. Математическая модель окислительного периода при выплавке коррозионностойких сталей в дуговых сталеплавильных печах / А.Н. Дильдин, Б.И. Леонович // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2007. – № 12. – С. 22–24.

Поступила в редакцию 4 февраля 2010 г.

К ВОПРОСУ О КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ХРОМОВЫХ РУД МАССИВА РАЙ-ИЗ*

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

TO THE QUESTION OF COMPLEX PROCESSING CHROMIC ORES OF THE RAI-IZ DEPOSIT

A.I. Pashkeev, I.Yu. Pashkeev, G.G. Mikhailov

В статье приведены результаты исследования кристаллохимических превращений в хромовой руде при окислительном обжиге. Предложена схема получения хромового концентрата из окисленной руды, а также способ концентрирования и извлечения примесных элементов, входящих в состав хромовой руды.

Ключевые слова: хромовая руда, окислительный обжиг, кристаллохимические превращения, концентрирование элементов.

The article presents the results of study of crystal-chemical transformations in chromic ore during the oxidizing burning. The model of chromic concentrate production from the oxidized ore is proposed, as well as a method of concentration and extraction of the impurity elements included in chromic ore.

Keywords: chromic ore, oxidizing burning, crystal-chemical transformations, concentration of elements.

Производство электропечного низкоуглеродистого феррохрома основано на силикотермическом восстановлении хрома и железа из оксидов хромовой руды кремнием, задаваемым в шихту в виде ферросиликохрома. Для выплавки низкоуглеродистого ферросиликохрома используется руда фракции 0–10 мм с содержанием оксида хрома и отношением $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{FeO}$, обеспечивающим получение товарного сплава, в котором не менее 65 % хрома. Качество сплава любой марки определяется содержанием в нем вредных примесей Р и S. В условиях восстановительной плавки известковые шлаки обеспечивают требуемое содержание серы в металле, но не обеспечивают удаление фосфора. Поэтому получение феррохрома с содержанием фосфора не более 0,03 % достигается применением шихты с низким содержанием фосфора. По данным В.И. Лурье [1], компоненты шихты вносят следующее количество фосфора: руда – 10–12 %; ферросиликохром – 50–55 %; известь – 35–40 %. Автор работы [1] справедливо считает, что такое распределение в значительной мере определяется колебанием содержания фосфора в известняке, которое лежит в широких пределах – 0,002–0,012 %. Однако приведенные данные, основанные на многолетнем анализе технологического процесса на ОАО «ЧЭМК», отражают близкое к реальному распределение долей вносимого фосфора в металл между основными источниками.

В настоящее время технологическая подго-

товка шихты для получения феррохрома с низким содержанием фосфора в основном сводится к подбору низкофосфористых компонентов по всему переделу: углеродистый феррохром – ферросиликохром – низкоуглеродистый феррохром.

М.И. Гасик и В.И. Погорелый [2] приводят результаты промышленного получения на ЗФЗ низкофосфористого ферросиликохрома с содержанием фосфора 0,015–0,020 %. Последующее применение его в производстве низкоуглеродистого феррохрома позволило получить сплав с содержанием фосфора 0,020–0,023 %. Авторы работы [2] показали, что низкое содержание фосфора в силикохроме можно получать технологическими приемами, а затраты окупаются качеством низкоуглеродистого феррохрома. Перед металлургами-технологами стоит вопрос – каким образом проводить подготовку руды, чтобы получить в ней необходимое содержание основных и примесных компонентов?

В монографии М.Г. Курочкина [3] дается анализ способов, применяемых для обогащения руд до 1988 г. Коллективная монография «Хром Казахстана» [4] дополняет эти сведения результатами последних работ в области обогащения руд. В настоящее время основными способами обогащения руд и получения концентратов являются гравитационный, флотационный и в некоторых случаях для окисленных руд – магнитная сепарация. Технология глубокой переработки руды с увеличением отношения $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ в хромшпинелиде, уда-

* Работа проведена по научной программе Федерального агентства по образованию «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 годы)», код проекта – 375.

лением вредных примесей и выделением сопутствующих полезных элементов для массового производства феррохрома до сих пор отсутствует. Технологические схемы извлечения сопутствующих элементов, основанные на жидкофазном разделении, являются сложными и практически мало применимыми в связи с большим потреблением воды и ограниченными возможностями метода в суровых климатических условиях. В России в настоящее время возрождается сырьевая база с вовлечением руд Полярного Урала в производство хрома и его сплавов, но пока без глубокой переработки и подготовки рудного сырья. Для сравнения, за рубежом 70 % всей добываемой хромовой руды направляют на обогащение [3].

Руды массива Рай-Из, на долю которых приходится около 85 % разведанных запасов и 84,4 % прогнозных ресурсов, изучены в основном геологами. В переработку на ОАО «ЧЭМК» поступают руды месторождения «Центральное», расположенного в пределах массива Рай-Из. Характеристика руд по данным «Реестра хромопроявлений в альпиноптипных ультрабазитах Урала» [5] дает общее представление о сырье, поступающем в технологических передел. Содержание оксидов хрома лежит в пределах: Cr_2O_3 – 5,92–48,25 мас. %; среднее значение Cr_2O_3 – 30,92 мас. %; отношение $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ равно 2,0–4,4; среднее – 2,7. Тип руды по содержанию хромшпинелидов – от убоговкрапленных до густовкрапленных и сплошных. Тип руды по составу хромшпинелида – высокохромистый магнезиальный. Попутные полезные элементы – металлы платиновой группы (МПГ), г/т: Pt – 0,033–2,0; Pd – 0,02–0,70 и 0,21–1,35; Rh – до 0,1; Os – 0,09–0,14; Ir – 0,058–0,062 и другие. В работе Т.Н. Грейвер и соавторов [6] приводятся результаты оценки стоимости МПГ месторождения «Центральное» массива Рай-Из, из которых следует, что их стоимость составляет примерно 25 % от стоимости хромовых руд. В хромовых рудах этого месторождения до 100 т МПГ, содержание которых колеблется от 1,456 г/т в средне-вкрапленных до 2,3 г/т в густовкрапленных, что является достаточным для извлечения. В качестве примера, месторождения платины с содержанием МПГ 1–4 г/т с успехом разрабатываются в Австралии, Канаде, Зимбабве, Финляндии. Таким образом, более глубокая переработка хромовых руд Полярного Урала позволит дополнительно извлекать МПГ, теряющиеся при выплавке феррохрома. Это относится не только к рудам Рай-Из, но и к другим ультрабазитовым массивам этого региона – Сyum-Кеу, Вайкаро-Сыннинскому, Хасаятскому.

Результаты исследований кристаллохимических превращений в хромовых рудах массива Рай-Из

при нагреве в различных условиях позволили авторам настоящей статьи разработать способ обогащения хромовой руды, основанный на контролируемом изменении магнитной восприимчивости хромовой руды в процессе окислительного обжига [7].

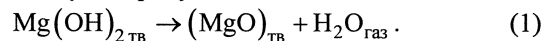
С целью изучения возможности извлечения из хромовых руд массива Рай-Из сопутствующих элементов, изменения состава хромшпинелида и вмещающей породы в процессе подготовки их к плавке были исследованы превращения в руде при нагреве в окислительных и нейтральных условиях.

Для физико-химических исследований руды месторождения «Центральное» из куска нарезали образцы кубической формы с ребром 20 мм. Тип руды по содержанию хромшпинелидов – густовкрапленный, химический анализ приведен в табл. 1.

Интервал концентраций оксида никеля, определенный по другим пробам для руд месторождения Рай-Из, находится в пределах 0,15–0,30 %.

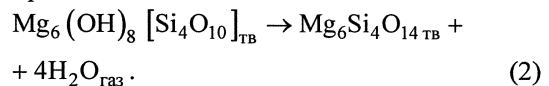
Дериватографический анализ образцов в атмосфере аргона показал, что руда претерпевает ряд превращений:

1. 425–475 °С – происходит дегидратация брусита, входящего в значительных количествах во вмещающую породу:

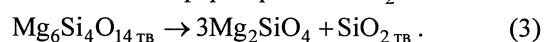


Это одна из отличительных особенностей исследуемой руды в сравнении с другими рудами, в том числе и с казахскими.

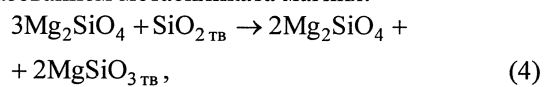
2. 500–800 °С – выделение воды при разложении серпентина:



3. 800–850 °С – распад обезвоженного серпентина с выделением форстерита и SiO_2 :



4. 1000–1500 °С – протекает химическое взаимодействие выделяющегося SiO_2 и форстерита с образованием метасиликата магния:



или взаимодействие продуктов распада брусита и обезвоженного серпентина с образованием метасиликата магния:



В процессе нагрева руды, сопровождающемся удалением влаги и изменением структуры вмещающей породы, увеличивается пористость в 4–5 раз по сравнению с исходной. Основной размер пор – 0,5–10 мкм [8]. Этим не ограничиваются превращения в хромовой руде. При окислитель-

Таблица 1

Химический состав хромовой руды месторождения «Центральное» массива Рай-Из, мас. %

Cr_2O_3	$\text{FeO}_{\text{общ}}$	Al_2O_3	MgO	SiO_2	NiO	P	п.п.п.	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{FeO}_{\text{общ}}$
40,23	12,64	7,69	25,0	10,77	0,18	0,0035	2,70	3,18

ном нагреве происходит диффузия катионов железа и магния из хромшпинелида к границе раздела «хромшпинелид – магниевый силикат». В образцах после обжига в окислительной атмосфере ус-

тановлено увеличение концентрации железа в слое, пограничном с магниевым силикатом, в зависимости от температуры и времени выдержки (рис. 1, 2) [9].

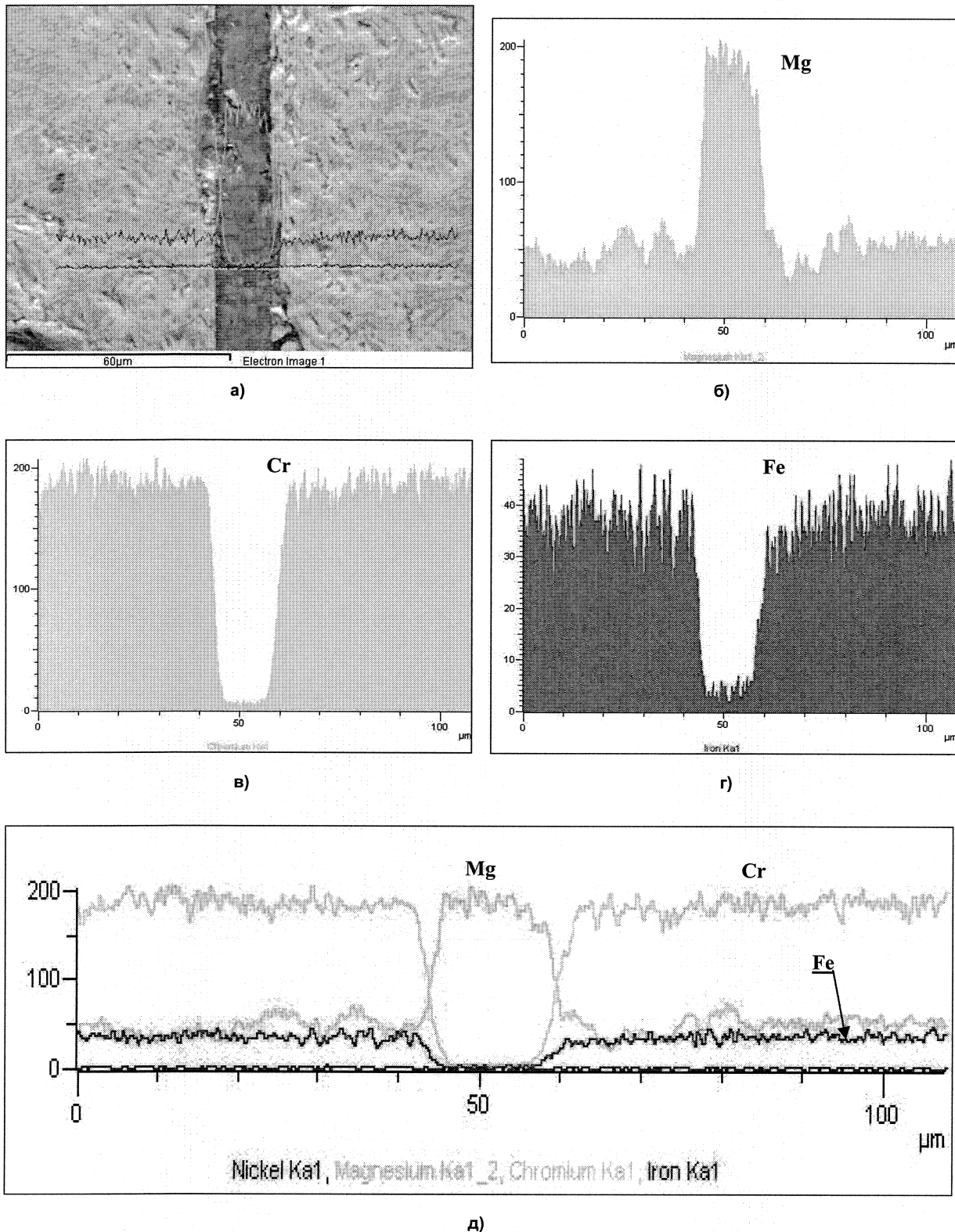


Рис. 1. Результаты линейного сканирования образца исходной хромовой руды Рай-Из: а – структура; б, в, г – распределение магния, хрома и железа соответственно; д – распределение элементов по линии сканирования. Ордината – содержание элементов в импульсах, абсцисса – размер линии сканирования в мкм

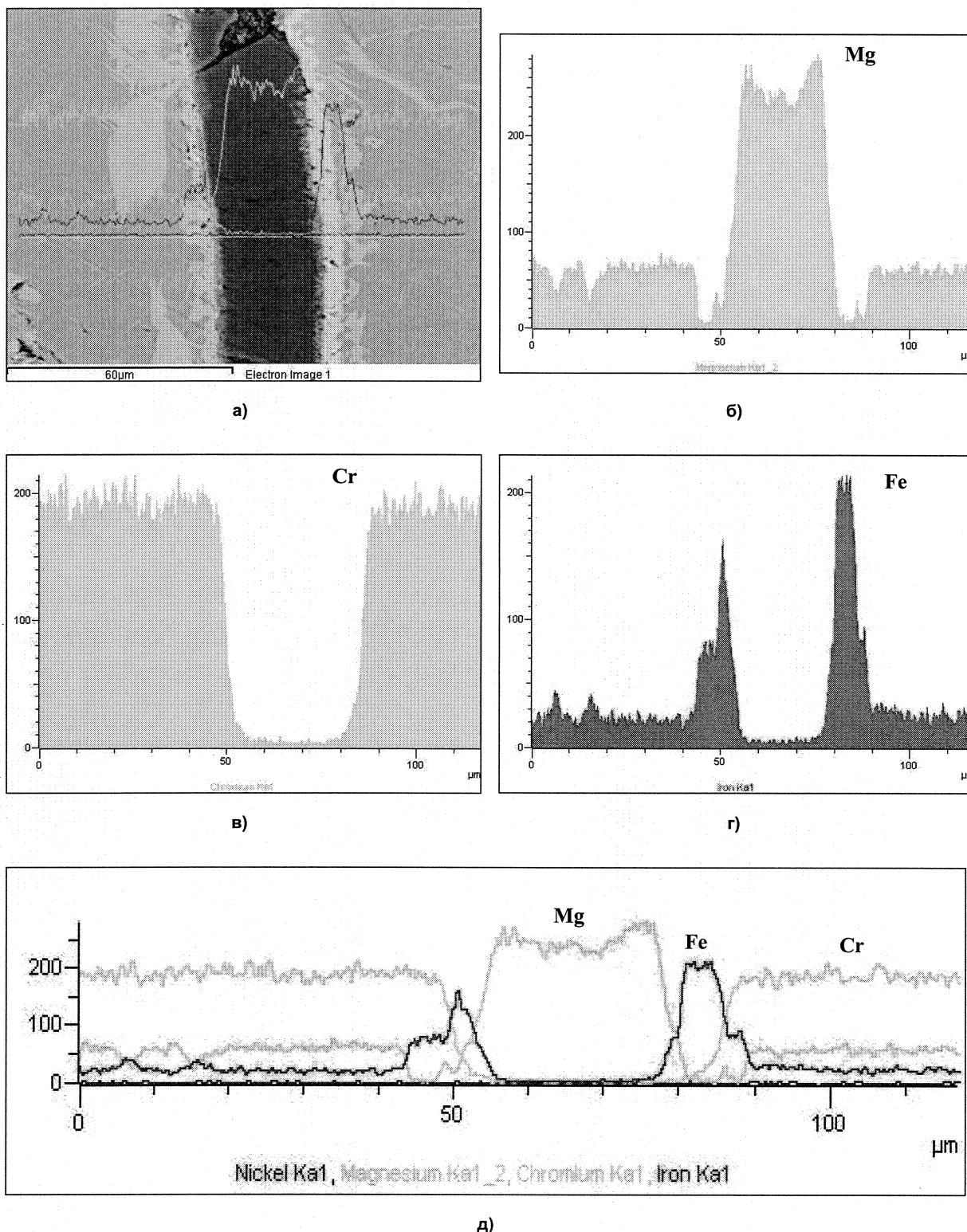
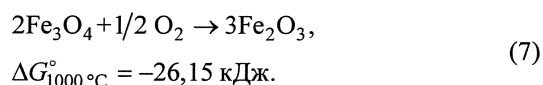
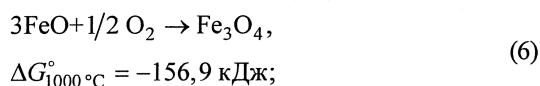


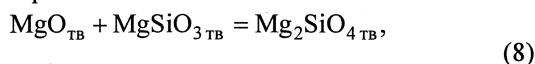
Рис. 2. Результаты линейного сканирования образцов хромовой руды Рай-Из, нагретой до 1000 °С с последующей изотермической выдержкой в течение 8 часов (см. обозначения на рис. 1)

В слое хромшпинелида, граничащем с магниевым силикатом, протекают последовательно реакции окисления FeO и Fe₃O₄:



Экспериментально установлено, что диффузия катионов железа из зерна хромшпинелида в прилегающий магниевый силикат происходит только в

окислительной атмосфере [9]. При обжиге хромшпинелида в инертной атмосфере аргона протекает диффузия только катиона магния из хромшпинелида в магниевый силикат. В окислительных же условиях параллельно протекают диффузия железа и магния в магниевый силикат с образованием форстерита:



$$\Delta G_{1000^\circ\text{C}} = -31,3 \text{ кДж.}$$

Твердофазное взаимодействие MgO и MgSiO₃ с образованием форстерита (8) протекает в широком интервале температур [10]. В результате диффузии MgO в магниевый силикат и образования форстерита состав магниевое силиката исходной руды изменяется. В табл. 2 приведено изменение состава магниевое силиката от времени обжига руды при 1000 °С.

Диффузия магния в магниевый силикат подтверждается рентгеноспектральным анализом. На линии сканирования (см. рис. 2) между хромшпи-

нелидом и магниевым силикатом концентрация магния в хромшпинелиде упала практически до нуля в слое порядка 10 мкм. В магниевом силикате руды массива Рай-Из молярное отношение MgO к SiO₂ колеблется в пределах 1,17–1,36, что свидетельствует о наличии MgSiO₃ и Mg₂SiO₄. Для исследуемой руды (MgO/SiO₂ = 1,36) состав магниевое силиката изменился при окислительном обжиге, концентрация MgO выросла с 45,69 до 52,00 % и отношение MgO/SiO₂ через 12 часов обжига стало равным 1,78. Образующийся в результате твердофазных реакций форстерит является крайним членом изоморфного ряда Mg₂SiO₄ – Fe₂SiO₄. Взаимодействие форстерита с Fe₂O₃ приводит к образованию железистого форстерита или оливина – (Mg, Fe)₂SiO₄, содержание железа в котором определяется температурой и временем обжига.

Рентгенофазовым анализом установлено также, что в продуктах обжига хромовой руды появи-

Изменение химического состава магниевое силиката в прилегающем к хромшпинелиду слое при окислительном обжиге (T = 1000 °С)*

Таблица 2

Время обжига, ч	Химический состав, мас. %			
	MgO	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄
Исходная руда	45,69	50,17	2,34	1,59
Нагрев до 1000 °С без выдержки	47,00	50,61	1,08	1,31
2	46,96	49,62	1,23	2,19
4	51,16	43,57	1,07	4,21
6	51,90	43,27	1,80	3,03
8	52,63	44,36	0,54	2,47
9	49,59	45,14	1,68	3,59
10	49,37	47,57	0,58	2,48
12	52,00	44,00	0,86	3,16

* Приведены составы на расстоянии 5 мкм от границы зерна хромшпинелида.

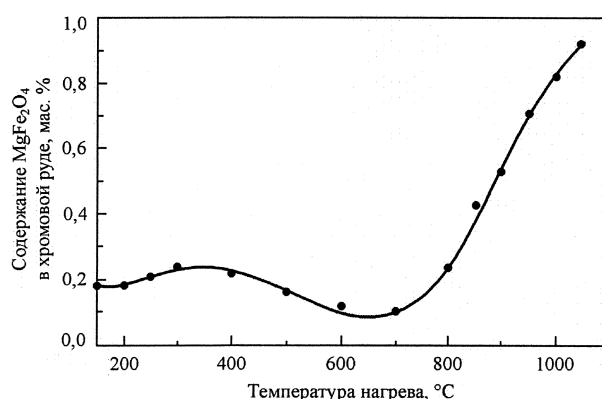


Рис. 3. Изменение содержания феррита магния в хромовой руде при окислительном нагреве до 1050 °С. Скорость нагрева 15 °/мин

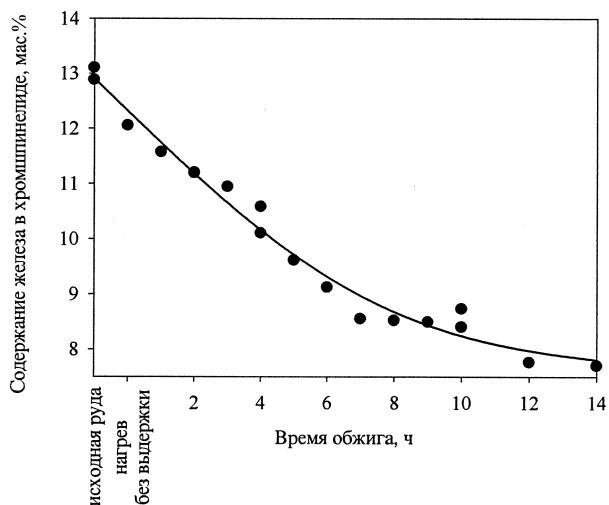


Рис. 4. Изменение содержания железа в хромшпинелиде от времени изотермического обжига в окислительных условиях при 1000 °С

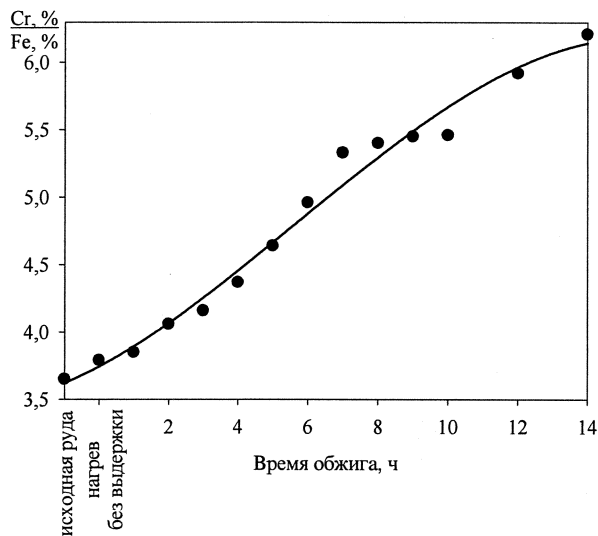


Рис. 5. Изменение отношения Cr/Fe в хромите в результате окислительного обжига от времени изотермического обжига при 1000 °С

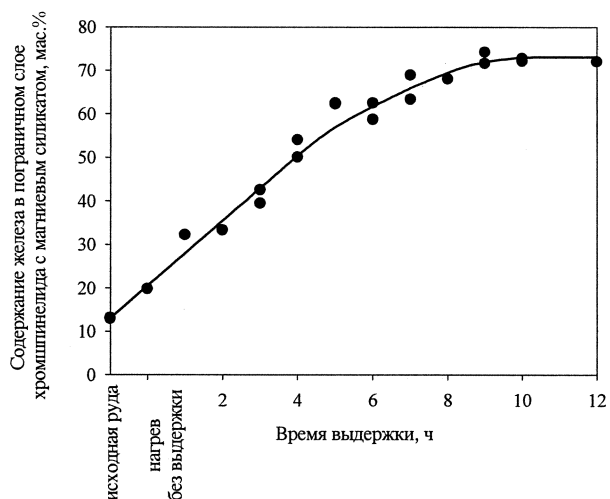
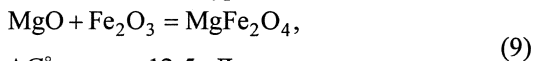


Рис. 6. Изменение содержания железа на границе с магниевым силикатом от времени окислительного обжига при 1000 °С

лась новая фаза – феррит магния, образование которого можно описать уравнением



$$\Delta G_{1000^\circ\text{C}} = -12,5 \text{ кДж.}$$

Количество образовавшегося феррита магния в хромовой руде при окислительном нагреве определялось по следующей методике. Серию образцов нагревали в муфельной печи от комнатной температуры до 1050 °С со скоростью 15 °С/мин. В процессе нагрева через каждые 100 °С из печи извлекали один образец, охлаждали на воздухе и измельчали до фракции 0–1 мм. Количество MgFe_2O_4 в пробе определяли на магнитометре «Магнит-6», предварительно откалиброванном по ферриту магния. Изменение содержания феррита магния в руде при окислительном нагреве в интервале температур 20–1050 °С приведено на рис. 3.

В интервале температур 800–1000 °С происходит интенсивное образование феррита магния. Таким образом, обжиг хромовой руды в окислительной атмосфере при температуре выше 800 °С является магнитизирующим обжигом.

Изменения содержания железа и отношения $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ в хромшпинелиде при окислительном обжиге показаны на рис. 4, 5. Концентрирование железа в пограничном с магниевым силикатом слое представлено на рис. 6. Результаты исследований кристаллохимических превращений в хромовых рудах, полученные авторами статьи ранее, опубликованы в работе [9].

Увеличение магнитной восприимчивости руды в результате кристаллохимических превращений при окислительном обжиге хромовой руды явилось обоснованием схемы ее обогащения (рис. 7). В результате окислительного обжига и магнитной сепарации получается хромовый концентрат и вы-

деляются ценные сопутствующие элементы: Ni, Co и металлы платиновой группы (МПГ).

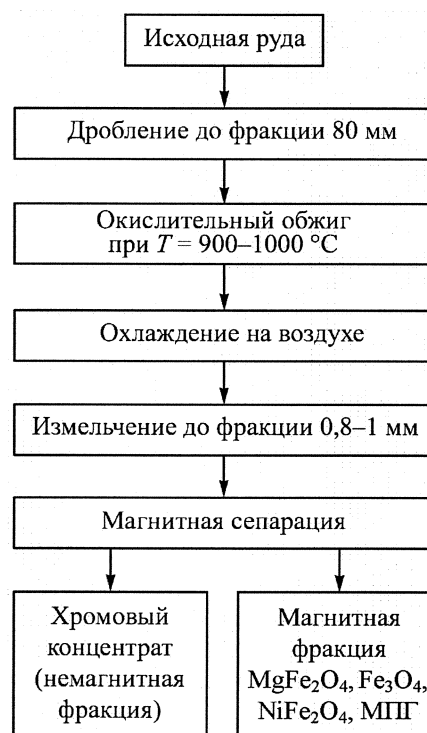


Рис. 7. Схема обогащения хромовой руды

Химический состав магнитной и немагнитной фракций, полученных после окислительного обжига руды при 1000 °С и 7-часовой выдержке, представлен в табл. 3. Выход магнитной фракции составил 16 %.

Магний в виде феррита магния (MgFe_2O_4) извлекается в магнитную фракцию. В табл. 3 приведен состав магнитной фракции густовкраплен-

Химический состав продуктов магнитной сепарации хромовой руды после окислительного обжига при 1000 °С в течение 7 часов

Продукт сепарации	Содержание, мас. %							
	Cr ₂ O ₃	FeO _{общ}	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	NiO	P	$\frac{MgO}{Al_2O_3}$
Магнитная фракция	8,8	22,6	4,7	44,2	18,8	0,38	0,02	9,4
Немагнитная фракция (хром. конц-т)	46,9	9,6	8,2	21,6	9,5	0,20	0,001	2,6

ной руды после окислительного обжига, измельченной до 0–3 мм. Количество фракции изменяется в зависимости от температуры обжига, времени выдержки и степени измельчения. Наблюдаемое снижение фосфора в хромовом концентрате (немагнитная фракция) объясняется образованием феррита магния, в который частично переходит фосфор. В системе MgO–P₂O₅ образуются три соединения оксидов магния и фосфора: 3MgO·P₂O₅, 2MgO·P₂O₅, 3MgO·2P₂O₅ [11].

Образование феррита магния, загрязненного фосфором, и последующее его извлечение при магнитной сепарации снижают содержание фосфора в хромовом концентрате. Следует отметить также значительное снижение в концентрате оксида магния, влияние которого на свойства шлаковых расплавов более сложное, чем принято считать, исходя лишь из исследования их вязкости и электропроводности. Присутствие MgO в шлаках уменьшает активность хрома в шлаковом расплаве, и вследствие этого восстановление хрома из шлакового расплава затрудняется. При понижении температуры из расплава выпадает тугоплавкая фаза MgCr₂O₄, что является причиной увеличения потерь хрома с отвальными шлаками в виде вторичных хромшпинелидов [12].

Таким образом, при исследовании кристаллохимических превращений в хромовой руде в результате окислительного обжига и концентрирования примесных элементов установлено:

– снижение содержания оксида железа в хромшпинелиде при неизменном содержании в нем оксида хрома, что приводит к повышению отношения Cr₂O₃/FeO;

– диффузия Fe²⁺ к межфазной границе «хромшпинелид – магниевый силикат» и окисление до Fe³⁺;

– диффузия MgO из хромшпинелида в магниевый силикат вмещающей породы с образованием форстерита;

– образование феррита магния и магнетита в сопряженных слоях магниевых силиката и хромшпинелида, что приводит к повышению магнитной восприимчивости цементирующей породы хромовой руды;

– концентрирование примесных элементов в магнитной фракции хромовой руды;

– снижение содержания фосфора в хромовом концентрате, полученном в результате магнитной сепарации хромовой руды после обжига.

Выводы

Перечисленные положительные эффекты, достигаемые в процессе окислительного обжига хромовой руды, являются обоснованием новой схемы переработки хромовых руд с получением высококачественного хромового концентрата и извлечения из хромовой руды ценных сопутствующих элементов

Литература

1. Лурье, В.И. Сборник лекций по технологии производства ферросплавов / В.И. Лурье. – Челябинск: Издательство Татьяны Лурье, 2006. – 164 с.
2. Гасик, М.И. Рафинирование железохромистых сплавов от серы и фосфора комплексными и редкоземельными сплавами / М.И. Гасик, В.И. Погорелый // Теория и практика получения и применения комплексных ферросплавов: материалы науч.-техн. конф. – Тбилиси, 1974. – С. 13–15.
3. Курочкин, М.Г. Обогащение хромовых руд / М.Г. Курочкин. – Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1988. – 141 с.
4. Хром Казахстана / В.И. Гриненко, О.И. Поляков, М.И. Гасик и др. – М.: Металлургия, 2001. – 416 с.
5. Реестр хромитопоявлений в альпидотипных ультрабазитах Урала. – Пермь: КамНИИ-КИГС, 2000. – 474 с.
6. Грейвер, Т.Н. Хромитовые платиносодержащие руды – перспективный минерально-сырьевой источник платиновых металлов / Т.Н. Грейвер, О.Н. Тихонов, Г.В. Петров // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1999. – № 3. – С. 17–24.
7. Пат. 2341574 Российская Федерация. МПК С 22 В 34/32, С 22 В 1/04. Способ обогащения магнетитовых хромовых руд / И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов, К.И. Невраева. – № 2007123202; заявл. 20.06.2007; опубл. 20.12.2008.

8. 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. – С. 41–44.

9. Пашкеев, А.И. Кристаллохимические превращения в хромовых рудах массива Рай-Из при окислительном нагреве / А.И. Пашкеев, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2009. – Вып. 12. – № 14. – С. 6–16.

10. Бабушкин, В.И. Термодинамика силикатов /

В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян. – М.: Стройиздат, 1972. – 351 с.

11. Диаграммы состояния силикатных систем: справ. Вып. 1: Двойные системы / Н.А. Горюнов, В.П. Борзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева. – М.; Л.: Наука. – 1965. – 546 с.

12. Характер потерь хрома в шлаках рафинированного феррохрома при выплавке из магнетитовых руд / В.П. Стариков, И.Г. Вертий, С.В. Зацепин, Т.Л. Рождественская // Снижение потерь при производстве ферросплавов: тематич. отрасл. сб. – М.: Metallurgia, 1982. – С. 20–27.

Поступила в редакцию 11 февраля 2010 г.

ТВЕРДОФАЗНАЯ МЕТАЛЛИЗАЦИЯ ЖЕЛЕЗО-ВАНАДИЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ ТИТАНОМАГНЕТИТОВЫХ РУД

А.В. Асанов, А.В. Рощин, В.Е. Рощин

SOLID-PHASE METALLIZATION OF FERRO-VANADIUM CONCENTRATES

A.V. Asanov, A.V. Roschin, V.E. Roschin

Рассмотрены процессы, протекающие при твердофазной металлзации железо-ванадиевых концентратов. Прослежена последовательность превращений в концентратах. Определена температура восстановления металлов из их оксидов и продолжительность выдержки для восстановления железа.

Ключевые слова: металлзация, железо-ванадиевый концентрат.

The article considers the processes proceeding at solid-phase metallization of ferro-vanadium concentrates. The sequence of transformations in concentrates is tracked. Temperatures of reduction of metals from oxides and duration of holding for iron reduction are defined.

Keywords: metallization, ferro-vanadium concentrate.

Запасы титаномагнетитовых руд на Южном Урале оцениваются десятками миллиардов тонн, однако их переработка традиционными методами невозможна вследствие высокого содержания в них оксидов титана. Так, в месторождениях Медведёвско-Копанской группы, запасы которых оцениваются в 6 млрд т, в среднем содержится 20 % железа, 8,7 % TiO_2 и 0,24 % V_2O_5 . При обогащении руд этих месторождений получают концентраты двух видов – железо-ванадиевый и ильменитовый. Типичный состав железо-ванадиевых концентратов:

	Fe	TiO_2	V_2O_5	
Медведёвский (1)	57,70	11,50	0,95	
Кусинский (2)	60,00	7,25	1,00	
MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO
1,05	2,00	1,50	0,85	–
0,95	3,00	1,93	2,00	2,50

Поскольку отношение Fe/ TiO_2 в железо-ванадиевых концентратах составляет 4...6, получение из них чугуна в доменных печах также практически невозможно [1, 2].

Ранее [3] показана возможность пирометаллургического разделения компонентов титаномагнетитовых руд по двухстадийной схеме переработки, включающей стадию восстановления железа в твёрдой фазе и последующую плавку в электропечи продуктов твердофазного восстановления. По такой схеме, по-видимому, возможна переработка и железо-ванадиевых концентратов, полученных при обогащении титаномагнетитовых руд.

Для реализации этой схемы необходимо изучить последовательность превращений в оксидах

восстанавливаемых металлов, определить температуру восстановления разных металлов, определить необходимую продолжительность выдержки для возможно более полного восстановления железа. Решение этих вопросов явилось целью данной работы.

Концентраты 1 и 2 в измельчённом до фракции –1 мм состоянии смешивали с порошком восстановителя – чешуйчатым графитом. Смеси тщательно перемешивали и брикетировали. Брикетты (таблетки) разной массы нагревали во взвешивающей муфельной печи до 1200 °С со скоростью 10 °С/мин и выдерживали в течение 1, 2 или 3 часов при температуре 1000, 1100, 1200 °С. На дериватографе Q-1500D провели термический анализ поведения концентрата 1 при восстановительном нагреве с той же скоростью до 1500 °С. Кроме того, осуществили изотермическую выдержку таблеток в течение 3-х часов при температуре 1300 °С.

После охлаждения таблеток изготавливали шлифы. Анализ химического состава исходного концентрата, металлических и оксидных новообразований в рудных зернах восстановленных образцов проводили с использованием электронного микроскопа JSM-6460LV, оборудованного волновым и энергодисперсионным анализаторами. Исходные фазы, а также фазы, полученные после выдержки при температуре 900 °С и 1300 °С, подвергали рентгенофазовому анализу на дифрактометре ДРОН-4.

Результаты изменения массы образцов в процессе нагрева представлены на рис. 1.

Из представленных данных следует, что характер изменения массы при восстановительном

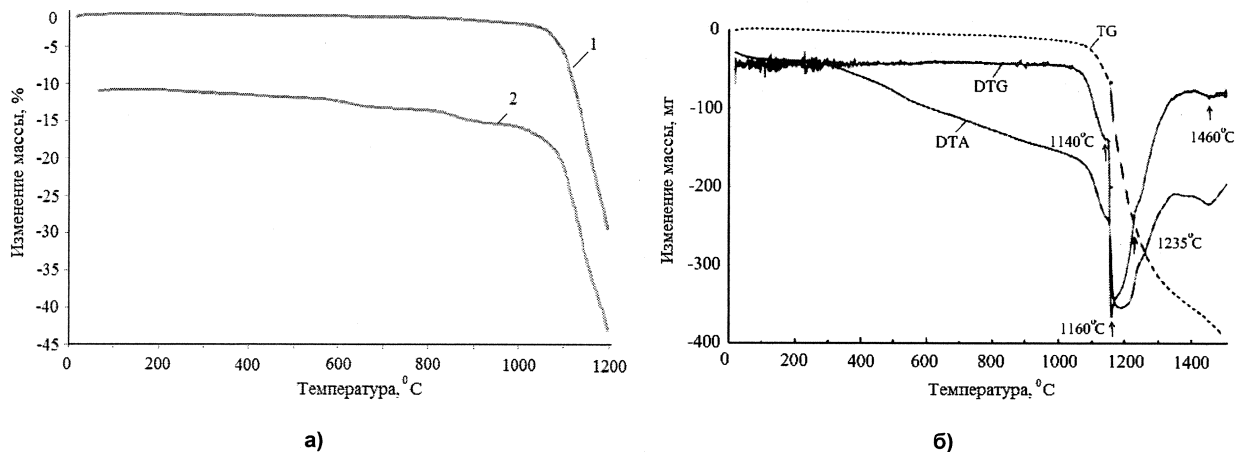


Рис. 1. Изменение массы образца при восстановительном обжиге концентратов 1 и 2 в муфельной печи (а) и концентрата 1 в печи дериватографа (б)

нагреве обоих концентратов практически одинаков. Некоторое отличие заключается в незначительном изменении массы концентрата 2 в температурных интервалах 620...700 °С и 850...930 °С. По-видимому, потеря массы при этих значениях температуры обусловлена удалением кристаллохимической влаги из водных силикатов нерудной фазы, а разница в поведении концентратов вызвана более высоким содержанием пустой породы в концентрате 2 [4].

Изучение шлифов показало, что в исходном концентрате присутствуют зерна магнетита и титаномагнетита, в подчиненном количестве имеются зерна ильменита (рис. 2). Ванадий находится в растворе в зёрнах магнетита, титаномагнетита и ильменита. При этом в зернах ильменита, как показали результаты рентгеноспектрального анализа, содержание ванадия меньше по сравнению с зёрнами титаномагнетита и магнетита. Примесными элементами в рудных зёрнах являются также хром

и марганец. Пустая порода представлена силикатами группы серпентина-хлорита $Mg_5[Si_2O_5](OH)_4 - (Mg,Al,Fe)_3[Si_2O_5](OH)_4$.

В зёрнах титаномагнетита, подвергшихся восстановительному обжигу, сначала происходит распад твёрдого раствора с обособлением магнетита, ильменита и силикатов, а при более высокой температуре восстанавливается железо магнетита и ильменита, ильменит обедняется железом и превращается в дититанат железа $FeO \cdot 2TiO_2$ (рис. 3, табл. 1).

В результате восстановительного обжига при 900 °С в титаномагнетитовых зёрнах выявляется структура распада, образованная выделениями магнетита, ильменита и силикатов. Следует отметить, что в ильменит практически полностью переходит марганец, а хром и ванадий остаются в магнетите. Металлического железа при данных условиях не обнаруживается. Рентгенофазовый анализ образца обнаруживает небольшое смеще-

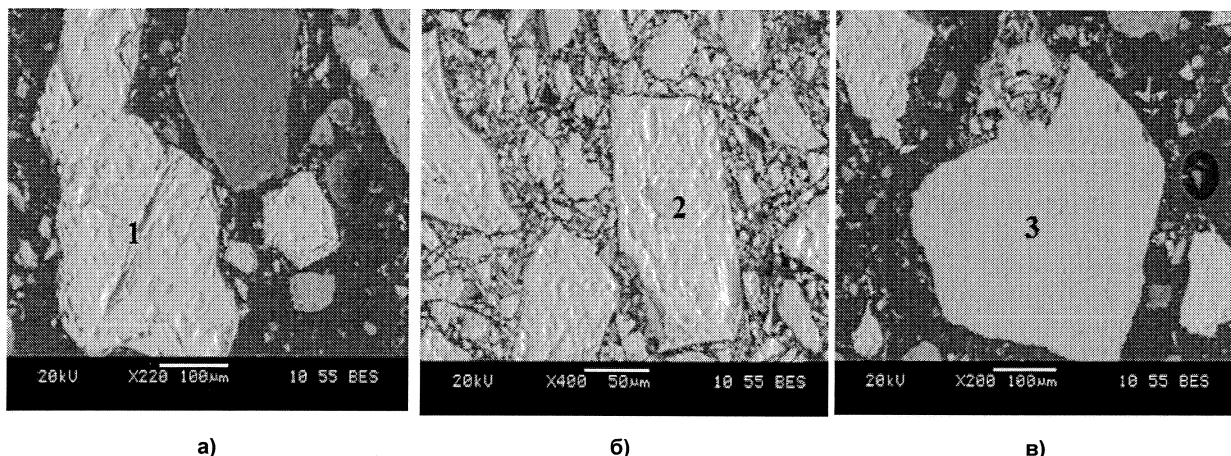


Рис. 2. Вид и состав (содержание элементов, % мас.) рудных зёрен концентрата:

Площадь анализа:	O	Al	Mg	Ti	V	Cr	Mn	Fe
1, титаномагнетит	17,80	0,24	—	3,58	0,83	0,67	0,54	69,02
2, магнетит	19,81	—	0,25	—	0,61	—	0,46	74,23
3, ильменит	25,98	—	0,54	28,87	0,29	—	0,62	40,93

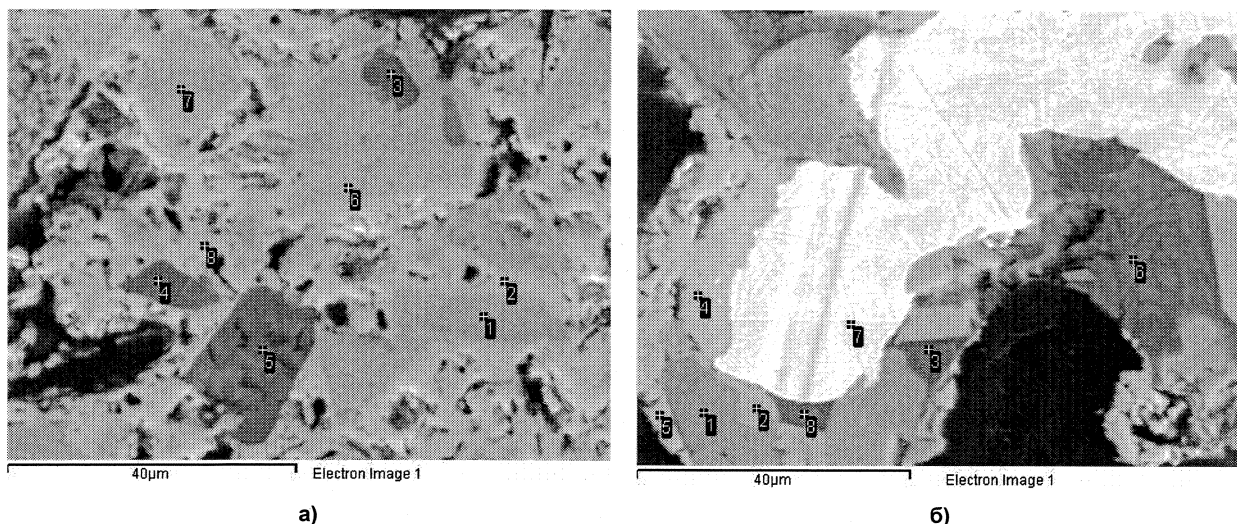


Рис. 3. Преобразования в зерне титаномагнетита после восстановительного обжига при температуре 900 °С (а) и 1300 °С (б)

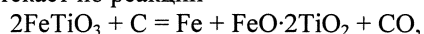
Таблица 1

Состав фаз в зерне титаномагнетита после восстановительного обжига

Анализ в точках, фаза	Содержание элементов, % мас.											
	O	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Mn	V	Cr	Fe	C	Na
Рис. 3, а												
1, ильменит	26,04	2,57				33,91	0,66			36,82		
2, магнетит	20,00	0,65				2,93		0,91	0,63	76,42		
3, силикат	35,90	6,02	5,94	23,58	8,90	1,79				17,88		
4, силикат	35,97	18,78	1,35	29,18	0,32	0,46				13,94		
5, силикат	37,10	9,25	1,94	26,96	16,79	0,63				7,32		
6, ильменит	25,05					33,03	0,94			40,98		
7, ильменит	25,92	2,20				32,52	0,74			38,62		
8, магнетит	20,18					1,45		0,75	0,69	78,37		
Рис. 3, б												
1, дититанат	28,35	3,10	1,81		0,22	46,00	1,10	5,81	1,54	11,95		
2, ильменит	23,23	2,43	5,55			12,49	2,69	5,89	12,65	35,08		
3, силикат	37,94	0,68	9,28	24,42	5,52	3,27	0,76	0,40		6,34		2,92
4, магнетит	24,46									75,55		
5, магнетит	27,78					0,78				71,22		
6, силикат	39,96	1,85	9,12	21,09	10,61	2,26	1,09			8,20		1,70
7, чугун						0,39				94,84	4,77	
8, силикат	40,51	0,71	7,98	20,94	7,29	3,07	0,76			11,41		1,62

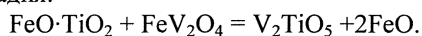
ние пиков магнетита, что свидетельствует об изменении параметров его решётки.

После восстановительного обжига при 1300 °С образец сильно металлизирован. В первичных зёрнах титаномагнетита происходит восстановление железа из ранее выделившихся фаз магнетита и ильменита. Восстановление железа из ильменита протекает по реакции



в результате протекания которой появляются новообразования дититаната железа.

Авторы [5, 6] предполагают, что параллельно с восстановлением железа из ильменита имеет место взаимодействие ильменита со шпинелидом ванадия:



Образования $\text{V}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$, в котором содержание ванадия больше содержания титана, нашими экспериментами не подтверждается. В то же время результаты рентгеноспектрального анализа показали, что ванадий после восстановительного обжига образца при 1300 °С действительно связан с оксидами титана и не обнаруживается ни в остаточном магнетите, ни в металлической фазе. Аналогичным образом ведёт себя и хром, который, как и ванадий, связан с оксидами титана.

Оксидная фаза, сопряжённая с металлической фазой, представлена недовосстановленным магнетитом, дититанатом железа и силикатами.

Рентгенофазовый анализ концентрата после восстановительного обжига при 1300 °С подтвердил присутствие в продуктах восстановле-

Таблица 2

Фазовый состав концентрата после обжига при температуре 1300 °С

Межплоскостное расстояние d/n	Fe ₃ O ₄ [7]	FeO·2TiO ₂ [8]	Fe [9]	Fe ₃ C [10]	Ca(Ti,Mg, Al)·(Si,Al) ₂ O ₆ [11]	CaMgSi ₂ O ₆ [12]
3,50		3,51				
3,37				3,37		
2,98	2,97				2,99	2,97
2,79		2,78				
2,71		2,71				
2,54	2,53				2,54	2,54
2,24		2,24				2,23
2,21		2,21				
2,11	2,10				2,11	2,12
2,03			2,03	2,04	2,03	2,03
1,84		1,85				1,84
1,70				1,69		
1,62	1,62				1,63	1,62
1,49	1,48					
1,44			1,43		1,43	1,43
1,16			1,17	1,16		

ния фаз Fe₃C, Fe₃O₄, FeTi₂O₅, CaMgSi₂O₆, Ca(Ti,Mg,Al)·(Si,Al)₂O₆ (табл. 2).

Сопоставление результатов исследований фазового состава, микрорентгеноспектрального анализа и анализа дериватограммы свидетельствует о том, что:

1) восстановление железа из железо-ванадиевых концентратов твёрдым углеродом в условиях динамического нагрева со скоростью 10 °С/мин начинается при температуре 1080...1110 °С;

2) при температуре 1215 °С начинается восстановление титана. Как было ранее показано термодинамическим расчётом [13], восстановление титана в этих условиях происходит преимущественно с образованием его низших оксидов и достигает максимальной скорости при температуре 1235 °С. При температуре 1420 °С происходит, по-видимому, восстановление титана до его карбидов [13], которое достигает максимальной скорости при температуре порядка 1460 °С;

3) восстановление железа в процессе нагрева концентрата со скоростью 10 °С/мин не завершается даже при достижении температуры 1500 °С. Для завершения процесса восстановления железа необходима выдержка реагентов при высокой температуре.

Изменение массы концентратов в зависимости от времени и температуры восстановительного обжига представлено на рис. 4. Горизонтальные линии здесь соответствуют полному восстановлению железа согласно расчёту материального баланса.

Как следует из представленных данных, скорость восстановления железа из концентратов твёрдым углеродом зависит от температуры. Выдержка концентрата при температуре 1000 °С в

течение 140 минут хотя и привела к развитию восстановительного процесса, но не позволила восстановить все железо. При температуре 1100, 1200 и 1300 °С происходит полное восстановление железа за 130, 45 и 30 минут соответственно. При нагреве до 1300 °С, как показал рентгеноспектральный анализ, происходит и частичное восстановление титана. Поэтому целесообразной является, по-видимому, выдержка при 1200 °С в течение 45 минут, что позволит сократить время по сравнению с необходимой выдержкой при температуре 1100 °С и предотвратить восстановление титана.

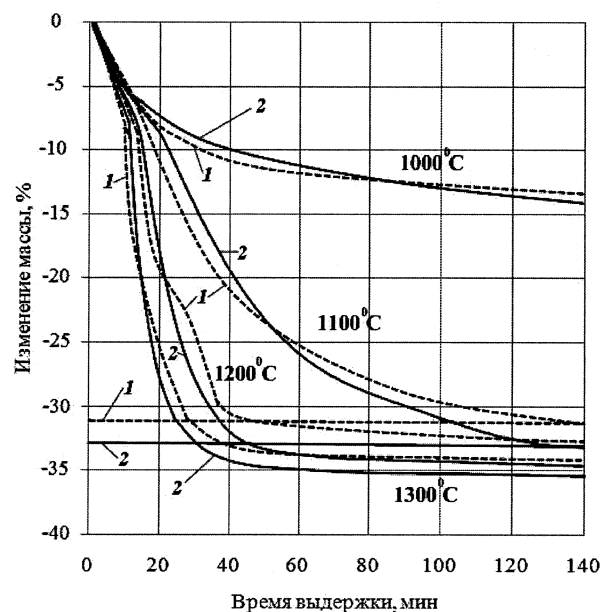


Рис. 4. Изменения массы концентратов 1 и 2 при восстановительном обжиге в зависимости от времени и температуры

Таким образом, изучена последовательность преобразований в рудных зёрнах железо-ванадиевых концентратов, определена температура начала восстановления железа и титана, выявлен температурный интервал и оценена необходимая продолжительность выдержки для селективного восстановления железа при твердофазной металлизации концентратов.

Литература

1. Резниченко, В.А. Комплексное использование сырья в технологии тугоплавких металлов / В.А. Резниченко, А.А. Палант, В.И. Соловьев. – М.: Наука, 1988. – 240 с.

2. Пирометаллургическая переработка комплексных руд / Л.И. Леонтьев, Н.А. Ватолин, С.В. Шаврин и др. – М.: Металлургия, 1997. – 431 с.

3. Роцин, А.В. Оценка возможности пирометаллургического разделения компонентов титаномагнетитовых руд / А.В. Роцин, Н.В. Мальков, В.Е. Роцин // *Электрометаллургия*. – 2006. – № 8. – С. 23–28.

4. Роцин, А.В. Химическое взаимодействие твердого углерода с твердыми вкрапленными рудами / А.В. Роцин, В.Е. Роцин // *Известия РАН. Металлы*. – 2003. – С. 3–9.

5. Резниченко, В.А. *Электротермия титановых руд* / В.А. Резниченко. – М.: Наука, 1969. – 207 с.

6. Влияние соды на фазовые превращения при восстановлении титаномагнетитового концентрата водородом / Г.Б. Садыхов, Л.О. Наумова, В.А. Резниченко и др. // *Известия РАН. Металлы*. – 1994. – № 1 – С. 9–16.

7. Powder Diffraction File International Centre for Diffraction Data (PDF – 2, ICPDS, 74–748).

8. Powder Diffraction File International Centre for Diffraction Data (PDF – 2, ICPDS, 76–2372).

9. Powder Diffraction File International Centre for Diffraction Data (PDF – 2, ICPDS, 6–696).

10. Powder Diffraction File International Centre for Diffraction Data (PDF – 2, ICPDS, 3–411).

11. Powder Diffraction File International Centre for Diffraction Data (PDF – 2, ICPDS, 25–306).

12. Powder Diffraction File International Centre for Diffraction Data (PDF – 2, ICPDS, 71–1067).

13. Термодинамический анализ восстановления компонентов Южно-Уральских титаномагнетитов / А.В. Асанов, В.Е. Бухарина, Н.В. Мальков и др. // *Современные проблемы электрометаллургии стали: материалы междунар. конф.* – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2007. – Ч. 1. – С. 141–144.

Поступила в редакцию 15 января 2010 г.

ЖИДКОФАЗНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ТВЕРДОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗО-ВАНАДИЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

А.В. Асанов, А.В. Рошин, В.Е. Рошин

LIQUID-PHASE SEPARATION OF PRODUCTS OF SOLID-PHASE REDUCTION OF FERRO-VANADIUM CONCENTRATES

A. V. Asanov, A. V. Roschin, V. E. Roschin

Рассматривается возможность получения из южноуральских железо-ванадиевых концентратов чугуна с низким содержанием титана и шлака с максимально высоким содержанием оксидов титана.

Ключевые слова: жидкофазное разделение, продукты твердофазного восстановления.

Possibility of producing pig-iron with low titanium content and slag with maximally high content of titanium oxides from South Ural ferro-vanadium concentrates is considered.

Keywords: liquid-phase separation, products of solid-phase reduction.

Титаномагнетиты Южного Урала являются перспективным источником железосодержащего сырья и могут быть сырьевой базой для металлургических предприятий Челябинской области. Перспективной является технология разделения руд на железо-ванадиевый и ильменитовый концентраты с последующим использованием двухстадийной технологии переработки концентратов, включающей восстановление железа в твердой фазе и плавление продуктов твердофазного восстановления в электропечи для разделения металла и титаносодержащего шлака [1].

Обычно одной из задач такой переработки является получение шлаков с высоким содержанием диоксида титана, который можно использовать, например, для нужд лакокрасочного производства. Однако получение высокотитанистых шлаков можно ожидать в том случае, когда отношение TiO_2 к сумме других оксидов будет выше 2. В железо-ванадиевом концентрате, получаемом из титаномагнетитовых руд Южного Урала, отношение TiO_2 к сумме других оксидов равно 1,3. Таким образом, химический состав железо-ванадиевого концентрата не позволяет рассчитывать на получение высокотитанистых шлаков [2].

Кроме того, отмечается [3], что совместное расплавление восстановленного железа и оксидов титана вызывает их активное взаимодействие, в результате которого железо очень быстро (в течение нескольких минут) оказывается вновь полностью химически связанным с оксидами титана. Поэтому жидкофазное разделение требует длительного времени и значительных затрат энергии.

Установлено [4], что в процессе восстановительного обжига и твердофазного восстановления железо-ванадиевого концентрата происходит вы-

деление частиц чугуна (более 96 % железа, 3...4 % углерода) с незначительной ($\leq 0,15$ %) примесью титана. При этом остаточная оксидная фаза содержит оксиды титана (42...43 %), оксиды кремния (18...19 %), кальция (17...19 %), магния (7...9 %), алюминия (6...7 %), а также незначительное количество оксидов железа (менее 5 %), хрома (менее 1 %) и ванадия (менее 1 %).

Целью данной работы является оценка возможности разделения продуктов твердофазного восстановления с получением чугуна с малым содержанием титана и шлака с максимально высоким содержанием оксидов титана, который можно использовать, в частности, при производстве титаносодержащих ферросплавов и лигатур.

Для исследования процессов жидкофазного разделения измельченный концентрат смешали с восстановителем – порошком от размола графитированных электродов. Полученную смесь на связке из нитроцеллюлозного лака спрессовали в виде таблеток диаметром 20 мм высотой 10 мм. Таблетки выдержали в течение 1 часа при температуре 1200 °С и засыпали в графитовый тигель. Тигель поместили в разогретую до температуры 1500...1550 °С печь Таммана. Смесь быстро (в течение 5...8 мин) расплавили, при этом в тигле образовался жидкоподвижный расплав. Расплав перемешали, выдержали 3 минуты и вылили на металлическую плиту. Затвердевший металл в виде лепешки и шлак легко отделились друг от друга.

Согласно материальному балансу плавки продуктов твердофазного восстановления железо-ванадиевого концентрата выход чугуна и шлака составил соответственно 46,87 и 12,81 % мас. от массы шихты (табл. 1).

Материальный баланс двухстадийной переработки концентрата

Поступило			Получено		
шихты	г	%	продуктов	г	%
Концентрат	300	81,74	Чугун:		
			слиток	160,5	
			корольки	11,5	
			Всего	172,0	46,87
Углерод графита	67	18,26	Шлак:		
			слиток	42	
			капли	5	
			Всего	47	12,81
			Газы	114	31,06
			Невязка (потери)	34	9,26
Итого	367	100	Итого	367	100

Из металла и шлака изготовили шлифы. Химический состав продуктов разделения определяли микрорентгеноспектральным методом с помощью электронного растрового микроскопа JSM-

6460LV. Кроме того, шлак подвергали рентгенофазовому анализу на дифрактометре ДРОН-4. Состав металла и шлака представлен на рис. 1 и в табл. 2.

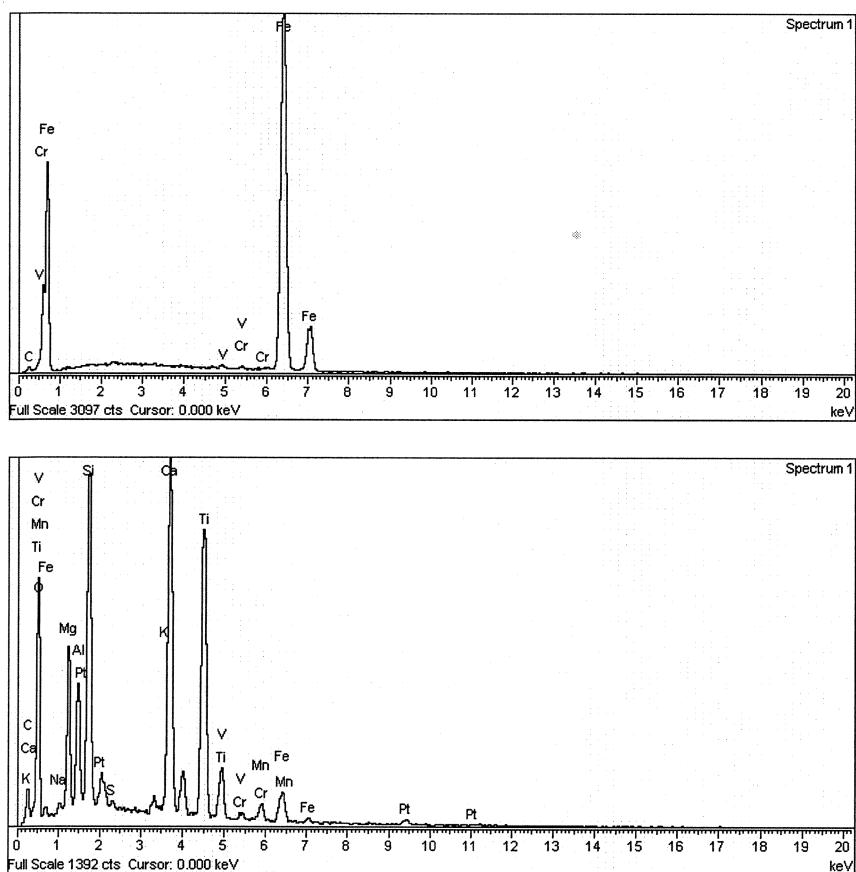


Рис. 1. Энергетические спектры металла и шлака

Таблица 2

Состав металла и шлака

Состав металла, % мас.					Состав шлака, % мас.									
Ti	Fe	C	V	Cr	TiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	MnO	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅	
<0,15	96,40	2,74	0,42	0,34	42,37	4,50	6,19	18,40	17,72	8,00	1,50	0,58	0,72	
<0,15	96,70	2,60	0,45	0,24	42,00	4,20	6,50	19,00	17,00	8,30	1,70	0,50	0,80	
<0,15	96,90	2,83	0,52	—	43,20	4,00	6,80	18,00	18,50	7,50	2,00	0,50	0,85	

Из приведенных данных следует, что в результате жидкофазного разделения продуктов твердофазного восстановления получили легируемый ванадием чугуны и титанистый шлак.

Особенность окислительно-восстановительных процессов в расплавах продуктов твердофазного восстановления состоит в том, что источником восстановления металлов становится не только свободный углерод, как при одностадийном процессе, но и углерод металлической фазы. Это следует из результатов термодинамического анализа [5], а также результатов анализа содержания углерода в металлической фазе после твердофазной металлизации концентрата (3,5...4 % С [4]) и в металлической фазе после разделения продуктов твердофазного восстановления (2,6...2,83 % С, см. табл. 2). Содержание оксидов железа в шлаке находится в пределах 4,0...4,5 %, а содержание железа в чугуне превышает 96 % (см. табл. 2). Содержание титана в чугуне не превышает 0,15 % мас. В чугун переходит не более 0,85 % титана, основное же его количество остаётся в шлаковой фазе.

Термодинамический анализ показывает [5], что в процессе жидкофазного разделения происходит дальнейшее восстановление титана с образованием его низших оксидов. По-видимому, на содержание титана в чугуне оказывает влияние время пребывания расплавленных шлака и чугуна в тигле. Содержание TiO_2 в шлаках составляет 42,0...43,2 % мас. при относительно большом содержании оксидов кальция, кремния, алюминия и

магния, что затрудняет переработку такого материала с целью извлечения титана.

Особый интерес представляет поведение ванадия в процессе жидкофазного разделения, поскольку ванадий является ценным легирующим элементом.

В начале процесса жидкофазного разделения отношение концентрации ванадия в шлаке к концентрации его в чугуне характеризуется относительно большой величиной, то есть ванадий концентрируется в шлаке. По мере восстановления железа из шлаковой фазы начинает восстанавливаться и ванадий. При жидкофазном разделении ванадий, согласно результатам расчётов [4], восстанавливается из соединений с оксидами титана. Поскольку восстановление протекает из достаточно прочного соединения, то степень извлечения ванадия в металл составляет 65...70 %. Оставшийся в шлаке ванадий находится, в основном, в соединениях с оксидами титана и кальция (рис. 2).

Ванадий и хром, содержащиеся в чугуне, находятся не только в растворе, но обнаруживаются и в составе комплексных карбидо-сульфидных включений. Содержание ванадия и хрома в этих включениях достигает 18 и 6 % мас. соответственно (рис. 3, а; табл. 3). Степень извлечения хрома в металл составляет 60...70 %.

Марганец в условиях эксперимента не восстанавливается и практически полностью переходит в шлак, а его концентрация в нем составляет 1,5...2,5 % мас.

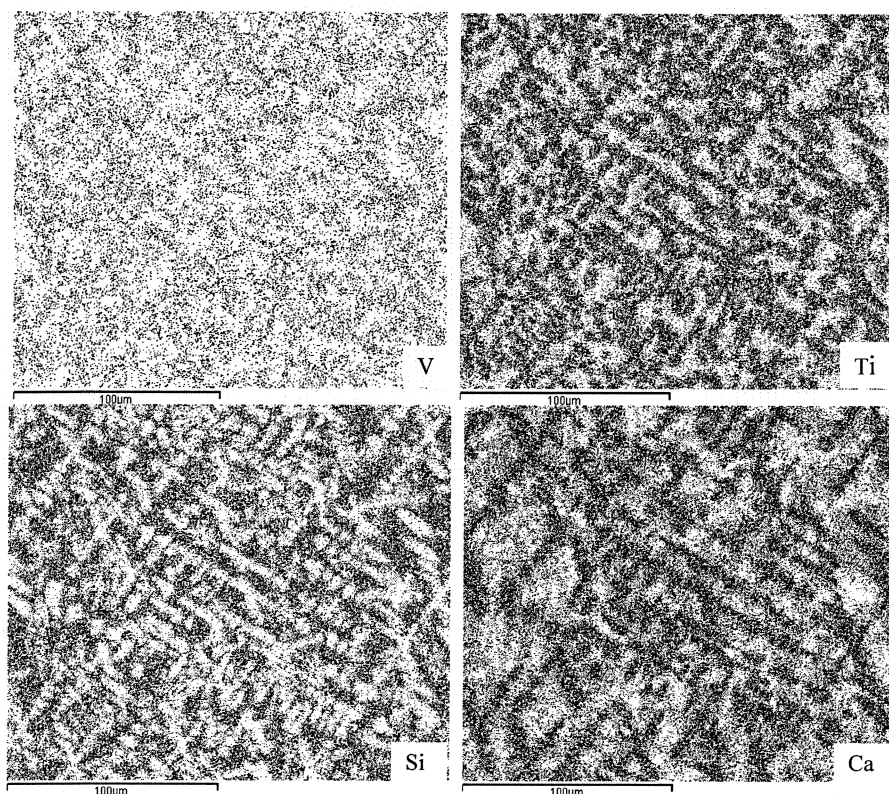
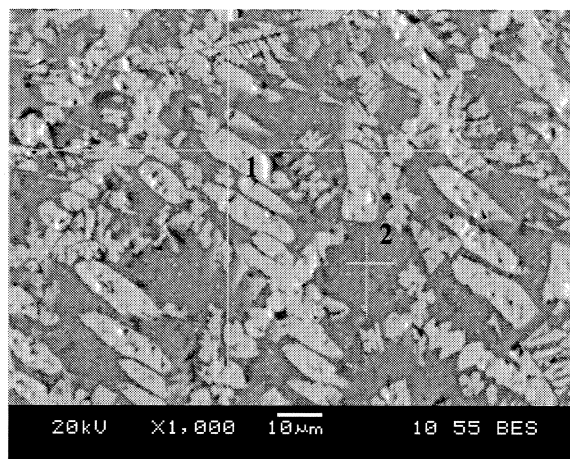


Рис. 2. Карта распределения элементов в шлаке



а)



б)

Рис. 3. Неметаллические фазы в металле (а) и в шлаке (б)

Таблица 3

Состав неметаллических фаз чугуна и шлака

Точка анализа	Содержание элементов, % мас.											
	O	Mg	Al	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	C	S
В неметаллическом включении чугуна												
1							18,41	6,00	1,70	32,03	6,68	35,17
2						0,31	10,10	4,48	3,21	43,56	3,23	35,12
В шлаке												
1	32,43		0,34		28,19	35,60	0,8	0,42				
2	39,86	6,81	6,72	19,93	12,92	4,94			2,39	3,05		

Увеличение времени выдержки расплавов в печи не увеличило степень извлечения хрома, ванадия и марганца, но существенно усложнило проведение эксперимента. Шлак начинал «кипеть» и возникли затруднения с разделением металла и шлака, что, по-видимому, обусловлено восстановлением титана и выделением СО.

Рентгеноспектральный анализ фаз в шлаке (рис. 3, б) показал, что шлак состоит из оксидов невосстанавливаемых в условиях эксперимента металлов (магния, кремния, алюминия, кальция) и соединений оксидов титана с кальцием. Титан в небольшом количестве обнаруживается и в силикатной фазе. Данные спектрального анализа подтверждаются и результатами рентгеноспектрального анализа, который выявляет в шлаке присутствие CaTiO_3 , $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$, CaSiO_3 , $\text{Ca}(\text{Ti}, \text{Mg}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$, $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$.

Таким образом, в результате твердофазного восстановления и последующего быстрого плавления и жидкофазного разделения удалось практически полностью перевести железо в металлическую фазу и почти полностью сохранить титан в оксидной фазе. При этом ванадий и хром восстанавливаются на 60...70 % и переходят в металл, а марганец практически не восстанавливается и остаётся в шлаке.

Литература

1. Роцин, А.В. Оценка возможности пирометаллургического разделения компонентов титаномагнетитовых руд / А.В. Роцин, Н.В. Мальков, В.Е. Роцин // *Электromеталлургия*. – 2006. – № 8. – С. 23–28.
2. Пирометаллургическая переработка комплексных руд / Л.И. Леонтьев, Н.А. Ватолин, С.В. Шаврин, Н.С. Шумаков. – М.: *Металлургия*, 1997. – 431 с.
3. Васютинский Н.А. Титаномагнетитовые шлаки / Н.А. Васютинский. – М.: *Металлургия*, 1972. – 208 с.
4. Асанов, А.В. Твердофазная металлизация железо-ванадиевых концентратов / А.В. Асанов, А.В. Роцин, В.Е. Роцин // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия»*. – В настоящем номере.
5. Термодинамический анализ окислительно-восстановительных процессов в расплавах продуктов твердофазного восстановления Южно-Уральских титаномагнетитов / А.В. Асанов, В.Е. Бухарина, Н.В. Мальков и др. // *Современные проблемы электromеталлургии стали: материалы междунар. конф.* – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2007. – Ч. 1. – С. 138–141.

Поступила в редакцию 15 января 2010 г.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ РАБОТЫ ШАХТНЫХ ПОДОГРЕВАТЕЛЕЙ ВТОРОГО ПОКОЛЕНИЯ

В.Т. Райле, В.Е. Рошин

IMPROVEMENT OF OPERATION OF THE SECOND GENERATION SHAFT PREHEATERS

W.T. Raile, V.E. Roschin

После ввода в эксплуатацию шахтных печей второго поколения (с удерживающими пальцами) выявились технологические и конструктивные недостатки, которые снижают эффективность предварительного подогрева металлолома в шахтном подогревателе и модулей системы газоочистки. Результатом этих недостатков явились неравномерный и неполный подогрев металлолома, односторонний выброс вредных веществ в помещение цеха («каминный эффект»). Также термическое и механическое исполнения шахтного подогревателя вызывали дополнительные потери тепла в шахтных подогревателях. Существующие конструкции колпака шахты и передвижной муфты создавали экстремальные условия для работы модулей газоочистки. В данной статье рассмотрены причины и предложены меры, которые устраняют вышеуказанные недостатки шахтных подогревателей и в значительной мере стабилизируют работу системы дожигания и очистки отходящих газов.

Ключевые слова: неравномерный подогрев лома, «каминный эффект», шиберный затвор, камера осаждения пыли, термическое и механическое исполнения шахтного подогревателя.

After commissioning of the shaft furnaces of the second generation (with retaining fingers) some technological and design disadvantages appeared which reduce the effectiveness during preheating of scrap in the shaft preheater and the off gas units. The results of these disadvantages were an uneven and incomplete preheated scrap and a one-sided emission of harmful substances in the shop building (“chimney effect”). The thermal and mechanical design of the shaft preheater caused also additional losses of heat. The existing construction of the shaft hood and the movable sleeve piece created extreme conditions for the off gas system units. This article discusses the causes of the mentioned disadvantages of the shaft preheater and provides the measures which will remove them and stabilize the operation of the post combustion and off gas cleaning systems significantly.

Keywords: uneven scrap preheating, “chimney effect”, slide shutter, dust drop out box, thermal and mechanical design of the shaft preheater.

Проблемы существующих шахтных подогревателей

Работа первого поколения шахтных печей (без удерживающих пальцев) и второго поколения (с удерживающими пальцами) в 90-е годы прошлого столетия показала ряд конструктивных и технологических недостатков, которые снижали эффективность предварительного подогрева металлолома. Основными проблемами являлись: неравномерный подогрев металлической шихты в процессе подогрева; в шахтном подогревателе наблюдается ярко выраженный односторонний выброс вредных веществ в помещении цеха и далее в тракт неорганизованных газов, так называемый «каминный эффект»; конструкция колпака шахты не позволяет отсасывать отходящие газы в течение всего процесса работы шахтной печи. Во время завалки, выпуска шлака и плавки отсос организованных газов происходит только частично, в течение

цикла плавки общее время этих процессов составляет от 5 до 7 минут. Отходящие газы в это время попадают в тракт неорганизованных газов, в котором не происходит термическая обработка вредных веществ. Вследствие неплотного прилегания колпака шахты к шахтному подогревателю увеличивается подсос холодного воздуха в камеру дожигания, что приводит к дальнейшему охлаждению отходящих газов и к повышению развития «новосинтеза» [1, 2]. Кроме того, расчётная мощность горелок камеры дожигания не позволяет повышать температуру отходящих газов до величины, которая обеспечивает сгорание летучих углеводородов и разложение диоксинов/фуранов. Технологическое управление передвижной муфты не позволяет избежать повышения температуры отходящих газов в тракте газоочистки более 900 °С. Данная ситуация приводит к перегрузке модулей газоочистки и прогару фильтровальных рукавов.

Теоретическая экономия энергии при работе шахтных печей второго поколения согласно расчётам энергетического баланса составляет от 90 до 100 кВт·ч/т, затраты на дожигание отходящих газов составляют от 10 до 15 кВт·ч/т [3]. В результате отмеченных недостатков происходило снижение расчётных показателей энергетического баланса. Следует отметить, что второе поколение шахтных печей имеет более устойчивые термические характеристики по сравнению с первым поколением шахтных печей. Данное преимущество в сочетании с оптимальным выбором модулей газоочистки и соблюдением режимов работы позволяет второму поколению шахтных печей выдерживать современные нормы выделения вредных веществ в окружающую среду.

На рис. 1 показан разрез агрегата шахтной печи второго поколения, где представлены основные конструктивные решения и процесс протекания отходящих газов в шахтном подогревателе.

Первое и второе поколения шахтных печей выявили также недостатки термического и механического исполнений шахтных подогревателей. Анализ энергетических балансов показал относительно высокие удельные потери тепла через водоохлаждаемые панели стен шахтных подогревателей. Причиной тому является большая площадь водоохлаждаемых панелей, переходной части и наличие «холостого» времени работы шахтной печи, которая характеризуется отсутствием металлорама в шахте. Это время в зависимости от агрегата и его режимов работы составляет от 5 до 7 мин. При отсутствии металлорама шахтный подогреватель и переходная часть газохода испытывают большую термическую нагрузку от излуче-

ния отходящих газов. Далее отходящие газы подвергают температурной перегрузке следующие модули газоочистки. Вследствие низкой температуры охлаждающей воды по сравнению с температурой отходящих газов у стеновых панелей шахтного подогревателя происходит интенсивный теплообмен при высоком коэффициенте теплопередачи. Охлаждение отходящих газов у стен шахтного подогревателя требует дополнительного ввода энергии в камеру дожигания с целью сжигания летучих углеводородов и разложения диоксидов/фуранов.

Другой проблемой шахтных подогревателей явилась механическая стойкость водоохлаждаемых панелей. Отклонение массы и размеров отдельных кусков металлорама от предписанных кондиций загружаемой шихты приводит к повреждению водоохлаждаемых панелей шахтного подогревателя, опасности попадания воды на поверхность ванны печи и к вынужденным простоям. На рис. 2 представлены термическое исполнение и тепловые потери существующего шахтного подогревателя второго поколения шахтных печей. Варианты А и Б являются основными режимами работы шахтного подогревателя. Удельные потери тепла при указанных режимах работы достаточно высоки, что требует высокой мощности охлаждающей системы шахтных печей.

Улучшение теплопередачи и потока отходящих газов в шахтных подогревателях

На основании расчётов и практических наблюдений за работой шахтных агрегатов были проведены следующие мероприятия конструктивного и технологического характера, которые улуч-

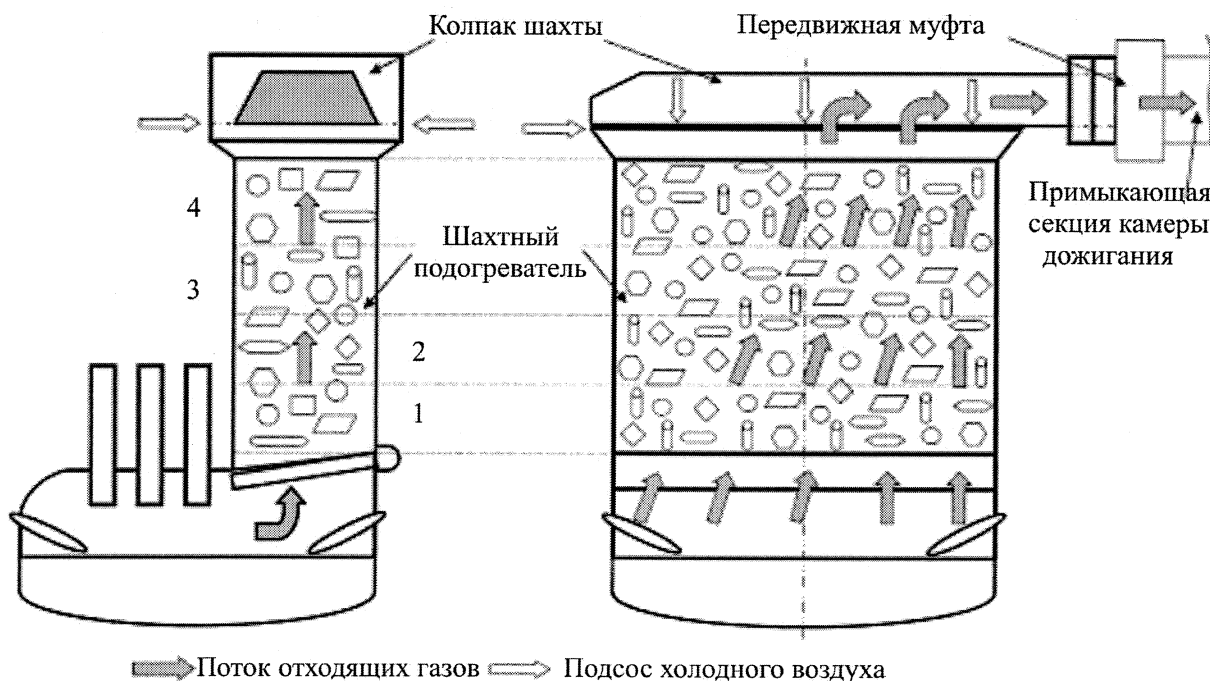


Рис. 1. Существующий шахтный подогреватель и процесс протекания отходящих газов

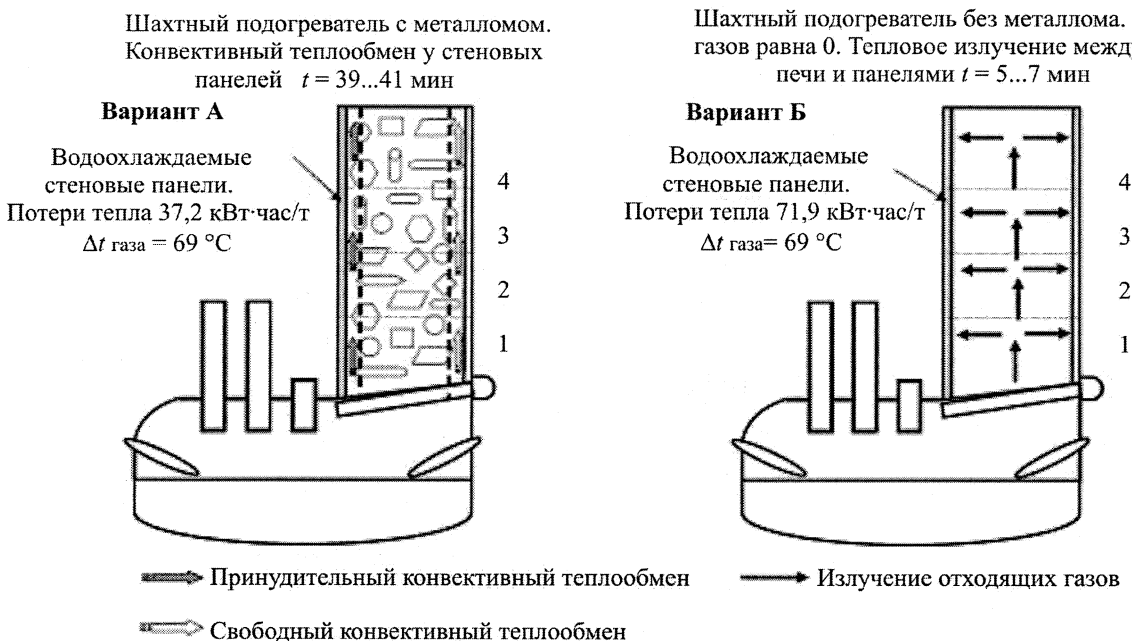


Рис. 2. Термическое исполнение и тепловые потери водоохлаждаемых стен существующего подогревателя

шают поток и теплообмен отходящих газов в шахтных подогревателях:

- Устранение несимметричного отсоса отходящих газов в шахтном подогревателе. Для этих целей отсос отходящих газов производится не с боковой, а с тыльной стороны по всей ширине шахтного подогревателя.

- В целях обеспечения отсоса отходящих газов с тыльной стороны конструкция колпака шахты должна быть принципиально изменена. Поэтому была применена конструкция шиберного затвора, который имеет механические направляющие и обеспечивает точный ход при открытии и закрытии шахтного подогревателя.

- Для достижения минимального зазора между шиберным затвором и шахтным подогревателем применяется конструкция лабиринтного уплотнения. Лабиринтное уплотнение установлено с двух сторон между шиберным затвором и шахтным подогревателем.

- С целью уменьшения времени выбросов печных газов в цех, а затем в тракт неорганизованных газов во время завалок шахты, выпуска плавки и шлака газоход шахты сконструирован таким образом, что позволяет полностью или частично в вышеуказанные периоды работы печи отсасывать отходящие газы через тракт организованных газов.

- У выхода газохода шахты устанавливается камера осаждения пыли с целью уменьшения отложения пыли в первых водоохлаждаемых секциях газохода и снижения абразивной нагрузки последующих модулей газоочистки. Это снижает процесс «новосинтеза», так как крупные частицы пыли и металла являются катализаторами при образовании диоксинов и фуранов.

- Управление передвижной муфтой позволяет избежать температурную перегрузку модулей газоочистки при превышении температуры отходящих газов более 900 °С. Управление передвижной муфтой происходит в автоматическом режиме работы.

На рис. 3 показаны конструктивные решения, которые улучшают поток и теплообмен шахтного подогревателя второго поколения.

Мероприятия, проведенные в ходе улучшения конструктивных и технологических характеристик работы шахтных подогревателей второго поколения, позволили достичь результатов, которые в значительной мере устраняют или минимизируют указанные выше недостатки [2]. В табл. 1 приведены сравнительные технологические и конструктивные данные существующего и улучшенного шахтного подогревателя.

Совершенствование термического исполнения шахтных подогревателей

В целях устранения вышеописанных недостатков была предложена конструкция термической изоляции и механической защиты трубных панелей шахтного подогревателя. Данная конструкция преследует следующие цели улучшения процесса подогрева металлической шихты [4]:

- Снижение термической нагрузки на шахтный подогреватель и уменьшение теплопередачи между отходящими газами и водоохлаждаемыми панелями.

- Аккумуляция тепла отходящих газов во время отсутствия в шахтной печи металлолома, снижение пика термической перегрузки шахтного подогревателя и последующих модулей газоочистки.

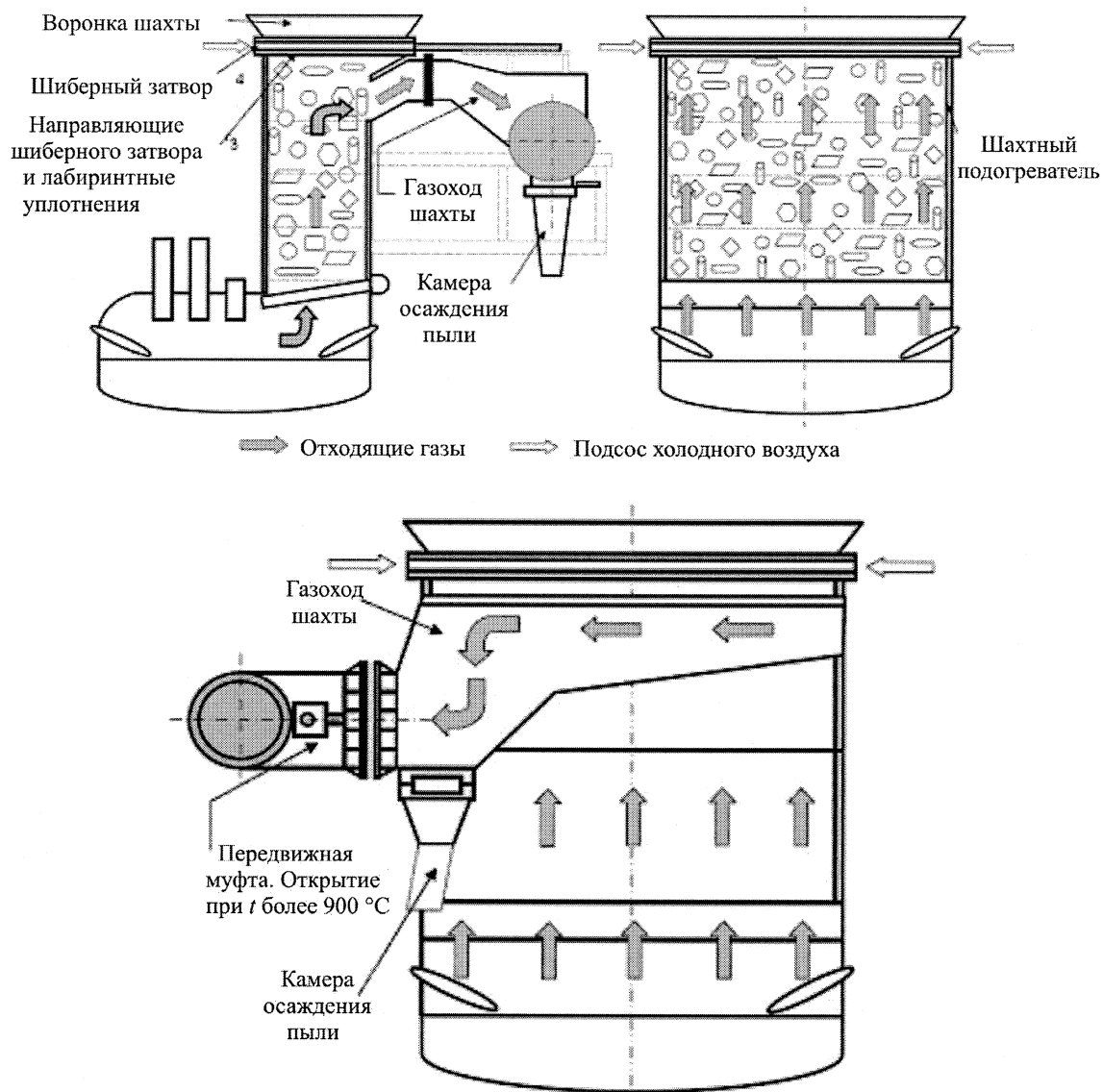


Рис. 3. Конструктивные решения, улучшающие поток и теплообмен отходящих газов в шахтном подогревателе

Таблица 1

Сравнительные данные существующего и улучшенного шахтного подогревателя

Конструктивные и технологические данные	Существующий шахтный подогреватель	Улучшенный шахтный подогреватель
Запирающее устройство шахтного подогревателя	Колпак шахты налегающего типа, без специального уплотнения, несимметричный отсос отходящих газов	Шиберный затвор с направляющим устройством и лабиринтным уплотнением
Средний зазор между колпаком шахты и шахтным подогревателем	5...7 мм, площадь подсосывания холодного воздуха $A = 0,116 \text{ м}^2$	1,5...2,5 мм, площадь подсосывания холодного воздуха $A = 0,033 \text{ м}^2$
Средняя температура подогретой шихты, °С	522	559
Сопротивление потока отходящих газов, ΔP , мбар	7,6	11
Количество подсосанного холодного воздуха, ст. $\text{м}^3/\text{ч}$	19,770	5,624
Средняя температура отходящих газов после процесса подгрева металлической шихты (у входа в камеру дожигания), °С	186	230,3

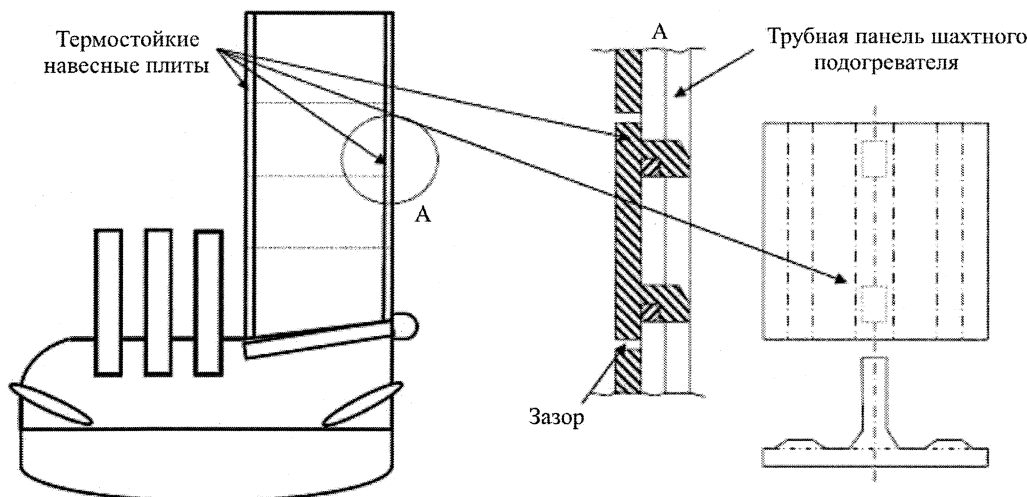


Рис. 4. Конструктивное решение, улучшающее термическое и механическое исполнение шахтного подогревателя

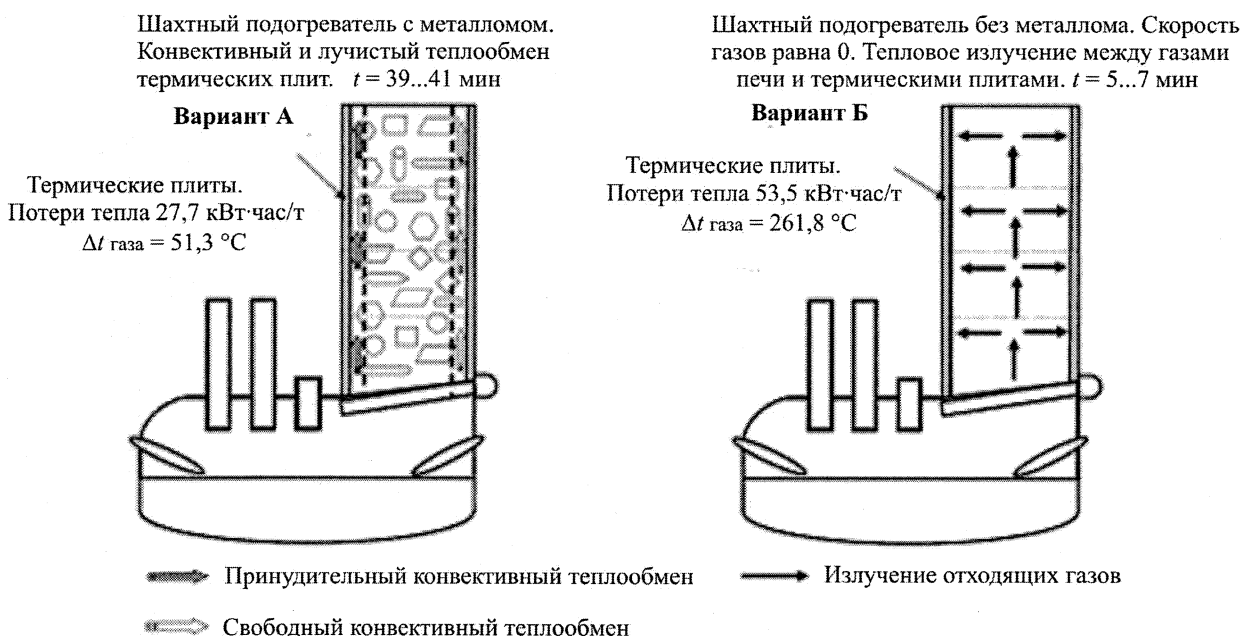


Рис. 5. Термическое исполнение шахтного подогревателя с использованием термостойких плит

- Повышение температуры подогреваемого металлолома по периметру шахтного подогревателя и снижение расхода природного газа в камере дожигания в целях доведения температуры отходящих газов до необходимой величины.

- Уменьшение поперечного сечения трубных панелей и количества необходимой охлаждающей воды шахтного подогревателя.

- Улучшение процесса дожигания летучих углеводородов и разложения диоксинов/фуранов по периметру шахтного подогревателя.

- Защита трубных панелей от ударов и износа металлической шихтой.

Для решения данных проблем предусмотрена навеска специальных термостойких плит (в технической литературе используется понятие термиче-

ская плита) на панели шахтного подогревателя. Эти плиты в зависимости от геометрии шахтного подогревателя имеют различные размеры в целях их лучшей адаптации к конфигурации водоохлаждаемых панелей. На рис. 4 показано конструктивное решение термического и механического исполнения шахтного подогревателя, улучшающее процесс подогрева металлолома.

Термические плиты во время отсутствия металлолома в шахтном подогревателе накапливают тепло за счёт теплового излучения между отходящими газами печи и термостойкими плитами. Расчёты и практические данные показывают, что в результате применения термических плит возрастает энергетическая эффективность работы шахтных подогревателей и механическая стойкость водоохлаждаемых панелей. На рис. 5 представлено

Таблица 2

Сравнительные данные существующего и термического исполнений шахтного подогревателя

Конструктивные и технологические данные	Существующий шахтный подогреватель	Термический шахтный подогреватель
Коэффициент теплопередачи водоохл. панелей, Вт/м ² ·К	277,1	195,7
Среднее повышение температуры металлолома, °С	–	7,1
Среднее повышение температуры отходящих газов, °С	–	18,2
Расход охлаждаемой воды шахтного подогревателя, м ³ /ч	812,4	604,2
Экономия тепла, кВт·ч/т	–	10,6
Снижение мощности горелок камеры дожига, МВт	–	1,05
Исполнение трубных панелей, мм	Ø82,5×12,5	Ø73 ×10,0

термическое исполнение шахтного подогревателя и его основные технологические характеристики.

В табл. 2 приведены сравнительные данные существующего и термического исполнений шахтного подогревателя.

Заключение

Улучшение теплопередачи потока отходящих газов и совершенствование термического исполнения шахтных подогревателей второго поколения позволили повысить среднюю температуру подогреваемого металлолома на 44 °С, снизить мощность системы горелок для дожига отходящих газов на 1,05 МВт. Эти мероприятия позволили улучшить работу модулей системы газоочистки, избежать термических перегрузок и тем самым значительно стабилизировать процессы дожига летучих углеводородов и разложения диоксинов/фуранов. Нормы выделения летучих углеводородов (20 мг/м³) и диоксинов/фуранов (0,1 г ТЭ/м³) в окружающую среду стало возможным выдерживать во время всего процесса плавки.

Проведённые улучшения в шахтных подогревателях показывают, что для дальнейшего повышения средней температуры подогреваемой шихты и предотвращения возникновения вредных веществ следует дальше работать в направлении повышения и стабилизации температуры газов в шахтном подогревателе [5]. С технологической и экологической точек зрения необходимо приблизить температуру отходящих газов на выходе шахтного подогревателя к 850 °С и не допускать

её выше 900 °С. Эта задача является весьма сложной, так как процессы в металлургических агрегатах нестабильны по времени и зависят от множества технологических и организационных факторов. Такая задача решена в области дожига мусора и определены нормы по выделению вредных веществ в окружающую среду для сталеплавильной индустрии и горной промышленности.

Литература

1. Ehle, J. Finger Shaft Technology: Latest improvements and results / J. Ehle, H. Knapp, H. Moser // *Steel World*. – 2001. – Vol. 3, N. 2. – P. 24–32.
2. Noack, W. EAF Steelmaking / W. Noack, U. Wihelm, P. Zipp // *Iron and Steel. Metals and Mining*. – Februar 2008. – S. 36–37.
3. Tang, X. Anwendung der CFD zur Berechnung der Nachverbrennung von Abgasen in Entstaubungssystemen von Lichtbogenöfen. 2.4.4. Anforderungen an Nachverbrennungsanlagen / X. Tang. // *GRIPS Media GmbH*. – 2003. – Bd. 1. – 135 S.
4. Ehle, J. Neuere Entwicklungen des Drehstrom-Lichtbogenofens / J. Ehle // *Institut für Bildung. 25. Seminar Elektrotechnik des Lichtbogenofens, Kehl*. – Oktober 2001. – S. 6–7.
5. Friedacher, A. Untersuchungen zur Reduktion der Dioxin/Furan Emissionen in Abgasen von Elektrolichtbogenöfen: Dissertation / A. Friedacher // *Institut für Verfahrenstechnik des Industriellen Umweltschutzes. Montanuniversität Leoben*. – 11 Februar 2004. – 200 S.

Поступила в редакцию 12 марта 2010 г.

К ВОПРОСУ ОБ ИЗМЕНЕНИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМБИНИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ «ОКАТЫШ – ЛИГАТУРА» ДЛЯ ЭШП*

И.В. Чуманов, С.Н. Трофимова, Е.А. Ворона

TO THE QUESTION OF CHANGE OF ELECTRIC CHARACTERISTICS OF COMBINED «PELLET – LIGATURE» ELECTRODES FOR ESR

I.V. Chumanov, S.N. Trofimova, E.A. Vorona

Одним из путей снижения себестоимости электрошлакового металла является формирование литых расходуемых электродов из металлизированных окатышей и жидкой лигатуры. В данной работе приведены результаты исследований удельного сопротивления комбинированных расходуемых электродов, полученных с использованием металлизированных окатышей.

Ключевые слова: металлизированные окатыши, лигатура, электрошлаковый переплав, удельное сопротивление.

One of the ways of prime cost reduction of ESR metal is shaping of cast spent electrodes from iron-rich pellets and liquid ligature. In the given work the results of researches of specific resistance of the combined spent electrodes received with using of iron-rich pellets are resulted.

Keywords: iron-rich pellets, ligature, electroslag refining process, specific resistance.

Себестоимость металла, полученного в результате электрошлакового переплава, достаточно высока и обусловлена значительными затратами при получении расходуемых электродов.

На металлургических заводах нашли применение четыре основных способа производства расходуемых электродов для ЭШП: прокатка на крупносортовых станах, литье на машинах непрерывного литья заготовки, литье в специальные изложницы и ковка на молотах. Перспективным представляется способ получения расходуемых электродов методом литья в специальные изложницы [1]. Особенную актуальность данный способ приобретает при получении электродов из труднодеформируемых марок сталей. Использование металлизированных окатышей (МО) с их преимуществами первородного сырья также позволит снизить себестоимость конечной металлопродукции.

В работе [2] предложены различные технологические схемы получения расходуемых электродов с использованием металлизированных окатышей и лигатуры заданного химического состава для последующего электрошлакового переплава. Анализ преимуществ и недостатков различных технологических вариантов формирования комбинированных электродов показал, что наиболее предпочтительным является способ одновременной

подачи металлизированных окатышей и жидкой лигатуры в специальную изложницу [3].

Для поддержания максимальной мощности шлаковой ванны, расходуемые электроды должны обладать наименьшим электрическим сопротивлением, что позволит обеспечить большую тепловую эффективность процесса. Поэтому возникает необходимость изучения влияния МО на электросопротивление комбинированного электрода для ЭШП.

В данной работе рассмотрены некоторые вопросы, связанные с изучением электрических характеристик расходуемых электродов, полученных с использованием металлизированных окатышей и жидкой лигатуры.

Для проведения исследований экспериментально были получены образцы литых электродов диаметром 50 мм как без использования окатышей, т. е. из чистой лигатуры, так и с использованием МО и лигатуры методом одновременной подачи в специализированную изложницу в массовом соотношении 1:3 (рис. 1).

Для формирования электродов использовались металлизированные окатыши производства ОАО «Оскольский электрометаллургический комбинат» (табл. 1), степень металлизации которых достигает 96 %, а в качестве лигатуры – сталь марки 20Х27Н4СЛ (табл. 2).

* НИР проведена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. (государственный контракт № П2138 от 5.11.2009), а также поддержана АБИЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» на 2009–2010 гг. (№ 2.1.2./207).

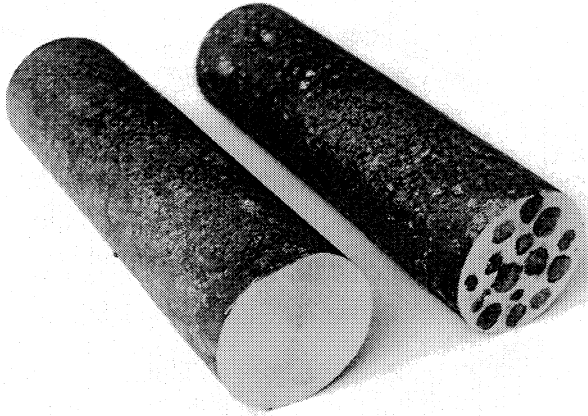


Рис. 1. Экспериментальные образцы расходоуемых электродов: слева – без окатышей; справа – с добавлением окатышей

С помощью схемы, приведенной на рис. 2, проводились измерения тока при приложении напряжений 0,3, 0,6 и 1,5 В к различным контактным точкам торцов электрода. Значения тока находились в интервале 1,9...6,5 А. Для осуществления измерений использовалось следующее оборудование: источник стабилизированный ТЕС 15 (0...15 В), вольтметр М 2020 (класс точности 0,2 %) и ампервольтметр Ц 4311 (класс точности 0,5 %).

На основе полученных значений токов и напряжений рассчитывали сопротивление электродов по закону Ома для участка цепи:

$$R = \frac{U}{I}, \quad (1)$$

где R – электрическое сопротивление электрода, Ом; U – приложенное к торцам электрода напряжение, В; I – сила тока, А.

Удельное электрическое сопротивление электродов рассчитывали по следующей формуле:

$$\rho = \frac{R \cdot S}{l}, \quad (2)$$

где ρ – удельное электрическое сопротивление, Ом·м; R – электрическое сопротивление электрода, Ом; S – площадь поперечного сечения электрода, м²; l – длина электрода, м.

Результаты расчетов удельного сопротивления электродов без окатышей и с использованием МО приведены на рис. 3.

Полученные значения удельного сопротивления электродов были обработаны общими статистическими методами [4] с помощью программного пакета MS Excel. Результаты обработки данных приведены в табл. 3.

Результаты статистической обработки полученных значений показали однородность выборки ($v(\rho) < 33\%$).

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что комбинированные электроды, полученные с использованием МО, обладают меньшим удельным сопротивлением (ρ_{cp2}) по сравнению с

Таблица 1

Химический состав металлизированных окатышей ОАО «ОЭМК»

Элемент	Fe _{общ}	Fe _{мет}	C	S	P	Ti	Cu	Zn
Содержание, %	90,50	87,00	1,700	0,004	0,011	0,020	0,006	0,002

Окончание табл. 1

Элемент	Sn	Pb	Sb	As	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	MnO
Содержание, %	0,002	0,001	0,001	0,001	3,900	2,000	0,280	0,260	0,035

Таблица 2

Химический состав используемой лигатуры

Элемент	C	Si	Mn	S	P	Ni	Cr
Содержание, %	0,200	0,810	0,660	0,016	0,032	3,050	26,380

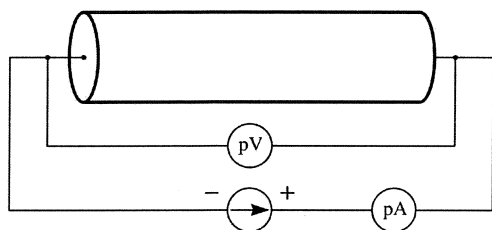


Рис. 2. Электрическая схема для определения удельного сопротивления электродов

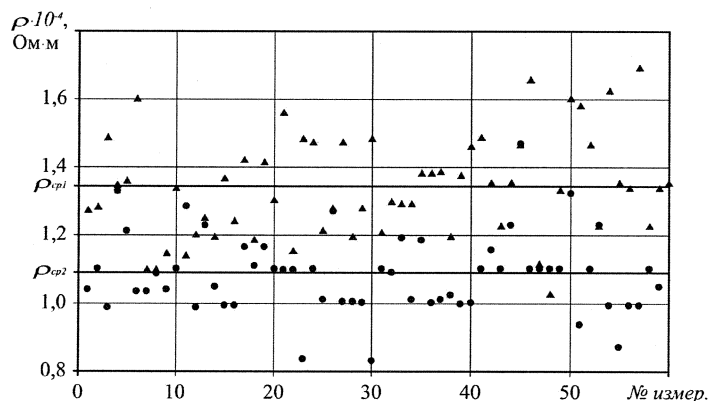


Рис. 3. Числовые значения удельного сопротивления электродов: ▲ – без окатышей; ● – с добавлением окатышей

Таблица 3

Результаты статистической обработки данных

Параметр	Электрод без МО	Электрод с МО
Среднее удельное сопротивление ρ_{cp} , Ом·м	$1,343 \cdot 10^{-4}$	$1,086 \cdot 10^{-4}$
Дисперсия $D(\rho)$, (Ом·м) ²	$2,217 \cdot 10^{-10}$	$1,340 \cdot 10^{-10}$
Среднее квадратическое отклонение $\sigma(\rho)$, Ом·м	$1,489 \cdot 10^{-5}$	$1,158 \cdot 10^{-5}$
Среднее линейное отклонение $a(\rho)$, Ом·м	$1,189 \cdot 10^{-5}$	$0,868 \cdot 10^{-5}$
Средняя ошибка выборки $S(\rho)$, Ом·м	$1,922 \cdot 10^{-6}$	$1,495 \cdot 10^{-6}$
Коэффициент вариации $v(\rho)$, %	11,085	10,657

литыми электродами без металлизированных окатышей ($\rho_{ср1}$). Снижение удельного сопротивления электрода с окатышами можно объяснить наличием в структуре МО свободного углерода [5], который имеет более высокую электрическую проводимость, чем лигатура.

Таким образом, использование металлизированных окатышей для формирования комбинированных расходоуемых электродов способствует снижению удельного сопротивления примерно на 15...20 %. Это позволит несколько повысить тепловую эффективность процесса за счет уменьшения потерь, связанных с электрическим сопротивлением электрода.

Литература

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

2. Чуманов, И.В. Анализ способов получения расходоуемых электродов для ЭШП с использованием металлизированных окатышей и жидкой лигатуры / И.В. Чуманов, Е.А. Ворона // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2008. – Вып. 11. – № 24(124). – С. 24–27.

3. Пат. № 2233895 Российская Федерация, МПК⁷ С 22 В 9/18, Н 05 В 7/07. Способ получения расходоуемых электродов / В.И. Чуманов, И.В. Чуманов, Д.А. Пятыгин, В.В. Воинов. – № 2003108193/02; заявл. 24.03.03; опубл. 10.08.04, Бюл. № 22.

4. Елисеева И.И. Общая теория статистики: учеб. / И.И. Елисеева, М.М. Юзбашев; под ред. И.И. Елисеевой. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Финансы и статистика, 2001. – 480 с.

5. О структуре металлизированных окатышей для сталеплавильного производства / Б.М. Бойченко, В.И. Баптизманский, В.М. Душа, Ю.Г. Ефименко // Известия вузов. Черная металлургия. – 1984. – № 12. – С. 34–37.

Поступила в редакцию 1 марта 2010 г.

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ ЗАГОТОВОК, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЦЕНТРОБЕЖНОГО ЛИТЬЯ*

А.Н. Аникеев, В.И. Чуманов, И.В. Чуманов

ANALYSIS OF STRUCTURE AND CHEMICAL COMPOSITION OF DISPERSION-STRENGTHENED BILLETS OBTAINED BY CENTRIFUGAL CASTING

A.N. Anikeev, V.I. Chumanov, I.V. Chumanov

Одним из перспективных направлений упрочнения металлических материалов является дисперсное упрочнение. В рукописи приведены результаты исследований макроструктуры и химического состава заготовок, дисперсно-упрочнённых карбидами вольфрама и кремния, полученных методом центробежного литья.

Ключевые слова: центробежное литьё, дисперсное упрочнение, структура, химический состав.

One of perspective directions of strengthening metallic materials is dispersion strengthening. The paper describes results of studies of macrostructure and chemical composition of dispersion strengthened billets containing tungsten and silicon carbides obtained by centrifugal casting.

Keywords: centrifugal casting, dispersion strengthening, structure, chemical composition.

Общеизвестно, что наличие в структуре металлических материалов твёрдых тугоплавких мелкодисперсных частиц является одним из наиболее перспективных путей увеличения эксплуатационных характеристик современных материалов [1]. Исследования показывают, что стали и сплавы, в структуре которых присутствуют тугоплавкие мелкодисперсные частицы (например, карбиды), придают материалам более высокие механические свойства, чем те же материалы, не имеющие в своей структуре фаз внедрения. Так, по данным работы [2] присутствие твёрдофазных частиц приводит к увеличению износостойкости на 14 % по сравнению с неупрочнённой сталью. Несмотря на то, что введение мелкодисперсных карбидов в жидкий металлический расплав представляется достаточно сложной задачей (из-за разности плотностей вводимых частиц и упрочняемого материала), изучение влияния вводимых частиц на структуру и химический состав материала, подвергаемого дисперсному упрочнению, весьма интересно.

В настоящей работе приводятся результаты анализа структуры и химического состава заготовок, полученных способом центробежного литья, упрочнённых полидисперсными синтетическими карбидами.

Для введения в упрочняемый материал твёрдофазных частиц разработана и реализована технология, представляющая собой подачу двух видов карбидов (вольфрама и кремния) с различной плотностью на струю металла при разливе на машине центробежного литья. Результатами применения такой технологии является получение полой трубной заготовки с различным содержанием карбидов по сечению заготовки, а именно: карбиды вольфрама, имея плотность большую, чем плотность металла, под действием центробежных сил формируют карбидный слой у внешней поверхности заготовки; карбиды кремния, имеющие плотность меньшую, чем у металла, формируют карбидный слой на внутренней поверхности заготовки [3]. В результате эксперимента были получены четыре цилиндрические заготовки следующих размеров: наружный диаметр – 135 мм, внутренний – 105 мм, длина – 137 мм. Из полученных заготовок были вырезаны продольные и поперечные темплеты для исследования макроструктуры и химического состава.

Анализ макроструктуры образца заготовки без присадки упрочняющей фазы показал, что литая структура в пределах шлифа не везде одинаковая, довольно грубая, отдельные кристаллиты дос-

* НИР проведена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (2009–2013 гг.) (гос. контракт № П1416 от 3.09.09), а также поддержана АВИЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» (2009–2010 гг.) № 2.1.2./687.

тигают значительной протяжённости. На протяжении 3/5 толщины образца макроструктура металла имеет дендритное строение, чётко просматриваются оси 1-го порядка с плотным расположением тонких осей 2-го порядка у внешней поверхности с постепенным их утолщением и большим расстоянием между ними в направлении к внутренней поверхности. Преимущественное развитие дендритных кристаллитов в направлении к внешней поверхности образца позволяет отнести их к столбчатым.

Со стороны внутренней поверхности образца 2/5 толщины имеют структуру равноосных кристаллитов, однако, непосредственно у внутренней поверхности местами можно видеть развитие столбчатых кристаллитов (рис. 1).

Таким образом, следует предположить, что на протяжении 3/5 толщины стенки втулки, где ещё развиты столбчатые кристаллиты, были одни условия кристаллизации – в направлении отвода тепла к внешней поверхности втулки. Затем условия кристаллизации изменились – столбчатые кристаллиты сменились на равноосные. Возможно, кристаллиты и в этой части образца имели какую-то протяжённость под влиянием наносимых слоёв – в направлении формирования слоя металла, то есть в направлении вращения кокиля, а в плоскости шлифа мы получили поперечное сечение этих кристаллитов. Исследование структуры образца показало, что по мере приближения к внутренней поверхности заготовки наблюдается измельчение кристаллитов, что является результатом увеличе-

ния скорости кристаллизации вследствие окончания заливки металла, являющегося источником тепла. Наличие тёмных точек можно объяснить выкрашиванием в процессе порезки и полировки шлифа каких-либо примесей.

Анализ структуры образца втулки с присадкой при разливке упрочняющей фазы позволил констатировать: поверхностный слой втулки чётко дифференцирован, по-видимому, в силу неодновременного поступления жидкого металла и упрочняющей фазы; основная структура и поверхностный слой образца имеют различную травимось, что обусловлено их разным химическим составом. Корковый слой имеет в своей структуре мелкое равноосное зерно, дендриты которого направлены под углом друг к другу. В структуре образца втулки хорошо различимы так называемые пакеты дендритных кристаллитов одинаковых размеров и направленности, расположенные под разными углами друг к другу. Структура с чётким рисунком дендритов занимает примерно 1/2 ширины образца, далее следует структура без явно выраженных кристаллитов и только в краевой области внутренней поверхности образца снова встречаются пакеты дендритных кристаллитов, различно ориентированных по отношению к внутренней поверхности втулки (рис. 2).

Анализ структуры показал: образец с присадкой упрочняющей фазы имеет тонкое строение с плотным расположением составляющих её элементов по сравнению со структурой образца без присадки упрочняющей фазы, что объясняет-

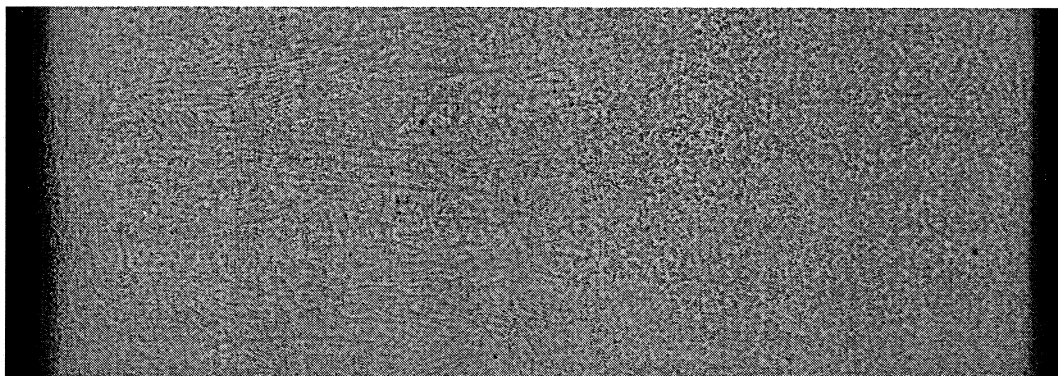


Рис. 1. Макроструктура образца без присадки упрочняющей фазы, $\times 12,4$

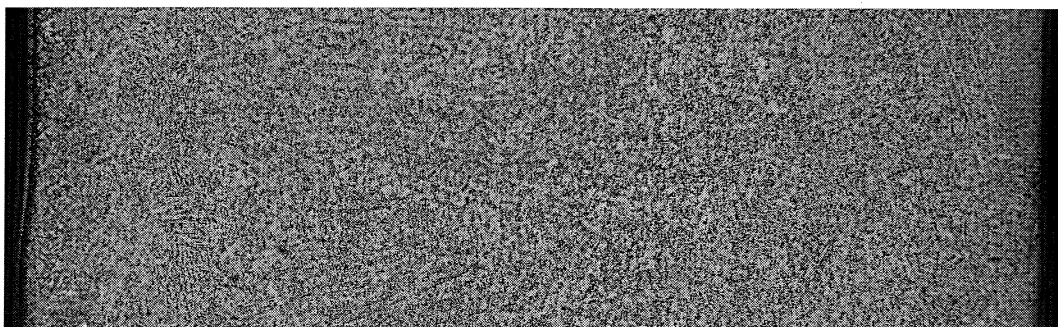


Рис. 2. Макроструктура образца с присадкой упрочняющей фазы, $\times 12,4$

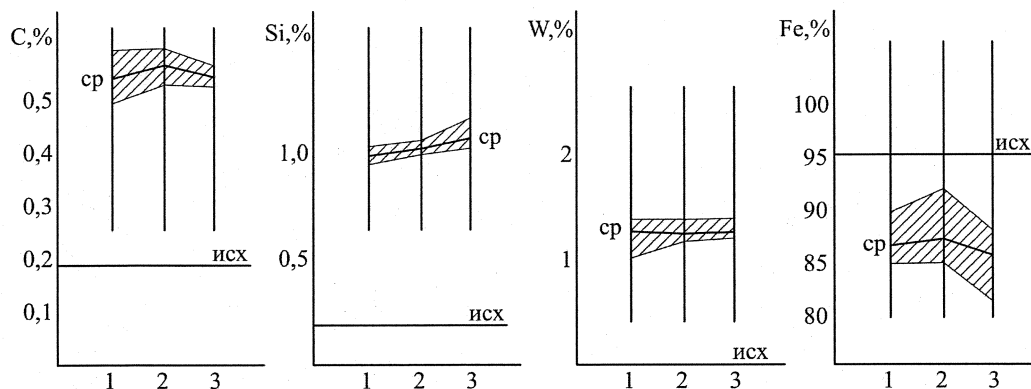


Рис. 3. Изменение содержания элементов по ширине образца втулки:
1 – внешний край, 2 – середина, 3 – внутренний край образца

ся наличием вводимых карбидов, частицы которых явились многочисленными центрами кристаллизации.

Исследование химического состава полученных образцов проводили по всей поверхности продольных шлифов. Полученные данные показали неоднородность химического состава по сечению образца с присадкой упрочняющей фазы. Максимальное отклонение против состава исходной плавки имеют углерод, кремний, вольфрам и железо (рис. 3).

Углерод имеет более широкие пределы содержания в краевой зоне поверхности образца, несколько большее содержание и более узкие пределы в центре заготовки, меньшее содержание и меньший разброс в краевой зоне внутренней поверхности заготовки.

Содержание кремния увеличивается в направлении от внешней поверхности образца к внутренней, при этом увеличиваются и пределы его содержания.

Среднее содержание вольфрама по сечению образца имеет примерно один уровень, однако в краевой зоне внешней поверхности содержание его меняется в более широких пределах от 1,069 до 1,400 %.

Содержание железа увеличивается к центру заготовки и довольно значительно снижается в краевой зоне внутренней поверхности – 85,17 % против 87,97 % в центре и 87,68 в краевой зоне внешней поверхности заготовки.

Содержание остальных элементов в металлической основе заготовки также имеет некоторые отклонения, однако, эти отклонения не столь значительны (от десятитысячных до сотысячных) и находятся в пределах допуска. Вследствие летуче-

сти марганца как химического элемента содержание его уменьшилось; несколько подросло содержание хрома, титана, ванадия, алюминия, фосфора; отклонение по содержанию как в сторону уменьшения, так и увеличения имеют никель, молибден, медь, ниобий, сера.

Выводы

1. Показано, что структура металла в образцах с присадкой упрочняющей фазы бездефектная и более плотная по всему сечению в сравнении со структурой образца без упрочняющей фазы.

2. Установлено, что химический состав образца втулки с упрочняющей фазой неоднороден по сечению.

3. Наибольшее изменение содержания элементов по ширине образца втулки имеют элементы, составляющие вводимую упрочняющую фазу, что подтверждает наличие данной фазы на внешней и внутренней поверхностях заготовки.

Литература

1. Гольдшмидт, Х.Д. *Сплавы внедрения: пер. с англ. / Х.Д. Гольдшмидт.* – М.: Мир, 1971. – Вып. 1. – 464 с.
2. *Повышение износостойкости стали путем ввода карбида титан при кристаллизации слитка / В.И. Чуманов, И.В. Чуманов, Д.А. Пятыйгин, Е.Е. Тельянова // Электротехнология.* – 2008. – № 2. – С. 32–35.
3. *О возможности введения твёрдых тугоплавких частиц при получении трубной заготовки методом центробежного литья / А.Н. Аникеев, А.В. Бигеев, Е.Н. Гордеев и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия».* – 2009. – Вып. 13. – № 36(169). – С. 24–27.

Поступила в редакцию 1 марта 2010 г.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЛЕГИРОВАНИЯ СПЛАВА ХН60ВТ В ХОДЕ ЕГО ВЫПЛАВКИ В ОТКРЫТОЙ ДУГОВОЙ ПЕЧИ*

Б.В. Ощепков, Т.А. Жильцова

CERTAIN FEATURES OF THE N08926 ALLOY SMELTING IN AN OPEN-ARC FURNACE

B. V. Oschepkov, T. A. Zhiltsova

В ходе работы определена оптимальная методика легирования сплава ХН60ВТ металлическим вольфрамом. Показано, что лучшие результаты по механическим свойствам и длительной прочности для этого сплава могут быть получены при использовании для его раскисления никель-вольфрам-магниевого лигатуры.

Ключевые слова: никелевые сплавы, легирование, вольфрам, раскисление.

The optimum doping technique of the N08926 alloy by metal tungsten is developed. It was demonstrated that the best results on properties for this alloy could be received by using the Ni-W-Mg alloy for deoxidation.

Keywords: nickel alloys, doping, tungsten, deoxidation.

При выплавке сплава ХН60ВТ, предназначенного для глубокой вытяжки, используют металлический вольфрам. Однако результаты легирования металлическим вольфрамом нестабильны и сильно зависят от способа введения вольфрама. Вероятно, это связано с высокой температурой плавления вольфрама. Для определения оптимального способа введения вольфрама в металлический расплав в промышленных условиях были проведены экспериментальные исследования.

Выплавку сплава ХН60ВТ проводили в 6-тонной дуговой открытой печи переплавом легированных отходов с добавлением свежих материалов. Сплав разливали в изложницы с внутренним диаметром 345 мм (масса 0,5 т) и 405 мм (масса 0,85 т). Проведены испытания различных способов легирования металла металлическим вольфрамом.

Изначально в ходе выплавки металлический вольфрам разбрасывался по всей ванне печи. Для повышения усвоения вольфрама жидкий металл перемешивался гребками. При расчетном содержании вольфрама 14,0 мас. % по результатам анализа его содержание в ковшевой пробе составило 12,5 мас. %, т. е. ниже нижнего предела. При этом в плавильном шлаке и в газовой фазе вольфрам отсутствовал. Следующая плавка показала такие же результаты.

Для определения того, куда исчезла часть введённого вольфрама, исследована шлако-магнезиальная масса (остатки шлака и неприварившегося магнетита, которые счищают с подины

печи и сгребают в шлаковую коробку). После дробления и просеивания в образцах этой массы обнаружены корольки металлического вольфрама размером порядка 1 см.

Таким образом, можно предположить, что при использовании этого способа легирования сплава ХН60ВТ часть металлического вольфрама не усваивается металлом, остаётся на подине печи, а после её очистки попадает в шлаковую коробку и в конечном счете на шлаковый отвал.

Другой способ легирования сплава ХН60ВТ металлическим вольфрамом состоял в том, что вольфрам загружали в мульду (800 кг), высыпали в одно место и затем перемешиванием гребками достигали равномерного распределения и полного растворения вольфрама. Используя такой способ, удалось предотвратить потери вольфрама.

Известно [1], что при выплавке сплавов на никелевой основе Х20Н80, ХН78Т, ХН75МБТЮ в качестве раскислителя широко используют металлический кальций. Интересной особенностью сплава ХН60ВТ является то, что эффект от раскисления сплава металлическим кальцием проявляется не сразу, а спустя некоторое время. Это в значительной мере осложняет получение металла с удовлетворительной пластичностью.

В ходе настоящего исследования изучена возможность раскисления сплава ХН60ВТ различными содержащими магний раскислителями. В экспериментах использовали никель-магниевую (содержащую 12–17 % магния) и никель-вольфрам-

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

**Сравнение свойств образцов сплава ХН60ВТ,
при выплавке которых использовались различные раскислители**

Раскисление	Кол-во плавков, шт.	Ударная вязкость, кДж/м ²				Механические свойства (температура испытания 900 °С)			Длитель- ная проч- ность, ч
		Температура, °С				σ _в , МПа	σ _т , МПа	ψ, %	
		1000	1110	1150	1200				
Са	15	1380,4	1400,1	2000,3	2375,5	28,8	56,4	66,2	198
Ni-Mg лигатурой	15	1410,3	1575,3	1980,4	2780,3	29,4	60,5	72,0	203
Ni-W-Mg лигатурой	15	1560,5	1720,3	1960,5	3020,3	33,2	62,7	75,3	309
Требования по ТУ 36-271-79		-				22,0	45,0	50,0	-

магниевою (содержащую 25–35 % вольфрама и 2–10 % магния [2]) лигатуры.

Свойства образцов сплава, выплавленных различными способами, представлены в таблице.

Из данных таблицы видно, при всех опробованных способах раскисления свойства выплавленных образцов сплава ХН60ВТ удовлетворяют требованиям технических условий. Однако использование магнийсодержащих лигатур позволяет получать более высокий уровень механических свойств металла.

Помимо этого, использование магнийсодержащих лигатур технологически предпочтительнее. Особенно это относится к использованию никель-вольфрам-магниевого лигатуры. Такая лигатура близка по плотности легируемому сплаву (сплав ХН60ВТ имеет плотность 9500 кг/м³, плотность никель-вольфрам-магниевого лигатуры – 10 500–12 000 кг/м³, а никель-магниевого лигатуры – 4900–5200 кг/м³). Введение этой лигатуры в сплав сопровождается низким пироэффектом, угар магния минимален, а его усвоение сплавом максимально, что особенно благоприятно сказывается на ударной вязкости при высоких температурах и длительной прочности полученного сплава.

Выводы

В работе рассмотрены и испытаны варианты методик легирования сплава ХН60ВТ металлическим вольфрамом, а также процесс и результаты раскисления этого сплава различными раскислителями. Предложен оптимальный способ легирования вольфрамом, позволяющий добиться его максимального усвоения. Показано, что использование для раскисления сплава ХН60ВТ никель-вольфрам-магниевого лигатуры позволяет при прочих равных условиях достигать лучшего уровня механических свойств образцов этого сплава.

Литература

1. Ощепков, Б.В. *Технология выплавки жаропрочных сплавов: учеб. пособие для самостоят. работы студентов* / Б.В. Ощепков. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. – 140 с.
2. Пат. 2323996 *Российская Федерация, МПК⁷ С22С 35/00, С22С 19/03. Сплав для легирования* / Б.В. Ощепков, Д.Д. Шарахов, Е.А. Трофимов, Д.В. Баранов. – № 2004138051/02; заявл. 24.12.2004; опубл. 10.05.2008, Бюл. № 13.

Поступила в редакцию 4 февраля 2010 г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА ПОТЕРЬ МЕТАЛЛА С ОТВАЛЬНЫМИ ШЛАКАМИ ПРИ ВЫПЛАВКЕ УГЛЕРОДИСТОГО ФЕРРОХРОМА

Г.И. Невьянцев, Г.Г. Михайлов, И.Ю. Пашкеев, Ю.И. Пашкеев

DEFINITION OF QUANTITY OF LOSSES OF METAL WITH SLAGS AT MELTING HIGH CARBON FERROCHROMIUM

G.I. Nevyantsev, G.G. Mikhailov, I.Yu. Pashkeev, Yu.I. Pashkeev

Проведена магнитная сепарация отвальных шлаков производства углеродистого феррохрома. Приведены данные по составу магнитного продукта, а также по химическому составу металла и шлака, полученных после переплава магнитного продукта, содержащего хром. Установлена связь между степенью измельчения шлаков и выходом извлекаемого металла. Методом комбинирования решен вопрос о массе пробы, магнитная сепарация которой даст достоверную информацию о количестве содержащегося в шлаке металла. Построенные зависимости позволяют определить массу пробы и количество параллельных опытов для определения выхода целевого магнитного продукта с требуемой точностью.

Ключевые слова: высокоуглеродистый феррохром, шлак, потери, магнитный продукт, погрешность.

Magnetic separation slags of high carbon ferrochromium manufacture is carried out. The data on structure of a magnetic product, and also on a chemical composition of metal and slag received after melting the magnetic product containing chromium are cited. Connection between degree of crushing of slags and an exit of taken metal is established. The combination method permitted to solve the question on the weight of the test which will give trustworthy information about quantity of metal content in the slag by magnetic separation. The constructed dependences permit to define the weight of the test and quantity of parallel experiments for definition of the exit of a target magnetic product with demanded accuracy.

Keywords: high carbon ferrochromium, slag, losses, magnetic product, definition error.

Одним из основных видов потерь в металлургическом производстве являются потери металла с отвальным шлаком, которые особенно ощутимы в производстве ферросплавов. В работах Никулиной Л.Б., Дерябина А.А. с соавторами [1, 2] были определены потери металла с отвальными шлаками при производстве высокоуглеродистого феррохрома в условиях Актюбинского завода ферросплавов (АЗФ) и приведена доля потерь 0,5–4 % от массы металла. Разброс значений потерь металла был объяснен авторами различием в технологических параметрах плавки и прежде всего в температуре выпуска, а следовательно, в вязкости выпускаемого шлака и в величине межфазного взаимодействия. В более поздней работе [2] на шлаках АЗФ были определены потери металла, которые составили в среднем 3,3 % от выхода сплава за выпуск, в то время как на отдельных плавках они достигали 7,7 %. Авторами настоящей статьи также был проведен анализ потерь металла в процессе магнитной сепарации отвальных шлаков произ-

водства углеродистого феррохрома ОАО «Челябинский электрометаллургический комбинат» (ОАО ЧЭМК) и Серовского завода ферросплавов (СЗФ). Установлено, что существует связь между степенью измельчения шлаков и выходом извлекаемого металла, так дробление шлаков до фракции менее 3,0 мм практически не дает приращения выхода магнитного продукта, поэтому обогащению методом магнитной сепарации подвергали шлаки, измельченные до фракции –2,8 мм. При проведении магнитной сепарации было установлено наличие немагнитного металлического продукта, рентгенофазовый анализ которого показал, что основными составляющими его фазами являются карбиды $(Cr, Fe)_7C_3$ и углерод С. Установлено, что содержание в отвальных шлаках немагнитного металлического продукта достигает 0,5 % от массы шлака, а содержание магнитного продукта в среднем составляет около 3,5 % от массы шлака. Содержание хрома и железа в магнитном продукте представлено в табл. 1.

* Работа проведена по научной программе Федерального агентства по образованию «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 годы)», код проекта – 375.

После магнитной сепарации был проведен переплав полученного магнитного продукта с последующим определением количества и химического состава разделившихся фаз. Переплав производился в корундовом тигле, помещенном в графитовый контейнер в высокотемпературной печи сопротивления.

Химический состав металла и шлака, полученного при переплаве магнитного продукта, представлен в табл. 2.

Масса металла, полученного при переплаве 100 г магнитного продукта, составила 36,8 г (из которых 24,4 г – в виде слитка и 12,4 г – в виде взвеси в шлаке). Таким образом, в магнитном продукте содержится около 37 % металлической фазы.

Одним из основных вопросов при определении потерь является масса пробы шлака, магнитная сепарация которой должна дать достоверную информацию о количестве содержащегося в шлаке металла. При проведении магнитной сепарации отвальных шлаков нами была установлена связь между массой пробы, количеством параллельных опытов и относительной погрешностью измерений. В качестве проб были взяты куски отвального шлака без выхода металла на поверхность по внешним признакам (непрометалленный шлак).

Магнитной сепарации подвергали отвальные шлаки, предварительно измельченные до фракции –2,8 мм.

Задачу решали методом комбинирования случайным образом результатов магнитной сепарации девятнадцати порций (проб) отвального шлака по 1000 г каждая. Такой подход позволил оценить необходимое количество натурных испытаний для определения выхода магнитной фракции с требуемой погрешностью.

На рис. 1 приведены результаты магнитной сепарации девятнадцати проб отвального шлака по 1000 г каждая. Все значения удовлетворяют закону нормального распределения (по среднему абсолютному отклонению, по асимметрии, по эксцессу). На первом этапе комбинирования устанавливали значения выхода магнитной фракции для проб различной массы ($m = 1000; 2000; 3000; 4000; 5000; 6000$ г). Для этого из исходного массива девятнадцати значений выхода магнитной фракции, полученных в натурных испытаниях для девятнадцати проб массой 1000 г каждая, случайным образом выбирали, например, пять значений, и определяли их среднее арифметическое значение, которое затем обозначали как выход магнитной фракции из j -й порции, массой 5000 г:

Содержание хрома и железа в магнитном продукте, мас. %

Таблица 1

Предприятие	Cr _{общ} , мас. %	Fe _{общ} , мас. %	Cr _{общ} /Fe _{общ}
ОАО «ЧЭМК»	20,91	8,18	2,56
СЗФ	14,65	8,03	1,82

Химический состав металла и шлака

Таблица 2

Предприятие	Состав металла, мас. %			Состав шлака, мас. %					
	Cr	Fe	P	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	FeO _{общ}	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
ОАО «ЧЭМК»	56,7	31,82	0,043	8,17	33,16	1,50	15,83	1,47	39,00
СЗФ	54,12	33,33	0,044	11,68	28,66	4,10	22,35	3,78	28,60

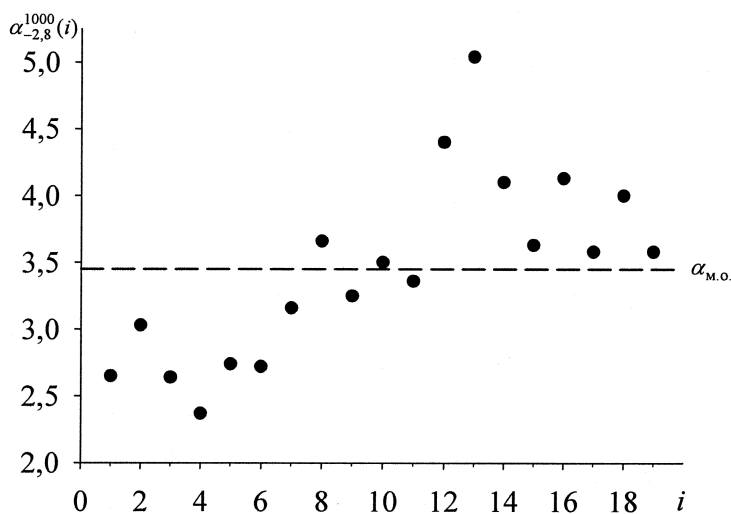


Рис. 1. Выход магнитной фракции: $\alpha_{-2,8}^{1000}(i)$ – значение выхода магнитной фракции для i -й пробы массой 1000 г, мас. %; $\alpha_{м.о.}$ – значение математического ожидания

$$\alpha_{-2,8}^m(j) = \sum_{i=1}^5 \alpha_{-2,8}^{1000}(i) / 5, \quad (1)$$

где $\alpha_{-2,8}^{1000}(i)$ – выход магнитной фракции из пробы массой 1000 г в i -м опыте; $\alpha_{-2,8}^{5000}(j)$ – скомбинированный выход магнитной фракции из пробы массой 5000 г в j -м опыте.

Например, для опытов 2, 6, 9, 11, 15 получим $\alpha_{-2,8}^{5000}(1) = (30,3 + 27,2 + 32,5 + 33,63 + 36,3) / 5 = 31,99$ г.

Для каждой выбранной массы m пробы было скомбинировано $m/1000$ результатов натуральных экспериментов с пробами по 1000 г и получены значения выхода магнитной фракции $\alpha_{-2,8}^m(j)$, где $j=1 \dots 19$.

На втором этапе комбинирования ставилась задача определения среднего значения выхода магнитной фракции при различном числе n параллельных опытов с пробами одинаковой массы m . Например, необходимо определить среднее значение $\alpha_{-2,8}^{5000}$ в трех ($n=3$) параллельных опытах. Для этого из массива двадцати скомбинированных значений $\alpha_{-2,8}^{5000}(j)$ случайным образом составляли

сочетание по три значения $\alpha_{-2,8}^{5000}(j)$ и определяли его среднее арифметическое $\alpha_{-2,8}^{5000(3)}(k)$, где k – порядковый номер серии из трех параллельных опытов:

$$\alpha_{-2,8}^{5000(3)}(1) = (\alpha_{-2,8}^{5000}(1) + \alpha_{-2,8}^{5000}(2) + \alpha_{-2,8}^{5000}(5)) / 3 = (3,55 + 3,45 + 3,9) / 3 = 3,63 \text{ мас. \%}, \quad (2)$$

где $\alpha_{-2,8}^{m(n)}(k)$ – среднее значение выхода магнитной фракции в k -й серии, состоящей из трех ($n=3$) параллельных опытов (магнитных сепараций) проб по 5000 г ($m=5000$ г) каждая.

Для каждого из значений массы пробы m было скомбинировано девятнадцать серий испытаний по три параллельных опыта ($k=19$ для $n=3$), пять серий для десяти параллельных опытов ($k=5$ для $n=10$) и одна серия для девятнадцати параллельных опытов ($k=1$ для $n=19$), т.к. существует единственный вариант сочетания по девятнадцать из девятнадцати исходных значений.

На рис. 2 приведены расчетные результаты скомбинированных значений выхода магнитной фракции.

Для каждого из значений $\alpha_{-2,8}^{m(n)}(k)$, являющегося усредненным значением выхода магнитной

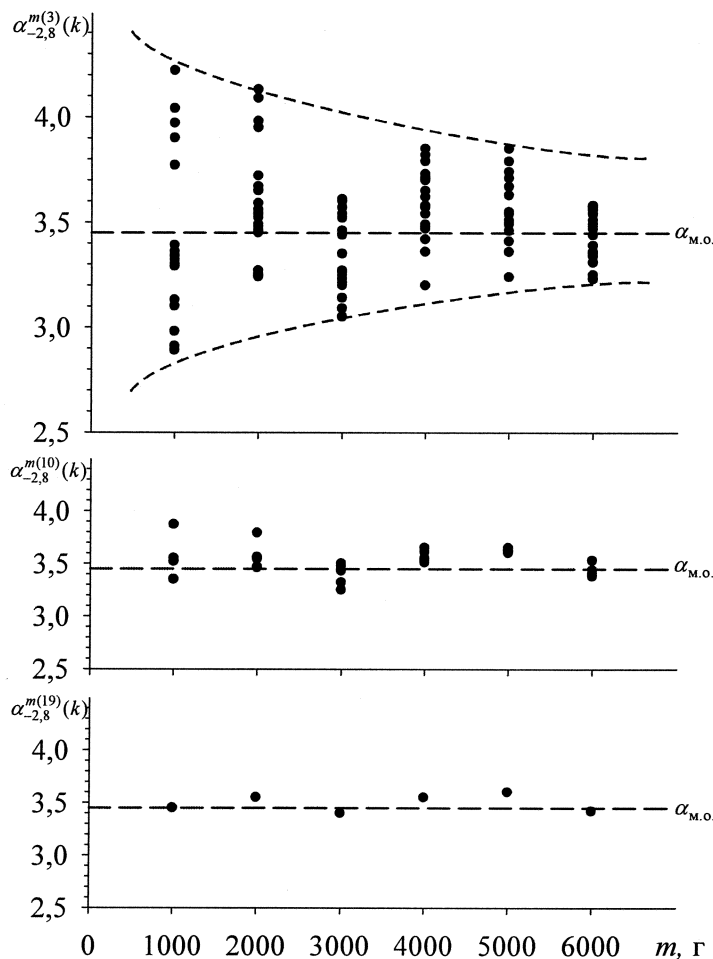


Рис. 2. Значения выхода магнитной фракции в зависимости от массы пробы m и от числа параллельных опытов n

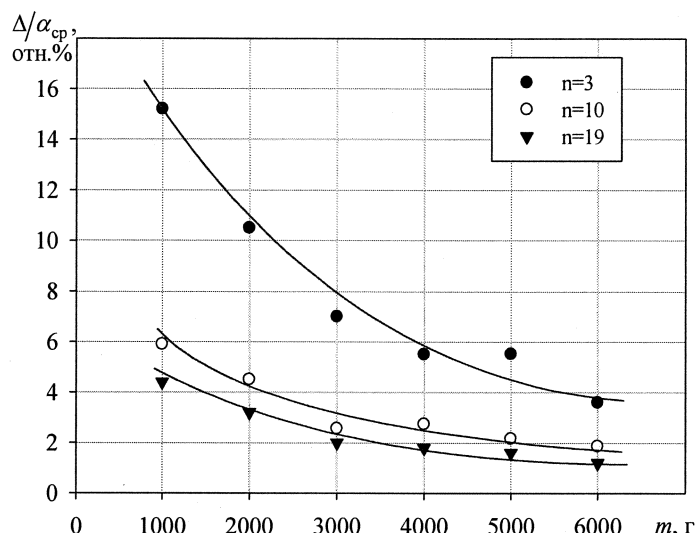


Рис. 3. Относительная погрешность измерения Δ/α_{cp} выхода магнитной фракции в зависимости от массы пробы m и от количества параллельных опытов n

фракции в k -й серии из n параллельных опытов, были вычислены относительные погрешности измерения величины $\alpha_{-2,8}$ в каждой k -й серии из n параллельных опытов:

$$\delta_{-2,8}^{m(n)}(k) = \Delta / \alpha_{cp} = t_{\alpha,n} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}} / \alpha_{cp}, \quad (3)$$

где Δ абсолютная погрешность измерения величины $\alpha_{-2,8}$.

Среднее значение выхода магнитной фракции α_{cp} в k -й серии

$$\alpha_{cp} = \alpha_{-2,8}^{m(n)}(k), \quad (4)$$

а среднеквадратичное отклонение S рассчитывается следующим образом:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (\alpha_{-2,8}^m(j) - \alpha_{-2,8}^{m(n)}(k))^2}{n-1}}. \quad (5)$$

Например, относительную погрешность определения выхода магнитной фракции из пробы массой 5000 г в трех параллельных опытах рассчитывали по формулам:

$$\delta_{-2,8}^{5000(3)}(1) = t_{0,95;3} \cdot \frac{S}{\sqrt{3}} / \alpha_{-2,8}^{5000(3)}(1); \quad (6)$$

$$S = \left[\left((\alpha_{-2,8}^{5000}(1) - \alpha_{-2,8}^{5000(3)}(1))^2 + (\alpha_{-2,8}^{5000}(2) - \alpha_{-2,8}^{5000(3)}(1))^2 + (\alpha_{-2,8}^{5000}(5) - \alpha_{-2,8}^{5000(3)}(1))^2 \right) / (3-1) \right]^{1/2}. \quad (7)$$

На рис. 3 приведены средние значения Δ/α_{cp} относительных погрешностей измерения $\delta_{-2,8}^{m(n)}(k)$ выхода магнитной фракции в зависимости от массы пробы m и от количества n параллельных опытов с каждой пробой массой m . Каждая точка на

графике является усредненным значением из k значений погрешности. Например, значение Δ/α_{cp} для $m=5000$ и $n=3$ получено путем статистической обработки девятнадцати значений $\delta_{-2,8}^{5000(3)}$, которые, в свою очередь, являются результатом пятидесяти семи измерений (девятнадцать опытов, повторенных трижды). Значение Δ/α_{cp} для $m=5000$ и $n=10$ получено путем статистической обработки пяти значений $\delta_{-2,8}^{5000(10)}$, являющихся результатом пятидесяти измерений (пять опытов, повторенных десять раз). При $m \rightarrow \infty$ и $n \rightarrow \infty$ относительная погрешность асимптотически приближается к нулю, что соответствует приближению значения измеряемой величины к математическому ожиданию.

Таким образом, в данной работе предложена методика статистической обработки данных выхода магнитной фракции и построены зависимости, позволяющие определить необходимое количество параллельных опытов n и массу пробы шлама m , обеспечивающих требуемую точность определения выхода магнитной фракции (рис. 3).

Литература

1. Определение потерь хрома со шлаком от выплавки углеродистого феррохрома / Л.Б. Никулина, А.А. Дерябин, В.М. Журавлев и др. // Шлаки черной металлургии, их переработка и применение: труды УралНИИЧМ. – Свердловск, 1971. – Т. 12. – С. 98–103.

2. Определение потерь углеродистого феррохрома со шлаками / Л.Б. Никулина, А.А. Дерябин, П.В. Аганичев, В.М. Журавлев // Шлаки черной металлургии, их переработка и применение: Труды УралНИИЧМ. – Свердловск, 1973. – Т. 17. – С. 112–115.

Поступила в редакцию 29 января 2010 г.

МЕХАНИЗМ ГИДРАТАЦИИ КРИСТАЛЛОГИДРАТНЫХ ФОРМОВОЧНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ*

В.К. Дубровин, О.М. Заславская, А.А. Чесноков

HYDRATION MECHANISM OF CRYSTALLOHYDRATED CALCIUM SILICATE BASED INVESTMENTS

V.K. Dubrovin, O.M. Zaslavskaya, A.A. Chesnokov

Рассмотрены процессы гидратации и формирования прочности наливных самотвердеющих формовочных смесей на основе портландцемента для производства точных отливок.

Ключевые слова: цемент, форма, кремнезем, точное литье, силикат кальция, шлак.

The article describes processes of hydration and durability formation of self-hardening portland cement based investments for precise casting production.

Keywords: cement, mould, earth silicon, precision casting, calcium silicate, slag.

В литейном производстве известно применение кристаллогидратных формовочных смесей, в которых в качестве связующего используется портландцемент марки ПЦ-400. Наливные цементные смеси использовались для форм, изготавливаемых по постоянным моделям. На кафедре «Литейное производство» разработан состав песчано-цементной смеси для литья по выплавляемым моделям (ЛВМ).

В строительстве важнейшим свойством бетонов является их прочность и характер ее нарастания, который находится в зависимости от скорости гидратации цемента в строительном растворе. В литейном производстве для разрабатываемых смесей на цементном связующем на первый план выходит время схватывания формовочной смеси, которое также находится в зависимости от характера гидратации цементных фаз. Но на схватывание влияет и количество введенного затворителя. Эксперименты показывают, что в смесях для ЛВМ оптимальное соотношение В/Ц равно 1,35...1,85 и в этом диапазоне влияние воды на текучесть смеси гораздо сильнее, чем на скорость гидратации цемента. В строительстве же используются гораздо меньшие величины В/Ц (0,3...0,5), когда насыщение цемента водой еще не наступило и добавка даже небольшого количества затворителя заметно увеличивает скорость гидратации цементных фаз.

Именно различным водоцементным соотношением, по-видимому, объясняется то, что с успехом используемые в строительном производстве добавки, ускоряющие схватывание цемента, ока-

зывают достаточно слабое влияние в формовочных смесях для ЛВМ.

Механизм действия добавок-ускорителей схватывания и твердения цемента достаточно сложен и не может считаться достоверно установленным. Было изучено и проверено действие добавок CaCl_2 , K_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2CO_3 и других на скорость схватывания цементных суспензий. Общим в их влиянии является то, что все они, увеличивая ионную силу затворителя – воды, интенсифицируют процесс гидратации составляющих цемента. Но в сравнении с действием этих добавок в цементных тестах их влияние в формовочных суспензиях носило слабый характер и не позволяло снизить время начала и конца схватывания формовочной смеси до необходимого уровня. Было замечено, что лучшие результаты получены при добавлении веществ, в которых содержались ионы Al^{3+} или $(\text{NO}_3)^-$, таких как $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и других. При введении этих веществ, в зависимости от их концентрации в водном затворителе, удалось снизить время начала схватывания цементной смеси до 60...75 минут, но этого недостаточно для получения качественных отливок.

На основе этих данных подобрана добавка – нитрат алюминия девятиводный $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, который содержит в себе ионы Al^{3+} и $(\text{NO}_3)^-$, и изучено ее влияние на свойства формовочной песчано-цементной смеси. Это вещество хорошо растворимо в воде (43,14 % при 20 °С), его температура плавления 73,5 °С, выше этой температуры оно сначала теряет воду, потом разлагается.

* Научная статья выполнена по проекту № 2.1.2/3192 АВИП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 годы)».

В строительном производстве нитрат алюминия как добавка, ускоряющая схватывание цементных растворов, не изучался и не использовался. Введение нитрата алюминия девятиводного в количестве 10...20 % от массы цемента позволило сократить начало схватывания цементного связующего до 15...30 минут и сохранить текучесть смеси в нужном технологическом интервале.

Первоначально механизму действия нитрата алюминия на гидратацию портландцемента было дано следующее объяснение. При введении нитрата алюминия вследствие изменения состава жидкой фазы и пересыщения ее относительно гидросульфаломината кальция изменяется кинетика кристаллизации: скорость его кристаллизации на ранних стадиях повышается. Он кристаллизуется из растворов, в которых очень высока концентрация ионов алюминия и одновременно невысоко содержание свободной извести. Это способствует образованию достаточно крупных кристаллов, выделение которых не вызывает возникновения труднопроницаемых оболочек этtringита, препятствующих дальнейшему растворению клинкерного зерна.

Важным преимуществом изготовления отливок в самотвердеющие песчано-цементные формы перед другими способами литья точных отливок является возможность повторного применения формовочной смеси после выбивки. Рециклированный наполнитель имеет на поверхности остатки гидратированной цементной составляющей, зерна которой являются центрами зарождения новых кристаллогидратов, значительно ускоряя процессы схватывания и затвердевания формовочной смеси. Это позволяет в два раза уменьшить содержание в смеси наиболее дорогостоящего компонента – нитрата алюминия и при этом увеличить производительность изготовления качественных цементных форм. Перед использованием отработанную

смесь подвергают дроблению до зернистости свежего диспергированного наполнителя.

Структурные превращения, происходящие в процессе структурообразования песчано-цементных форм, исследовали методом инфракрасной спектроскопии (ИКС). Данный метод используется для раскрытия характера межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий и позволяет получать информацию не только о структуре соединений, но и об ее изменениях с течением времени.

ИК-спектры записывали на спектрофотометре Tensor 27 (BRUKER) в области частот 4000...400 см^{-1} с разрешением 1 нм. Результаты съемки спектров выводили на ЭВМ с помощью программного обеспечения «OPUS» в виде графиков, на которых откладывались: по оси абсцисс – волновое число (частота) в обратных сантиметрах (см^{-1}), по оси ординат – интенсивность полос поглощения (пропускания).

Для исследования процесса гидратации кристаллогидратного связующего было приготовлено три образца в виде суспензий: 1 – портландцемент; 2 – портландцемент с нитратом алюминия; 3 – портландцемент с рециклированной смесью и нитратом алюминия. По каждому образцу фиксировали спектры непосредственно после затворения цемента водой и через 30 мин. Графики спектров представлены соответственно на рис. 1.

ИК-спектр 1-го образца содержит полосы, характерные для отдельных компонентов клинкера. Для цемента наблюдается полоса белита 840 см^{-1} и полосы $880...950 \text{ см}^{-1}$, характерные для алита. ИК-спектры всех трех образцов цемента имеют полосы алюминатов и алюмоферритов в области $600...700 \text{ см}^{-1}$, обусловленные деформационными колебаниями тетраэдра AlO_4^- , а также полосы валентных колебаний в области $1000...1150 \text{ см}^{-1}$.

На всех спектрах гидратированных цементов наблюдается уменьшение полос поглощения при

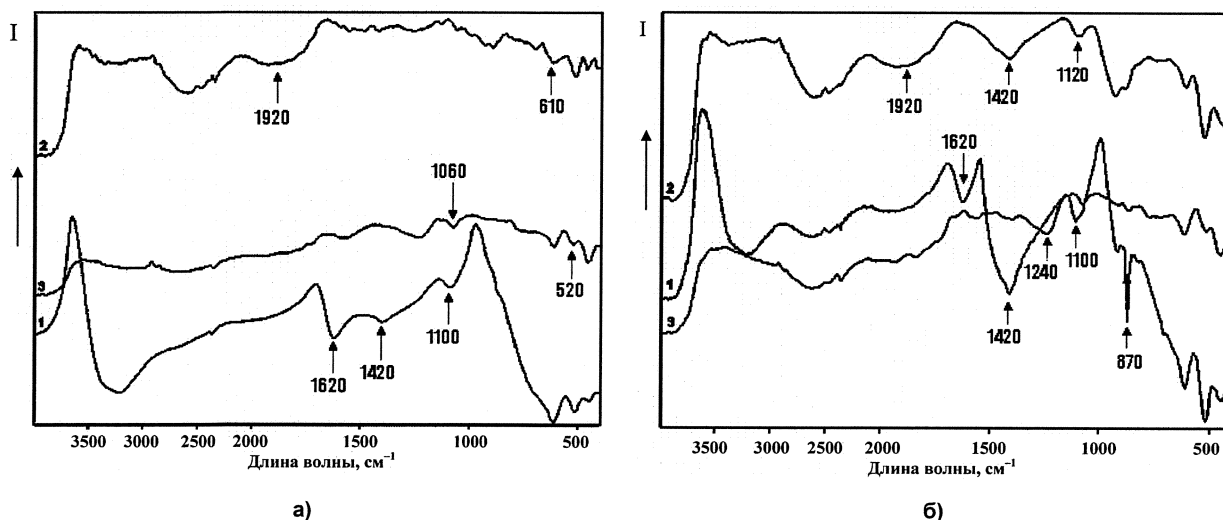


Рис. 1. Инфракрасный спектр гидратации кристаллогидратных суспензий: а – после затворения водой; б – через 30 мин после затворения водой; 1 – портландцемент; 2 – портландцемент с нитратом алюминия; 3 – рециклированная смесь на портландцементе связующем с нитратом алюминия

500, 1220...1260 см^{-1} . Увеличение поглощения в области волновых чисел 1430...1500 см^{-1} объясняется присутствием примесей карбонатов, полоса 1450...1580 см^{-1} показывает присутствие $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или высокоосновных гидросиликатов кальция. Все эти изменения в спектре свидетельствуют о разрушении связей Si–O и Ca–O в процессе взаимодействия минеральных фаз клинкера с водой.

Обращает на себя внимание наличие полос поглощения в области 3100...3600 см^{-1} , обусловленных присутствием молекулярной воды (уширение полосы 3400 см^{-1}) и гидроксильных групп OH. В 3-м образце через 30 мин эти полосы полностью отсутствуют, что свидетельствует о полном протекании процесса гидратации портландцемента в присутствии рециклированных материалов.

Внешние отличия спектров гидратированного цемента как чистого, так и в присутствии нитрата алюминия и рециклированной смеси проявляются в изменении положения и интенсивности полос поглощения основной области 500...1700 см^{-1} . Судить о кинетике гидратации цементного связующего можно по изменениям спектра, соответствующих разрушению клинкерных и появлению новых связей.

Через 30 мин после затворения водой в 1-м образце зафиксированы четко выраженные связи, характерные для силикатных фаз связующего, а появление полос 870 и 1430 см^{-1} указывает на начало формирования гидросиликатов кальция. ярко выражена полоса поглощения гипса при деформационных колебаниях 1610...1680 см^{-1} , которая уменьшается со временем гидратации.

При затворении портландцемента с нитратом алюминия спектр поглощения зафиксировал появление полосы 1900...1920 см^{-1} , которая соответствует связи N–O. Также видно уменьшение полос спектра для алюминатных и алюмоферритных соединений (ослабление связей Al–O), появление соединения $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с полосой 1400 см^{-1} и практически сохранение без изменения связей Si–O и Ca–O. В этом случае ИК-спектры показали отсутствие гипса уже в первые минуты гидратации, а появление полосы 1120 см^{-1} , соответствующей соединению $\text{CaCO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaSO}_4$, подтверждает предположение того, что нитрат алюминия в первую очередь взаимодействует с гипсом и тем самым активизирует растворение алюминатных фаз и ускоряет гидратацию цемента.

Картина ИК-спектров 3-го образца при отсутствии полос поглощения N–O связей дает аналогичные представления о кинетике твердения кристаллогидратного связующего. Небольшое количество нитрата алюминия и тонкодисперсная фракция рециклированной смеси создают условия для гидратации алюминатных фаз и быстрого формирования прочной структуры цементного камня.

При анализе полученных результатов всех образцов в интервале 2800...2000 см^{-1} установлено присутствие трех пиков. Полосы 2320, 2360,

2450 см^{-1} характерны для молекул CO_2 , наличие которых указывает на системную погрешность, связанную с нестабильностью концентраций CO_2 в рабочем пространстве измерительной ячейки. Полосы поглощения 2600...2550 см^{-1} обуславливают валентные колебания связи S–H, а 2280...2080 см^{-1} – наличие связи Si–H. Изменения, происходящие на этом интервале спектров, не влияют на степень гидратации и процесс образования кристаллогидратов, поэтому в формировании теоретических основ структурообразования кремнеземисто-цементных форм не взяты во внимание.

Результаты ИК-спектроскопии процесса гидратации кристаллогидратного связующего в песчано-цементной форме подтверждены исследованиями, проведенными на дифрактометре D8 ADVANCE Bruker (axs). Параметры сканирования: 2θ – от 10 до 80°, шаг сканирования – 0,05°, скорость сканирования – 3 °/мин. Получены рентгенограммы процесса гидратации следующих образцов (рис. 2, 3, 4): I – молотый клинкер, затворенный водой; II – портландцемент ПЦ-400, затворенный водой; III – портландцемент ПЦ-400 с добавкой нитрата алюминия, затворенный водой. По каждому образцу проводилось две съемки: через 1 час и 24 часа.

Дифрактограмма I образца подтверждает представление о порядке гидратации клинкерных минералов. Первыми начинают взаимодействовать с водой алюминатные фазы, так как за 1 час их количество значительно сократилось, что свидетельствует о переходе в аморфное состояние, а силикатные фазы остались без изменения. Интенсивное начало гидратации силикатных фаз зафиксировано через 24 часа в результате карбонизации и появлении кальцита CaCO_3 ($d=3,86; 3,03; 2,29; 2,09; 1,87; 1,91 \text{ \AA}$).

Качественное влияние гипса и нитрата алюминия на кинетику гидратации и твердение портландцемента в системе формовочной смеси позволяет оценить сравнительный анализ дифрактограмм I, II и III. Представленные результаты свидетельствуют об уменьшении количества негидратированных фаз и действии сульфата кальция. Добавка гипса повышает степень гидратации силикатных минералов (алита и белита). Принцип действия и влияние нитрата алюминия на структурообразование в песчано-цементной форме ярко выражены на рентгенограмме III, а именно образованием кристаллов этрингита $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ($d=5,610; 3,873; 3,240 \text{ \AA}$ и др.) в значительном количестве уже через 1 час после затворения водой. Через 24 часа ярко выражены кристаллы этрингита $\text{Ca}_6(\text{Al}(\text{OH})_6)_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_{25,7}$ ($d=5,63; 4,986; 3,885; 3,609; 2,158; 1,665 \text{ \AA}$), а также $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с характеристикой $d=8,053 \text{ \AA}$.

Стоит отметить, что при введении нитрата алюминия в цементную смесь тенденция скорого растворения и кристаллизации алюминатной и алюмоферритной фаз в первые часы после затворения водой подтверждается наличием пиков гидрата

$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ ($d=2,785; 1,664 \text{ \AA}$) и сложного соединения $\text{Ca}_{18}\text{Ca}(\text{Fe}_{0,92}\text{Al}_{0,08})(\text{Al}_{7,72}\text{Fe}_{0,28})\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_4(\text{OH}_2(\text{OH}_{6,20}\text{O}_{1,80}))$ ($d=2,956; 2,754; 5,596; 2,460 \text{ \AA}$).

После полного связывания гипса гидратные новообразования выкристаллизовываются не только на поверхности зерен, но и жидкой фазе между ними, что создает условия для более глубокой гидратации цемента. Это подтверждают снимки (рис. 5), сделанные на электронном растровом микроскопе JEOL JSM-6460LV.

Для исследования были изготовлены образцы песчано-цементной формы, аналогичные составам II и III, выдержанные 3 суток в нормальных условиях окружающей среды для полного протекания процессов гидратации. При кислотном затворителе (добавлении нитрата алюминия в воду) в песчано-цементной форме образуются устойчивые кристаллы новообразований, в том числе и этtringита, которые как бы армируют основную скрытокристаллическую гидросиликатную массу. Таким образом, в образцах с ангидритом и нитратом

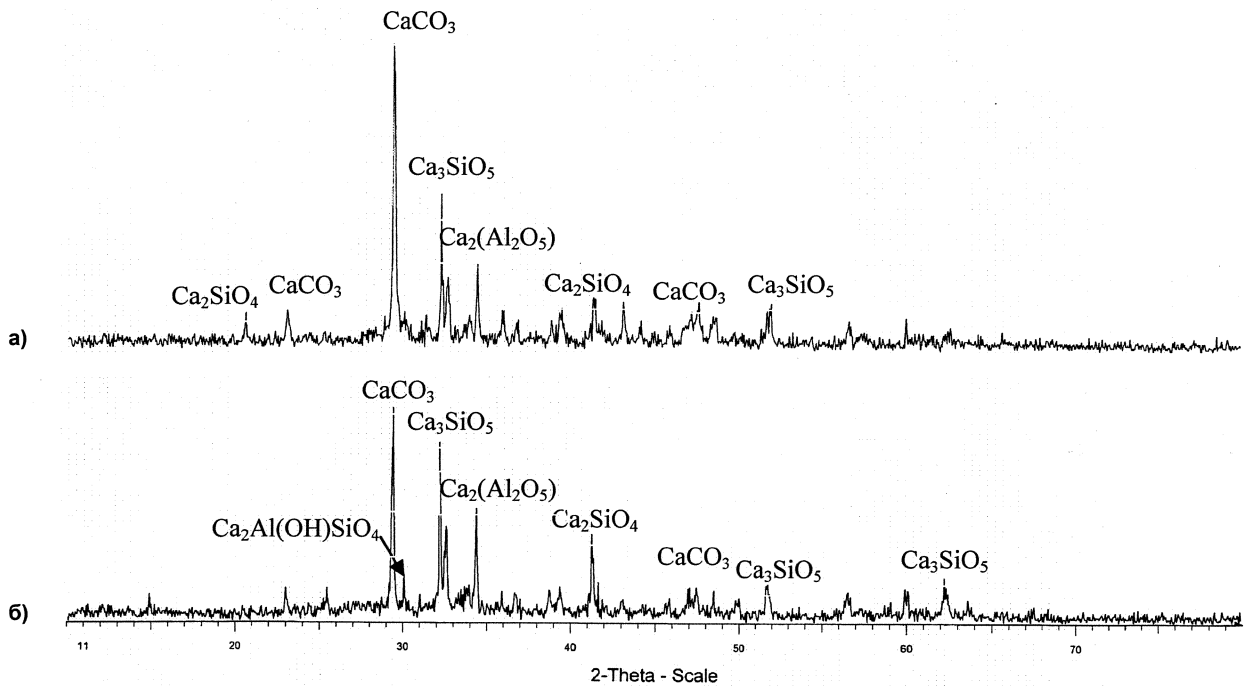


Рис. 2. Рентгенограмма процесса гидратации клинкера: а – через 24 ч; б – через 1 ч

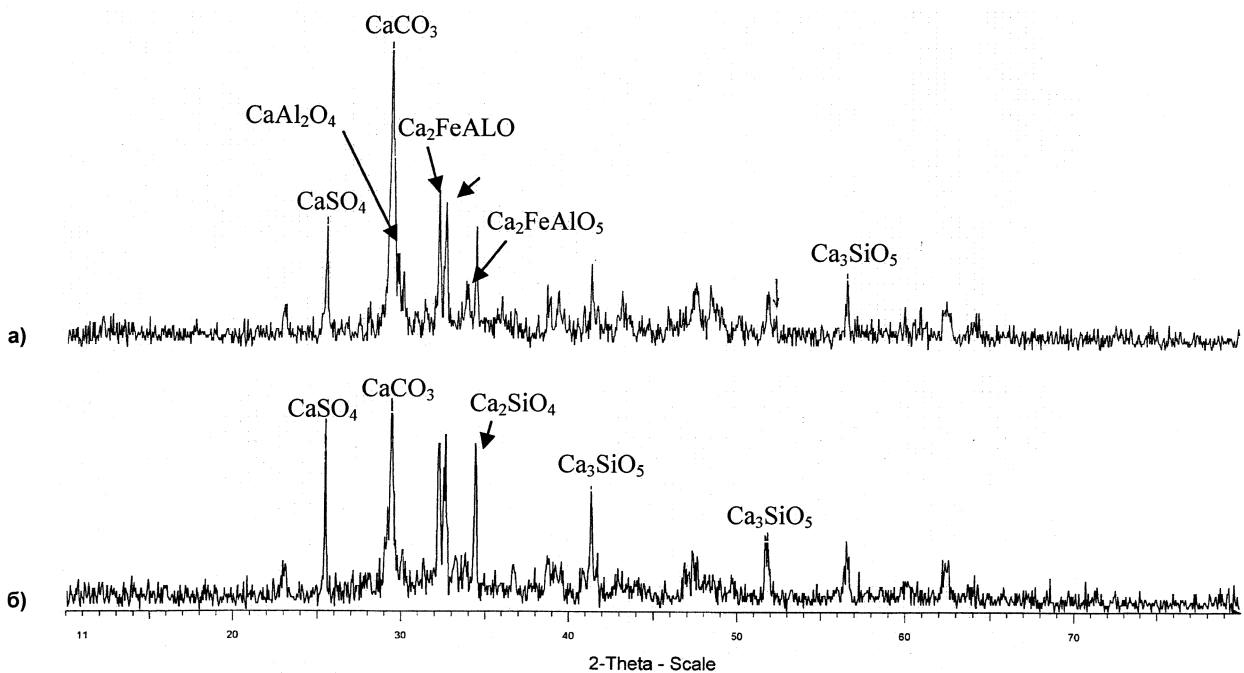


Рис. 3. Рентгенограмма процесса гидратации ПЦ-400: а – 24 ч; б – через 1 ч

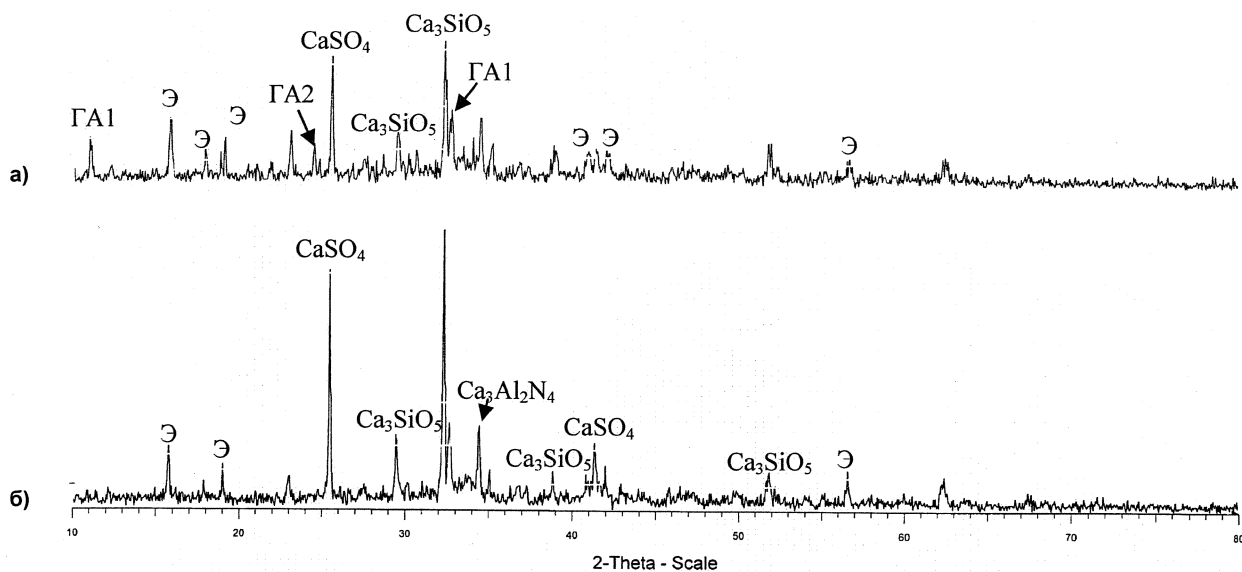


Рис. 4. Рентгенограмма процесса гидратации ПЦ-400 с нитратом алюминия: а – 24 ч; б – через 1 ч.
ГА1 – $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; ГА2 – $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{13} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; Э – $\text{Ca}_6(\text{Al}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 25,7\text{H}_2\text{O}$

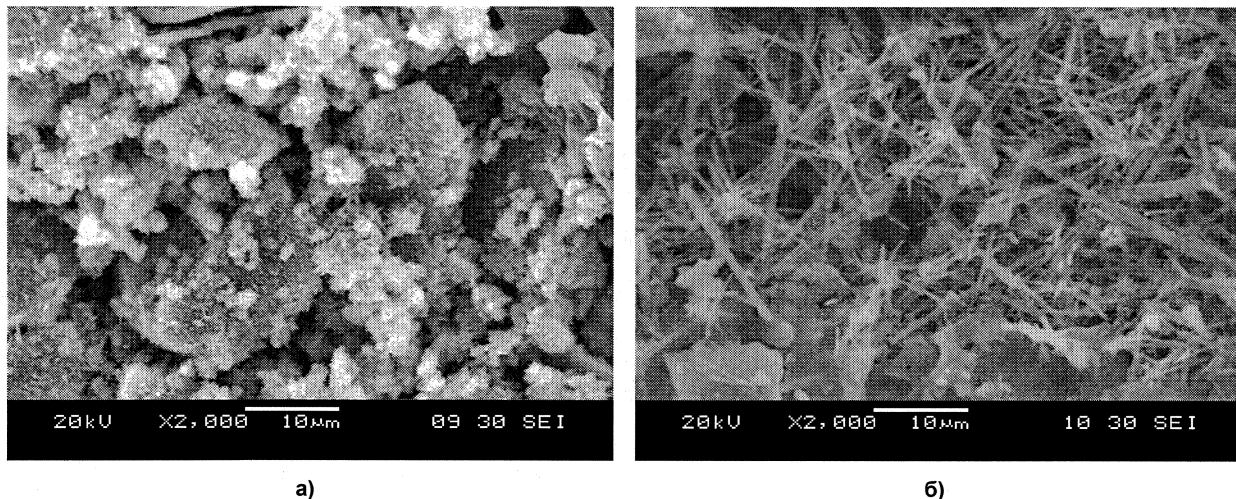


Рис. 5. Фотография песчано-цементной формы через 3 суток:
а – без ускорителя схватывания; б – с добавкой нитрата алюминия

алюминия образование кристаллов этtringита протекает быстрее во всем объеме формы. В результате взаимодействия цемента с водой получают новые соединения, в состав которых входит химически связанная вода: гидросиликаты, гидроалюминаты и гидроферриты кальция, а также гидроксид кальция. Они и обуславливают формирование прочной структуры твердеющего цемента.

Так как портландцемент имеет основное применение в промышленности как строительный материал, то выпуск его производится с учетом только требований строительной промышленности на его физико-химические, технологические и эксплуатационные свойства. Возможно разбавление портландцемента материалом, состоящим в основном из оксидов CaO , SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Таким является шлак металлургического произ-

водства, который в диспергированном виде способен к гидравлическому твердению, особенно в известковой среде.

Механизм гидратации шлака, измельченного до удельной поверхности $3000 \dots 3500 \text{ см}^3/\text{г}$, аналогичен процессу гидратации силикатов кальция портландцемента.

Таким образом, происходит утилизация отходов металлургического производства и получение нового связующего материала с необходимым набором реологических свойств. Это позволяет решить задачи ресурсосбережения, значительно снизить себестоимость готовой продукции, увеличить производительность, повысить физико-химические и технологические свойства формовочной смеси и при этом значительно улучшить качество отливок.

Поступила в редакцию 1 марта 2010 г.

ТЕХНОЛОГИИ УСКОРЕННОГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОБОЛОЧКОВЫХ И МОНОЛИТНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ФОРМ

А.С. Варламов

TECHNOLOGIES OF THE ACCELERATED MANUFACTURING SHELL AND MONOLITHIC CERAMIC MOLDS

A.S. Varlamov

Разработаны новые технологии изготовления оболочковых керамических форм на этилсиликатном связующем с применением плакированных обсыпок, а также монолитных форм из наливных самотвердеющих смесей на основе алюмоборфосфатного концентрата. Они позволяют ускорить цикл формообразования, исключить сушку форм, 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, этилсиликатное связующее, алюмоборфосфатный концентрат.

New manufacturing techniques of shell ceramic molds on ethyl silicate binder using glazed dust, and also monolithic molds from bulk self-hardening mixes based on alumina-borophosphate concentrate are developed. They allow to accelerate haping cycle, exclude drying of molds, improve the complex of their physico-mechanical properties. This improves the quality of casts surface in moulding on investment patterns.

Keywords: mould, investment casting, ethyl silicate binder, alumina-borophosphate concentrate.

Метод литья по выплавляемым моделям (ЛВМ), благодаря ряду технологических особенностей позволяет получать сложнопрофильные и тонкостенные точные отливки из любых сплавов. Однако этот прогрессивный специальный способ литья характеризуется длительным циклом формообразования, многооперационностью, высокими трудоемкостью и себестоимостью изготовления отливок. В «классической» технологии ЛВМ при оболочковом формообразовании на этилсиликатном (ЭТС) связующем эти недостатки во многом связаны с необходимостью промежуточной сушки каждого из последовательно наносимых слоев керамического покрытия. Несоблюдение продолжительности сушки приводит к браку форм и отливок, обусловленному отслоением покрытия при нанесении последующих слоев суспензии.

Известно, что период сушки керамического покрытия необходим для формирования его предварительного упрочнения. При использовании суспензии на этилсиликатном связующем такое упрочнение возникает вследствие гелеобразования ЭТС-связующего. Ускоряющие этот процесс известные способы химического затвердевания (воздушно-аммиачная сушка, чередование этилсиликатных и жидкостекольных слоев, применение растворов щелочей [1], аммониевого октана и т. д.) сокращают по сравнению с воздушной сушкой цикл формообразования в 1,5...2 раза. Однако, являясь поверхностно-упрочняющими, эти спосо-

бы вызывают неравномерное огеливание ЭТС-связующего в слое покрытия, приводящее к усачным напряжениям и образованию микротрещин в пленке связующего, что значительно снижает потенциальную прочность керамической формы.

Решение проблемы ускоренного изготовления оболочковых форм с высокими физико-механическими свойствами в разработанной технологии достигается путем плакирования зернистых материалов катализаторами гелеобразования ЭТС-связующего и использования таких плакированных зернистых материалов (ПЗМ) в качестве обсыпки слоев керамического покрытия.

Для получения химически плакированных зернистых материалов разработан принципиально новый способ. Путем впрыскивания в кипящий слой ЗМ аэрозоля предварительно подготовленной плакирующей смеси (ПС) достигается ее ускоренное равномерное распределение и последующее затвердевание на зернах обрабатываемого материала, обеспечивающее ее необходимую адгезию к частицам ЗМ.

Сущность процесса плакирования ЗМ в кипящем слое состоит в следующем. Равномерно увлажненные впрыскиванием аэрозоля ПС зерна верхних слоев кипящего слоя как более тяжелые мигрируют в нижние слои, а на их место перемещаются более легкие, неплакированные частицы ЗМ, которые подвергаются воздействию очередной порции аэрозоля. Процесс циклически повто-

ряется, обеспечивая в отличие от обычных способов более высокую степень равномерности плакирования ЗМ при меньшем расходе ПС.

Получаемые разработанным способом ПЗМ использовались для изготовления керамических форм по выплавляемым моделям. Также для сравнения готовились оболочковые формы по базовой технологии, т. е. с использованием неплакированного ЗМ. В обоих вариантах использовалась одна и та же суспензия на ГРЭС-40 и пылевидном кварце. При этом оценивались и сравнивались с базовыми физико-механические свойства данных форм, а также исследовалась кинетика затвердевания слоев керамического покрытия. Результаты исследования физико-механических свойств керамических образцов приведены в табл. 1.

Анализ полученных результатов показывает сокращение более чем в 2,5 раза цикла изготовления и повышение в 1,5 раза прочности керамических форм, изготовленных с применением ПЗМ. Наблюдаемое улучшение физико-механических свойств керамических форм может быть объяснено следующим механизмом ускоренного упрочняющего действия ПЗМ на слои ЭТС-суспензии. При плакировании частиц ЗМ, например кварцевого песка, смесью жидкого стекла и феррохромового шлака на них протекают известные процессы образования геля кремниевой кислоты и щелочных продуктов [2].

Применение в качестве обсыпочно материала ПЗМ такой структуры приводит к взаимодействию его плакирующего слоя с ЭТС-связующим керамического покрытия. В результате взаимодействия входящие в состав плакирующего слоя зернистой обсыпки щелочные продукты, обладающие коагулирующим действием к гидролизованному раствору ЭТС, вызывают ускоренное, одновременное возникновение огромного числа центров гелеобразования во всем объеме слоя ЭТС-суспензии, которые образуют объемно-замкнутую, каркасную структуру. Такая структура формирует необходимую прочность слоя задолго до его полного затвердевания, а также создает условия для более равномерного огеливания ЭТС-связующего в слое покрытия и релаксации возникающих при этом усадочных напряжений.

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

мической формы, что позволяет существенно сократить цикл формообразования и повысить производительность ЛВМ.

Кроме оболочковых керамических форм в ЛВМ в настоящее время активно используются монолитные формы из наливных самотвердеющих смесей на основе гипсовых связующих. По сравнению с оболочковыми формами на ЭТС-связующем последние являются экологически и пожаробезопасными, а также относительно недорогими, однако они имеют существенные недостатки. Смеси на гипсовом связующем не позволяют получать качественные отливки из черных сплавов с высокой температурой заливки из-за поражения газовыми раковинами. Кроме того, узкоспециализированные на производство мелких, ажурных изделий дорогостоящие импортные материалы («Serrcast», «K-90», «Satincast», «Supercast», «Ultra-vest» и др.) и отечественная формовочная масса «Ювелирная-2» не обеспечивают точного формообразования и требуемого качества отливок среднего и крупного развеса из-за несоответствия технологических свойств известных гипсовых смесей.

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

Для реализации поставленной задачи перспективными являются смеси на металлофосфатах, в частности 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

Таблица 1

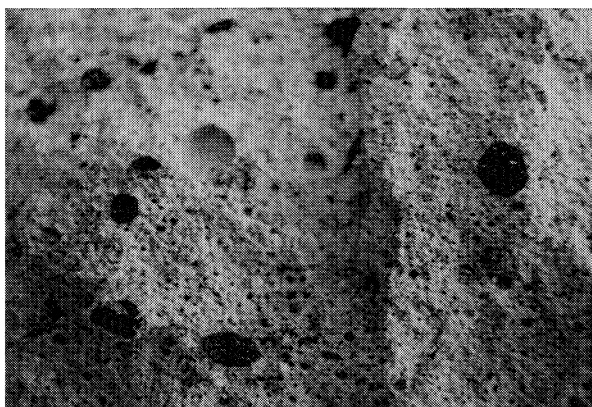
Сравнительные показатели технологий

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

Результаты испытаний смесей

Показатель	Смесь на гипсовом связующем (базовая)	Смесь на АБФК
1. Продолжительность затвердевания, мин	18...25	10...15
2. Текучесть, мм	140...150	160...170
3. Газопроницаемость, ед.	1...2	3...5
4. Прочность после выдержки на воздухе, МПа:		
а) 30 мин;	–	0,21...0,35
б) 1 ч;	0,15...0,5	0,5...0,92
в) 3 ч;	1,5...1,9	2,5...4,1
г) 24 ч	1,9...2,2	5,0...6,6
5. Выбываемость (остаточная прочность), МПа	0,35...0,4	0,1...0,3
6. Осыпаемость форм после прокалики, %	0,25...0,30	0,11...0,15
7. СОТ, см ² /кг	12...18	0
8. Газотворность, см ³ /г	20...30	3...5

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 рисунке представлена структура излома формы после прокалики.



Структура излома 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 3К₃О₂03 или 5К₃О₂03 (ГОСТ 2138–91) в вибромельницах с получением мелкодисперсного наполнителя на основе кремнезема.

В табл. 2 приведены характеристики разработанной смеси в сравнении с базовой, используемой в ЛВМ наливной формовочной массой на гипсовом связующем [3].

Для повышения трещиностойкости предлагается введение в состав смеси высокопористого

материала, например керамзита (ГОСТ 9757–90), 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 целом, результаты испытаний показывают, что по сравнению с используемой в ЛВМ смесью на гипсовом связующем [3] разработанная технология позволяет повысить прочность форм и стержней более чем в 2 раза, что обеспечивает получение качественных крупногабаритных отливок и препятствует разрушению формы во время заливки металла, практически исключает осыпаемость и трещинообразование форм после прокалики, облегчает выбываемость отливок из керамических форм, более чем на 50 % увеличивает газопроницаемость и снижает в 4...6 раз газотворность форм и стержней. Это позволило значительно улучшить качество поверхности сложнопрофильных, тонкорельефных отливок в литье по выплавляемым моделям.

Учитывая улучшение комплекса технологических свойств смеси, ее универсальный характер, разработанная технология изготовления керамических форм и стержней может быть использована в точном литье из различных сплавов.

Литература

1. *Литье по выплавляемым моделям* / под ред. Я.И. Шкленника, В.А. Озерова. – М.: Машиностроение, 1984. – 408 с.
2. Гуляев, Б.Б. *Формовочные процессы* / Б.Б. Гуляев, О.А. Корнюшкин, А.В. Кузин. – Л.: Машиностроение, 1987. – 264 с.
3. *Точное формообразование в художественном литье* / Л.Г. Знаменский, В.К. Дубровин, И.Н. Ермаков, О.В. Ивочкина // *Литейное производство*. – 2001. – № 1. – С. 32.

Поступила в редакцию 5 марта 2010 г.

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ α -ЖЕЛЕЗА, СОДЕРЖАЩЕГО ВНЕДРЕННЫЕ АТОМЫ ВОДОРОДА

М.С. Ракитин, А.А. Мирзоев, Д.А. Мирзаев

CHANGE OF ELECTRONIC STRUCTURE IN IRON CONTAINING INTERSTITIAL ATOMS OF HYDROGEN

M.S. Rakitin, A.A. Mirzoev, D.A. Mirzayev

Моделирование растворения малых примесей водорода в ОЦК-железе с помощью программного пакета WIEN2k показало, что разбиение обратного пространства на 27 k -точек и использование $K_{\max}=5,0$ а.е.⁻¹ дают достаточно точные значения энергии растворения. Тетраэдрическая позиция оказалась на 0,46 эВ стабильнее октаэдрической. Энергия растворения водорода в ней составила 0,307 эВ без учета релаксации и 0,190 эВ с учетом релаксации решетки.

Ключевые слова: адсорбция водорода, водородное охрупчивание, сплавы железа, *ab initio* расчеты, WIEN2k.

Modeling of dissolution of small impurities of hydrogen in bcc iron by means of the WIEN2k software package has shown that splitting of reciprocal space into 27 k -points and use $K_{\max}=5,0$ a.u.⁻¹ give exact enough values of dissolution energy. The tetrahedral position has appeared 0,46 eV more stable than the octahedral position. Dissolution energy of hydrogen in it is 0,307 eV and 0,190 eV for the unrelaxed and relaxed structures respectively.

Keywords: hydrogen adsorption, hydrogen embrittlement, iron alloys, *ab initio* calculations, WIEN2k.

Введение

В процессе производства и эксплуатации металлических изделий и конструкций на основе железа одним из факторов, оказывающих негативное влияние на их вязкость, является водород. Для снижения эффектов влияния водорода на свойства сталей путем легирования необходимо изучить природу взаимодействия водорода с дефектами структуры и примесями замещения в ОЦК железе и прежде всего поведение атома водорода в чистом железе. Такие исследования в настоящее время можно провести с помощью компьютерного моделирования на основе теории функционала плотности состояний. В данной работе для этих целей использован программный пакет WIEN2k [1]. Его ключевой особенностью является возможность моделирования различных структур без использования какой-либо эмпирической информации, т. е. из первых принципов.

Отметим, что впервые моделирование водорода в железе проведено в работе [2], где использовался программный пакет VASP. Согласно этой работе предпочтительной позицией для атомов H являются тетраэдрические поры решетки железа, хотя энергетическая разница между этой позицией и расположением в октаэдрической поре не слишком велика. Кроме того, в работе [2] практически не обсуждается вопрос о влиянии водорода на электронную структуру и магнитные свойства сис-

темы. В связи с этим представляется интересным провести более подробное исследование, используя результаты работы [2] для сравнения.

Целью данной работы является выяснение оптимальных параметров моделирования, нахождение энергетически наиболее выгодной позиции водорода, определение энергии растворения водорода в ОЦК решетке железа и детальное рассмотрение влияния атомов водорода на электронную структуру матрицы железа. На основе полученных результатов будут проведены дальнейшие исследования.

Методика моделирования

Для моделирования в программном пакете WIEN2k использовался метод линейаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ), который является полноэлектронным методом теории функционала плотности. Для моделирования был выбран обменно-корреляционный потенциал GGA-PBE96 [3]. Этот же потенциал использовался в недавних работах по исследованию водорода в железе [2, 4].

Моделирование ОЦК решетки железа с внедренным атомом водорода производилось с использованием суперячейки, состоящей из 54 атомов железа, которая получается из трижды транслированной в каждом направлении элементарной ячейки ОЦК-железа. Размер такой системы считается достаточным для моделирования малых при-

месей водорода [2, 4]. В то же время используемый нами вычислительный комплекс «СКИФ-Урал» [5] позволяет моделировать такие достаточно большие системы. В суперячейку Fe_{54} внедрялся один атом водорода, занимая октаэдрическую или тетраэдрическую позицию в разных сериях расчетов. Параметр решетки был выбран равным 5,4169 а.е., что соответствует экспериментальному значению для чистого ОЦК-железа [6]. При этом равновесный параметр кристаллической решетки ОЦК-железа, который дает WIEN2k, составляет 5,37 а.е., что приблизительно на 1 % меньше экспериментального значения. Критериями сходимости во всех расчетах были полная энергия и заряд с точностью более 10^{-4} Рб и 10^{-4} е соответственно.

При проведении расчетов полной энергии для суперячейки $Fe_{54}H$ необходимо обосновать выбор величины радиуса МТ-сферы атома водорода и выбор величины $R_{mt} \times K_{max}$, поскольку последняя определяется наименьшим из значений радиусов МТ-сфер элементов, присутствующих в структуре. В силу того, что атом водорода помещается в узкую пору решетки матрицы, представляется разумным выбрать указанный радиус больше ковалентного радиуса 0,28 Å (0,53 а.е.), но меньше металлического радиуса водорода 0,46 Å (0,87 а.е.). Следуя работе [2], мы выбрали значение указанного параметра равным 0,37 Å (0,7 а.е.), что существенно меньше R_{mt} для железа, равного 0,93 Å (1,75 а.е.).

Результаты и их обсуждение

Результаты расчетов полной энергии чистого железа в зависимости от количества k -точек позволили заключить, что в интервале от 1 до 216 k -точек наблюдается значительное изменение полной энергии системы, которое сменяется почти постоянством в интервале, где количество k -точек больше или равно 512 ($8 \times 8 \times 8$). Таким образом, для моделирования ОЦК решетки из одного атома Fe достаточно использовать 512 k -точек для получения полной энергии с достаточной точностью.

Аналогичные результаты расчетов полной энергии сплава $Fe_{54}H$ привели к заключению, что сходимость полной энергии наблюдается уже при использовании 27–64 k -точек. Полученные результаты согласуются с ранее опубликованным исследованием зависимости количества k -точек от размера используемой ячейки на основе метода LMTO [7].

Для определения оптимального значения K_{max} и $R_{mt} \times K_{max}$ было проведено численное моделирование полной энергии $Fe_{54}H$. В этой части исследования параметр решетки задавался равным 5,405 а.е. с целью сопоставления получаемых результатов со значением из работы [2]. Для выяснения наиболее предпочтительной позиции в ОЦК решетке железа атом водорода поочередно помещался в октаэдрическую и тетраэдрическую позиции. Переменной величиной было произведение $R_{mt} \times K_{max}$, которое изменялось от 3,0 до 5,0 с шагом 0,5, что соответствовало изменению K_{max} от 4,29

до 7,14 а.е.⁻¹. При этом остальные параметры были фиксированными, количество k -точек равнялось 64, радиус МТ-сфер атомов железа был равен 1,75 а.е. Чтобы сравнить полученные результаты с экспериментом, необходимо определить энергию растворения водорода, которая является основной характеристикой взаимодействия водорода с матрицей железа. Она рассчитывается следующим образом:

$$\Delta E(H) = E(Fe_n H) - E(Fe_n) - \frac{1}{2} E[H_{2(g)}],$$

где $\Delta E(H)$ – энергия растворения атома водорода в кристалле ОЦК-железа; $E(Fe_n H)$ и $E(Fe_n)$ – полные энергии $Fe_n H$ и Fe_n соответственно; n – количество атомов в суперячейке, в нашем случае – 54; $E[H_{2(g)}]$ – полная энергия молекулы водорода. Fe_n имеет правильную ОЦК структуру без искажений. Во всех исследованиях энергия $E[H_{2(g)}]$ принималась равной 2,346 Рб [2, 8].

Результаты описанных исследований представлены на рис. 1. На нем отражена зависимость энергии растворения водорода в октаэдрических и тетраэдрических позициях ОЦК решетки железа ($Fe_{54}H$) от величины K_{max} . Можно заметить, что сходимость наблюдается уже при $K_{max} = 5,0$ а.е.⁻¹, что соответствует $R_{mt} \times K_{max} = 3,5$. Отклонение полной энергии при увеличении K_{max} происходит на величину порядка критерия сходимости. Поэтому для моделирования ОЦК-железа с внедренным атомом водорода достаточно использовать произведение $R_{mt} \times K_{max}$, ограниченное 3,5–4,0.

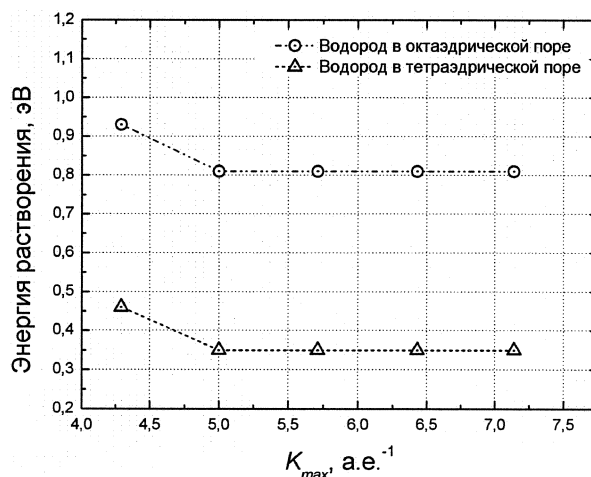


Рис. 1. Зависимость энергии растворения водорода в ОЦК-железе от K_{max}

Достаточно точно полную энергию исследуемой системы можно получить уже при $K_{max} = 5,0$ а.е.⁻¹. Далее будем рассматривать энергию растворения при этом значении. Из графика видно, что энергия растворения водорода в тетраэдрической поре составляет 0,348 эВ/атом, что с достаточной точностью воспроизводит энергию растворения 0,280 эВ/атом из [2] для $Fe_{54}H$, экспериментальное значение составляет 0,296 эВ/атом. Стоит отметить, что энергия

растворения водорода в тетраэдрической позиции на 0,46 эВ ниже энергии растворения водорода в октаэдрической позиции, что также хорошо согласуется с данными работы [2]. Подтвердив этот важный результат, мы отказались от дальнейшего исследования водорода в октаэдрических позициях.

При проведении структурной релаксации использовались те же параметры, что и в предыдущих расчетах, кроме параметра решетки ОЦК-железа, который выбирался равным экспериментальному значению 5,4169 а.е. На рис. 2 приведен график зависимости энергии растворения водорода в тетраэдрической позиции от K_{\max} для случаев с учетом и без учета структурной релаксации кристаллической решетки.

Без учета релаксации энергия растворения составляет 0,307 эВ/атом. Это значение находится ближе к экспериментальному значению (0,296 эВ/атом), чем полученное в предыдущих этапах моделирования. С учетом релаксации энергия растворения понизилась до 0,19 эВ/атом, что с высокой точностью совпадает с результатами работы [2]. Понижение энергии за счет релаксации не является большим ($\sim 0,10$ эВ), что еще раз указывает на привлекательность тетраэдрических пор для водорода. В работе [2] была оценена величина энергии нулевых колебаний для водорода, находящегося в тетраэдрической поре железа, и для молекулярного водорода. Оказалось, что дополнительный вклад в энергию растворения, связанный с учетом энергии нулевых колебаний, составляет 0,11 эВ. Внесение этой поправки приводит к ЭНК-уточненному значению энергии растворения в 0,30 эВ/атом, что чрезвычайно хорошо согласуется с экспериментальным значением 0,296 эВ/атом [9].

Рассмотрим изменение электронной структуры железа при внедрении примесных атомов водорода. Плотность состояний чистого железа приведена на рис. 3 и находится в хорошем согласии с литературными данными [10, 11].

На рис. 4 показаны результаты расчета локальных электронных плотностей состояний атома

водорода и ближайшего к нему атома железа для нерелаксированной суперячейки Fe_{54}H . Наиболее явное качественное изменение плотности состояний при введении примеси водорода состоит в появлении пика с энергией E_H , лежащей примерно на 8–9 эВ ниже дна d -зоны, а также некоторый сдвиг энергии Ферми вверх (в результате чего подполоса со спином вверх заполняется почти полностью), что хорошо согласуется с результатами других авторов [10].

Локализованное состояние можно охарактеризовать как s -состояние, которое возникает из-за сильной гибридизации $1s$ -состояния водорода с электронными состояниями ближайших атомов железа. Этот эффект в локальной плотности состояний Fe существует только для атомов железа, соседствующих с примесью водорода, а затем исчезает по мере удаления атома от примеси.

Отметим, что новое локализованное состояние E_H вызвано понижением эффективного потенциала, действующего на электроны, благодаря внедренному протону. Оно возникает ниже уровня Ферми, где плотность $3d$ -состояний железа уже практически равна нулю (рис. 5).

Поскольку спин-вниз подзона железа лежит ближе по энергии к уровню E_H , то можно ожидать, что гибридизация, а значит и перенос заряда в эту подзону будут сильнее, чем для подзоны спин-вверх электронов. Такая несимметрия в переносе заряда может привести к некоторому понижению магнитного момента на атомах железа, являющихся ближайшими соседями примеси H. Это соображение полностью подтверждается результатами моделирования, приведенными на рис. 6.

Проведенный расчет электронной плотности внутри МТ-сферы атома водорода с радиусом 0,94 а.е. приводит к величине порядка 0,49 заряда электрона. Таким образом, большая часть $\Delta n = 0,51$ е электронной плотности атома водорода при его внедрении в решетку железа становится коллективизированной и, следовательно, выталкивается в свободные состояния на уровне Ферми. По мнению

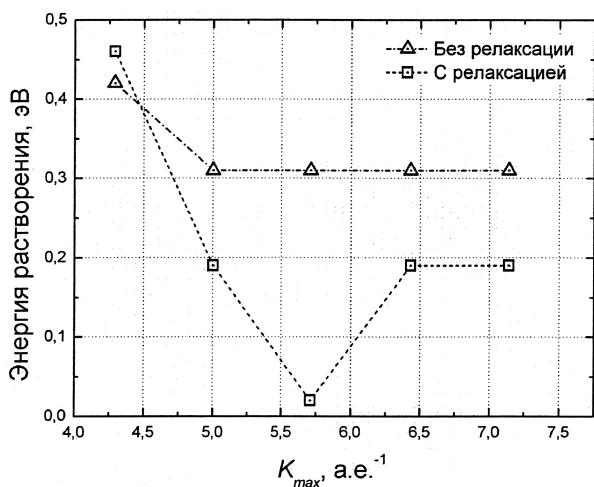


Рис. 2. Зависимость энергии растворения водорода в тетраэдрической позиции ОЦК-железа от K_{\max}

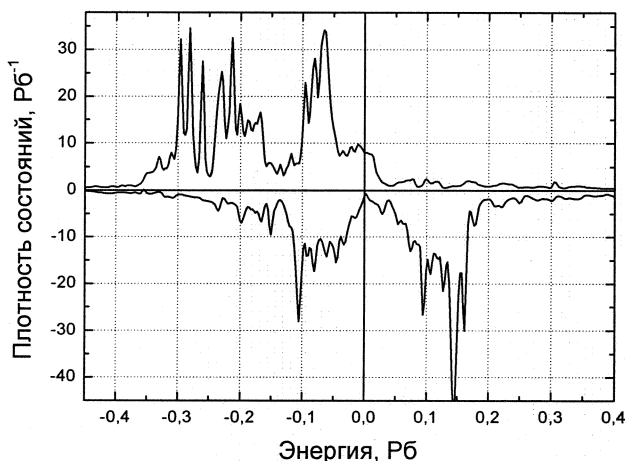
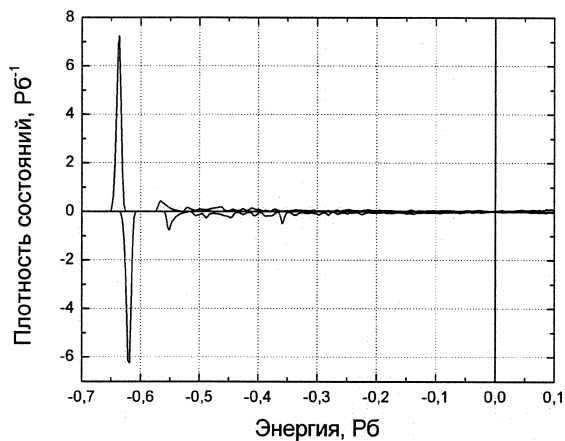
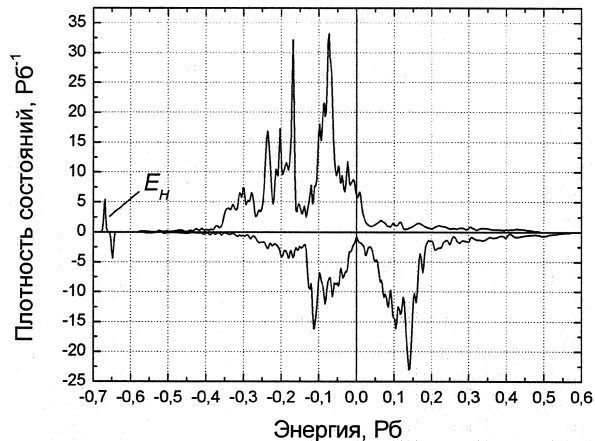


Рис. 3. Плотность состояний чистого ОЦК-железа



а)



б)

Рис. 4. Локальные плотности состояний на атоме водорода (а) и ближайшем к нему атоме железа (б)

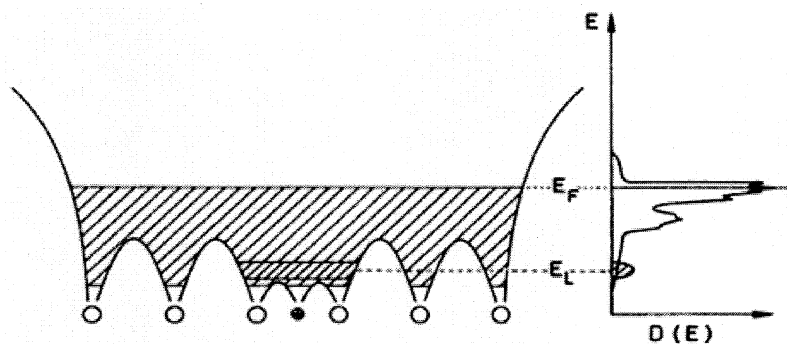
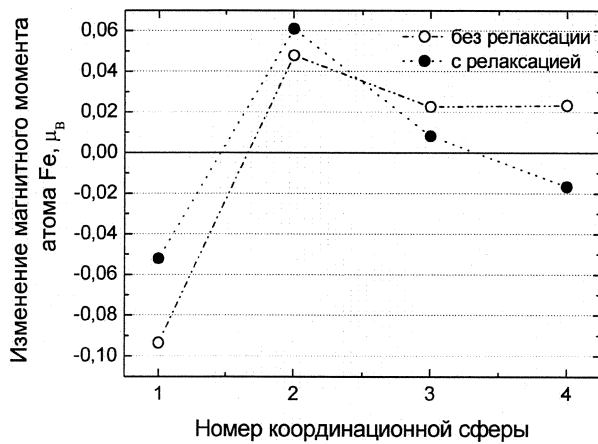
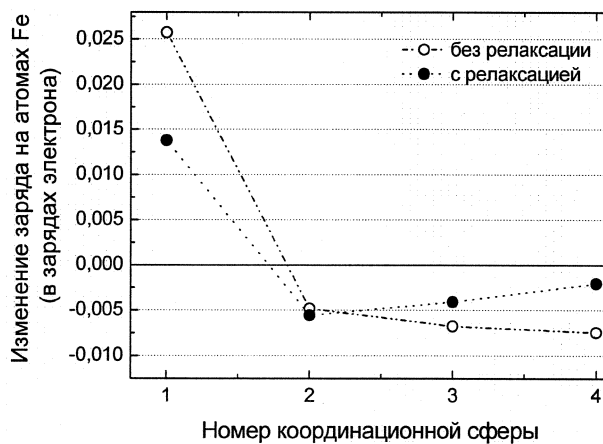


Рис. 5. Качественная картина происхождения локализованного состояния E_L ниже уровня Ферми в плотности электронных состояний системы Fe_54H , индуцированного возмущением потенциала при внедрении H в тетраэдрическую пору ОЦК-железа



а)



б)

Рис. 6. Зависимость изменения магнитного момента (а) и заряда (б) на атомах железа, находящихся в различных координационных сферах примесного атома водорода

R. Griessen [12], именно это обстоятельство приводит к положительной энергии растворения водорода в железе, поскольку при таком переносе выделяется энергия, равная примерно $\Delta H(\alpha\Delta E + \beta)$, где $\Delta E = E_f - E_H$, $\alpha = 29,62$ кДж/эВ·моль, $\beta = -135$ кДж/эВ·моль. Для нашего расчета, где $\Delta E = 8$ эВ, по этой формуле получаем оценку энергии растворения $\approx 0,5$ эВ, что

согласуется по знаку и порядку величины с полученным при моделировании результатом 0,19 эВ.

Работа выполнена в рамках АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» (2.1.1/1776) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (ГК № П1939 от 29 октября 2009 г.), а также поддержана грантом РФФИ 10-08-00307-а.

Выводы

1. Выяснено, что для атома водорода тетраэдрическая позиция на 0,46 эВ более стабильна, чем октаэдрическая позиция ОЦК-железа.

2. Энергия растворения атома водорода в тетраэдрической позиции составила 0,307 эВ/атом без учета релаксации и 0,19 эВ/атом (с поправкой ЭНК – 0,30 эВ/атом) с учетом релаксации при экспериментальном значении 0,296 эВ/атом.

3. Анализ электронной структуры показал, что примесный атом водорода вызывает изменение энергетических состояний атомов железа, что существенно влияет на магнитный момент и заряд его ближайшего окружения.

Литература

1. Schwarz, K. *Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material science* / K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen // *Computer Physics Communications*. – 2002. – V. 147. – P. 71–76.

2. Jiang, D. E. *Diffusion of interstitial hydrogen into and through bcc Fe from first principles* / D.E. Jiang, E.A. Carter // *Phys. Rev. B*. – 2004. – V. 70. – P. 064102.

3. Perdew, J. P. *Generalized Gradient Approximation Made Simple* / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77. – P. 3865.

4. *Hydrogen in α -iron: Stress and diffusion* / J. Sanchez, J. Fullera, C. Andrade, P.L. de Andres // *Phys. Rev. B*. – 2008. – V. 78. – P. 014113.

5. http://supercomputer.susu.ru/computers/ckif_ural/

6. Cottenier, S. *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction* / S. Cottenier // *Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium*. – 2002. – ISBN 90-807215-1-4 (to be found at <http://www.wien2k.at/reguser/textbooks>).

7. Мирзоев А.А. *Зависимость точности ТВ-ЛМТО расчета от количества k-точек: влияние параметра смешивания итераций по схеме Бройдена* / А.А. Мирзоев, М.М. Ялалов, М.С. Ракитин // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия»*. – 2005. – Вып. 6. – № 6. – С. 103–105.

8. Эмсли, Дж. *Элементы* / Дж. Эмсли. – М: Мир, 1993. – 255 с.

9. Hirth, J.P. *Effect of hydrogen on the properties of iron and steel* / J.P. Hirth // *Metal. Trans.* – 1980. – V. 11A, № 6. – P. 861–890.

10. *Ab initio study of iron and iron hydride: I. Cohesion, magnetism and electronic structure of cubic Fe and FeH* / C. Elsasser, J. Zhu, S.G. Loui, M. Fahnle and C.T. Chan // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 1998. – V. 10. – P. 5081–5111.

11. Herper, H.C. *Ab initio full-potential study of the structural and magnetic phase stability of iron* / H.C. Herper, E. Hoffmann and P. Entel // *Phys. Rev. B*. – 1999. – V. 60, № 6. – P. 3839–3848.

12. Griessen, R. *Heats of solution and lattice-expansion and trapping energies of hydrogen in transition metals* / R. Griessen // *Phys. Rev. B*. – 1988. – V. 38. – P. 3690–3698.

Поступила в редакцию 19 февраля 2010 г.

УЧЕТ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В РАСПОЛОЖЕНИИ АТОМОВ В ТЕРМОДИНАМИКЕ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ

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

ROLE OF SHORT-RANGE ORDER IN THERMODYNAMICS OF BINARY SUBSTITUTIONAL SOLID SOLUTIONS

D.A. Mirzayev, A.S. Sozykina, K.Yu. Okishev

Показано, что в области относительно высоких температур квазихимическая модель переходит в модель регулярных растворов, но у энергии взаимнообмена возникает температурная зависимость. Получены приближенные формулы, отражающие эту зависимость. Обсуждена обратная задача.

Ключевые слова: раствор замещения, растворы Fe–Cr, ближний порядок, термодинамика, квазихимическая модель, модель регулярных растворов, энергия взаимнообмена.

It is shown that at relatively high temperatures the quasi-chemical model changes into the regular solution model, but with temperature-dependent interchange energy. Approximate formulae reflecting this dependence are obtained and the inverse problem is also discussed.

Keywords: substitutional solid solution, Fe–Cr solid solutions, short-range order, thermodynamics, quasichemical model, regular solution model, interchange energy.

В термодинамике твердых растворов замещения широко используется понятие регулярных твердых растворов [1]. Под этим термином понимают бинарные растворы, для которых молярную свободную энергию можно записать в следующем виде:

$$G_m = {}^A G_0(1-\theta_B) + {}^B G_0\theta_B + RT(\theta_B \ln \theta_B + (1-\theta_B) \ln(1-\theta_B)) + \Lambda\theta_B(1-\theta_B), \quad (1)$$

где ${}^A G_0$ и ${}^B G_0$ – свободные энергии чистых металлов А и В с той же решеткой, что имеет твердый раствор; θ_B – атомная доля компонента В; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Сумма двух первых слагаемых отражает свободную энергию механической смеси металлов А и В. Третье слагаемое, всегда отрицательное, отражает энтропийное слагаемое ($-TS_{ид}$) для идеальных твердых растворов. Четвертое слагаемое, которое для регулярных растворов имеет специфический вид, отражает теплоту (или энергию) смешения. В квазихимической модели парного взаимодействия под параметром Λ понимают величину

$$\Lambda = \frac{z}{2} N_0 \varepsilon, \quad (2)$$

где z – координационное число решетки; N_0 – число Авогадро; ε – это энергия взаимнообмена атомов, или энергия смешения,

$$\varepsilon = (2\varepsilon_{AB} - \varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB}). \quad (3)$$

Она представляет изменение энергии, которое возникает, если разорвать связь между парами атомов AA и BB и создать две пары атомов AB.

Величина ε и соответственно Λ могут быть либо положительными, либо отрицательными. Случай $\Lambda < 0$ соответствует упорядоченным, а случай $\Lambda > 0$ – расслаивающимся растворам. Если бы четвертое слагаемое не зависело от температуры, то его можно было бы однозначно определить как теплоту смешения, но в физической химии этот параметр часто оказывается температурно зависящим. В химической термодинамике [2] существует соотношение

$$\Delta H = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right), \quad (4)$$

из которого в случае линейной зависимости параметра Λ от температуры вида $\Lambda = \Lambda_0 + \beta T$ следует, что теплота смешения

$$\Delta H_{см} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Lambda\theta_B(1-\theta_B)}{T} \right) = \Lambda_0\theta_B(1-\theta_B)$$

не зависит от температуры. Таким образом, параметр $\Lambda(T)$ содержит и энергетическую (Λ_0), и энтропийную ($-\beta T$) составляющие, поэтому его часто обозначают как ΔG_i , то есть как избыточную свободную энергию по отношению к идеальному твердому раствору. Для краткости назовем эту величину кажущейся теплотой смешения. Далее будем рассматривать твердые растворы произвольного элемента i в железе, для которых доля атомов i равна θ_i , а железа – θ_{Fe} .

Уже давно известно [2], что модель регулярных растворов является внутренне противоречивой: если Λ меньше нуля, то должна существовать

тенденция преимущественного окружения атомов А атомами В, и наоборот. Это, безусловно, должно привести к уменьшению энтропии по отношению к идеальному раствору и к увеличению по модулю отрицательной энергии смешения. Отсюда следует, что в термодинамике растворов необходимо учитывать ближний порядок во взаимном расположении атомов. Первые работы в этом направлении (квазихимическая теория) выполнены Лившицем [3] и позже Жуховицким [4]. Отметим также работы, сделанные Гельдом [5] и Кожеуровым [6]. М.А. Штремель с сотрудниками [7] для описания ближнего порядка использовали параметр P_{Fe-i} , представляющий вероятность события, что в твердом растворе замещения в данном соседнем с атомом Fe узле расположен атом растворенного элемента i . Для равновесного состояния Штремель получил следующее выражение

$$P_{Fe-i} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4\theta_i(1-\theta_i)h}}{2(1-\theta_i)h}, \quad (5)$$

где $h = \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) - 1$; k – постоянная Больцмана.

Для избыточной свободной энергии раствора оказалось справедливым выражение

$$\Delta G_i = \frac{z}{2} \theta_i RT \cdot \ln \frac{\theta_i - \theta_{Fe} P_{Fe-i}}{\theta_i - \theta_{Fe} \theta_i} + \frac{z}{2} (1 - \theta_i) RT \cdot \ln \frac{1 - P_{Fe-i}}{1 - \theta_i}. \quad (6)$$

Аналогичное соотношение было получено В.А. Кожеуровым. В случае, если рассматриваются очень высокие температуры (а тогда величина h мала) или малые концентрации второго компонента (а тогда мал параметр $4\theta_i(1-\theta_i)h$), можно использовать разложение радикала в ряд по малому параметру. В итоге получается выражение, которое используется в теории регулярных растворов:

$$\Delta G_i \cong N_0 \frac{z}{2} \varepsilon \theta_i \theta_{Fe} = \Lambda \theta_i \theta_{Fe}. \quad (7)$$

Следовательно, при учете ближнего порядка формулы для регулярного раствора возникают при малом значении параметра $4\theta_i(1-\theta_i)h$.

В связи с этим возникает вопрос: как описать

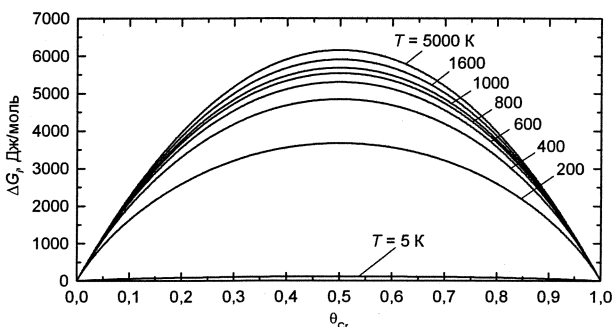


Рис. 1. Зависимость кажущейся теплоты смешения от концентрации хрома при различных температурах (указаны у кривых)

простой формулой изменение ΔG_i при промежуточных температурах? При этом важно иметь в виду, что в области низких температур (ниже 700 К) установление ближнего порядка кинетически невозможно [7] и сплав сохраняет то же значение ближнего порядка, которое он имел при температуре замораживания. Подобные расчеты, безусловно, проводились и раньше, но в очень ограниченных температурных и концентрационных областях. Наличие современной компьютерной техники позволяет выполнить эти расчеты более детально, в частности, установить, какова реальная температурная зависимость ΔG_i (теплоты смешения) и не обусловлена ли наблюдающаяся температурная зависимость этой величины исключительно изменением ближнего порядка.

Эти расчеты были проведены для ОЦК твердых растворов Fe–Cr. По данным [8], для них $\Lambda = 25100 - 11,72 \cdot T$ Дж/моль, откуда $E = N_0 \varepsilon = 6275 - 2,93 \cdot T$ Дж/моль. При расчетах мы сознательно не учитывали температурную зависимость ε , то есть приняли $E = 6275$ Дж/моль и, используя формулу (6), рассчитали:

1) концентрационную зависимость избыточной свободной энергии (теплоты смешения) при различных температурах (рис. 1);

2) температурную зависимость теплоты смешения для сплавов нескольких составов (рис. 2).

Зависимость ΔG_i от концентрации имеет качественно такой же вид, как и для функции $\Lambda \theta_{Cr}(1-\theta_{Cr})$ в модели регулярных растворов (см. рис. 1). Если перестроить эти графики в координатных осях $\frac{\Delta G_i}{\theta_{Cr}(1-\theta_{Cr})}$ и θ_{Cr} , то вместо горизонтали (+25 100) наблюдается целая группа слегка наклонных линий, которые при температурах от 5000 до 700 К расположены недалеко от этой горизонтали. Поскольку термодинамические измерения всегда имеют погрешность, то экспериментаторы вполне могут допустить, что отношение

$\frac{\Delta G_i}{\theta_{Cr}(1-\theta_{Cr})}$ является примерно постоянным при

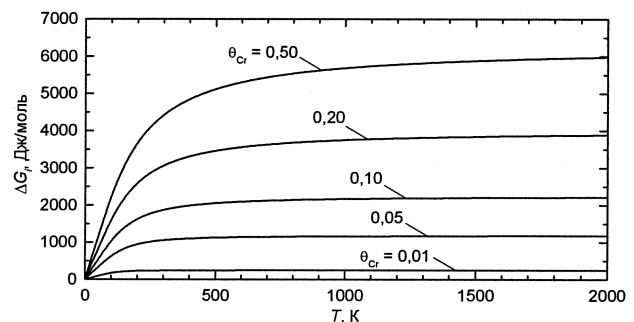


Рис. 2. Зависимость энергии смешения от температуры при различных концентрациях θ_{Cr} (указаны у кривых)

всех температурах, и таким образом сделать вывод о том, что имеют дело с регулярным раствором. Очень сильные отклонения наблюдаются ниже 700 К, но при таких температурах перераспределение элементов идет чрезвычайно медленно, то есть такие измерения невозможны, и твердый раствор оказывается замороженным. Итак, мы видим, что при постоянной энергии взаимодействия ϵ учет ближнего порядка приводит, тем не менее, к почти регулярному раствору. Для кривых температурных зависимостей ΔG_i (см. рис. 2) отметим удивительный результат: при стремлении к 0 К в условиях равновесия теплота смешения стремится к нулю. Это означает, что при 0 К сплав разделится на участки практически чистого Fe и чистого Cr, которые, конечно, контактируют друг с другом, но с понижением температуры число точек контакта уменьшается. С повышением температуры ΔG_i начинает возрастать, эта зависимость, довольно крутая при низких температурах, выше 500...700 К переходит в плавную, причем при очень высоких температурах величина Λ стремится к верхнему значению 25 100 Дж/моль. Таким образом, учет ближнего порядка должен привести к сильному отклонению поведения раствора от регулярного, но в той температурной области, где из-за малой скорости диффузии фактического изменения ближнего порядка происходить не может.

Особенно наглядно температурная зависимость проявляется, если рис. 2 представить в иных координатных осях: $\frac{\Delta G_i}{\theta_{Cr}(1-\theta_{Cr})} - T$ (рис. 3). Здесь

видно, что параметр $\frac{\Delta G_i}{\theta_{Cr}(1-\theta_{Cr})}$ выше 700 К сла-

бо увеличивается с повышением температуры. Но вблизи 0 К он резко снижается и обращается в 0 при 0 К. И в этом случае, если работать выше 700 К, то растворы можно считать регулярными, но для параметра Λ придется задать слабую температурную и концентрационную зависимость.

Рассмотрим более подробно природу температурной зависимости параметра Λ (теплоты смешения). Подставим выражение (5) в (6) и преобразуем последнее к виду

$$\Delta G_i = \frac{z}{2} RT \left(\theta \ln \frac{2h\theta_i + 1 - \sqrt{1 + 4\theta_i(1-\theta_i)h}}{2h\theta_i^2} + (1-\theta_i) \ln \frac{2(1-\theta_i)h + 1 - \sqrt{1 + 4\theta_i(1-\theta_i)h}}{2(1-\theta_i)^2 h} \right). \quad (8)$$

Считая, что величина $y = 4\theta_i(1-\theta_i)h \ll 1$, используем разложение в ряд [9] функции $\sqrt{1+y}$:

$$\sqrt{1+y} = 1 + \frac{1}{2}y - \frac{1}{8}y^2 + \frac{1}{16}y^3 - \frac{5}{128}y^4 + \frac{7}{256}y^5 + \dots \quad (9)$$

и представим выражение (8) в форме

$$\Delta G_i = \frac{z}{2} RT \left\{ \theta_i \ln \left[1 + (1-\theta_i)^2 h - 2\theta_i(1-\theta_i)^3 h^2 + 5\theta_i^2(1-\theta_i)^4 h^3 - 14\theta_i^3(1-\theta_i)^5 h^4 \right] + (1-\theta_i) \times \right. \\ \left. \times \ln \left[1 + \theta_i^2 h - 2\theta_i^3(1-\theta_i)h^2 + 5\theta_i^4(1-\theta_i)^2 h^3 - 14\theta_i^5(1-\theta_i)^3 h^4 \right] \right\}. \quad (10)$$

Далее, чтобы избавиться от логарифмической функции, приходится использовать еще одно разложение в ряд [9]:

$$\ln(1+y) = y - \frac{y^2}{2} + \frac{y^3}{3} - \frac{y^4}{4} + \dots, \quad (11)$$

причем в разложениях (9) и (11) следует удерживать сумму такого количества слагаемых, которая обеспечит требуемую точность расчетов. Если, например, ограничиться первым членом разложения в формуле (11), а в (10) оборвать ряды под логарифмом на втором слагаемом, то получим соотношение

$$\Delta G_i = \frac{z}{2} RT \left(\theta_i(1-\theta_i)^2 h + (1-\theta_i)\theta_i^2 h \right) = \\ = \theta_i(1-\theta_i) \frac{z}{2} RT \left(\exp\left(\frac{E}{RT}\right) - 1 \right), \quad (12)$$

известное в теории ближнего порядка [6, 10, 11].

На рис. 4 результаты расчета по точной формуле (6) и формуле первого порядка приближения (12) для сплавов Fe-Cr сравниваются между собой. Заметно значительное расхождение результатов, и только при $T \rightarrow \infty$ результаты совпадают.

Главная причина, по которой вывод формулы (12) не точен, состоит в том, что при $\epsilon \neq 0$ всегда существует интервал температур, в котором величина $|h|$ оказывается порядка 1. В этом случае слагаемое $y = (1-\theta_i)^2 h$, входящее в первую логарифмическую функцию в выражении (10), нельзя считать малым, поэтому использование формулы (11) дает заметную погрешность. Для второй логарифмической функции в выражении (10) такой проблемы нет, так как слагаемое $\theta_i^2 h$ действительно мало.

Если раскрыть степени $(1-\theta_i)^n$ по формулам бинома Ньютона в выражении (10) для первой логарифмической функции, то выясняется возможность представить ее в виде произведения $\ln((1+h)F)$, где

$$F = 1 - 2\theta_i h + \theta_i^2 h^2 + 5\theta_i^2 h^2 - 6\theta_i^3 h^2 - 14\theta_i^3 h^3 + \\ + 2\theta_i^4 h^2 + 28\theta_i^4 h^3 + \dots, \quad (13)$$

а затем, используя (11), можно разложить функцию F в ряд по параметру y , который теперь действительно становится малым. Ограничившись членами с θ_i^3 , найдем

$$\ln F = -2h\theta_i + (h+3h^2)\theta_i^2 - \\ - \left(4h^2 + \frac{32}{3}h^3 \right) \theta_i^3 + \dots \quad (14)$$

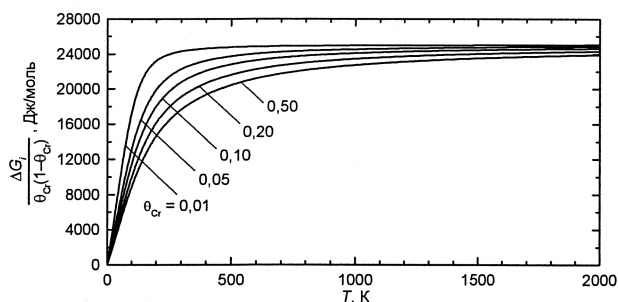


Рис. 3. Зависимость параметра $\frac{\Delta G_i}{\theta_{Cr}(1-\theta_{Cr})}$ от температуры при различных концентрациях θ_{Cr} (указаны у кривых)

Для второй логарифмической функции проведем аналогичное разложение

$$\ln F_2 \approx \theta_i^2 h - 2\theta_i^3 h^2 + \theta_i^4 (2h^2 + 5h^3), \quad (15)$$

и тогда для ΔG_i получаем следующее, значительно более точное, чем (12), выражение:

$$\Delta G_i = \frac{z}{2} RT \left[\theta_i \frac{E}{RT} + \theta_i (1 - \theta_i) (-h\theta_i + (h^2 - h)\theta_i^2 - \frac{17}{3} h^3 \theta_i^3) \right]. \quad (16)$$

Результаты расчетов по этой приближенной формуле и по точной (6) сравниваются для малых θ на рис. 5.

Теперь степень согласия результатов резко улучшилась. При концентрации $\theta_{Cr} < 0,1$ для температур выше 500 К кривые, рассчитанные по точной (6) и приближенной формуле (16), практически совпадают. Теплота смешения выше 500 К все же имеет температурную зависимость, хотя и слабую, но противоположную той, которая наблюдается у определенного термохимическими методами параметра Δ . Можно сделать вывод, что энергия взаимодействия ϵ все же имеет температурную зависимость, обусловленную, вероятно, магнитными эффектами или особенностями колебаний атомов.

Аналогичные расчеты были проведены и для от-

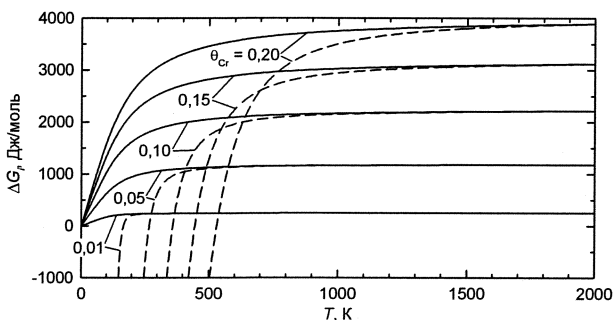


Рис. 5. Зависимость энергии смешения от температуры при различных концентрациях θ_{Cr} (указаны у кривых). Сплошные и пунктирные линии – расчет по формулам (6) и (16) соответственно

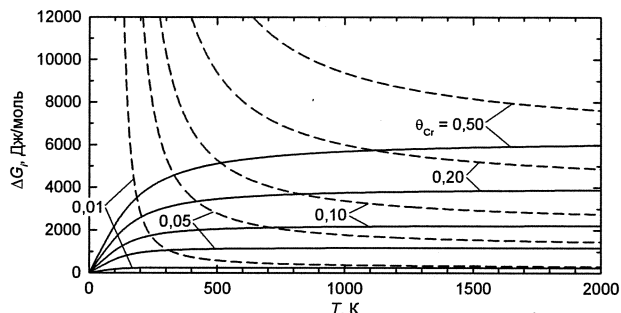


Рис. 4. Зависимость энергии смешения от температуры при различных концентрациях θ_{Cr} (указаны у кривых). Сплошные и пунктирные линии – расчет по формулам (6) и (12) соответственно

рицательной энергии смешения $N_0 \epsilon = -6275$ Дж/моль. Нужно отметить, что при концентрациях $\theta_i < 0,3$ приближенная формула (16) дает результаты, почти совпадающие с расчетами по точной формуле (6), причем формула (16) для отрицательных E гораздо точнее воспроизводит температурную зависимость ΔG_i , чем в случае положительных значений энергии.

Наличие температурной зависимости у рассчитанной с учетом ближнего порядка энергии смешения приводит к необходимости рассмотрения следующей задачи. Допустим, что на основе термодинамических измерений показано, что твердый раствор является регулярным и экспериментально установлена величина энергии смешения. Существование теплоты смешения свидетельствует о взаимодействии (притяжении или отталкивании) между атомами растворителя и растворенного элемента. Следовательно, в твердом растворе должен существовать ближний порядок, параметр которого определен, например, уравнением (5), в которое входит энергия взаимодействия ϵ (на атом) или E (на моль). Для того, чтобы обеспечить независимость теплоты смешения от температуры, энергия взаимодействия E , напротив, должна быть слабо температурно зависящей (как показано на рис. 3). Поэтому возникает проблема определения зависимости энергии взаимодействия E от темпера-

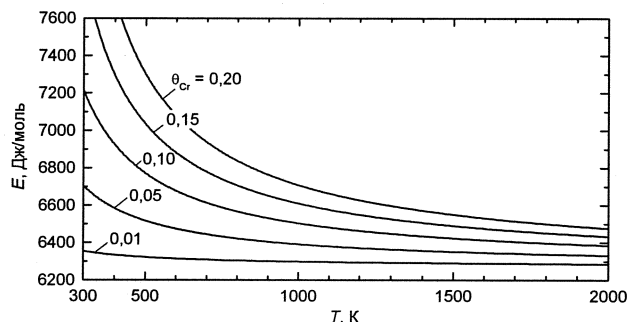


Рис. 6. Зависимость молярной энергии взаимодействия E от температуры при различных концентрациях θ_{Cr} (указаны у кривых)

туры, такой, чтобы теплота смешения была бы постоянной или имела определенную в экспериментах зависимость.

Чтобы решить эту обратную задачу, используем разложение в ряд функции h :

$$h \cong \frac{E}{RT} + \frac{1}{2} \left(\frac{E}{RT} \right)^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{E}{RT} \right)^3 + \dots \quad (17)$$

После подстановки этого разложения в выражение (16) и расчета необходимых степеней сумм удается сгруппировать слагаемые так, чтобы они располагались в порядке возрастания малости:

$$\Delta G_i = \frac{z}{2} E \theta (1-\theta) - \frac{z}{4} \frac{E^2}{RT} \theta^2 (1-\theta)^2 - \frac{z}{12} \frac{E^3}{(RT)^2} \theta^2 (1-\theta)^2 (1-6\theta(1-\theta)), \quad (18)$$

причем, как показывают оценки, в этом ряду достаточно ограничиться двумя членами. Приравняв эту сумму величине $\Lambda \theta (1-\theta)$ и сократив левую и правую части на $\theta(1-\theta)$, мы получим квадратное уравнение относительно E . Интересующий нас корень уравнения равен

$$E = \frac{RT}{\theta(1-\theta)} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{4\Lambda \theta(1-\theta)}{zRT}} \right). \quad (19)$$

На рис. 6 приведены результаты расчетов, показывающие, какой должна быть температурная зависимость энергии взаимобмена для того, чтобы теплота смешения компонентов не зависела от температуры.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы и поддержана грантом РФФИ 10-03-00295-а.

Литература

1. Могутнов, Б.М. Термодинамика железоуглеродистых сплавов / Б.М. Могутнов, И.А. Томи-

лин, Л.А. Шварцман. – М.: Металлургия, 1972. – 328 с.

2. Лесник, А.Г. Модели межатомного взаимодействия в статистической теории сплавов / А.Г. Лесник. – М.: Физматгиз, 1962. – 43 с.

3. Лифшиц, И. К теории твердых растворов / И. Лифшиц // ЖЭТФ. – 1939. – Т. 9. – Вып. 4. – С. 481–499.

4. Жуховицкий, А.А. К теории реальных растворов / А.А. Жуховицкий, Б.Н. Финкельштейн, И.С. Куликов // ДАН СССР. – 1951. – Т. LXXXI. – № 2. – С. 227–230.

5. Гельд, П.В. Учет ближнего порядка при расчетах термодинамических характеристик бинарных растворов / П.В. Гельд, М.С. Петрушевский, А.Н. Мень // ЖФХ. – 1973. – Т. XLVII. – С. 50–54.

6. Кожеев, В.А. Статистическая термодинамика / В.А. Кожеев. – М.: Металлургия, 1975. – 176 с.

7. Штремель, М.А. Ближний порядок в тройных твердых растворах замещения-внедрения / М.А. Штремель, Ю.А. Крупин, Е.Б. Зарецкий // ФММ. – 1978. – Т. 46. – Вып. 5. – С. 984–995.

8. Kirchner, G. The Distribution of Chromium Between Ferrite and Austenite and the Thermodynamics of α/γ Equilibrium in the Fe–Cr and Fe–Mn System / G. Kirchner, T. Nishizawa, B. Uhrenius // Met. Trans. – 1973. – V. 4. – N 1. – P. 167–172.

9. Бронштейн, И.Н. Справочник по математике для инженеров и учащихся втузов / И.Н. Бронштейн, К.А. Семендяев. – М. Наука, 1980. – 976 с.

10. Большов, Л.А. О ближнем порядке в многокомпонентных сплавах / Л.А. Большов // ФММ. – 1981. – Т. 51. – Вып. 6. – С. 1167–1174.

11. Большов, Л.А. Учет корреляции в многокомпонентных твердых растворах. I. Растворы замещения и растворы внедрения / Л.А. Большов // ФММ. – 1975. – Т. 39. – Вып. 3. – С. 501–506.

Поступила в редакцию 15 февраля 2010 г.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЙ ЗАКОН ОХЛАЖДЕНИЯ ПОКОВОК В ТЕРМОСЕ

А.Д. Шабуров, Д.А. Мирзаев, И.В. Мальцев

THERMOPHYSICAL LAW OF COOLING OF FORGINGS IN A THERMOS

A.D. Shaburov, D.A. Mirzayev, I.V. Maltsev

Рассмотрены условия теплообмена и закон охлаждения поковок в термосах – теплоизолированных коробах, которые начинают использовать на металлургических комбинатах для замедленного охлаждения поковок после их противофлюкентного отжига в печах с целью уменьшения длительности последнего. Сделан расчет коэффициента теплоотдачи в двух вариантах: без учета и с учетом теплопроводности через металлические поперечины, скрепляющие стенки, между которыми заложена теплоизоляция. Оказалось, что отмеченная теплопроводность в три раза увеличивает коэффициент теплоотдачи $\alpha_{эфф}$ от поверхности поковок. На основании кривых охлаждения поковок и установленного закона охлаждения найдено экспериментальное значение $\alpha_{эфф}$, оказавшееся весьма близким к расчетному. Полученные результаты будут использованы для разработки технологии противофлюкентной обработки поковок в термосах на ОАО «Уральская кузница».

Ключевые слова: термос, коэффициент теплоотдачи, уравнение охлаждения.

Conditions of heat transfer and the law of cooling of forgings in thermoses are considered. (Thermoses are heat-insulated boxes that are beginning to be used at metallurgical plants for slower cooling of forgings after furnace anti-flake annealing to reduce the duration of the latter.) Heat transfer coefficient is calculated in two versions: without and with allowance for heat conduction through the metal of the cross-tie wall, between which lies insulation. It was found that this heat conduction increases the heat transfer coefficient from the surface of forgings α_{eff} by a factor of three. Based on cooling curves of forgings and established law of cooling the experimental value of α_{eff} was found, which proved to be very close to the calculated one. These results will be used to develop the technology of anti-flake treatment of forgings in thermoses at JSC «Urals Stampings».

Keywords: thermos, heat-transfer coefficient, cooling law.

1. Введение

Как известно [1], поковки, производимые на металлургических предприятиях, непосредственно после окончанияковки подвергаются противофлюкентной термообработке, причем самой длительной операцией является отжиг при температуре $A_{c1} - (20...40)^\circ\text{C}$. Он необходим для диффузионного выделения водорода, а длительность его зависит от диаметра поковок и может составлять более 100 часов. В силу нехватки нагревательных печей для многих предприятий необходимость проведения отжига существенно уменьшает производительность кузнечно-прессовых цехов. Возникла задача сокращения длительности печного нагрева, которую можно решать несколькими путями. Один из них – уменьшение концентрации водорода в ходе выплавки, например, с применением вакуумирования, но в этом случае далеко не всегда удается получить безопасную концентрацию во-

дорода, поэтому отжиг во многих случаях все-таки приходится проводить.

Другой способ, который начинает использоваться в ОАО «Уральская кузница», заключается в уменьшении длительности изотермической выдержки в печи за счет последующего замедленного охлаждения в термосах, или колпаках. В этом случае значительная часть водорода выделяется из поковок в процессе замедленного охлаждения в термосе после отжига. По существу, этот вариант в значительной мере повторяет существовавший до 1950-х годов метод замедленного охлаждения поковок в колодцах под слоем песка, гравия, шлаковаты и т. д. без использования изотермических выдержек. Позднее от этого метода отказались, но не в силу его малой эффективности, а потому что он приводил к транспортным и экологическим проблемам в цехах.

В настоящее время используют не колодцы или ямы, а теплоизолированные колпаки, которые

просто надевают на принесенные из печи и уложенные в бугеля заготовки. Для количественной оценки степени сокращения изотермической выдержки при использовании термоса необходимо рассмотреть теплотехническую проблему охлаждения поковок в термосе, чему и посвящена данная работа.

2. Расчетная часть

Будем считать, что поковки перенесены из печи на площадку с теплоизолированным полом, уложены в бугеля и закрываются крышкой. Начинается теплообмен (рис. 1). В силу малой скорости охлаждения вскоре в термосе устанавливается стационарный режим теплообмена [2], при котором потоки тепла от нагретого металла через различные среды равны между собой:

$$Q_1 = Q_2 = Q_3 = Q_4. \quad (1)$$

Здесь Q_1 – количество теплоты, переходящее от поковок к воздуху внутри термоса; Q_2 – количество теплоты, передающееся от воздуха к внутренней поверхности крышки; Q_3 реализуется в форме теплопроводности через крышку термоса толщиной h и, наконец, поток Q_4 отводит тепло от внешней крышки термоса в окружающую атмосферу. Запишем выражения для тепловых потоков:

$$Q_1 = \alpha_1 S_m (T_m - T_b); \quad Q_2 = \alpha_2 S_t (T_b - T_{n,1}); \quad (2)$$

$$Q_3 = \frac{\lambda_t}{h} S_t (T_{n,1} - T_{n,2}); \quad Q_4 = \alpha_3 S_t (T_{n,2} - T_a),$$

где α_1 , α_2 и α_3 – коэффициенты теплоотдачи на границах металл – воздух, воздух – внутренняя поверхность крышки термоса и наружная крышка – атмосфера цеха соответственно; λ_t – коэффициент теплопроводности теплоизолирующего материала крышки; S_m и S_t – площади поверхности раздела металл – воздух и внешней поверхности термоса. Обозначения температур в выражениях (2) имеют следующий смысл: T_m , T_b , $T_{n,1}$, а также $T_{n,2}$, T_a – соответственно температуры с двух сторон поверхностей раздела металл – воздух, воздух – внутренняя поверхность крышки и внешняя

поверхность крышки – атмосфера цеха соответственно.

Поочередно приравнявая потоки, можно последовательно выражать одну температуру через другую. Например, приравняем поток теплоты от поверхности термоса в атмосферу к потоку, переносимому за счет теплопроводности через стенку термоса:

$$\lambda_t S_t \frac{T_{n,1} - T_{n,2}}{h} = \alpha_3 S_t (T_{n,2} - T_a), \quad (3)$$

откуда следует связь $T_{n,1}$ с $T_{n,2}$ и T_a :

$$T_{n,1} = T_{n,2} \left(1 + \frac{\alpha_3 h}{\lambda_t} \right) - \frac{\alpha_3 h}{\lambda_t} T_a. \quad (4)$$

Продолжая эту цепочку рассуждений, удастся выразить $T_{n,2}$ через температуру поверхности поковок и найти закон охлаждения поверхности металла в форме

$$Q = \alpha_{\text{эфф}} S_t (T_m - T_a), \quad (5)$$

очень напоминающей закон охлаждения поковок на воздухе [2, 3], но вместо соответствующего коэффициента теплообмена в нашей формуле стоит эффективный коэффициент теплообмена

$$\alpha_{\text{эфф}} = \frac{1}{\frac{S_t}{S_m} \cdot \frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{1}{\alpha_3} + \frac{h}{\lambda_t}}. \quad (6)$$

Как и следовало ожидать, эффективный коэффициент теплообмена зависит от всех теплофизических параметров сред и уменьшается с ростом толщины стенки термоса. Чтобы оценить $\alpha_{\text{эфф}}$, примем, что теплоизолирующая стенка изготовлена из муллитокремнеземистого войлока МКРВ-200, для которого $\lambda = 0,15$ Вт/(м·К) и $h = 212$ мм. Остальные теплофизические характеристики взяты по литературным данным [2–4]: $\alpha_1 = 28$ Вт/(м²·К); $\alpha_2 = 23$ Вт/(м²·К); $\alpha_3 = 14$ Вт/(м²·К). Площади внешних поверхностей термоса и металла: $S_t = 93,05$ м² и $S_m = 38$ м². Тогда

$$\alpha_{\text{эфф}} = \frac{1}{\frac{93,05}{38} \cdot \frac{1}{28} + \frac{1}{23} + \frac{1}{14} + \frac{0,212}{0,15}} \approx 0,619 \text{ Вт/(м}^2\text{·К)}.$$

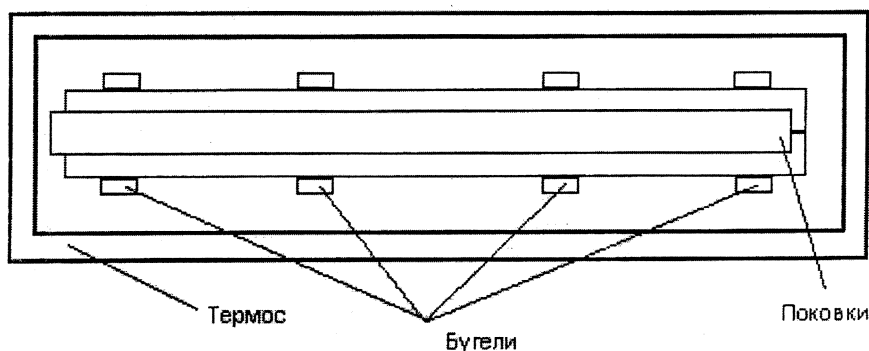


Рис. 1. Схема экспериментального термоса

Сравнивая величины $\frac{1}{\alpha_i}$ и $\frac{h_k}{\lambda_k}$, можно прийти к выводу, что на величину $\alpha_{эфф}$ основное влияние оказывают теплопроводность через стенку термоса и теплообмен внешней поверхности термоса с атмосферой.

Далее рассмотрим закон охлаждения поковок. За время охлаждения $d\tau$ поковка отдает количество теплоты $dQ = \alpha_{эфф} S_t (T_m - T_a) d\tau$, и при этом внутренняя энергия поковок понижается на величину $C_p M dT$, равную количеству отданного поковками тепла, где C_p – теплоемкость единицы массы, M – общая масса поковок. Приравняв эти выражения:

$$\alpha_{эфф} (T_m - T_a) S_t d\tau = -C_p M dT_m,$$

получим дифференциальные уравнения охлаждения всей массы поковок:

$$\frac{dT}{d\tau} = -\frac{\alpha_{эфф} S_t}{C_p M} (T_m - T_a). \quad (7)$$

Его решение имеет вид

$$T_m = T_a + (T_n - T_a) e^{-pt}, \quad (8)$$

где $p = \frac{\alpha_{эфф} S_t}{C_p M}$; T_n – начальная температура металла, выгруженного из печи, перед его помещением в термос, а T_a – температура атмосферы цеха.

М.А. Михеев отметил, что в выражении для p следует добавить множитель ψ , представляющий отношение средней температуры поверхности поковок к средней температуре по объему поковок. Величина ψ является функцией от критерия Био [2, с. 243].

3. Экспериментальная часть

Для проверки правильности полученного решения в условиях цеха КПП были проведены эксперименты по охлаждению поковок под руководством А.В. Верещагина. Для проведения эксперимента был подготовлен опытный термос-накопитель. В качестве первичных измерительных датчиков при определении температур применялись четыре хромель-алюмелевые термопары с диаметром электродов 3,2 мм, из которых одна фиксировала интересующую нас температуру металла. Исследование было выполнено методом непрерывного термометрирования поверхностной температуры поковок. Чтобы сравнить экспериментальные результаты с полученным уравнением, кривые охлаждения были представлены в координатах $-\ln \frac{T_m - T_a}{T_n - T_a}$ – время (τ). Преобразуя

уравнение (7), найдем $pt = -\ln \frac{T_m - T_a}{T_n - T_a}$. В случае

правильности экспериментальные точки должны укладываться на прямую за исключением начального периода, когда стационарный поток ещё не установился.

Как видно из рис. 2, линейная зависимость действительно проявляется, что свидетельствует о справедливости формул (7) и (8), определяющих дифференциальный и интегральный закон охлаждения поковок. При этом для первого эксперимента $p_1 = 0,035278$, а для второго $p_2 = 0,034529 \text{ ч}^{-1}$. Значения p позволяют на основе выражения (8) найти экспериментальную величину эффективного коэффициента теплообмена:

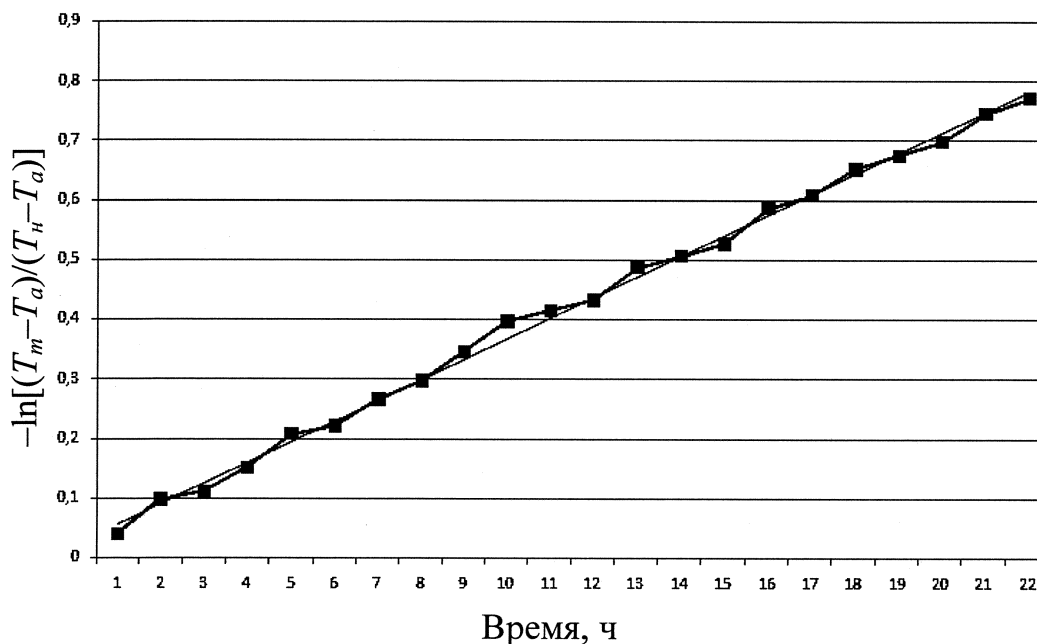


Рис. 2. Кривая охлаждения поковок, представленная в координатах $-\ln \frac{T_m - T_a}{T_n - T_a}$ – время

$$\alpha_{\text{эфф}}^{\text{эксп}} = \frac{pC_p M}{\psi S_t} = \frac{0,0349 \cdot 600 \cdot 26 \cdot 10^3}{0,9 \cdot 93,05 \cdot 3600} = 1,806 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К)}. \quad (9a)$$

Оно приблизительно в три раза выше, чем расчетное значение. Безусловно, часть тепла теряется при переносе поковок из печи в термос. Но в действительности, в использованной конструкции стенки термоса, между которыми заложен теплоизолятор, укреплены стальными поперечниками из двутавров, через которые также переносится тепло, что не было учтено в расчете.

Как известно [3], термическая проводимость стальной стенки равна сумме проводимостей слоев. Поэтому в формуле (2) нужно $\frac{\lambda_t}{h}$ заменить на

$\frac{\lambda_t}{h} f_1 + \frac{\lambda_d}{h} f_2$, где λ_d – коэффициент теплопроводности металла; f_1 – доля общей поверхности термоса, занятая теплоизолятором, а f_2 – металлическими двутаврами.

В использованной для опытов конструкции $f_1 = 0,989$, $f_2 = 0,011$. Приняв для λ_d значение 44 Вт/(м·К), получим:

$$\alpha_{\text{эфф}} = \frac{1}{\frac{S_t}{S_m} \cdot \frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{1}{\alpha_3} + \frac{h}{\lambda_t f_1 + \lambda_d f_2}} = \frac{1}{\frac{93,05}{38} \cdot \frac{1}{28} + \frac{1}{23} + \frac{1}{14} + \frac{0,14}{0,15 \cdot 0,989 + 44 \cdot 0,011}} \approx 1,860 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К)}. \quad (9б)$$

В этом случае согласие между теоретическим и экспериментальным коэффициентами теплообмена наиболее полное. Наибольшие потери тепла происходят из-за теплопроводности вдоль двутавровых поперечников, а затем через металлический короб термоса, который удерживает теплоизоляционный войлок. Вероятно, можно изменить конструкцию термоса так, чтобы уменьшить и эти потери тепла.

4. Выводы

Получено выражение для эффективного коэффициента теплообмена при охлаждении поковок в термосе и закон охлаждения поковок, который, во-первых, хорошо согласуется с экспериментальным, а во-вторых, позволяет рассчитывать реальную скорость охлаждения поковок различной массы. Его можно также использовать при конструировании термосов.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

Литература

1. Дубовой, В.Я. Флокены в стали / В.Я. Дубовой. – М.: Металлургиздат, 1950. – 332 с.
2. Тайц, Н.Ю. Технология нагрева стали / Н.Ю. Тайц. – М.: Металлургиздат, 1962. – 567 с.
3. Михеев, М.А. Основы теплопередачи / М.А. Михеев. – М.; Л.: Гос. энерг. изд-во, 1949. – 395 с.
4. Чиркин, В.С. Теплофизические свойства материалов ядерной техники / В.С. Чиркин. – М.: Атомиздат, 1968. – 484 с.

Поступила в редакцию 27 января 2010 г.

Сведения об авторах

Аникеев Андрей Николаевич, аспирант кафедры общей металлургии, ЮУрГУ, филиал в г. Златоусте. 456209, Челябинская обл., г. Златоуст, ул. Тургенева, 16. Тел.: (3513)665829. E-mail: anikeev-ml@mail.ru

Anikeev Andrey Nikolaevich, post-graduate student of the General Metallurgy department, Zlatoust Branch, South Ural State University. 16 Turgenev street, Zlatoust, Chelyabinsk region, Russia 456209. Tel.: 007(3513)665829. E-mail: anikeev-ml@mail.ru

Асанов Антон Викторович, аспирант кафедры пирометаллургических процессов ЮУрГУ. Тел.: (351)2679292. E-mail: asanov@chelcom.ru

Asanov Anton Viktorovich, post-graduate student of the Pyrometallurgical Processes department, South Ural State University. Tel.: 007(351)2679292. E-mail: asanov@chelcom.ru

Варламов Алексей Сергеевич, аспирант кафедры «Литейное производство» ЮУрГУ. Тел.: (351)2679096. E-mail: warlam1@mail.ru

Varlamov Aleksey Sergeevich, post-graduate student of the Foundry department, South Ural State University. Tel.: 007(351)2679096. E-mail: warlam1@mail.ru

Ворона Евгений Андреевич, аспирант кафедры «Общая металлургия», ЮУрГУ, филиал в г. Златоусте. 456209, Челябинская обл., г. Златоуст, ул. Тургенева, 16. Тел.: (3513)665829. E-mail: john@zb-susu.ru

Vorona Evgeny Andreevich, post-graduate student of the General Metallurgy department, Zlatoust Branch, South Ural State University. 16 Turgenev street, Zlatoust, Chelyabinsk region, Russia 456209. Tel.: 007(3513)665829. E-mail: john@zb-susu.ru

Гусинская Ксения Сергеевна, студент кафедры «Общая металлургия», ЮУрГУ, филиал в г. Златоусте. 456209, Челябинская обл., г. Златоуст, ул. Тургенева, 16. Тел.: (3513)665829. E-mail: opkssi@mail.ru

Gusinskaya Kseniya Sergeevna, student of the General Metallurgy department, Zlatoust Branch, South Ural State University. 16 Turgenev street, Zlatoust, Chelyabinsk region, Russia 456209. Tel.: 007(3513)665829. E-mail: opkssi@mail.ru

Дубровин Виталий Константинович, доцент, кандидат технических наук, докторант кафедры «Литейное производство» ЮУрГУ. Тел.: (351)2679096. E-mail: kul@lit.susu.ac.ru

Dubrovin Vitaly Konstantinovich, candidate of engineering science, candidate for a doctor's degree of the Foundry department, South Ural State University. Tel.: 007(351)2679096. E-mail: kul@lit.susu.ac.ru

Евтушенко Александра Владимировна, студент кафедры «Физическая химия» ЮУрГУ.

Evtushenko Alexandra Vladimirovna, student of the Physical Chemistry department, South Ural State University.

Жильцова Татьяна Анатольевна, ассистент кафедры общей металлургии, ЮУрГУ, филиал в г. Златоусте. 456209, Челябинская обл., г. Златоуст, ул. Тургенева, 16. Тел.: (3513)665829. E-mail: splav.zlat@mail.ru

Zhiltsova Tatiana Anatolievna, assistant of the General Metallurgy department, Zlatoust Branch, South Ural State University. 16 Turgenev street, Zlatoust, Chelyabinsk region, Russia 456209. Tel.: 007(3513)665829. E-mail: splav.zlat@mail.ru

Заславская Ольга Михайловна, кандидат технических наук, доцент кафедры «Литейное производство» ЮУрГУ. Тел.: (351)2679096. E-mail: kul@lit.susu.ac.ru

Zaslavskaya Olga Mikhailovna, candidate of engineering science, associate professor of the Foundry department, South Ural State University. Tel.: 007(351)2679096. E-mail: kul@lit.susu.ac.ru

Кимяшов Александр Анатольевич, инженер кафедры «Физическая химия» ЮУрГУ. Тел.: (351)2679491.

Kimyashov Alexander Anatolievich, engineer of the Physical Chemistry department, South Ural State University. Tel.: 007(351)2679491.

Леонович Борис Иванович, кандидат технических наук, доцент кафедры «Общая металлургия», ЮУрГУ, филиал в г. Златоусте. 456209, Челябинская обл., г. Златоуст, ул. Тургенева, 16. Тел.: (3513)665829. E-mail: bbiill@mail.ru

Leonovich Boris Ivanovich, candidate of engineering science, associate professor of the General Metallurgy department, Zlatoust Branch, South Ural State University. 16 Turgenev street, Zlatoust, Chelyabinsk region, Russia 456209. Tel.: 007(3513)665829. E-mail: bbiill@mail.ru

Лыкасов Александр Александрович, доктор химических наук, профессор кафедры «Физическая химия» ЮУрГУ. Тел.: (351)2679491.

Сведения об авторах

Lykasov Alexander Alexandrovich, doctor of chemical science, professor of the Physical Chemistry department, South Ural State University. Tel.: 007(351)2679491.

Мальцев Илья Владимирович, аспирант кафедры общей и теоретической физики ЮУрГУ. Тел.: (351)2654713. E-mail: maltsev.ilya@gmail.com

Maltsev Ilya Vladimirovich, post-graduate student of the General and Theoretical Physics department, South Ural State University. Tel.: 007(351)2654713. E-mail: maltsev.ilya@gmail.com

Мирзаев Джалал Аминулович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физического металловедения и физики твёрдого тела ЮУрГУ. Тел.: (351)2679013. E-mail: mirzayev@physmet.susu.ac.ru

Mirzayev Dzhahal Aminulovich, doctor of physical and mathematical science, professor of the Physical Metallurgy and Solid State Physics department, South Ural State University. Tel.: 007(351)2679013. E-mail: mirzayev@physmet.susu.ac.ru

Мирзоев Александр Аминулаевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры общей и теоретической физики ЮУрГУ. Тел.: (351)2654713. E-mail: mirzoev@physics.susu.ac.ru

Mirzoev Aleksandr Aminulayevich, doctor of physical and mathematical science, professor of the General and Theoretical Physics department, South Ural State University. Tel.: 007(351)2654713. E-mail: mirzoev@physics.susu.ac.ru

Михайлов Геннадий Георгиевич, профессор, доктор технических наук, заведующий кафедрой «Физическая химия» ЮУрГУ. Тел.: (351)2656205.

Mikhailov Gennady Georgievich, professor, doctor of engineering science, head of the Physical Chemistry department, South Ural State University. Tel.: 007(351)2656205.

Натальченко Виталий Валерьевич, инженер кафедры общей металлургии, ЮУрГУ, филиал в г. Златоусте. 456209, Челябинская обл., г. Златоуст, ул. Тургенева, 16.

Natalchenko Vitaly Valerievich, engineer of the General Metallurgy department, Zlatoust Branch, South Ural State University. 16 Turgenev street, Zlatoust, Chelyabinsk region, Russia 456209.

Невянцев Глеб Игоревич, инженер кафедры «Физическая химия» ЮУрГУ. Тел.: (351)2679491.

Nevyantsev Gleb Igorevich, engineer of the Physical Chemistry department, South Ural State University. Tel.: 007(351)2679491.

Окишев Константин Юрьевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физического металловедения и физики твёрдого тела ЮУрГУ. Тел.: (351)2679013. E-mail: k.okishev@inbox.ru

Okishev Konstantin Yuryevich, candidate of physical and mathematical science, associate professor of the Physical Metallurgy and Solid State Physics department, South Ural State University. Tel.: 007(351)2679013. E-mail: k.okishev@inbox.ru

Ощепков Борис Владимирович, кандидат технических наук, доцент кафедры «Общая металлургия», ЮУрГУ, филиал в г. Златоусте. 456209, Челябинская обл., г. Златоуст., ул. Тургенева, 16. Тел.: (351)665829.

Oschepkov Boris Vladimirovich, candidate of engineering science, associate professor of the General Metallurgy department, Zlatoust Branch, South Ural State University. 16 Turgenev street, Zlatoust, Chelyabinsk region, Russia 456209. Tel.: 007(351)665829.

Пашкеев Александр Игоревич, кандидат технических наук, инженер-исследователь кафедры «Физическая химия» ЮУрГУ. Тел.: (351)2679491.

Pashkeev Alexander Igorevich, candidate of engineering science, engineer of the Physical Chemistry department, South Ural State University. Tel.: 007(351)2679491.

Пашкеев Игорь Юльевич, кандидат технических наук, доцент кафедры «Физическая химия» ЮУрГУ. Тел.: (351)2679491.

Pashkeev Igor Yulievich, candidate of engineering science, associate professor of the Physical Chemistry department, South Ural State University. Tel.: 007(351)2679491.

Пашкеев Юлий Игоревич, главный технолог, ООО «Тервинго». С.-Петербург, Аптекарская наб., 20а. Тел.: (812)6009120.

Pashkeev Yuly Igorevich, chief technologist, Terwingo Ltd. 20a Aptekarskaya emb., St. Petersburg. Tel.: 007(812)6009120.

Райле Виктор Теодорович, главный инженер проектов дуговых сталеплавильных печей, фирма «Сименс ФАИ». Германия, 77746, Шуттервальд, Гурстштрассе, 13. Тел.: 0049(0)785241262. E-mail: wiktora.raile@siemens.com.

Raile Viktor Teodorovich, head of EAF project, Siemens-VAI. 13 Gurststrasse, Schutterwald, Germany 77746. Tel.: 0049(0)785241262. E-mail: wiktora.raile@siemens.com.

Ракитин Максим Сергеевич, аспирант кафедры общей и теоретической физики ЮУрГУ. Тел.: (351)2654713. E-mail: rms85@physics.susu.ac.ru

Rakitin Maxim Sergeevich, post-graduate student of the General and Theoretical Physics department, South Ural State University. Tel.: 007(351)2654713. E-mail: rms85@physics.susu.ac.ru

Рошин Антон Васильевич, доктор технических наук, профессор кафедры пирометаллургиче-

ских процессов ЮУрГУ. Тел.: (351)2679292. E-mail: ant@met.susu.ac.ru

Roschin Anton Vasilievich, doctor of engineering science, professor of the Pyrometallurgical Processes department, South Ural State University. Tel.: 007(351)2679292. E-mail: ant@met.susu.ac.ru

Рощин Василий Ефимович, профессор, доктор технических наук, заведующий кафедрой пи-рометаллургических процессов ЮУрГУ. Тел.: (351)2679292. E-mail: vero@met.susu.ac.ru

Roschin Vasiliy Efimovich, professor, doctor of engineering science, head of the Pyrometallurgical Processes department, South Ural State University. Tel.: 007(351)2679292. E-mail: vero@met.susu.ac.ru

Созыкина Анна Сергеевна, аспирант кафедры физического металловедения и физики твёрдого тела ЮУрГУ. Тел. (351)2679013.

Sozykina Anna Sergeevna, post-graduate student of the Physical Metallurgy and Solid State Physics department, South Ural State University. Tel. 007(351)2679013.

Трофимов Евгений Алексеевич, кандидат химических наук, доцент кафедры «Общая металлургия», ЮУрГУ, филиал в г. Златоусте. 456209, Челябинская обл., г. Златоуст., ул. Тургенева, 16. Тел.: (3513)665829. E-mail: tea7510@rambler.ru

Trofimov Evgeny Alekseevich, candidate of chemical science, associate professor of the General Metallurgy department, Zlatoust Branch, South Ural State University. 16 Turgenev street, Zlatoust, Chelyabinsk region, Russia 456209. Tel.: 007(3513)665829. E-mail: tea7510@rambler.ru

Трофимова Светлана Николаевна, доцент кафедры «Электрооборудование и автоматизация производственных процессов», ЮУрГУ, филиал в г. Златоусте. 456209, Челябинская обл., г. Златоуст., ул. Тургенева, 16. Тел.: (3513)665869. E-mail: trofimova_sn@mail.ru

Trofimova Svetlana Nikolaevna, associate professor of the Electrical Equipment and Industrial Automation department, Zlatoust Branch, South Ural State University. 16 Turgenev street, Zlatoust, Chelyabinsk region, Russia 456209. Tel.: 007(3513)665869. E-mail: trofimova_sn@mail.ru

Чесноков Андрей Анатольевич, студент кафедры «Литейное производство» ЮУрГУ.

Chesnokov Andrey Anatolievich, student of the Foundry department, South Ural State University.

Чуманов Валерий Иванович, профессор, кандидат технических наук, профессор кафедры «Общая металлургия», ЮУрГУ, филиал в г. Златоусте. 456209, Челябинская обл., г. Златоуст, ул. Тургенева, 16. Тел.: (3513)665829. E-mail: maria@zb-susu.ru

Chumanov Valeriy Ivanovich, candidate of engineering science, professor of the General Metallurgy department, Zlatoust Branch, South Ural State University. 16 Turgenev street, Zlatoust, Chelyabinsk region, Russia 456209. Tel.: 007(3513)665829. E-mail: maria@zb-susu.ru

Чуманов Илья Валерьевич, профессор, доктор технических наук, заведующий кафедрой «Общая металлургия», ЮУрГУ, филиал в г. Златоусте. 456209, Челябинская обл., г. Златоуст, ул. Тургенева, 16. Тел.: (3513)665829. E-mail: chiv71@susu.ac.ru

Chumanov Iliya Valerievich, professor, doctor of engineering science, head of the General Metallurgy department, Zlatoust Branch, South Ural State University. 16 Turgenev street, Zlatoust, Chelyabinsk region, Russia 456209. E-mail: chiv71@susu.ac.ru

Шабуров Андрей Дмитриевич, студент кафедры физического металловедения и физики твёрдого тела ЮУрГУ. Тел. (351)2679013. E-mail: adshaburov@mail.ru

Shaburov Andrey Dmitrievich, student of the Physical Metallurgy and Solid State Physics department, South Ural State University. Tel.: 007(351)2679013. E-mail: adshaburov@mail.ru

Штин Светлана Валентиновна, кандидат химических наук, доцент кафедры «Физическая химия» ЮУрГУ. Тел.: (351)2679491.

Shtin Svetlana Valentinovna, candidate of chemical science, associate professor of the Physical Chemistry department, South Ural State University. Tel.: 007(351)2679491.

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. 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.

3. 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.

4. Адрес редакции научного журнала «Вестник ЮУрГУ» серии «Металлургия»: 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 доценту Окишеву Константину Юрьевичу.

5. 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».

6. Плата с аспирантов за публикацию рукописей не взимается.

**ВЕСТНИК
ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

№ 13(189) 2010

**Серия
«МЕТАЛЛУРГИЯ»
Выпуск 14**

Редактор Л.М. Соколова
Компьютерная верстка С.В. Буновой

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 17.03.2010. Формат 60×84 1/8. Печать трафаретная.

Усл. печ. л. 9,76. Уч.-изд. л. 10,25. Тираж 500 экз. Заказ 72/168.

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