

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Сибирский государственный индустриальный университет

*Посвящается 90-летию Сибирского
государственного индустриального университета*

**МЕТАЛЛУРГИЯ:
ТЕХНОЛОГИИ, ИННОВАЦИИ, КАЧЕСТВО
«Металлургия – 2019»**

23 – 24 октября 2019 г.

*Труды
XXI Международной научно-практической конференции
Часть 2*

**Новокузнецк
2019**

УДК 669(06)+658.012.056(06)
М 540

Редакционная коллегия
академик РАН Л.А. Смирнов, д.т.н., профессор Е.В. Протопопов,
д.т.н., профессор М.В. Темлянцева, д.т.н., профессор Г.В. Галевский,
д.т.н., профессор Н.А. Козырев, д.т.н., профессор А.Р. Фастыковский,
к.т.н., доцент С.Г. Коротков

М 540 Металлургия: технологии, инновации, качество : труды XXI Международной
научно-практической конференции: в 2-х ч. Ч. 2 / под ред. Е.В. Протопопова;
Сиб. гос. индустр. ун-т. – Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2019. – 463 с. : ил.

ISSN 2542-1670

Труды конференции включают доклады по актуальным вопросам теории и
технологии производства, обработки и сварки металлов, энергоресурсосбережения,
рециклинга и экологии в металлургии.

ОРГАНИЗАТОРЫ И ПАРТНЕРЫ КОНФЕРЕНЦИИ

Администрация Кемеровской области
ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет»
АО «ЕВРАЗ ЗСМК»
АО «Русал Новокузнецк»
АО «Кузнецкие ферросплавы»
ОАО «Черметинформация»
Издательство Сибирского отделения РАН
Журнал «Известия вузов. Черная металлургия»
Журнал «Вестник СибГИУ»
Журнал «IOP conference series: materials science and engineering»
АО «Кузбасский технопарк»
Западно – Сибирское отделение Российской Академии естественных наук
Совет молодых ученых Кузбасса

ISSN 2542-1670

© Сибирский государственный
индустриальный университет, 2019

Уважаемые коллеги!

Организационный комитет приветствует участников XXI Международной научно-практической конференции «Металлургия: технологии, инновации, качество». Впервые конференция была проведена в 1997 г. и в последующие десятилетия приобрела популярность и известность не только в Кузбассе и России, но и в странах ближнего и дальнего зарубежья. Отмечается постоянный интерес к результатам ее работы со стороны зарубежных ученых, менеджеров, профильных исследовательских центров и фирм. Традиционно, осенью, на несколько дней Сибирский государственный индустриальный университет превращается в площадку оживленных дискуссий, профессионального обсуждения и ознакомления научной и производственной общественности с новейшими результатами исследований и технологических решений в области производства, обработки, сварки металлов и композиционных материалов, ресурсосбережения, рециклинга и экологии, на которой определяются доминирующие современные тенденции и обосновываются прогнозы на перспективу.

В работе конференции приняли участие ученые – металлурги и ведущие специалисты промышленных предприятий России, Китая, Японии, Великобритании, Германии, Бразилии, Австрии, Израиля, Польши, Казахстана, Кыргызстана, Таджикистана, Узбекистана, Украины, Беларуси, Латвии, представляющие 80 образовательных и научных организаций, промышленных предприятий из 40 городов России и зарубежья, направивших в адрес организационного комитета 155 докладов.

Организационный комитет выражает благодарность всем участникам конференции за высокую активность, творческое, эффективное взаимодействие и партнерство и надеется, что обмен опытом, высокопрофессиональное обсуждение актуальных научных проблем станут мощным толчком к их эффективному решению, а труды конференции внесут весомый вклад в пропаганду передовых достижений мировой и отечественной металлургии.

СЕКЦИЯ 1: ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ, ТЕОРИЯ, МОДЕЛИРОВАНИЕ И ТЕХНОЛОГИИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

УДК 669.157.82

О ВЛИЯНИИ ГЕНЕТИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ КВАРЦИТОВ НА ПОКАЗАТЕЛИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПЛАВКИ КРЕМНИЯ И ВЫСОКОПРОЦЕНТНОГО ФЕРРОСИЛИЦИЯ

Ёлкин К.С.¹, Рожихина И.Д.², Нохрина О.И.², Сивцов А.В.³,
Кашлев И.М.⁴, Карлина А.И.⁵, Ёлкин Д.К.⁶

¹ООО «РУСАЛ Инженерно-технологический центр»,
г. Красноярск, Россия, Konstantin.Elkin@rusal.com

²Сибирский государственный индустриальный университет,
г. Новокузнецк, Россия, rojihina_id@mail.ru,

³Институт металлургии УрО РАН,

г. Екатеринбург, Россия, aws2004@mail.ru,

⁴ОАО «Кузнецкие ферросплавы», г. Новокузнецк, Россия, Kashlev@kfw.ru

⁵ФГБОУ ВО ИРНИТУ, г. Иркутск, Россия, karlinat@mail.ru

⁶АО «Кремний», г. Шелехов, Россия, Dmitriy.Elkin@rusal.com

Аннотация. В представленном материале отражены полученные результаты исследования различных кварцитов на предмет определения степени взаимодействия кварцитов и углеродистых восстановителей, протекающих при нахождении кремнезёма в газовой фазе в различных температурных условиях. Выявлена причина в различии результатов исследований кварцитов. Установлено, что исследуемые кварциты имеют различное строение кристаллов, что и определяет различную степень газификации кремнезёма кварцитов различных месторождений. Установлено, что кварциты различных месторождений существенно различаются величинами микродеформаций кристаллических решёток, что связано с особенностями геологических условий их образования. Петрографические исследования образцов свидетельствуют об уникальности строения кристаллической микроструктуры кварцитов различных месторождений. Наиболее ярко отличия проявляются в размерах зёрен кварца. Исследования кристаллического строения кварцитов различных месторождений позволили определить удельную поверхность кварцитов месторождений, которые используются в реальном производстве или могут быть использованы в перспективе.

Ключевые слова: кварцит, кремнезём, углеродистые восстановители, кварц, кристалл, газификация, кремний, ферросилиций, поверхность

THE INFLUENCE OF GENETIC FEATURES OF QUARTZITES ON THE INDICES OF REDUCTION MELTING OF SILICON AND HIGH-PERCENTAGE FERROSILICON

Yolkin K.S.¹, Rozhikhina I.D.², Nokhrina O.I.², Sivtsov A.V.³, Kashlev I.M.⁴,
Karlina A.I.⁵, Yolkin D.K.⁶

¹LLC RUSAL Engineering and Technology Center,
Krasnoyarsk, Russia, Konstantin.Elkin@rusal.com,

²FSBEI HPE Siberian State Industrial University,
Novokuznetsk, Russia, rojihina_id@mail.ru,

³Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,

*Ekaterinburg, Russia, aws2004@mail.ru,
4 OJSC Kuznetsk Ferroalloys, Novokuznetsk, Russia, Kashlev@kfw.ru,
5 FSBEI IN IRNITU, Irkutsk, Russia, karlinat@mail.ru,
6 Silicon CJSC, Shelekhov, Russia, Dmitriy.Elkin@rusal.com*

Abstract: This report reflects the results of a study of various quartzites to determine the degree of interaction of quartzites and carbon reducing agents that occur when silica is in the gas phase under various temperature conditions. The reason for the difference in the results of studies of quartzites is revealed. It was established that the quartzites under study have different crystal structures, which determines the different degree of silica gasification of quartzites of various deposits. It was established that quartzites of various deposits significantly differ in the values of microdeformations of crystal lattices, which is associated with the peculiarities of the geological conditions of their formation. Petrographic studies of the samples indicate the unique structure of the crystalline microstructure of quartzites of various deposits. The differences are most pronounced in the size of quartz grains. Investigations of the crystalline structure of quartzites of various deposits made it possible to determine the specific surface of quartzites of deposits that are used in real production or can be used in the future.

Keywords: quartzite, silica, carbon reducing agents, quartz, crystal, gasification, silicon, ferrosilicon, surface.

Восстановление кремния углеродом – сложный процесс. Его сложность связана как с тем, что восстановление происходит при очень высоких температурах, так и с тем, что при восстановлении углеродом возможно одновременное получение различных промежуточных продуктов, в том числе и газообразных.

Анализ литературных данных и практических наблюдений за работой реальной печи показывает, что процесс восстановления кремния из кремнезёма углеродом протекает через стадию образования газовой фазы, включающей низшие оксиды кремния и углерода. Однако, получение первичного конденсированного продукта, карбида кремния, образующегося в результате взаимодействия газообразного монооксида кремния с твердым углеродистым восстановителем на поверхности раздела фаз «восстановитель – газовая фаза» и возникновение SiC_k составляет неотъемлемую стадию восстановительного процесса.

По данным И.С. Куликова [1] состав газовой фазы над кремнезёмом приведен в таблице 1.

Таблица 1 - Состав газовой фазы над кремнезёмом

Состав, %	Температура, °С					
	927	1273	1463	1600	1723	2227
O	12,20	10,00	9,94	8,90	8,69	8,35
O ₂	24,91	26,01	26,07	26,15	26,07	25,15
SiO _Г	62,15	62,10	61,68	61,16	60,84	59,28
SiO _{2Г}	0,73	1,84	2,80	3,79	4,50	7,20

Исследование кинетических особенностей образования $SiC_{(т)}$ показало, что взаимодействие кремнезёма с углеродом может осуществляться только через стадию образования газовой фазы, обеспечивающей массоперенос между оксидом и восстановителем, причем наибольшее влияние на скорость реакции оказывает площадь поверхности взаимодействующих компонентов шихты [2-4].

В основе газификации кремнезёма лежит реакция диссоциации кремнезема. В атмосферной среде диссоциация SiO_2 описывается уравнением:



где к — конденсированное,

Г — газовое состояния.

$$\Delta G_{Г}^{\circ} = 712685 - 225,09T.$$

Равновесная температура реакции (1) при $\Delta G^\circ = 0$ равна: $T = 3166$ К

Реакция образования SiO в присутствии углерода имеет вид



$$\Delta G_{\text{T}}^\circ = 630828 - 335,61T.$$

Равновесная температура при $\Delta G^\circ = 0$ составляет: $T = 1906$ К

В условиях восстановительной плавки углерод восстановителя связывает молекулы пара SiO в химически прочное твердое соединение — карборунд по реакции:



$\Delta G_{\text{T}}^\circ = 299551 - 166,03T$, равновесная температура: $T = 1804$ К.

Это создает благоприятные условия для газификации кремнезема по реакции (2).

Конечная стадия образования кремния реализуется в основном по реакции:

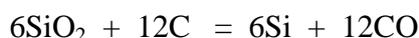
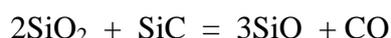
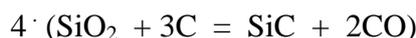


$\Delta G_{\text{T}}^\circ = 122147 - 68,55T$, равновесная температура - $T = 1783$ К.

В реальной рудовосстановительной печи восстановление кремния происходит в следующей последовательности:



Суммарные реакции восстановления кремния имеют вид:



Важным моментом в ведении восстановительной плавки кремния является различие в показателях при работе на кварцитах разных месторождений. Поведение кварцитов при нагревании, степень газификации кремнезема в процессе восстановления кремния требуют особого внимания.

На степень восстановления кремния из кремнеземсодержащего рудного сырья влияют факторы, связанные с особенностями химического состава, кристаллического строения рудного сырья и поведения его на стадии фазовых превращений.

Было изучено влияние температуры и крупности кварцитов на степень восстановления кремния. Исследования кинетики восстановления кремния из кремнезема кварцитов проводили термогравиметрическим методом, который заключался в непрерывном фиксировании изменения массы образца через определенный промежуток времени. По полученным результатам рассчитывали степень восстановления кремния α , как отношение количества кислорода m_o , удаленного из образца, к общему количеству кислорода $\sum(m_o)$ в восстанавливаемом образце кварцита:

$$\alpha = \frac{m_o}{\sum(m_o)} \cdot 100\%$$

Результаты зависимости степени восстановления кремния кварцитов различных месторождений от температуры и времени выдержки представлены на рисунке 1.

От чего зависят такие результаты для различных кварцитов, покажем на примере кварцита Черемшанского месторождения, для которого рассчитана поверхность в зависимости от размера куска (рисунок 2) [5].

Количественные показатели газификации зависят от поверхности реагирующих веществ. Косвенно это прослеживается при использовании кварцитов различных месторождений.

Зависимости изменения степени восстановления кремния из кварцитов различных месторождений от фракции и температуры представлены на рисунках 3-5 [6,7].

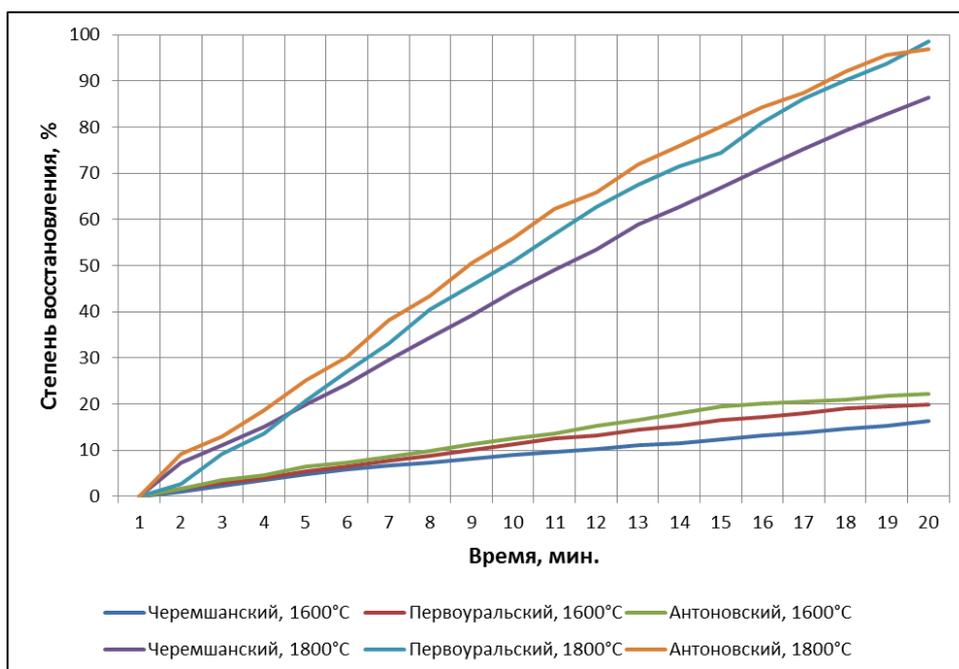


Рисунок 1- Зависимость степени восстановления кремния из кварцитов различных месторождений от температуры и времени выдержки

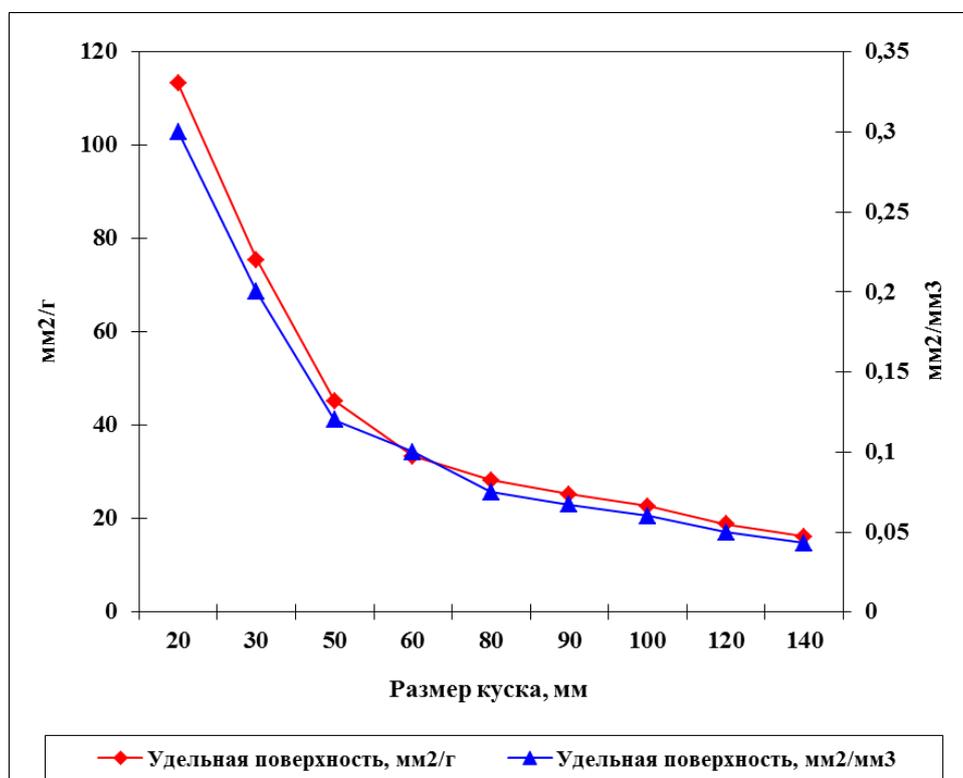
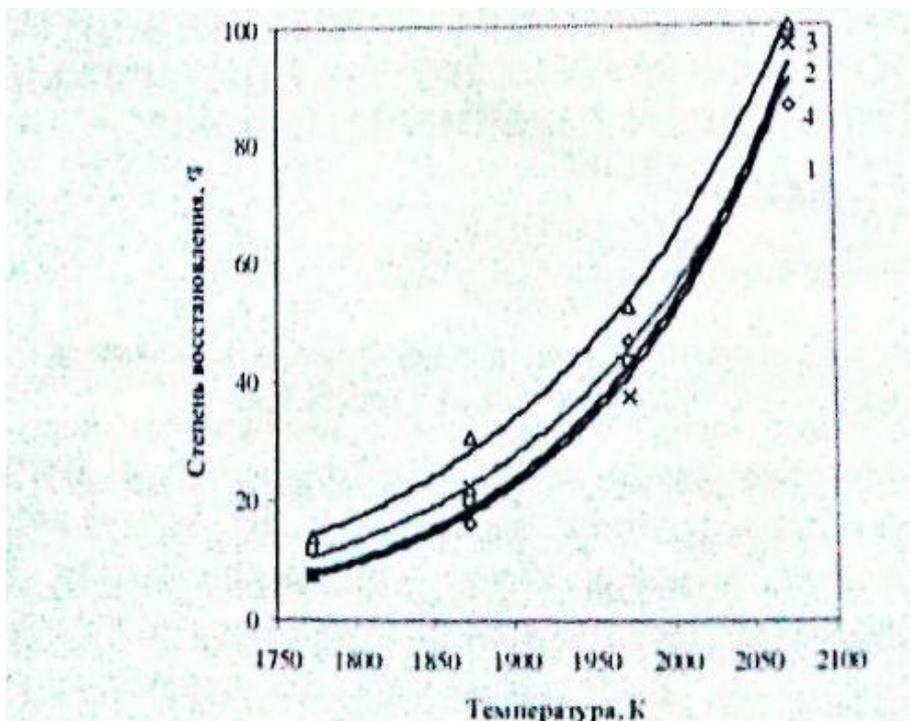


Рисунок 2 - Изменение поверхности кварцита Черемшанского месторождения при изменении размера куска



$$y_1 = 5E - 52x^{16.057}$$

$$R^2 = 0.9918$$

$$y_2 = 4E - 44x^{13.674}$$

$$R^2 = 0.9851$$

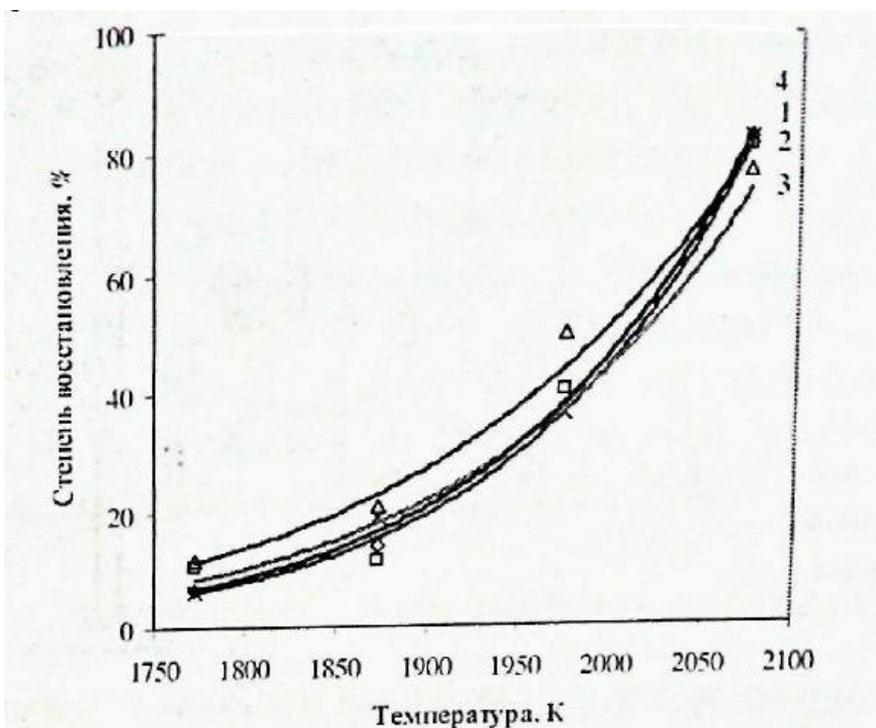
$$y_3 = 3E - 40x^{12.525}$$

$$R^2 = 0.9954$$

$$y_4 = 4E - 51x^{15.801}$$

$$R^2 = 0.9849$$

1 – Черемшанское 2 – Первоуральское 3 – Уватское 4 - Антоновское
 Рисунок 3 - Зависимость степени восстановления кремния из кварцитов фракции +10 - минус 20 мм от температуры



$$y_1 = 1E - 53x^{16.525}$$

$$R^2 = 0.9973$$

$$y_2 = 4E - 45x^{13.938}$$

$$R^2 = 0.907$$

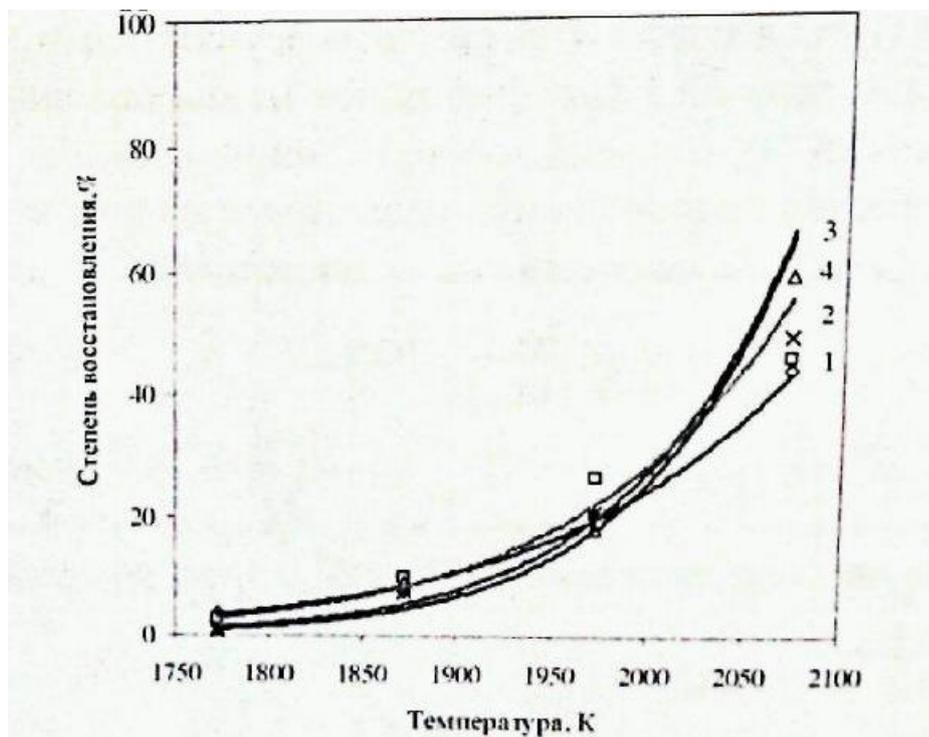
$$y_3 = 2E - 40x^{12.54}$$

$$R^2 = 0.9954$$

$$y_4 = 4E - 52x^{16.064}$$

$$R^2 = 0.993$$

1 – Черемшанское 2 – Первоуральское 3 – Уватское 4 - Антоновское
 Рисунок 4 - Зависимость степени восстановления кремния из кварцитов фракции +20 - минус 30 мм от температуры



$$y_1 = 5E - 52x^{15.949}$$

$$R^2 = 0.9915$$

$$y_2 = 1E - 60x^{18.57}$$

$$R^2 = 0.9734$$

$$y_3 = 2E - 80x^{24.589}$$

$$R^2 = 0.9569$$

$$y_4 = 7E - 86x^{26.224}$$

$$R^2 = 0.9506$$

1 – Черемшанское 2 – Первоуральское 3 – Уватское 4 - Антоновское

Рисунок 5 - Зависимость степени восстановления кремния из кварцитов фракции +30 - минус 40 мм от температуры

Из приведенных зависимостей следует, что размеры частиц кварцитов определяют скорость процесса восстановления кремния.

Чем мельче кварцит, тем быстрее идет восстановление кремния. Поскольку предполагается, что имеет место твердофазное восстановление, то наличие более мелких частиц руды будет облегчать условия диффузии компонентов системы. Кроме того установлено, что кремнезём кварцитов Уватского месторождения сравним по восстановлению с кремнеземом кварцитов Черемшанского, Первоуральского и Антоновского месторождений, не смотря на различие в химическом составе. С повышением температуры до 1873, 1973 К образцы всех кварцитов после изотермической выдержки одинаково оплавливались, следует отметить, что образцы кварцита Уватского месторождения оплавливались уже при температуре 1773 К, что, вероятно, объясняется большим количеством примесей в кварците. На кусочках кокса при температуре 1873 К, 1973 К, и 2073 К явно виден зеленый налёт. Рентгенофазовый анализ показал наличие карбида кремния, что соответствует реакции карбидообразования:



Температура начала карбидообразования равна 1796 К.

Изучение кинетики взаимодействия кварцитов различных месторождений с восстановителем показало, что для всех кварцитов основным фактором, определяющим полноту восстановления кремния, является как температура, так и фракционный состав кварцитов.

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы о поведении кварцитов, используемых в настоящее время в производстве кремния: для фракции -10...+20 мм более высокая степень взаимодействия у Первоуральского и Черемшанского кварцитов по сравнению с другими кварцитами, причем у Первоуральского она значительно выше Черемшанского во всем интервале температур; для фракции -20...+30 мм степень взаимодействия Первоуральского кварцита также выше Черемшанского до температуры 2100 К; при более высоких температурах Черемшанский кварцит незначительно превосходит по активности Первоуральский; для фракции -30...+40 мм до температуры 2020 К взаимодействие кремнезема Черемшанского кварцита выше, чем у Первоуральского; при повышении темпе-

ратуры активность Первоуральского кварцита несколько превышает Черемшанский.

Но кроме этой наружной поверхности можно посчитать поверхность в зависимости от внутренней структуры кварцита отдельного месторождения (таблица 2).

Изучение тонкой структуры кристаллов кварцевого сырья показало, что кварциты различных месторождений существенно различаются размерами областей микродеформаций кристаллических решёток, что связано с особенностями геологических условий их образования. Петрографические исследования образцов свидетельствуют об уникальности строения кристаллической макроструктуры различных кварцитов. Наиболее ярко отличия проявляются в размерах зёрен кварца, колеблющихся от 0,015 мм (Антоновский кварцит) до 2,0 мм (кварц г. Хрустальной) (рисунки 6 – 10).

Таблица 2 - Удельная поверхность кварцитов различных месторождений

Месторождение кварцита	Удельная поверхность, м ² /г	Пористость, %
Черемшанское	0,0045	0,17
Первоуральское	0,0377	1,9
Антоновское	0,151	0,75
Баническое	0,007547	2,4
г. Хрустальная	0,002517	н/д

Состояние поверхности кремнезёмсодержащего материала, дефектность их кристаллического строения оказывает существенное влияние на газификацию кремнезёма. Поверхностные дефекты образуются на внешних и внутренних поверхностях (границах зёрен) раздела кристаллических фаз. При этом внешняя поверхность кристалла существенно отличается от свойства всего объёма. Уже само существование поверхности является нарушением дальнейшего порядка периодического строения кристалла. Дефектами кристалла являются области несогласованности в местах соприкосновения соседних зёрен. Наличие на поверхности активных мест (рёбер, вершин углов, выхода дислокаций) уменьшает её термическую устойчивость и увеличивает скорость газификации кремнезёма. При этом концентрация дефектов на поверхности обычно значительно выше, чем внутри кристалла (рисунки 6-10).

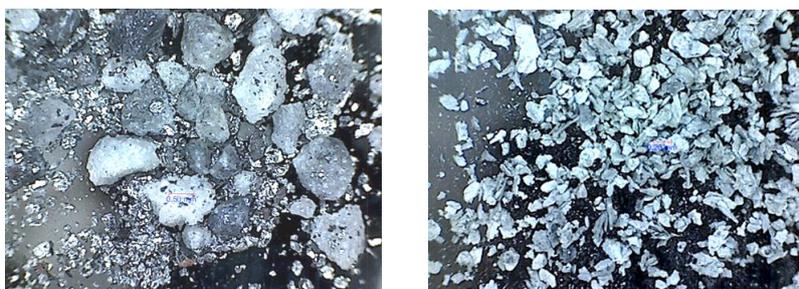


Рисунок 6 - Микроструктура кварцита Бобровского месторождения

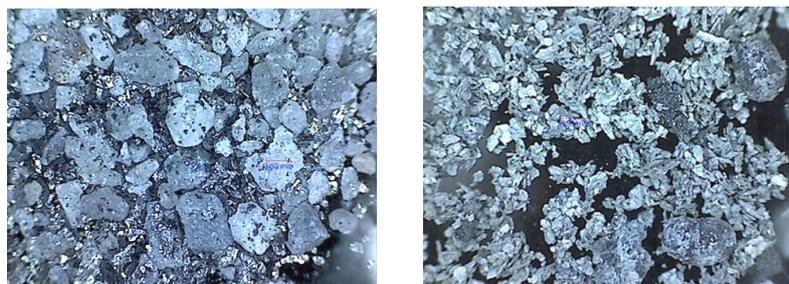


Рисунок 7 - Микроструктура кварцита Первоуральского месторождения

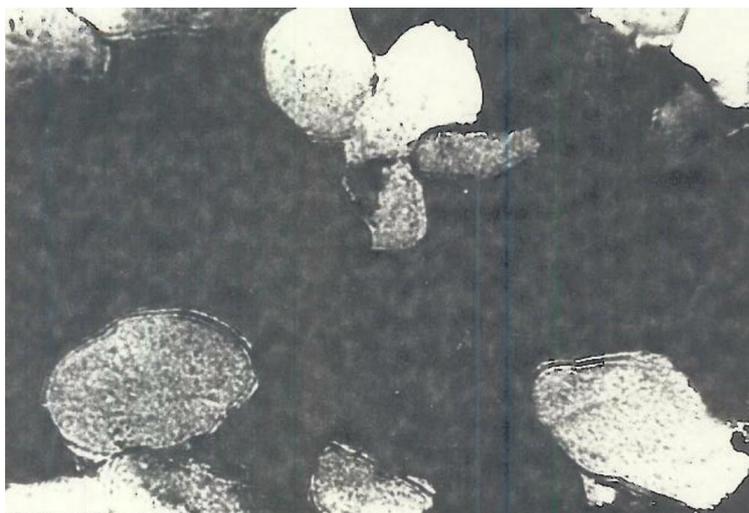


Рисунок 8 - Микроструктура кварцита Банического месторождения

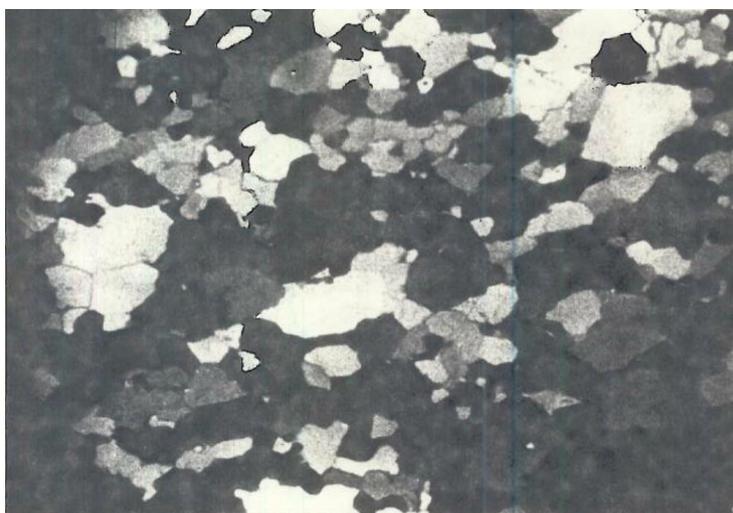


Рисунок 9 - Микроструктура кварцита Черемшанского месторождения.



Рисунок 10 - Микроструктура кварцита Антоновского месторождения.

Следует отдельно отметить использование микрокремнезёма (пыль отходящих газов печей производства кремния), поскольку микрокремнезём обладает значительной дисперсностью и большой удельной поверхностью. Поверхности реагирующих компонентов шихты приведены в таблице 3. Расчёт поверхностей выполнен для типичной шихты с заменой 30% кварцита на микрокремнезём, а также определенного соотношения поверхностей кремнезёма

и углеродистых восстановителей.

Таблица 3 - Поверхность взаимодействующих компонентов шихты

Компоненты шихты	Расход, кг/т	Удельная поверхность, м ² /г	Поверхность, м ²	Поверхность с микрокремнезёмом, м ²
Кварцит	3012	0,0045	13554 (100%)	9488 (70%)
Древесный уголь	312	181,4	56596800	56596800
Нефтяной кокс	229	3,8	870200	870200
Каменный уголь	1706	37,4	63804400	63804400
Древесная щепа	663	181,4	15636680	15636680
Восстановители			136908080	
Микрокремнезём*	904 (30%)	26,3	-	23775200
Кремнезём			13554	23784688
C:SiO₂, м² : м²			10101	5,76
* источник [8]				

Выводы

1. Степень газификации кварцита зависит от размера куска, участвующего в восстановительной плавке.

2. В процессе восстановительной плавки кремния кварциты различных месторождений должны иметь различный гранулометрический состав, особенно при их совместном использовании. Применение оптимального гранулометрического состава позволит интенсифицировать процесс восстановления кремния и повысить технико-экономические показатели работы печей.

3. Степень газификации кварцита зависит от природы кварцита и степени развития дефектов кристаллической структуры и внутренней поверхности кварцита.

4. Использование кремнезёма с высокоразвитой поверхностью, в том числе и микрокремнезёма, уловленного аппаратами очистки газов печей кремния или кремнистых ферросплавов, в восстановительной плавке кремния нецелесообразно.

Библиографический список

1. Куликов И.С. Термическая диссоциация соединений. – М. : Metallurgy. 1969. – 576 с.
2. Ёлкин К.С., Зельберг Б.И., Баранцев А.Г. и др. Производство кремния, Справочник металлурга, С.-Пб., МАНЭБ, 2013, 364 с.
3. Воробьев В.П., Орлов П.П. Классификация кварцитов по степени газификации в смеси с углеродистыми восстановителями, Сталь, 2016, №11, С. 31-33.
4. Кожевников Г. Н., Водопьянов А. Г. Низшие окислы кремния и алюминия в электрометаллургии. – М. : Наука, 1977. — 145 с.
5. Ёлкин Д.К., Ёлкин К.С. О возможностях регулирования степени газификации кремнезёма кварцита в процессе восстановительной плавки кремния. Сб. тезисов докладов VI Международного конгресса «Цветные металлы и минералы», Красноярск - 2014, С. 186.
6. Рожихина И.Д., Нохрина О.И., Лазаревский П.П., Ёлкин К.С. Исследование взаимодействия кремнезёма кварцитов с углеродом, Сб. научных статей, посвящённых 30-летию ЗАО «Кремний «Перспективы развития производства кремния», Шелехов, 2011, С 28-32.
7. Лазаревский П.П., Рожихина И.Д., Нохрина О.И. Исследование физико-химических свойств кварцита Уватского месторождения // Сталь, 2012, № 7, С. 27-31.
8. Буркат В.С., Буркат Т.В., Лапшин А.Е. Исследование физико-химических свойств кремнезёмсодержащей пыли руднотермических печей, Цветные Металлы, 2017, № 4, С. 45-54.

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВНОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ

Ёлкин Д.К.¹, Ёлкин К.С.², Сивцов А.В.³¹АО «Кремний», г. Шелехов, Россия, d.yolkin@mail.ru,²ООО «РУСАЛ Инженерно-технологический центр»,
г. Красноярск, Россия, k.yolkin@mail.ru³Институт металлургии Уральского отделения РАН,
г. Екатеринбург, Россия, aws2004@mail.ru

Аннотация. Применение карбида кремния в качестве восстановителя в электротермических процессах получения кремния и кремнистых ферросплавов в значительной мере улучшает технико-экономические показатели восстановительной плавки. Из литературных источников известно, что скорость взаимодействия кремнезёма и углеродистых восстановителей зависит от структурных свойств углеродистых восстановителей, применяющихся в производстве указанных материалов. Авторами представлены исследования физико-химических свойств карбида кремния полученного на матрице различных углеродистых восстановителей. Показаны качественные характеристики образцов карбида кремния, полученных с применением различных углеродистых материалов: древесного и каменного углей, нефтяного кокса, дано их сравнение с карбидом кремния, полученного в печах Ачесона. Определены объёмные и плотностные характеристики полученных образцов карбида кремния; получены изменения удельного электросопротивления в интервале температур 1000 – 2000К и сравнения их с карбидом, полученным в печах сопротивления по методу Ачесона, вычислены интегральные характеристики УЭС. Показано, что степень перехода углеродистых восстановителей в карбид кремния в процессе восстановительной плавки кремния зависит от физико – химических свойств углеродистых материалов и, в первую очередь, от степени развития поверхности, превращение углерода в карбид сопровождается ростом удельного электросопротивления, активность восстановителей по отношению в кремнезёму повторяется в переходных фазах и к карбиду, полученном на их основе. Определена химическая активность по взаимодействию диоксида кремния и карбидов кремния в интервале температур 1800 – 2200К, и оценена по скорости изменения массы навески. Установлена температура начала взаимодействия кремнезёма и карбидов кремния, полученных на различных углеродистых восстановителях. Показана перспективность получения карбида кремния для восстановительных процессов с использованием мелких фракций восстановителей (отходы производства), применяемых в производстве технического кремния.

Ключевые слова: кремний, кремнезём, карбид кремния, углеродистые восстановители, удельное электрическое сопротивление, древесный уголь, каменный уголь, нефтяной кокс, активность восстановителей.

THEORY AND PRACTICE OF OBTAINING ACTIVE SILICON CARBIDE

Yolkin D.K.¹, Yolkin K.S.², Sivtsov A.V.³¹JSC Kremny, Shelekhov, Russia²LLC UC RUSAL Engineering and Technological Centre, Krasnoyarsk, Russia³Institute of metallurgy of the Ural branch of RAS, Yekaterinburg, Russia

Abstract. The use of silicon carbide as a reducing agent in the electrothermal processes for obtaining silicon and siliceous ferroalloys significantly improves the technical and economic performance of the reduction melting. It is known from the literature that the rate of interaction between silica and carbonaceous reducing agents depends on the structural properties of carbonaceous reducing agents

used in the production of these materials. The authors present the studies of physical and chemical properties of silicon carbide obtained on the matrix of various carbonaceous reducing agents. The qualitative characteristics of silicon carbide samples obtained using different carbonaceous materials are shown: wood and stone coal, petroleum coke; their comparison with silicon carbide obtained in the Acheson furnaces is given. The volume and density characteristics of the silicon carbide samples were determined; changes in the resistivity in the temperature range of 1000–2000K and their comparison with the carbide obtained in the heat resistance furnaces by the Acheson method were obtained; the integral characteristics of the electrical resistivity were calculated. It is shown that the degree of transition of carbonaceous reducing agents to silicon carbide in the process of silicon reduction melting depends on the physical and chemical properties of carbonaceous materials and, first of all, on the degree of surface development; the conversion of carbon to carbide is accompanied by an increase in the electrical resistivity; the activity of reducing agents with respect to silica is repeated in the transition phases and in the carbide obtained on their basis. The chemical activity of the interaction of silicon dioxide and silicon carbides in the temperature range of 1800 to 2200K is determined, and is estimated by the rate of change of the aliquot mass. The temperature of the beginning of interaction between silica and silicon carbides obtained using various carbonaceous reducing agents is established. The prospects of obtaining silicon carbide for reduction processes using small fractions of reducing agents (production waste) used in the production of industrial silicon are shown.

Keywords: silicon, silica, silicon carbide, carbonaceous reducing agents, electrical resistivity, charcoal, stone coal, petroleum coke, reducing agent activity.

При применении карбида кремния в качестве восстановителя в электротермических процессах скорость взаимодействия карбида кремния зависит от структурных свойств углеродистых восстановителей, применяющихся для синтеза карбида кремния. Отличительные особенности карбидных фаз, образующихся в процессе карботермического получения карбида кремния, в случае использования различных восстановителей, связываются с реакционной способностью носителей углерода, которую определяют пористость (удельная поверхность), параметры тонкой структуры вещества (размеры первичных кристаллитов, степень трехмерной упорядоченности кристаллической решетки и т.п.) и содержание примесей.

Показаны качественные характеристики образцов карбида кремния, полученных с применением различных углеродистых материалов: древесного и каменного углей, нефтяного кокса, дано их сравнение с карбидом кремния, полученного в печах Ачесона. Показана перспективность получения карбида кремния для восстановительных процессов с использованием мелких фракций восстановителей (отходы производства), применяемых в производстве технического кремния.

Процесс восстановительной плавки кремния в электрических печах, как правило, протекает в две стадии: вначале образуется карбид кремния как псевдоморфоза по углероду восстановителя, затем карбид кремния взаимодействует с оксидом кремния с образованием элементарного кремния.

Первая стадия процесса восстановления кремния



изучен довольно подробно и основные выводы исследователей сводятся к тому, что полнота и эффективность перехода кремния из оксидов в карбид в основном определяется в основном определяется физико – химическими свойствами углеродистых восстановителей.

Вторая стадия восстановления кремния



зависит от свойств карбидной фазы. Влияние вида углеродистого восстановителя на свойства карбида кремния изучено недостаточно, практический интерес здесь представляют свойства промежуточных фаз, образующихся в результате конверсии углерода и, прежде всего, их химическая активность относительно кремнезема.

Изучены, полученные с использованием различных восстановителей, физико – хими-

ческие свойства полученных карбидов кремния. Были определены объёмные и плотностные характеристики полученных образцов (таблица 1).

Таблица 1 - Пористость и удельная поверхность псевдоморфозы SiC – C , SiC

Показатели	Карбид кремния, на матрице		Карбид Ачесона
	древесного угля	нефтяного кокса	
Объём открытых пор, %	48,8 / 86,0	20,4 / 71,0	– / 18,0
Удельная поверхность, м ² /г	140,0 / 12,0	1,4 / 0,92	– / 0,20

На основании замеров, получены изменения удельного электросопротивления в интервале температур 1000 – 2000 К и сравнения их с карбидом, полученным в печах сопроотивления по методу Ачесона, вычислены интегральные характеристики УЭС, которые представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Удельное электросопротивление карбидов кремния

Восстановитель	Интегральное УЭС, Ом.см	
	исходные	SiC
Древесный уголь	1,48	7,04
Нефтяной кокс	0,81	6,17
Каменный уголь	1,86	–
Карбид Ачесона	–	7,84

Степень перехода углеродистых восстановителей в карбид кремния в процессе восстановительной плавки кремния зависит от физико – химических свойств углеродистых материалов и, в первую очередь, от степени развития поверхности. Превращении углерода в карбид сопровождается ростом удельного электросопротивления; активность переходных фаз и карбида кремния, полученного из различных восстановителей, по отношению в кремнезёму, пропорциональна активности углеродистых восстановителей.

Химическая активность определялась по взаимодействию с диоксидом кремния промежуточных фаз и карбидов кремния в интервале температур 1800 – 2200 К, и оценена по скорости изменения массы навески. Результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Реакционная способность карбидов кремния

Восстановитель	Реакционная способность		Температура начала взаимодействия SiC+SiO ₂ , К	
	SiO ₂ +3C	SiC	SiO ₂ +3C	SiC
Древесный уголь	0,292	0,261	1788	1834
Каменный уголь Д	0,219	0,242	1839	1895
Нефтяной кокс	0,190	0,233	1902	1943
Карбид Ачесона	–	0,166	–	1963

Выводы:

1. Установлена зависимость химической активности карбида кремния и промежуточных фаз углеродистых восстановителей в зависимости от физических свойств углеродистых восстановителей. Для всех видов восстановителей, их промежуточных фаз и карбидов определены температуры начала взаимодействия с кремнезёмом.

2. Использование отсевов древесного и каменного углей, класса – 5 мм в качестве восстановителя, приводит к получению карбида с более высокими технологическими свойствами.

3. Более активный карбид кремния ведёт к более высоким технико – экономическим показателям производства кремния.

Библиографический список

1. Черных А.Е., Зельберг Б.И., Ёлкин К.С. и др. Теория и практика получения актив-

ного карбида кремния. М., Metallurgia, 1997, 170 с.

2. Ёлкин К.С., Зельберг Б.И., Баранцев А.Г., Крючков В.К., Ёлкин Д.К., Яковлев С.П. Производство кремния. Справочник металлурга. Санкт-Петербург, МАНЭБ, 2013, 364 с.

3. Порада А.Н., Гасик М.И. Электротермия неорганических материалов.- М.: Metallurgia, - 1990. - 232 с.

4. Ёлкин К.С., Ёлкин Д.К. Исследование физических свойств и реакционной способности переходных фаз углеродистых восстановителей применительно к производству карбида кремния. Сб. научных работ «Совершенствование технологии и оборудования в производстве кремния и кремнистых ферросплавов, РУСАЛ ИТЦ, Красноярск, 2012, С. 16-19.

5. Воробьев В.П. Карборундсодержащий углеродистый восстановитель – высокоэффективный компонент в шихтах для получения кремния и кремнистых ферросплавов. Сб. тезисов докладов VII Международного конгресса «Цветные металлы и минералы», Красноярск - 2015, С. 669-671.

УДК 669.18

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ КОЛЕСНОЙ СТАЛИ КАЛЬЦИЕМ И БАРИЕМ НА МОДИФИЦИРОВАНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ

Гайворонский А.В., Павлова Н.В.

*Акционерное общество «Выксунский металлургический завод»,
г. Выкса, Россия, gajvoronskij_av@vsw.ru*

Аннотация. Представлены результаты промышленных испытаний процесса микролегирования барием колесного металла при внепечной обработке стали, с целью повышения микрочистоты металла.

Ключевые слова: барий, кальций, микролегирование, модифицирование неметаллических включений.

RESEARCH OF THE INFLUENCE OF WHEEL STEEL MICRO-ALLOYING BY CALCIUM AND BARIUM ON MODIFICATION OF NON-METAL INCLUSIONS

Gaivoronskiy A.V., Pavlova N.V.

*Joint Stock Company “Vyksa Metallurgical Plant”,
Vyksa, Russia, gajvoronskij_av @ vsw.ru*

Abstract. The results of industrial tests of the barium microalloying process of wheeled metal during out-of-furnace steel processing are presented with the aim of increasing the micro purity of metal.

Key words: barium, calcium, microalloying, modification of non-metallic inclusions

Значительная доля грузовых и пассажирских перевозок в РФ приходится на железнодорожный транспорт. Безопасность и эффективность перевозок в значительной мере зависят от надежности подвижного состава и рельсового пути. Кроме того, на железнодорожном транспорте наблюдается устойчивая тенденция по увеличению нагрузки на ось, с целью увеличения пропускной возможности железных дорог приводит к увеличению циклических динамических нагрузок при контакте «железнодорожное колесо – рельс», возникновению дополнительных контактно-усталостных напряжений, способствующих разрушению колеса.

С целью снижения негативного влияния НВ на свойства металла, за счет более полного удаления их из расплава или так называемого перевода их из «опасных» и «вредных» во

включения с нейтральными или положительными характеристиками, особенно в случае, если достаточно полное удаление включений связано с большими затратами, широко применяется модифицирование неметаллических включений.

Одним из перспективных путей для дальнейшего совершенствования механизма модифицирования НВ, может являться замена повсеместно используемого силикокальция лигатурами на основе бария. Положительные результаты использования порошковой проволоки с наполнителем из смеси силикокальция с силикобарием, связанные с улучшением механических свойств рельсов и значительным росту их стойкости были получены на ОАО НТМК [1]. Многочисленные примеры успешного использования барийсодержащих лигатур для обработки металла различного назначения приведены в работах [2, 3]. Учитывая высокие поверхностно-активные свойства бария, он способен защитить поверхность разливаемой стали от воздействия воздуха вследствие многократного увеличения его поверхностной концентрации [4].

При добавке в сталь комплексных кремнистых сплавов с барием возможно образование легкоплавких оксидных соединений. В системе BaO-CaO-SiO₂ имеется эвтектика BaSiO₃-CaSiO₃, плавящаяся при температуре 1268°С [5].

Таким образом, при раскислении стали комплексными барийсодержащими сплавами в металле возможно образование легкоплавких соединений и эвтектик, увеличивающих седиментационные свойства неметаллических включений. Раскисление стали барием имеет не только термодинамические, но и кинетические преимущества, которые заключаются в быстром удалении продуктов раскисления из металлического расплава. Этому способствуют высокая реакционная способность бария и его оксида, легкоплавкость ряда барийсодержащих фаз и летучесть оксида бария [6].

Этот опыт делает целесообразной проверку эффективности применения барийсодержащих модификаторов при получении колёсного металла в условиях АО «ВМЗ». Это связано с их близкими физико-химическими свойствами, но, в то же время, барий имеет ряд преимуществ с технологической точки зрения по отношению к кальцию.

Благодаря более низкой температуре плавления (729 °С) он раньше, чем кальций (839 °С), начинает взаимодействие со сталью, а вследствие более высокой температуры испарения (1637 °С), чем у кальция (1484 °С) при температурах проведения металлургических процессов не будет испаряться и станет расходоваться в основном на связывание и удаление кислорода, серы, фосфора, к которым он имеет большое сродство.

Таким образом, можно предположить, что барий проявляет себя в стали как более сильный модификатор, чем кальций. Его введение должно привести к улучшению пластических свойств и более благоприятному виду неметаллических включений, что должно способствовать повышению эксплуатационной стойкости ж/д колес.

Описание опытной технологии

Отличие опытной технологии от базовой заключается в замене вводимой после окончания вакуумирования порошковой проволоки с силикокальциевым наполнителем на порошковую проволоку с силикобариевым наполнителем.

В ходе испытаний обработано 36 плавов – ковшей колёсного металла по ГОСТ 10791-2011, категория А.

Усредненный химический состав опытных и сравнительных плавов приведен в таблице 1.

Таблица 1 Химический состав опытных и сравнительных плавов

Содержание основных элементов, масс. %						
С	Mn	Si	P	S	Al	Ca
опытная технология						
0,59	0,72	0,28	0,012	0,007	0,0035	0,0016
базовая технология						
0,59	0,75	0,31	0,011	0,006	0,0024	0,0017

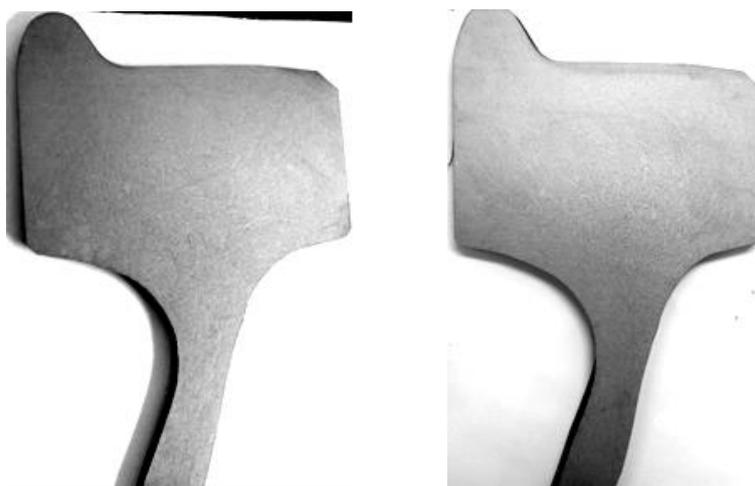
Из данных таблицы 1 следует, что химический состав плавков удовлетворяет требованиям ГОСТ 10791-2011.

Следует отметить, что содержание кальция в опытных и сравнительных плавках находится на одном уровне. Содержание кальция в опытных плавках находилось в пределах 13...20 ppm (в среднем 16 ppm) на сравнительных плавках содержание кальция находилось в пределах 12...21 ppm (в среднем 17 ppm).

При модифицировании колесной стали роль кальция и бария в металле сводится к их влиянию на состав и форму оксидных включений, которая заключается в образовании глобулярных алюминатов кальция вместо скоплений глинозема и шпинели. Образование включений, которые до и после прокатки сохраняют глобулярную форму, считается одним из важнейших достижений внепечного рафинирования стали порошковой проволокой, содержащей кальций. Исследования неметаллических включений в стали показывают, что обработка металла порошковой проволокой с комплексным модификатором на основе бария и кальция преобразует сульфиды, оксиды алюминия и алюмосиликаты в глобулярные включения алюминатов кальция с оболочкой, из сульфидов.

Металлографические исследования качества железнодорожных колес, изготовленных из металла, отлитого по новой технологии.

При выполнении работы использован широкий комплекс исследований, включая оценку макро- и микроструктуры металла, качественный и количественный анализ загрязненности неметаллическими включениями с применением новейших современных технологий. Результаты металлографических исследований опытного металла показали, что модифицирование колесной стали силикокальцийбариевой лигатурой оказывает благотворное действие на сульфидные включения, форма которых приблизилась к глобулярной.



а

б

а - опытная технология; б – базовая технология

Рисунок 1 - Макроструктура радиального темплета обода железнодорожного колеса:

Модифицирование колесной стали силикокальцийбариевыми лигатурами оказало благотворное действие на сульфидные включения, форма которых приблизилась к глобулярной.

Макроструктура колес опытного металла удовлетворяет требованиям ГОСТ 10791-2011. По визуальной оценке, в макроструктуре опытных колес дендритный рисунок немного мельче и плотнее, чем в макроструктуре колес, изготовленных из металла, отлитого по базовой технологии (рисунки 1 и 2). А если измельчается литая структура металла, получается и более мелкое зерно в прокате.

Проведен сравнительный анализ микроструктуры опытного и базового металла на глубине 40 мм от поверхности катания.

Микроструктура опытного и сравнительного металла идентична и представлена на глубине 30 мм от поверхности катания дисперсным перлитом и разбитой сеткой феррита по

границам зерен, что соответствует термообработанному состоянию колесного металла. Величина зерна соответствует 7 номеру по ГОСТ 5639.

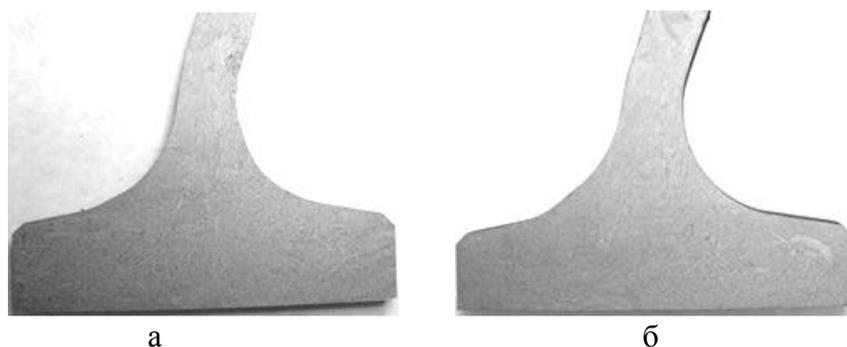
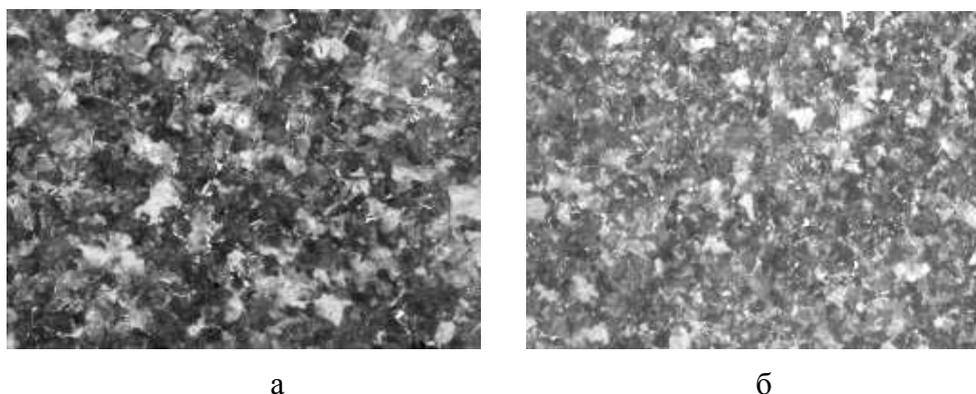


Рисунок 2 - Макроструктура радиального темплета ступицы железнодорожного колеса: а - опытная технология; б – базовая технология

В опытном металле зерно несколько мельче и более равномерное (7 номер), чем в базовом (5-6 номер) (рисунок 3).

В результате исследования шлифов, изготовленных из опытного металла, было установлено, что для всех образцов характерно наличие глобулярных сульфидов и сложных оксисульфидных неметаллических включений.

В составе всех образцов наблюдаются глобулярные оксисульфиды, в которых центральная часть включения угловатой формы, состоящая из окислов алюминия, магния и марганца (т. 011), расположена внутри включения (т. 012 и 010), содержащего алюмосиликаты кальция в соединении с некоторыми другими элементами (Mg, Ba, Ti и др.).



а - опытная технология x 100; б – базовая технология, x 100

Рисунок 3 - Микроструктура исследованного металла

Пример кислородного включения, глобуляризация которого прошла успешно, показан на рисунке 4 в составе которых темная сердцевина неправильной формы, состоящая из окислов алюминия и магния, расположена внутри включения, содержащего алюмосиликаты кальция и кремния, иногда в соединении с серой и кальцием (сульфид кальция).

Известно, что алюмосиликаты кальция имеют температуру плавления ниже температуры внепечной обработки стали и разливки, поэтому в расплаве они находятся в жидком состоянии и имеют форму, близкую к глобулярной. В затвердевшей стали благоприятная форма неметаллических включений сохраняется. Кроме того, при горячей деформации металла включения такого состава в минимальной степени склонны к изменению формы и размеров, что должно положительно отражаться на механических и эксплуатационных показателях.

В немодифицированных включениях оболочка из алюмосиликата кальция и кремния не образовалась. Микрорентгеноспектральный анализ модифицированного включения в металле колеса опытной плавки представлен на рисунке 5.

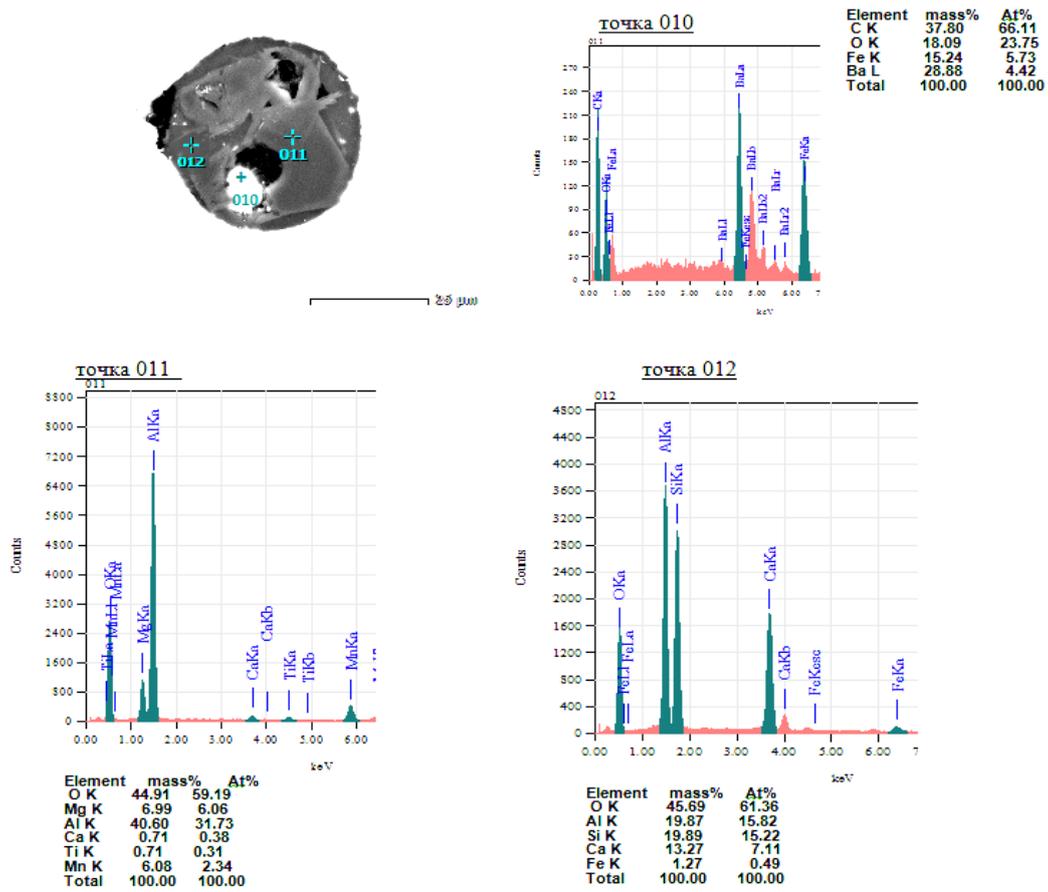


Рисунок 4 - Микрорентгеноспектральный анализ модифицированного включения в металле колеса опытной плавки

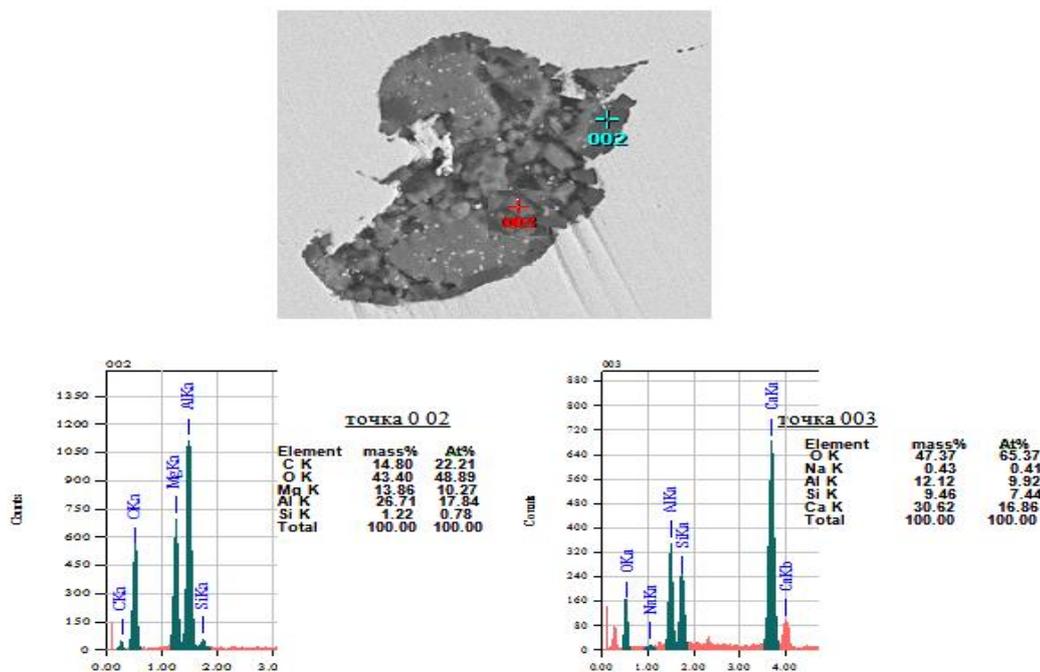
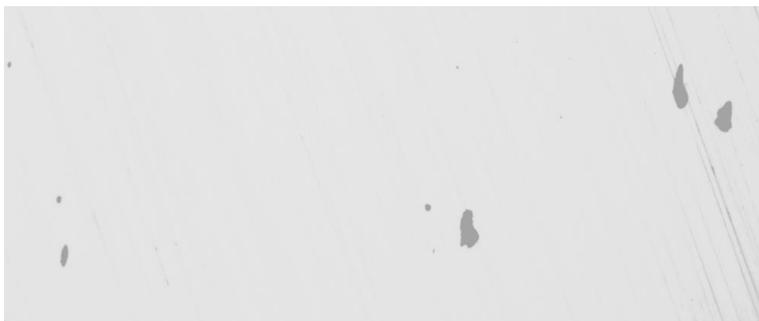


Рисунок 5 - Микрорентгеноспектральный анализ не модифицированных неметаллических включений

Наличие пленочных железо-марганцевых сульфидов незначительное, в основном сульфиды имеют округлую чечевидную форму и состав $\text{CaS}\cdot\text{MnS}\cdot\text{FeS}$. Это характерно, в основном, для опытного металла, что говорит о положительном действии кальция на морфологию включений и их глобуляризацию (рисунок 6).



х 200

Рисунок 6 - Чечевидные сульфидные включения $\text{CaS}\cdot\text{MnS}\cdot\text{FeS}$

Проведен сравнительный анализ различных вариантов технологий производства стали, определены оптимальные параметры выплавки колесного металла с целью удовлетворения требованиям наиболее жестким требованиям колес категории 1 ГОСТ 10791-2011 для российского рынка, категории А по EN 13262:2004+A2:2011 для европейских стран.

Весь опытный металл проходил оценку загрязненности неметаллическими включениями на шести шлифах от плавки по шкалам ГОСТ 1778-70 по методу Ш1. Усредненный максимальный балл загрязненности неметаллическими включениями всех исследуемых плавков приведен в таблице 2.

Анализ загрязненности металла неметаллическими включениями выплавленной по опытной и базовой технологиям по ГОСТ 1778-70, метод Ш1 показал, что загрязненность опытного металла по силикатам недеформируемым по максимальному баллу на 55% ниже чем загрязненность металла, выплавленной по базовой технологии, а силикатами пластичными, хрупкими и оксидами точечными находилась на одном уровне.

Таблица 2 - Максимальный балл загрязненности неметаллическими включениями металла, отлитого по опытной и базовой технологиям по ГОСТ 10791, категория А.

Силикаты хрупкие (СХ)	Силикаты пластичные (СП)	Силикаты недеформируемые (СН)	Сульфиды	Оксиды точечные (ОТ)
Опытная технология, балл				
0,7	1,0	1,6	1,1	0,9
СХ+СП+СН+ОТ= 4,2				
Базовая технология, балл				
0,7	1,1	2,5	2,0	1,0
СХ+СП+СН+ОТ= 5,3				
Требования ГОСТ 10791-2011, категория А				
1,5	1,5	2,0	1,5	1,5

Загрязненность металла, отлитого по опытной технологии, удовлетворяет требованиям ГОСТ 10791-2011 для железнодорожных колес категории А по всем видам включений.

Оценку загрязненности для определения соответствия чистоты опытного металла стандарту EN 13262:2004+A2:2011 категории 1 проводили по ISO 4967.

Результаты оценки загрязненности колесного металла, отлитого по опытной и базовой технологиям представлены в таблице 3. Максимальные значения сульфидов и оксидов+поры находится в пределах требований стандарта EN 13262:2004+A2:2011.

Таблица 3 Результаты контроля чистоты металла по ISO 4967

Сульфиды А		Алюминаты В		Силикаты С		Глобулярные окислы D		B+C+D	
Тон-кие	Тол-стые	Тон-кие	Тол-стые	Тон-кие	Тол-стые	Тон-кие	Тол-стые	Тон-кие	Тол-стые
опытная технология									
0,6	0	0	0	0,4	0,8	0,7	0	1,1	0,8
базовая технология									
0,7	0	0	0	0,8	1,1	0,8	0	1,6	1,1
Требования BS EN 13262:2004+A2:2011, категория 1									
1,5	1,5	1,5	1,0	1,5	1,0	1,5	1,0	3,0	2,0

Анализ загрязненности металла неметаллическими включениями опытной и базовой технологий по ISO 4967 показал, что загрязненность опытного металла ниже по всем видам включений.

Загрязненность металла, отлитого по опытной технологии, удовлетворяет требованиям стандарта EN 13262:2004+A2:2011 для железнодорожных колес категории 1 по всем видам включений.

Выводы:

1. Использование для модифицирования колесного металла порошковой проволоки с силикобариевым наполнителем вместо порошковой проволоки с силикокальциевым наполнителем СК-30 позволило практически полностью перевести неметаллические включения в глобулярную форму, повысить чистоту стали по всем видам включений, как по среднему, так и по максимальному баллу, несколько измельчить величину зерна металла на 1-2 балла.

2. В опытном металле на глубине 40 мм от поверхности катания колеса, зерно несколько мельче и более равномерное (7 номер), чем по текущей технологии (5-6 номер).

3. Загрязненность неметаллическими включениями опытного металла удовлетворяет требованиям ГОСТ 10791-2011 г. для категории А и стандарту EN 13262: 2004+A2:2011 для категории 1.

4. Освоение технологии серийного производства колесной стали с применением после окончания вакуумирования порошковой проволоки с силикобариевым наполнителем позволит компании выйти на новые рынки сбыта и увеличить объемы экспортных поставок в страны дальнего зарубежья.

Библиографический список

1. Дерябин А.А. Эффективность нанотехнологии модифицирования рельсовой стали барием / Дерябин А.А., Павлов В.В., Могильный В.В. и др. // Сталь. 2007. №11. С.134-141.
2. Голубцов В.А. Теория и практика введения добавок в сталь вне печи. – Челябинск. 2006. -423с.
3. Рябчиков И.В. Модификаторы и технология внепечной обработки железоуглеродистых сплавов. -М.: Экомет. 2008. -400с.
4. Пашкеев И.Ю. Влияние бария на контактное взаимодействие стали X18H10T с оксидными материалами / И.Ю. Пашкеев., Г.Г. Михайлов // Вестник ЮУрГУ.2005.С.42-45.
5. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 1. Двойные системы. Л.: Наука, 1969.-822с.
6. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Бойкова А.И. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 32. Тройные системы. Л.: Наука, 1972. -448с.

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВАХ Ni-Co

Александров А.А., Дашевский В.Я.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Москва, Россия, a.a.aleksandrov@gmail.com*

Аннотация. Проведен термодинамический анализ растворов кислорода в расплавах системы Ni-Co, содержащих Cr, Mn, Si, Ti, Al. Определены константы равновесия реакций раскисления изученных расплавов указанными элементами. Рассчитаны коэффициенты активности при бесконечном разбавлении и параметры взаимодействия в сплавах различного состава. Получены концентрационные зависимости растворимости кислорода в изученных сплавах от содержания кобальта и элемента-раскислителя.

Ключевые слова: система Ni-Co, Cr, Mn, Si, Ti, Al, параметры взаимодействия, расплавы, кислород, растворимость.

THERMODYNAMICS OF OXYGEN SOLUTIONS IN Ni-Co MELTS

Aleksandrov A.A., Dashevskii V.Ya.

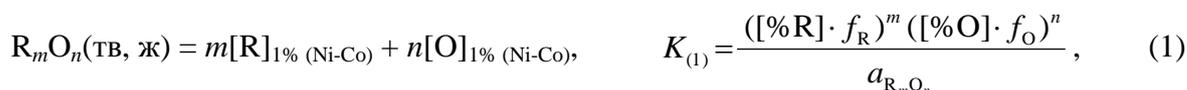
*Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia, a.a.aleksandrov@gmail.com*

Abstract. A thermodynamic analysis of oxygen solutions in Ni-Co melts containing Cr, Mn, Si, Ti, Al was performed. The equilibrium constants of deoxidation reactions of the studied melts with the indicated elements were determined. The activity coefficients at infinite dilution and interaction parameters in alloys of different composition were calculated. The concentration dependences of the oxygen solubility in the studied alloys on the cobalt and the deoxidizing element contents are obtained.

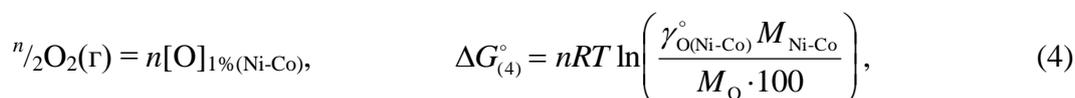
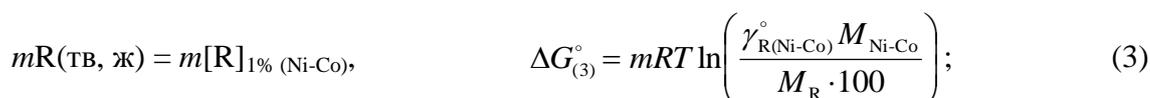
Keywords: Ni-Co system, Cr, Mn, Si, Ti, Al, interaction parameters, melts, oxygen, solubility.

Сплавы системы Ni-Co широко используют в современной технике [1]. Одной из вредных примесей в этих сплавах является кислород, который находится в металле, как в растворенном виде, так и в виде неметаллических включений. Присутствие кислорода приводит к снижению физико-механических свойств сплавов. Для практики производства никель-кобальтовых сплавов представляет значительный интерес изучение влияния элементов-раскислителей на растворимость кислорода в них.

Процесс раскисления расплавов системы Ni-Co элементом-раскислителем (R) может быть описан реакцией



которая может быть представлена как сумма реакций



где $\gamma_{i(\text{Ni-Co})}^{\circ}$ – коэффициент активности компонента i в расплаве при бесконечном разбавлении;

M_i – молекулярная масса компонента i . В качестве стандартного состояния для элементов-раскислителей и кислорода, растворенных в никель-кобальтовом расплаве, выбран обладающий свойствами идеального разбавленного раствора 1 %-ный раствор.

Для расплавов системы Ni-Co значения коэффициента активности $\gamma_{i(\text{Ni-Co})}^{\circ}$ рассчитывали по уравнению [2]

$$\ln \gamma_{i(\text{Ni-Co})}^{\circ} = X_{\text{Ni}} \ln \gamma_{i(\text{Ni})}^{\circ} + X_{\text{Co}} \ln \gamma_{i(\text{Co})}^{\circ} + X_{\text{Ni}} X_{\text{Co}} \left[X_{\text{Co}} \left(\ln \gamma_{i(\text{Co})}^{\circ} - \ln \gamma_{i(\text{Ni})}^{\circ} + \varepsilon_{i(\text{Co})}^{\text{Ni}} \right) + X_{\text{Ni}} \left(\ln \gamma_{i(\text{Ni})}^{\circ} - \ln \gamma_{i(\text{Co})}^{\circ} + \varepsilon_{i(\text{Ni})}^{\text{Co}} \right) \right],$$

а молекулярной массы – по формуле $M_{\text{Ni-Co}} = M_{\text{Ni}} X_{\text{Ni}} + M_{\text{Co}} X_{\text{Co}}$.

Концентрация кислорода в расплаве, равновесная с заданным содержанием элемента-раскислителя может быть рассчитана по уравнению

$$\lg [\% \text{O}]_{\text{Ni-Co}} = \frac{1}{n} \left\{ \lg K_{(1)} + \lg a_{\text{R}_m \text{O}_n} - m \lg [\% \text{R}] - \left[m e_{\text{R}(\text{Ni-Co})}^{\text{R}} + n e_{\text{O}(\text{Ni-Co})}^{\text{R}} \right] [\% \text{R}] - \left[n e_{\text{O}(\text{Ni-Co})}^{\text{O}} + m e_{\text{R}(\text{Ni-Co})}^{\text{O}} \right] [\% \text{O}] \right\}. \quad (5)$$

Величину $[\% \text{O}]$ в правой части уравнения (5) можно выразить через отношение $(K_{(1)}/[\% \text{R}]^m f_{\text{R}}^m)^{1/n}$, тогда уравнение (5) примет вид

$$\lg [\% \text{O}]_{\text{Ni-Co}} = \frac{1}{n} \left\{ \lg K_{(1)} + \lg a_{\text{R}_m \text{O}_n} - m \lg [\% \text{R}] - \left[m e_{\text{R}(\text{Ni-Co})}^{\text{R}} + n e_{\text{O}(\text{Ni-Co})}^{\text{R}} \right] [\% \text{R}] - \left[n e_{\text{O}(\text{Ni-Co})}^{\text{O}} + m e_{\text{R}(\text{Ni-Co})}^{\text{O}} \right] \left(K_{(1)}/[\% \text{R}]^m f_{\text{R}}^m \right)^{1/n} \right\}. \quad (5a)$$

В ряде случаев, чтобы учесть взаимное влияние компонентов раствора на их термодинамические характеристики, используют параметры взаимодействия второго порядка r_{O}^{R} и r_{R}^{O} , тогда уравнение (5a) примет вид

$$\lg [\% \text{O}]_{\text{Ni-Co}} = \frac{1}{n} \left\{ \lg K_{(1)} + \lg a_{\text{R}_m \text{O}_n} - m \lg [\% \text{R}] - \left[m e_{\text{R}(\text{Ni-Co})}^{\text{R}} + n e_{\text{O}(\text{Ni-Co})}^{\text{R}} \right] [\% \text{R}] - \left[n e_{\text{O}(\text{Ni-Co})}^{\text{O}} + m e_{\text{R}(\text{Ni-Co})}^{\text{O}} \right] \left(K_{(1)}/[\% \text{R}]^m f_{\text{R}}^m \right)^{1/n} - n r_{\text{O}(\text{Ni-Co})}^{\text{R}} [\% \text{R}]^2 - m r_{\text{R}(\text{Ni-Co})}^{\text{O}} \left(K_{(1)}/[\% \text{R}]^m f_{\text{R}}^m \right)^{2/n} \right\}. \quad (5б)$$

Поскольку расплавы системы Ni-Co близки к идеальным [3], значение величины параметров взаимодействия $e_{i(\text{Ni-Co})}^j$ рассчитывали по уравнению

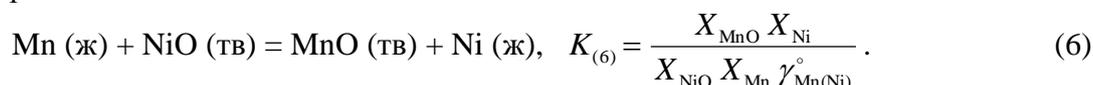
$$\varepsilon_{i(\text{Ni-Co})}^j = \varepsilon_{i(\text{Ni})}^j X_{\text{Ni}} + \varepsilon_{i(\text{Co})}^j X_{\text{Co}}.$$

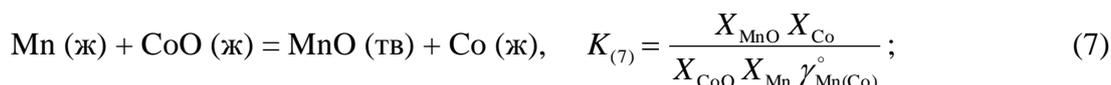
Проведен термодинамический анализ растворимости кислорода в расплавах системы Ni-Co, содержащих Cr [4], Mn [5], Si [6], Ti [7] и Al [8]. Рассчитанные значения константы равновесия реакции (1), значения коэффициентов активности при бесконечном разбавлении $\gamma_{\text{R}}^{\circ}$ и $\gamma_{\text{O}}^{\circ}$ и параметров взаимодействия при 1873 К приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Значения констант равновесия реакции (1), коэффициентов активности и параметров взаимодействия для расплавов системы Ni-Co при 1873 К

Параметр	Co, %					
	0	20	40	60	80	100
$\lg K_{Cr}$	-7,753	-7,522	-7,326	-7,172	-7,070	-7,029
$\lg K_{Mn}$	-3,048	-2,940	-2,821	-2,707	-2,612	-2,554
$\lg K_{Si}$	-6,563	-6,446	-6,424	-6,448	-6,469	-6,485
$\lg K_{Ti} (TiO_2)$	-7,581	-7,454	-7,391	-7,395	-7,472	-7,625
$\lg K_{Ti} (Ti_3O_5)$	-19,621	-19,356	-19,262	-19,346	-19,614	-20,073
$\lg K_{Ti} (Ti_2O_3)$	-11,597	-11,458	-11,427	-11,507	-11,699	-12,005
$\lg K_{Al}$	-13,739	-13,775	-14,166	-14,716	-15,227	-15,501
γ_O°	0,337	0,271	0,224	0,191	0,171	0,161
γ_{Cr}°	0,460	0,523	0,580	0,620	0,630	0,600
γ_{Mn}°	1,50	1,454	1,337	1,199	1,078	1,0
γ_{Si}°	$0,9 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$
γ_{Ti}°	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$9,1 \cdot 10^{-4}$
γ_{Al}°	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
e_O^O	0	0	0	0	0	0
e_{Cr}^{Cr}	0,0083	0,0067	0,0050	0,0033	0,0017	0
e_O^{Cr}	-0,150	-0,134	-0,118	-0,102	-0,086	-0,07
e_{Cr}^O	-0,500	-0,448	-0,396	-0,344	-0,292	-0,240
r_O^{Cr}	$2,415 \cdot 10^{-3}$	$1,937 \cdot 10^{-3}$	$1,457 \cdot 10^{-3}$	$0,974 \cdot 10^{-3}$	$0,488 \cdot 10^{-3}$	0
e_{Mn}^{Mn}	0,0048	0,0057	0,0066	0,0075	0,0084	0,0093
e_O^{Mn}	-0,450	-0,400	-0,351	-0,301	-0,250	-0,20
e_{Mn}^O	-1,503	-1,365	-1,200	-1,034	-0,867	-0,70
e_{Si}^{Si}	0,190	0,162	0,134	0,106	0,078	0,050
e_O^{Si}	-0,065	-0,093	-0,121	-0,149	-0,178	-0,206
e_{Si}^O	-0,110	-0,161	-0,212	-0,263	-0,314	-0,365
e_{Ti}^{Ti}	0,080	0,077	0,074	0,070	0,067	0,064
e_O^{Ti}	-0,510	-0,506	-0,503	-0,499	-0,495	-0,492
e_{Ti}^O	-1,535	-1,524	-1,513	-1,502	-1,490	-1,479
r_O^{Ti}	0,036	0,036	0,036	0,036	0,036	0,036
e_{Al}^{Al}	0,085	0,083	0,081	0,080	0,078	0,076
e_O^{Al}	-1,470	-1,506	-1,542	-1,578	-1,614	-1,650
e_{Al}^O	-2,482	-2,542	-2,603	-2,664	-2,725	-2,786

В случае марганца оксидная фаза помимо MnO содержит NiO и CoO, поэтому следует рассматривать реакции





В приближении совершенных растворов для оксидной фазы для реакций (6) и (7) можно записать

$$\frac{X_{\text{MnO}}}{X_{\text{NiO}}} = \frac{K_{(6)} \gamma_{\text{Mn(Ni-Co)}}^{\circ} X_{\text{Mn}}}{X_{\text{Ni}}}, \quad \frac{X_{\text{MnO}}}{X_{\text{CoO}}} = \frac{K_{(7)} \gamma_{\text{Mn(Ni-Co)}}^{\circ} X_{\text{Mn}}}{X_{\text{Co}}}, \quad X_{\text{MnO}} + X_{\text{NiO}} + X_{\text{CoO}} = 1,$$

что позволяет рассчитать мольную долю MnO в оксидной фазе.

Зависимость констант равновесия реакции (1) взаимодействия элемента-раскислителя с кислородом, растворенным в расплаве, от состава сплава приведены на рис. 1. Значения констант равновесия приведены для реакции взаимодействия элементов с одним атомом кислорода, растворенного в расплаве, что позволяет сделать сравнение приведенных зависимостей более наглядным.

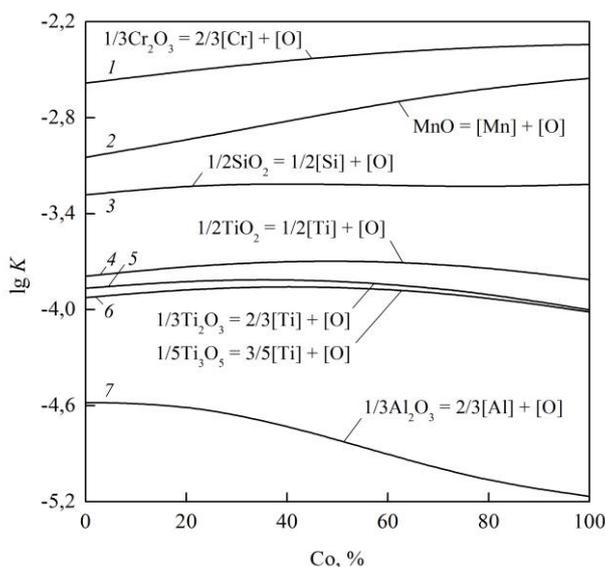


Рисунок 1 - Зависимость константы равновесия реакции раскисления Cr (1), Mn (2), Si (3), Ti (4–6) и Al (7) расплавов системы Ni-Co от состава основы сплава при 1873 К

Как видно из приведенных данных, величина константы равновесия реакции (1) в случае Cr, Mn и Si незначительно снижается по абсолютной величине по мере увеличения содержания кобальта в расплаве. Это можно объяснить слабым изменением сил связей атомов Cr, Mn и Si в расплаве. В случае Ti величина константы равновесия реакции (1) до 40% Co снижается по абсолютной величине, а затем растет. Это можно объяснить, с одной стороны, ослаблением силы связи атомов Ti ($\gamma_{\text{Ti(Ni)}}^{\circ} = 1,9 \cdot 10^{-4}$; $\gamma_{\text{Ti(Co)}}^{\circ} = 9,1 \cdot 10^{-4}$), а с другой, усилением сил связи атомов кислорода в расплаве ($\gamma_{\text{O(Ni)}}^{\circ} = 0,357$; $\gamma_{\text{O(Co)}}^{\circ} = 0,161$). В случае Al величина константы равновесия реакции (1) возрастает по абсолютной величине по мере увеличения содержания кобальта в расплаве. Это можно объяснить существенным ослаблением сил связей атомов Al в расплаве ($\gamma_{\text{Al(Ni)}}^{\circ} = 2,2 \cdot 10^{-4}$; $\gamma_{\text{Al(Co)}}^{\circ} = 5,0 \cdot 10^{-3}$).

Полученные зависимости концентрации кислорода в расплаве от содержания элемента-раскислителя для расплавов системы Ni-Co различного состава, содержащих Cr, Mn, Si, Ti и Al, приведены на рисунке 2.

В случае расплавов всех составов наибольшая раскислительная способность у Al, меньшая, но достаточно высокая раскислительная способность у Ti. В порядке убывания раскислительной способности остальные элементы можно расположить в ряд: Si, Mn, Cr. От никеля к кобальту раскислительная способность Si, Mn и Cr незначительно снижается. Рас-

кислительная способность у Ti по мере увеличения содержания кобальта до 40% снижается, а потом растет. Раскислительная способность у Al от никеля к кобальту существенно возрастает. Изменение раскислительной способности элементов по мере возрастания содержания кобальта в расплаве связано как с изменением сил связей элементов-раскислителей и кислорода с основой сплава ($\gamma_{R(Ni-Co)}^O, \gamma_{O(Ni-Co)}^O$), так и с изменением их активности в расплаве ($e_{O(Ni-Co)}^O, e_{R(Ni-Co)}^R, e_{O(Ni-Co)}^R, e_{R(Ni-Co)}^O$). Горизонтальными штриховыми линиями на рисунке 2 показана растворимость кислорода в никель-кобальтовых расплавах данного состава [9].

Кривые растворимости кислорода в системах Ni-Co-Cr, Ni-Co-Mn, Ni-Co-Si, Ni-Co-Ti и Ni-Co-Al проходят через минимум (рисунок 2). Содержание элемента, которому соответствует минимальная концентрация кислорода, может быть определено по уравнению [10]

$$[\%R]' = - \frac{m}{2,3(m e_{R}^R + n e_{O}^R)}, \quad (8)$$

где m и n – коэффициенты в формуле оксида R_mO_n . Рассчитанные по уравнению (8) значения содержаний элементов в точках минимума и соответствующие им минимальные концентрации кислорода приведены в таблице 2 и на рисунке 3.

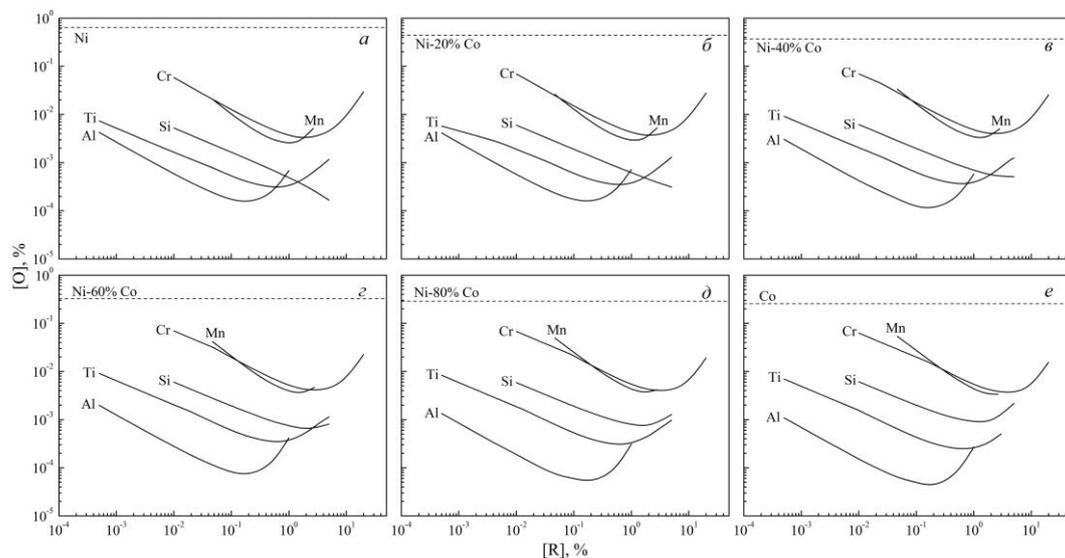


Рисунок 2 - Зависимость концентрации кислорода в расплавах системы Ni-Co от содержания элементов-раскислителей при 1873 К

Таблица 2 - Содержание элементов-раскислителей в точках минимума $[\%R]'$ при 1873 К и соответствующие им минимальные концентрации кислорода, %

Элемент	Co, %					
	0	20	40	60	80	100
$[\text{Cr}]'$	2,006	2,235	2,524	2,900	3,410	4,141
$[\text{O}]_{\text{Cr}}^{\text{min}}$	$3,13 \cdot 10^{-3}$	$3,47 \cdot 10^{-3}$	$3,72 \cdot 10^{-3}$	$3,83 \cdot 10^{-3}$	$3,74 \cdot 10^{-3}$	$3,43 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Mn}]'$	0,977	1,102	1,264	1,484	1,797	2,280
$[\text{O}]_{\text{Mn}}^{\text{min}}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Si}]'$	–	18,235	4,027	2,260	1,570	1,201
$[\text{O}]_{\text{Si}}^{\text{min}}$	–	$2,31 \cdot 10^{-4}$	$5,05 \cdot 10^{-4}$	$6,55 \cdot 10^{-4}$	$7,68 \cdot 10^{-4}$	$9,13 \cdot 10^{-4}$
$[\text{Ti}]'$	0,565	0,567	0,569	0,571	0,573	0,576
$[\text{O}]_{\text{Ti}}^{\text{min}}$	$2,98 \cdot 10^{-4}$	$3,36 \cdot 10^{-4}$	$3,50 \cdot 10^{-4}$	$3,36 \cdot 10^{-4}$	$2,96 \cdot 10^{-4}$	$2,39 \cdot 10^{-4}$
$[\text{Al}]'$	0,205	0,200	0,195	0,190	0,186	0,181
$[\text{O}]_{\text{Al}}^{\text{min}}$	$1,48 \cdot 10^{-4}$	$1,46 \cdot 10^{-4}$	$1,10 \cdot 10^{-4}$	$0,73 \cdot 10^{-4}$	$0,50 \cdot 10^{-4}$	$0,41 \cdot 10^{-4}$

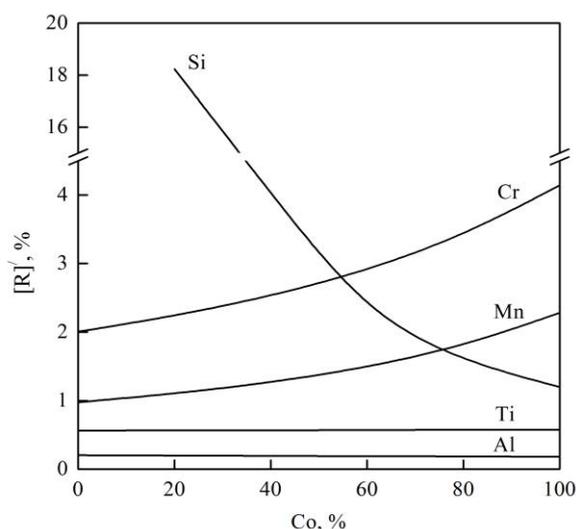


Рисунок 3 - Зависимость содержания элемента-раскислителя в точке минимума ($[\%R]'$) на кривых растворимости кислорода от содержания кобальта в расплавах Ni-Co при 1873 К

В случае хрома и марганца по мере повышения содержания кобальта в расплаве концентрация элемента-раскислителя в точке минимума увеличивается, а в случае кремния – уменьшается. В случае титана и алюминия по мере повышения содержания кобальта в расплаве концентрация элемента-раскислителя в точке минимума меняется незначительно.

Работа выполнена по государственному заданию №075-00746-19-00.

Библиографический список

1. Davis J.R. Nickel, Cobalt, and Their Alloys. ASM International: Materials Park, OH, USA, 2000. 422 p.
2. Frohberg M.G., Wang M. Thermodynamic properties of sulphur in liquid copper-antimony alloys at 1473 K // Z. Metallkd. 1990. V. 81. N. 7. S. 513–518.
3. Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T., Gleiser M., Kelly K.K. Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys. Ohio: Metals Park, Amer. Soc. Metals. 1973. 1435 p.
4. Александров А.А., Дашевский В.Я. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Ni-Co, содержащих хром // Металлы. 2016. № 4. С. 71–78.
5. Дашевский В.Я., Александров А.А., Леонтьев Л.И. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Ni-Co, содержащих марганец // Изв. вузов. Черная металлургия. 2019. № 6. С. 475–483.
6. Александров А.А., Дашевский В.Я. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Ni-Co, содержащих кремний // Изв. вузов. Черная металлургия. 2019. № 2. С. 163–167.
7. Александров А.А., Дашевский В.Я. Растворимость кислорода в расплавах системы Ni-Co, содержащих титан // Металлы. 2018. № 6. С. 81–87.
8. Александров А.А., Дашевский В.Я., Леонтьев Л.И. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Ni-Co, содержащих алюминий // Металлы. 2017. № 4. С. 58–62.
9. Дашевский В.Я., Александров А.А., Леонтьев Л.И. Термодинамика растворов кислорода в расплавах систем Fe-Ni, Fe-Co и Co-Ni // Изв. вузов. Черная металлургия. 2015. № 1. С. 54–60.
10. Дашевский В.Я., Александров А.А., Леонтьев Л.И. Термодинамика растворов кислорода при комплексном раскислении расплавов системы Fe-Co // Изв. вузов. Черная металлургия. 2014. № 5. С. 33–41.

**РАЗВИТИЕ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ДЕФЕКТОВ МЕТАЛЛА
ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА РЕЗУЛЬТАТЫ
НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ**

Жуков Д.В.^{1,2}, Коновалов С.В.¹

¹*Самарский национальный исследовательский университет имени
академика С.П. Королева, г. Самара, Россия, ksv@ssau.ru*

²*ООО «Газпром трансгаз Самара»,
г. Самара, Россия, dzetii@mail.ru*

***Аннотация.** Рассмотрен дефект трубы, представляющий собой выходящее наружу расслоение. Проведены металлографические исследования в дефектной, бездефектной и около дефектной зонах. Определены причины появления и развития дефекта, определен фазовый состав материала в дефектной зоне. Определены причины влияния структуры прикатанной зоны на результаты неразрушающего контроля. Предложены рекомендации по корректировке методов неразрушающего контроля подобных дефектов.*

***Ключевые слова:** металлургический дефект, отслоение, металлография, микроскопия, неразрушающий контроль.*

**DEVELOPMENT OF PRODUCTION DEFECTS OF METAL AT OPERATION
AND THEIR INFLUENCE ON RESULTS OF NONDESTRUCTIVE CONTROL**

Zhukov D.V.^{1,2}, Konovalov S.V.¹

¹*Samara National Research University, Samara, Russia, ksv@ssau.ru*

²*«Gazprom Transgaz Samara» LLC, Samara, Russia, dzetii@mail.ru*

***Abstract.** The manufacturing defect of a pipe representing of "backfin" type is considered. Metallographic researches in defective, Metallographic researches in defective, faultless and around defective zones are conducted. The reasons of emergence and development of defect are defined, the phase composition of material in a defective zone is defined. The reasons of influence of structure of a defect zone on results of nondestructive control are defined.*

***Keywords:** metallurgical defect, backfin, metallography, microscopy, nondestructive control.*

Часть продукции металлургического производства содержит дефекты структуры, сложно поддающиеся выявлению современными методами контроля. В результате, такая продукция устанавливается в оборудование, в том числе в оборудование опасных производственных объектов, таких как магистральные газопроводы. Согласно опубликованному в марте 2018 года докладу Европейской группы по сбору данных об инцидентах на газопроводах (EGIG) дефекты материала труб совместно с конструктивными дефектами занимают третье место по числу инцидентов, что составляет около 18% за десятилетний период с 2007 по 2018 год [1].

Известно значительное количество исследований дефектов труб, полученных методами проката, возникающих или обнаруживаемых в процессе эксплуатации. В работах [2, 3] приведено исследование стресс-коррозионных дефектов. В работе [4] исследовано влияние критериев разрыва труб от дефекта проката раскатной пригар. В работе [5] исследованы дефекты поверхности листового проката вкатанная окалина. В работе [6] рассмотрено влияние на безопасную эксплуатацию трубопроводов механических повреждений.

Однако, методика определения характеристик протяженных производственных дефектов проката, проявившихся после продолжительной эксплуатации, остается малоизученной, недостаточно научно обоснованных рекомендаций по неразрушающему контролю таких

дефектов, учитывающих особенности образования и развития. Соответственно, некорректное определение реальных физических характеристик дефектных участков, отсутствие четких признаков классификации подобных дефектов по степени опасности влияет на их оценку, проведение расчетов на прочность и выбор способов ремонта.

В данной работе, продолжая исследование, проведенные в [7], рассмотрены проблемные вопросы диагностики и оценки производственного дефекта металла трубы, проявившегося через 20 лет после начала эксплуатации. Проведен комплекс металлографических работ и неразрушающего контроля.

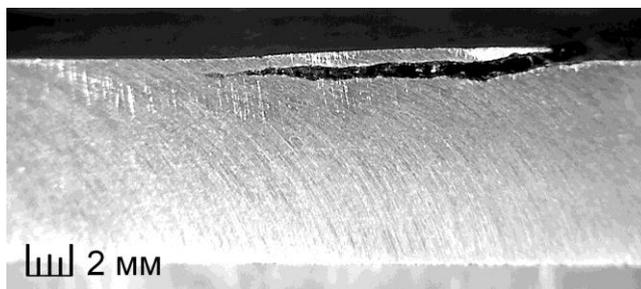


Рисунок 1 – Дефектный участок трубы.

Объект исследований: образцы с участками дефектных зон, вырезанные из стальной одношовной трубы (рис.1). Труба, изготовленная из стали 17Г1С, толщиной стенки 9 мм, наружным диаметром 530 мм, находилась в эксплуатации под высоким внутренним давлением более 20 лет. При демонтаже трубы выявлено расхождение приборных показаний, полученных при полевом контроле и фактической толщины отслоения дефектной зоны.

Таблица 1 – Условия и результаты измерений.

Сторона контроля	Условия	Измеренная толщина, мм		Толщинограмма
		мин.	макс.	
Визуально-измерительный контроль на срезе образца	–	0,6	1,5	Рисунок 2а
Ультразвуковая толщинометрия по наружной поверхности	До просушки	0,7	5,5	Рисунок 2б
	После просушки	0,7	1,5	Рисунок 2в
Ультразвуковая толщинометрия по внутренней поверхности	До просушки	8,0	8,5	Рисунок 2г
	После просушки	8,0	8,5	

В лабораторных условиях проведена повторная ультразвуковая толщинометрия и металлографические исследования металла трубы. Толщина основного металла составляла от 9,1 до 9,7 мм. Толщинометрия над дефектной зоной показала значительно расходящиеся показания, лежащие в диапазоне от 0,7 до 5,5 мм (рисунок 2б). При этом, на вырезанном образце (рисунок 1, рисунок 2а) отчетливо видно, что глубина дефекта не превышает 1,5 мм. Для определения причин искажения показаний, образец был помещен в сушильную камеру на 24 часа, после чего подвергнут повторному контролю. При контроле просушенного образца, показания не превышали 1,5 мм, что совпадало с характером дефекта на срезе образца. При контроле образца с обратной стороны (рисунок 2г) различия в показаниях при первичном измерении и измерении просушенного образца отсутствовали. Результаты приведены в таблице 1.

Для определения причин расхождения показаний при ультразвуковом контроле, были проведены металлографические исследования.

По результатам оптической микроскопии определено, что дефект представляет собой раскрытое с одной стороны отслоение металла, направленное параллельно поверхности и выходящее наружу под острым углом. Основной металл имеет выраженную прокатную анизотропию и феррито-перлитную кристаллическую структуру. Деградационных процессов, вы-

ражающихся в развитии межкристаллитной коррозии, не выявлено. Обнаружены посторонние включения, сопоставимые по размерам с зернами основного металла, вытянутые в направлении проката. Объем указанных включений незначителен, и не оказывает влияния на проведение измерений. Металл в зоне дефекта обезуглерожен.

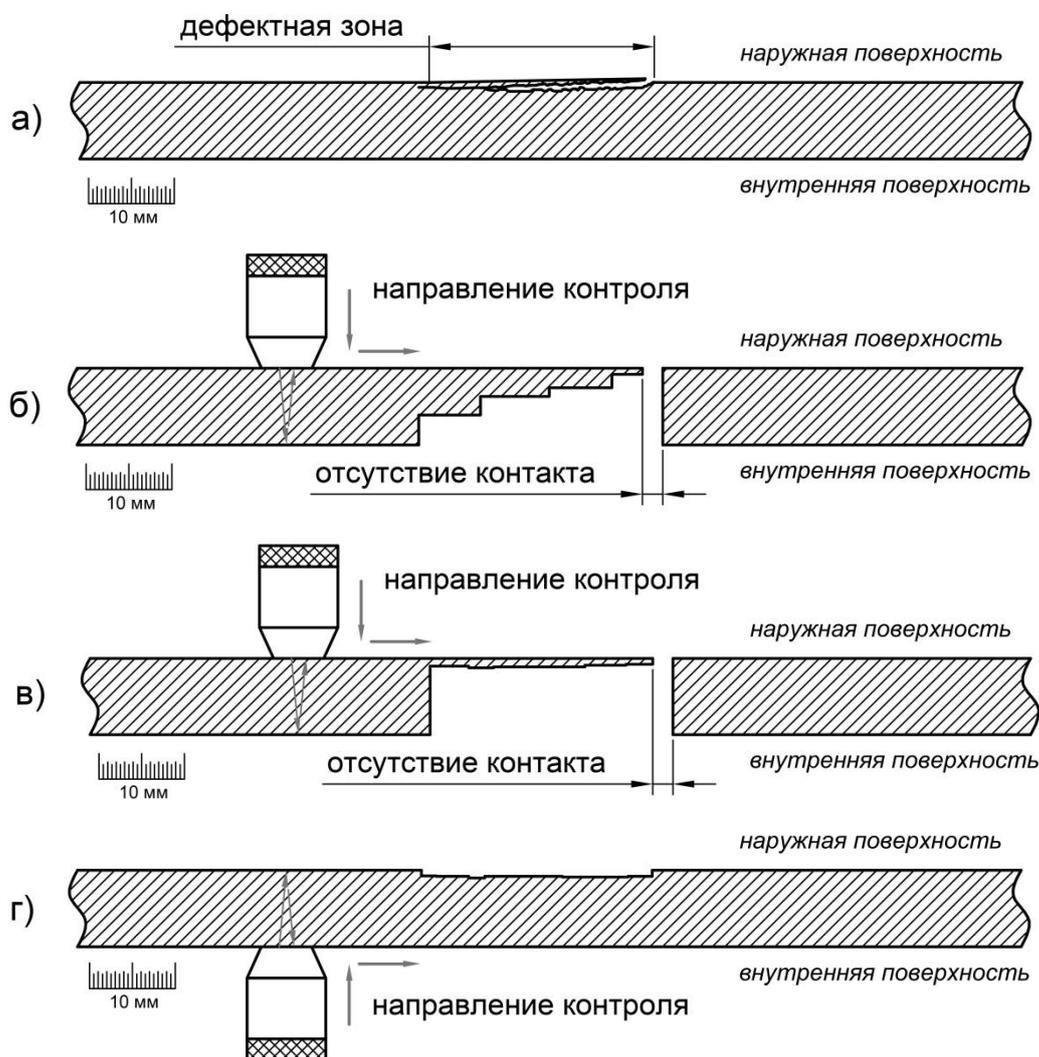


Рисунок 2 – Толщинограмма дефектного участка. (а – полученная на основе визуального измерительного контроля; б – выполненная после вырезки образца; в – выполненная после просушки образца; г – выполненная с внутренней поверхности образца.)

Указанные признаки, и результаты визуального осмотра позволяют идентифицировать данный дефект как закат от вкатывания подреза. Дефекты такого рода характеризуются наличием тонкого слоя окалины под отслоением. При этом, указанный дефект, после последующих циклов проката, практически не контролепригоден, и дефектное изделие попадает в эксплуатацию. В условиях эксплуатации, под воздействием температурных перепадов окружающей и транспортируемой сред, под воздействием изменений внутреннего давления в трубе, в антикоррозионном покрытии неизбежно происходят структурные изменения, и атмосферная влага попадает на поверхность основного металла. При увлажнении поверхности металла в месте дефекта, возникает гальванопара из окалины (магнетита Fe_3O_4) и основного металла (Fe). При этом металл играет роль анода, а окалина – катода. Происходит анодное растворение металла с образованием ржавчины (Fe_2O_3), имеющей больший объем, чем замещаемые участки, что приводит к увеличению раскрытия заката. При этом, с увеличением величины отслоения, увеличивается и площадь взаимодействия гальванопары, что приводит к еще большему росту коррозионных процессов и, соответственно, увеличению раскрытия.

Этот механизм объясняет причину того, что дефект не был выявлен при проведении предыдущего неразрушающего контроля и получил значительное развитие за короткий промежуток времени.

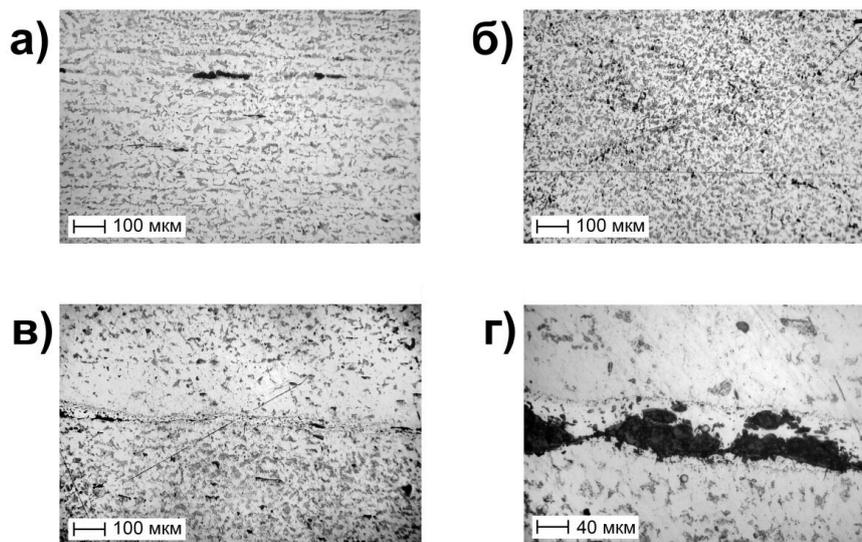


Рисунок 3 – Металлография дефектного участка. (а – микроструктура основного металла вдоль направления проката; б – микроструктура основного металла поперек направления проката; в – микроструктура металла в дефектной зоне; г – микроструктура в дефектной, нераскрытой зоне)

В зоне отслоения влага, сконденсированная по капиллярному механизму, в совокупности с плотностью коррозионных продуктов и тонким слоем металла, лишь незначительно превышающем порог чувствительности толщиномеров на величину от 0,5 до 1,0 мм, привела к искажению показаний приборов. После удаления влаги из продуктов коррозии, показания толщиномеров нормализовались, и выдавали правильные результаты. При контроле с внутренней поверхности показания толщины влажного и просушенного образцов совпадали, это объясняется более высокой чувствительностью толщиномеров при измерениях в данном диапазоне.

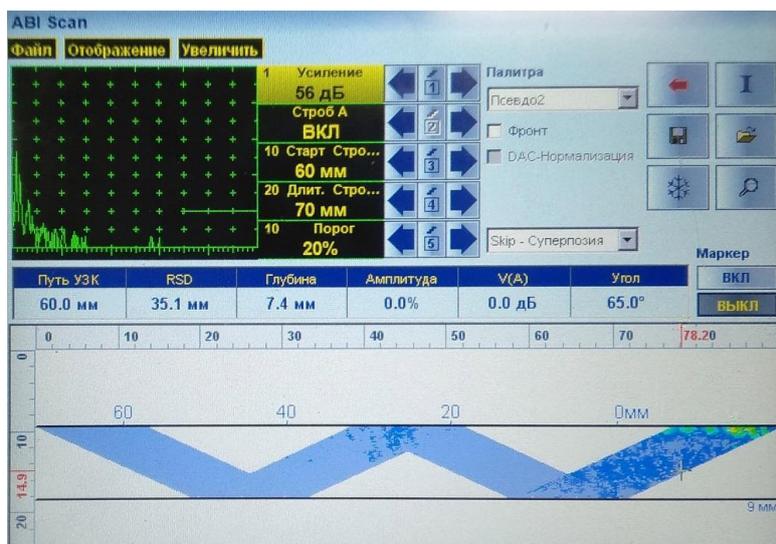


Рисунок 4 – результаты контроля дефектной зоны с внешней стороны ультразвуковым дефектоскопом с наклонными датчиками

В условиях полевого контроля и отсутствия возможности двухстороннего контроля, рекомендуется применять ультразвуковые дефектоскопы с наклонными датчиками (рисунок 4). При проведении такого контроля на исследуемых образцах искажения показаний отсутствовали.

Библиографический список

1. EGIG, «10th report of the gas pipeline incidents of european gas pipeline incident data group», 2018.
2. Afanasyev A. V., Mel'nikov A. A., Konovalov S. V., Vaskov M. I. The Analysis of the Influence of Various Factors on the Development of Stress Corrosion Defects in the Main Gas Pipeline Walls in the Conditions of the European Part of the Russian Federation [Электронный ресурс] // URL: <https://www.hindawi.com/journals/ijc/2018/1258379/> (Дата обращения: 04.07.2019). DOI: 10.1155/2018/1258379.
3. Афанасьев А.В., Мельников А. А., Савин Д. В., Жуков Д. В., Васьков М. И. Возможность оценки глубины стресс-коррозионных дефектов стенки труб линейной части магистральных газопроводов по внешним параметрам // Ползуновский вестник. 2018. – №4. – с. 170-175. DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2018.04.034.
4. Шинкин В.Н., Мокроусов В.И. Критерий разрыва труб газонефтепроводов при дефекте «раскатной пригар с риской» // Производство проката. – 2012. – №12. с. 19-24.
5. Сычков А.Б., Копцева Н.В., Ефимова Ю.Ю., Жлоба А.В., Камалова Г.Я. Идентификация дефекта поверхности листового проката типа «вкатанная окалина» // Моделирование и развитие процессов ОМД. – 2018. – №24. – с. 12-18.
6. Vilkys, T. Evaluation of Failure Pressure for Gas Pipelines with Combined Defects [Электронный ресурс] // T. Vilkys, V. Rudzinskas, O. Prentkovskis, J. Tretjakovas, N. Visniakov, P. Maruschak URL: <http://www.mdpi.com/2075-4701/8/5/346> (Дата обращения 29.05.2019) DOI:10.3390/met8050346.
7. Жуков Д.В., Коновалов С.В., Афанасьев А.В. Особенности диагностики заводских дефектов труб, развивающихся при эксплуатации //Сборка в машиностроении, приборостроении. – 2019. – №6 (227). – с. 258-261.

УДК 669.168.5

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МАРГАНЦА ПРИ КАРБО- И МЕТАЛЛОТЕРМИИ

Есенгалиев Д.А.¹, Исагулов А.З.¹, Байсанов С.О.², Байсанов А.С.², Заякин О.В.³

¹*Карагандинский государственный технический университет,
г. Караганда, Казахстан, (dauralga@mail.ru)*

²*Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева,
г. Караганда, Казахстан;*

³*Институт металлургии УрОРАН, г. Екатеринбург, Россия*

Аннотация. В статье представлены результаты термодинамических расчетов восстановления оксида марганца углеродо-, силико- и алюмотермическими методами. При этом установлено, что восстановительные реакции с участием кремния и алюминия протекают в прямом направлении в изученных температурных интервалах 298,15-2773 К. Согласно результатам исследований, для реакций восстановления марганца кремнием и алюминием расчетным путем установлены значения изменения энергии Гиббса при температурном интервале 298,15-2773 К.

Ключевые слова: рафинированный ферромарганец, карботермический процесс, металлотермический процесс, энергия Гиббса, комплексные сплавы.

THERMODYNAMIC ASPECTS OF THE RECOVERY OF MANGANESE WHEN CARBO AND METALLOTHERMY

Yessengaliyev D.A.¹, Issagulov A. S.¹, Baisanov S.O.², Baisanov A.S.², Zayakin O.V.³

¹ Karaganda state technical University, Karaganda Kazakhstan (dauralga@mail.ru)

² Chemical-Metallurgical Institute named after J. Abishev, Karaganda, Kazakhstan

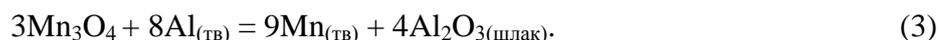
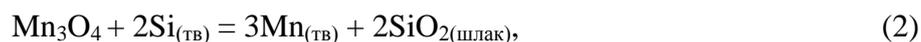
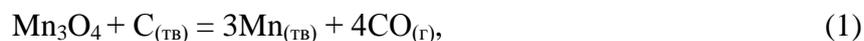
³ Institute of metallurgy UroRAS, Yekaterinburg, Russia;

Annotation. The article presents the results of thermodynamic calculations of reduction of carbon manganese oxide -, silicone-and aluminothermic methods. It was found that reduction reactions involving silicon and aluminum occur in the forward direction in the studied temperature interval 298,15-2773 K. According to the results of studies for the reactions of recovery of manganese by silicon and aluminum by calculation values of the change of the Gibbs energy in the temperature interval 298,15-2773 K.

Keywords: refined ferromanganese, carbothermic process, metallothermic process, Gibbs energy, complex alloys.

Как известно, сущность процесса получения рафинированного ферромарганца заключается в достижении максимальной степени восстановления марганца из руды (шлакового расплава) и наибольшей степени рафинирования исходного восстановителя (кремнистого или кремнеалюминиевого) от кремния и алюминия.

В процессах карбо- и металлотермии при восстановлении марганца из руды в общем виде развиваются следующие реакции:



В действительности, процесс восстановления осуществляется по многочисленным взаимодействиям с образованием промежуточных и конечных соединений. По причине отсутствия надежных термодинамических данных для таких соединений, возможна лишь приближенная оценка полноты протекающих процессов.

Для осуществления термодинамических расчетов реакций (1,2,3) использованы константы веществ, участвующих в реакциях: энтальпии ($\Delta_f H_{298}^0$, $\Delta H_{\text{пр}}$), энтропии (S_{298}^0 , $\Delta S_{\text{пр}}$) и значения коэффициентов уравнения теплоемкости (C_p) с учетом фазовых превращений [1,2].

Как правило, при выполнении расчета определяемых термодинамических величин при высоких температурах, вначале находят стандартные значения вышеупомянутых функций. Из литературы известны соотношения [3,4]:

$$\Delta_r H_{298}^0 = (\Delta_f H_{298}^0)_{\text{прод.}} - (\Delta_f H_{298}^0)_{\text{реак.}}, \quad (4)$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = (S_{298}^0)_{\text{прод.}} - (S_{298}^0)_{\text{реак.}}, \quad (5)$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T\Delta_r S_{298}^0, \quad (6)$$

$$\Delta C_{p298}^0 = (\sum C_{p298}^0)_{\text{прод.}} - (\sum C_{p298}^0)_{\text{реак.}} \quad (7)$$

Для реакций (1,2,3) значения термодинамических функций в стандартных условиях составляют:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298(1)}^0 &= 944580 \text{ Дж/моль}; \Delta_r S_{298(1)}^0 = 641,07 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}, \\ \Delta_r G_{298(1)}^0 &= 753541,14 \text{ Дж/моль}; \Delta C_{p298(1)}^0 = -23,10 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298(2)}^0 &= -332020,00 \text{ Дж/моль}; \Delta_r S_{298(2)}^0 = -64,35 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}, \\ \Delta_r G_{298(2)}^0 &= -312843,70 \text{ Дж/моль}; \Delta C_{p298(2)}^0 = -50,74 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}, \end{aligned} \quad (9)$$

$$\Delta_r H_{298(3)}^0 = -2540260,00 \text{ Дж/моль}; \Delta_r S_{298(3)}^0 = -241,83 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К},$$

$$\Delta_r G_{298(3)}^0 = -2468194,66 \text{ Дж/моль}; \Delta C_{p298(3)}^0 = -103,10 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$
(10)

В дальнейшем, при расчете зависимости энергии Гиббса от температуры, для точности, простоты и удобства применяли формулу (11), приведенную в работах [3,4]:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 = \Delta a \cdot T + \frac{1}{2} \cdot \Delta b \cdot T^2 - \Delta c \cdot T^{-1} + X - T(\Delta a \cdot \ln T + \Delta b \cdot T - \frac{1}{2} \Delta c \cdot T^{-2} + Y) = X + (\Delta a - Y) \cdot T$$

$$\Delta a \cdot T \cdot \ln T - \frac{1}{2} \cdot \Delta b \cdot T^2 - \frac{1}{2} \cdot \Delta c \cdot T^{-2}.$$
(11)

Величины «X» и «Y» находили по следующим формулам (12) и (13) [3,4]:

$$X = \Delta_r H_T^0 - \Delta a \cdot 298 - \frac{1}{2} \cdot \Delta b \cdot 298^2 + \Delta c \cdot 298^{-1}$$
(12)

$$Y = \Delta_r S_{298}^0 - \Delta a \cdot \ln 298 - \Delta b \cdot 298 + \frac{1}{2} \cdot \Delta c \cdot 298^{-2}$$
(13)

Исследуемый температурный интервал для реакций (1,2 и 3) составляет от 298 К до ~2773 К, т.к. основные окислительно-восстановительные процессы проходят в этом промежутке. Рассматриваемый диапазон охватывает весь температурный интервал фазовых превращений марганцевой руды и восстановителя (углерода, кремнистого или кремнеалюминиевого).

Для рассматриваемых реакций (1,2 и 3) имеются по 5 температурных интервалов, соответственно, обусловленных фазовыми превращениями исходных реагентов и образующихся продуктов.

На рисунке 1 приведен график, а в таблице 1 представлены уравнения температурной зависимости изменения энергии Гиббса реакции (1).

В стандартных условиях протекание реакции (1) невозможно, т.к. значение изменение изобарного потенциала положительное (рисунок 1). Дальнейший рост температуры свыше ~1500 К приводит к началу смещения термодинамического равновесия в правую сторону реакции. С повышением температуры процесс образования продуктов реакции интенсифицируется.

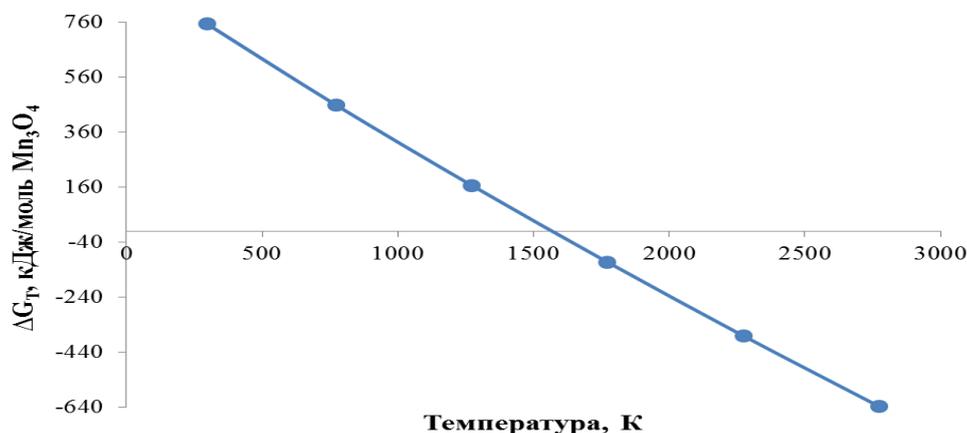


Рисунок 1 – Температурная зависимость энергии Гиббса реакции (1)

Таблица 1 – Уравнения температурной зависимости энергии Гиббса реакции (1)

№	Уравнение, Дж/моль Mn ₃ O ₄	Температурный интервал фазовых переходов, К
1.	$\Delta G_T = 938514,91 - 621,04T$	$\Delta T = 298,15 - 773$
2.	$\Delta G_T = 908232,98 - 582,95T$	$\Delta T = 773 - 1273$
3.	$\Delta G_T = 873358,81 - 556,47T$	$\Delta T = 1273 - 1773$
4.	$\Delta G_T = 831338,36 - 533,38T$	$\Delta T = 1773 - 2273$
5.	$\Delta G_T = 782129,83 - 512,17T$	$\Delta T = 2273 - 2773$

Рассчитанные термодинамические значения реакции (2) обобщены на рисунке 2 и в таблице 2.

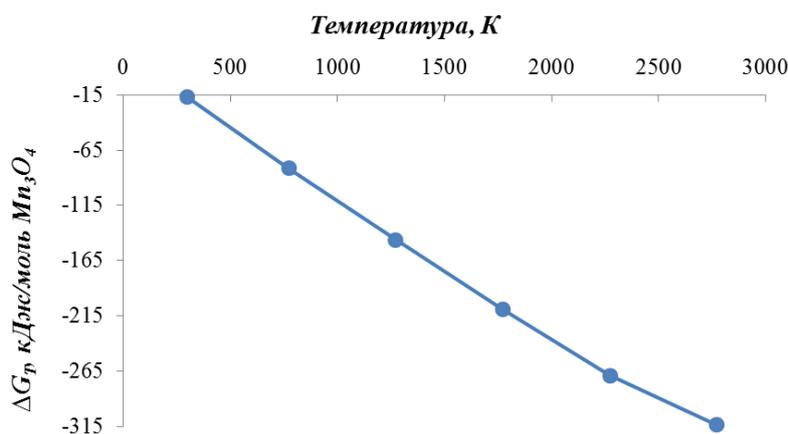


Рисунок 2 - Температурная зависимость энергии Гиббса реакции (2)

Таблица 2 – Уравнения температурной зависимости энергии Гиббса реакции (2)

№	Уравнение, Дж/моль Mn_3O_4	Темп. интервал фазовых переходов, К
1.	$\Delta G_T = -342223,59 + 94,69T$	$\Delta T = 298,15-773$
2.	$\Delta G_T = -360885,46 + 118,91T$	$\Delta T = 773-1273$
3.	$\Delta G_T = -371190,73 + 126,88T$	$\Delta T = 1273-1773$
4.	$\Delta G_T = -375541,04 + 129,34T$	$\Delta T = 1773-2273$
5.	$\Delta G_T = -374005,44 + 128,72T$	$\Delta T = 2273-2773$

Как видно из рисунка 2, с повышением температуры значения энергии Гиббса растут интенсивно, тем самым обуславливая направление хода процесса слева направо, т.е. в сторону образования продуктов реакции. Дальнейшие изменения в фазовых переходах при температурах выше 2000 К интенсифицируют данную реакцию и способствуют её глубокому и полному протеканию реакции.

Результаты термодинамических расчётов реакции (3) приведены на рисунке 3 и в таблице 3.

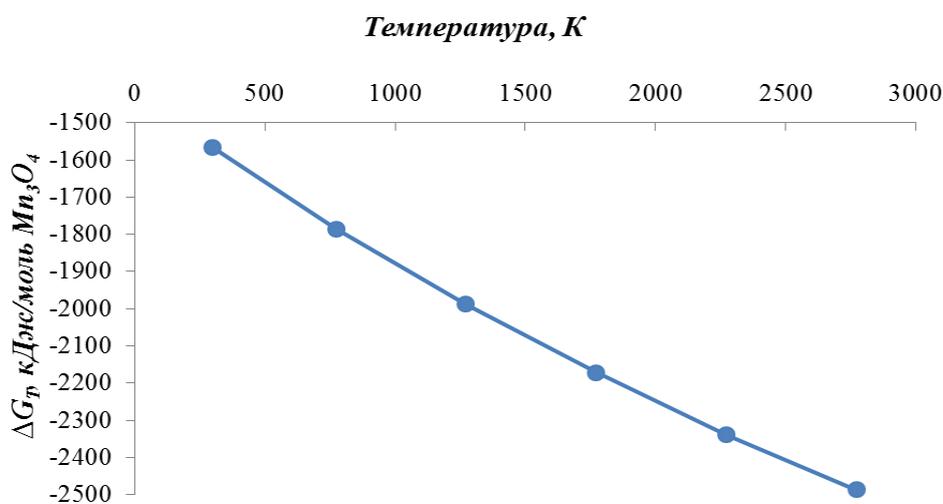


Рисунок 3 - Температурная зависимость энергии Гиббса реакции (3)

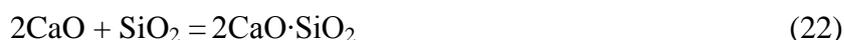
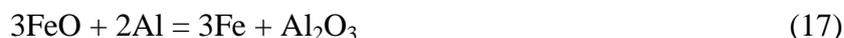
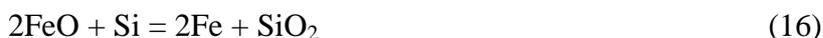
Таблица 3 – Уравнения температурной зависимости энергии Гиббса реакции (3)

№	Уравнение, Дж/моль Mn ₃ O ₄	Темп. интервал фазовых переходов, К
1.	$\Delta G_T = -2579423,90 + 310,16T$	$\Delta T = 298,15-773$
2.	$\Delta G_T = -2603040,59 + 338,80T$	$\Delta T = 773-1273$
3.	$\Delta G_T = -2646907,73 + 371,87T$	$\Delta T = 1273-1773$
4.	$\Delta G_T = -2711880,52 + 407,47T$	$\Delta T = 1773-2273$
5.	$\Delta G_T = -2797934,92 + 444,50T$	$\Delta T = 2273-2773$

Исходя из рассчитанных величин и приведенной на рисунке 3, можно прийти к выводу, что восстановление оксида марганца с алюминием положительно влияет на протекание реакции. Если сравнить значений энергий Гиббсов реакций (2) и (3), показатель ΔG_T реакции (3) на 5 раза превышает, чем показатель ΔG_T реакции (2). Участвующие при восстановлении марганца кремний и алюминий во всем исследованном интервале температур имеют отрицательные значения изменения энергии Гиббса, что в свою очередь подтверждает вероятность протекания реакций в заданных условиях.

В результате восстановительных процессов, образованные по реакциям (2) и (3) SiO₂ и Al₂O₃, имеют разные температуры плавления. Высокую температуру плавления имеет глинозем (~2050°C) и меньшую - кремнезем (~1710°C), а растворы или соединения оксидов - (алюмосиликаты), образующиеся в процессах восстановления, как правило, имеют более низкую температуру плавления, чем исходные вещества, что способствуют образованию жидких и маловязких продуктов восстановления.

Образующиеся при экзотермических реакциях продукты (SiO₂ и Al₂O₃) и загружаемая известь (CaO), взаимодействуют между собой по реакциям:



Можно предполагать, что образованные по реакциям (14-24) SiO₂ и Al₂O₃, на основе взаимодействий (19-24) формируют алюмосиликатные соединения типа андалузита (Al₂O₃·SiO₂) и муллита (3Al₂O₃·2SiO₂), при этом Al₂O₃ отводит из зоны реакции SiO₂ и снижает его активность. Восстановительную способность кремния усиливается благодаря восстановлению его алюминием из SiO₂ по реакции (18). В присутствии CaO, кремнезем связывается в прочные силикаты кальция - CaO·SiO₂ и 2CaO·SiO₂, по химизму (21-24), что способствует полноте степени восстановления марганца, смещая равновесие реакций вправо и увеличивая вероятность реакций (23-24) с образованием ассоциатов типа 2CaO·Al₂O₃·SiO₂ и CaO·Al₂O₃·2SiO₂.

Появление в фазовом составе шлака вышеперечисленных соединений, с температурой плавления ниже, чем у чистых оксидов, которые влияют на физические свойства (межфазное натяжение, вязкость) и температуру шлака, повышая его технологичность могут существенно

способствовать улучшению осаждения запутавшихся корольков ферромарганца. Выделяющееся тепло экзотермических реакций способствует образованию жидкоподвижного шлака.

Проведенными расчетами показано, что углетермическое восстановление марганца требует высокой температуры (~1500-1700К), и, соответственно, большого расхода тепла. Как показывают результаты расчетов, процесс металлотермического восстановления марганца, напротив, носит экзотермический характер. Участвующие в восстановлении марганца из руды кремний и алюминий во всем исследованном интервале температур имеют отрицательные значения изменения энергии Гиббса, что, в свою очередь, подтверждает высокую вероятность протекания реакций в прямом направлении, в сторону образования продуктов реакции. Результаты термодинамической оценки прохождения вышеупомянутых реакций теоретически подтверждают позитивное влияние совместного участия кремния и алюминия в восстановительных процессах при выплавке ферромарганца. Рассчитанные данные по изменению энергии Гиббса в интервале температур 298-2773 К, указывают на целесообразность применения комплексных сплавов на основе алюминия и кремния в качестве восстановителей при выплавке средне-низкоуглеродистых марок ферромарганца.

Библиографический список

1. Глушко В.П. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Справочное издание. -3-изд. -М.: Наука, 1979. -Т.2. -Кн.1. -440 с.; 1981. -Т.3. -Кн.1. -472 с.; 1982. -Т.4. -Кн.1. - 623 с.
2. Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С. Равновесные превращения металлургических реакций. -М.: Металлургия, 1975. - 416 с.
3. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. -М.: Атомиздат, 1971. - 240 с.
4. Касенов Б.К., Алдабергенов М.К., Пашинкин А.С. Термодинамические методы в химии и металлургии. -Алматы: Рауан, Демеу, 1994. - 256 с.

УДК 621.783.22

ИНЖЕНЕРНАЯ МЕТОДИКА УПРАВЛЕНИЯ НАГРЕВОМ МЕТАЛЛА В ПЕЧАХ

Стерлигов В.В., Михайличенко Т.А.

*Сибирский государственный индустриальный университет,
Новокузнецк, Россия, archimih@mail.ru*

Аннотация. Для реализации эффективных моделей управления процессом нагрева металла в нагревательных печах с разным температурным режимом в тепловых расчетах целесообразно использовать единый подход к описанию процесса нагрева, что позволяет свести весь алгоритм расчета нагрева металла к частным решениям при различных граничных условиях.

Ключевые слова: нагревательные печи, нагрев металла, температурный режим, граничные условия, управление процессом нагрева, унификация математических моделей.

ENGINEERING METHODS OF CONTROL OF METAL'S HEATING IN FURNACES

Sterligov V.V., Mihaylichenko T.A.

*Siberian State Industrial University,
Novokuznetsk, Russia, archimih@mail.ru*

Abstract. In order to implement effective models for controlling the process of metal heating in heating furnaces with different temperature conditions in thermal calculations, it is advisable to

use a unified approach to describing the heating process, which makes it possible to reduce the entire algorithm for calculating metal heating to particular solutions under different boundary conditions.

Keywords: *heating furnaces, metal heating, temperature conditions, boundary conditions, heating process control, unification of mathematical models.*

Главной тенденцией развития современной металлургии является рост эффективности производства, снижение его энергозатрат с учетом экологических аспектов, при этом основные проблемы металлургии в полной мере отражают общегосударственные и даже глобальные тенденции в экономике. Базовый принцип наращивания темпов и объемов производства должен быть вписан в актуальный в настоящее время процесс перехода на «цифровую» экономику. Наряду с технологическим обеспечением и созданием специализированного инструментария для реализации «цифроизации» целесообразно также использовать методы управления, соответствующие этим задачам. В оперативном производстве это выразится в более широком использовании компьютерных схем и методов, реализующих эффективные модели управления процессами.

В соответствии с общепринятой классификацией [1, 2] модели по целям их создания подразделяются на исследовательские, обучающие и управленческие. И каждой группе соответствует своя глубина и детализация влияния разных факторов на конечный результат. При реализации какого-либо производственного процесса важно выбрать модель, в наибольшей мере соответствующую поставленной задаче.

Важным этапом технологической цепочки металлургического производства является нагрев металла, который осуществляется с целью придания металлу пластичности перед последующей обработкой давлением, либо с целью подготовки структуры металла перед термообработкой. Печи для нагрева металла могут работать по методическому или камерному режиму, что определяет их конструкцию и особенности тепловой работы, т.е. все теплотехнические показатели. Известно, что металлургия потребляет около 17-20 % всего объема топливно-энергетических ресурсов страны [3], и совершенствование работы печей может принести значительный экономический эффект.

В настоящее время существует классическая, достаточно глубоко проработанная теория нагрева металла [4-6] с решениями, представляющими собой детерминированные математические модели [7], полученные на основе дифференциальных уравнений.

При нагреве металла тепло от внешней среды (рабочего пространства печи) попадает на поверхность металла и уходит вглубь его. Внешний теплообмен в общем виде выражается уравнением Ньютона – Рихмана:

$$q_{\text{нар}} = \alpha (t_{\text{г}} - t_{\text{м}}), \quad (1)$$

где $q_{\text{нар}}$ – плотность теплового потока, Вт/м²;

α – коэффициент теплоотдачи, Вт/м²·К;

$t_{\text{г}}$, $t_{\text{м}}$ – температуры газа и поверхности металла, соответственно.

Плотность внутреннего теплового потока, (Вт/м²), определяется уравнением Фурье:

$$q_{\text{вн}} = -\lambda \frac{dt}{dx}, \quad (2)$$

где λ – коэффициент теплопроводности металла, Вт/м·К;

$\frac{dt}{dx}$ – температурный градиент, К/м.

Решение дифференциального уравнения теплопроводности в общем виде может быть представлено:

$$\Phi_{\tau}'(x, y, z, \tau) = a \Phi_x''(x, y, z, \tau), \quad (3)$$

где Φ_{τ}' – первая производная функции Φ во времени;

Φ_x'' – вторая производная функции Φ в пространстве.

Для упрощения считают, что тепло передается только в одном направлении x (одномерная задача), что позволяет записать уравнение (3) так:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a \frac{\partial^2 t}{\partial x^2}, \quad (4)$$

где $a = \lambda / c \cdot \rho$ – коэффициент температуропроводности, $\text{м}^2/\text{с}$;
 c – удельная теплоемкость металла, $\text{Дж} / \text{кг} \cdot \text{К}$;
 ρ – плотность металла, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Уравнение (4) дает общее решение задачи, а для расчета конкретного случая необходимо вводить дополнительные условия, так называемые «условия однозначности». Они включают в себя геометрию тела (поэтому нагрев пластины будет отличаться от нагрева цилиндра), физические свойства металла, граничные условия, которые учитывают теплообмен на поверхности тела, и временные, которые сводятся к начальному распределению температур в нагреваемом теле и закону его последующего изменения.

Температурный режим нагрева означает выбор характера изменения температуры греющей среды во времени, т.е. определяется функция $t_{\text{печь}}=f(\tau)$. При этом считается, что значение температуры одинаково во всем рабочем пространстве, что и дает некоторую осредненную температуру $t_{\text{печь}}$, которую называют эффективной (действующей) температурой. Расчет внешнего теплообмена ведут с использованием приведенного коэффициента излучения «печь-металл» $C_{\text{печь-м}}$. То же самое требование однородности температур существует, когда в качестве определяющей (расчетной) температуры принимается температура газа $t_{\text{г}}$. В этом случае характеристикой внешнего теплообмена является приведенный коэффициент излучения «газ-кладка-металл» $C_{\text{гкм}}$.

Температурный режим нагрева включает в себя также определение скорости изменения температуры поверхности металла и разности температур по сечению заготовки, особенно в конце нагрева.

На рисунке 1 представлены два типичных варианта температурных режимов нагрева:

а) $t_{\text{печь}}=\text{const}$; применяется, когда максимально допустимая температура печи больше конечной температуры нагрева металла ($t_{\text{печьmax}} > t_{\text{мк}}$). Здесь $t_{\text{мк}}$ – конечная температура поверхности металла.

б) Если максимально допустимая температура печи меньше конечной температуры нагрева металла ($t_{\text{печьmax}} < t_{\text{мк}}$), то в начальный момент устанавливается максимально допустимая температура печи, с точки зрения возникновения температурных напряжений: $t_{\text{печь}}=t_{\text{печьmax}}$. Затем $t_{\text{печь}}$ возрастает до $t_{\text{печь}}=t_{\text{мк}}+(150 \div 200 \text{ } ^\circ\text{C})$. При термообработке эта разница температур печи и металла может быть меньше: обычно $t_{\text{печь}}=t_{\text{мк}}+(50 \div 70 \text{ } ^\circ\text{C})$.

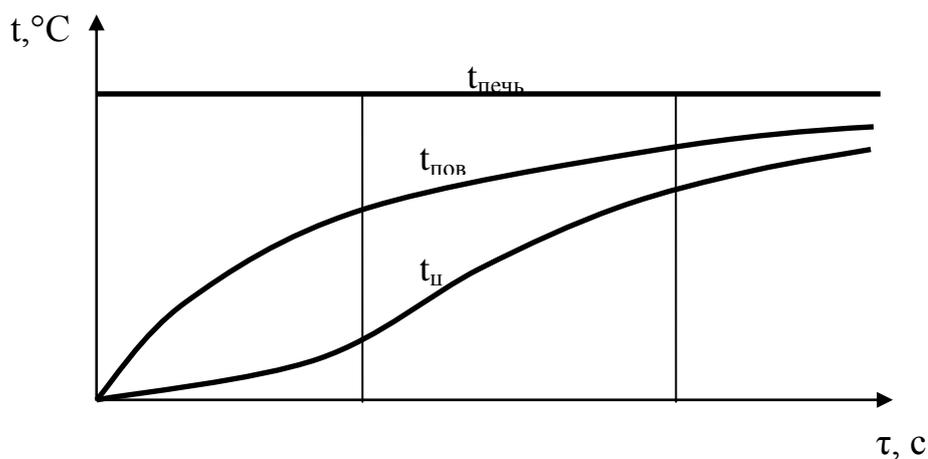
Температурный режим будет определять граничные условия, что скажется на методике расчета.

Различные температурные режимы реализуются за счет различия систем отопления, рисунок 2.

Представленные варианты режимов нагрева металла не всегда реализуются в чистом виде. Так, например, в методических печах может реализовываться камерный режим с постоянной температурой в рабочем пространстве печи, что существенно упрощает конструкцию печи, т.к. не нужны пережимы для разделения зон. Это, в свою очередь, открывает возможности сводового отопления плоскопламенными горелками, обеспечивающего более интенсивную теплопередачу от факела к металлу [8].

Методика расчета нагрева металла может различаться в зависимости от постановки задачи [5]: по принятым параметрам температурного режима печи (как правило, по температуре уходящих дымовых газов) либо по принятой длине печи, или напряженности ее активного пода и др. Модернизация и реконструкция методических печей привела к тому, что современные методические печи конструктивно и по тепловому режиму существенно отли-

чаются от классической методической печи, которая традиционно имела три зоны - методическую, сварочную и томильную. Так, например, сводовое отопление в первой по ходу металла методической зоне лишает ее роли утилизатора тепла, отсутствие конструктивных «пережимов» в своде отчасти стирает различие в режиме работы печи (камерный или методический), а равномерное распределение дымоотводящих каналов по длине печи обеспечивает камерный режим работы печи и т.д. И поскольку расчет нагрева металла зависит от условий теплообмена на поверхности (границе) тела, все содержание и логика алгоритма расчета нагрева металла сводится к аддитивному расчету нагрева металла при различных граничных условиях (I, II и III рода). Такой подход позволяет унифицировать расчеты нагрева металла и управление процессом нагрева металла вне зависимости от режима работы печи: камерный или методический.



а)

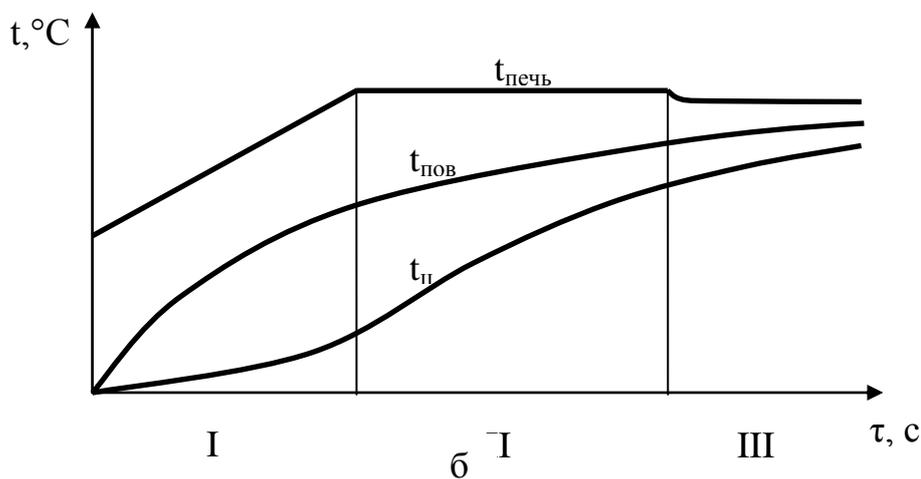
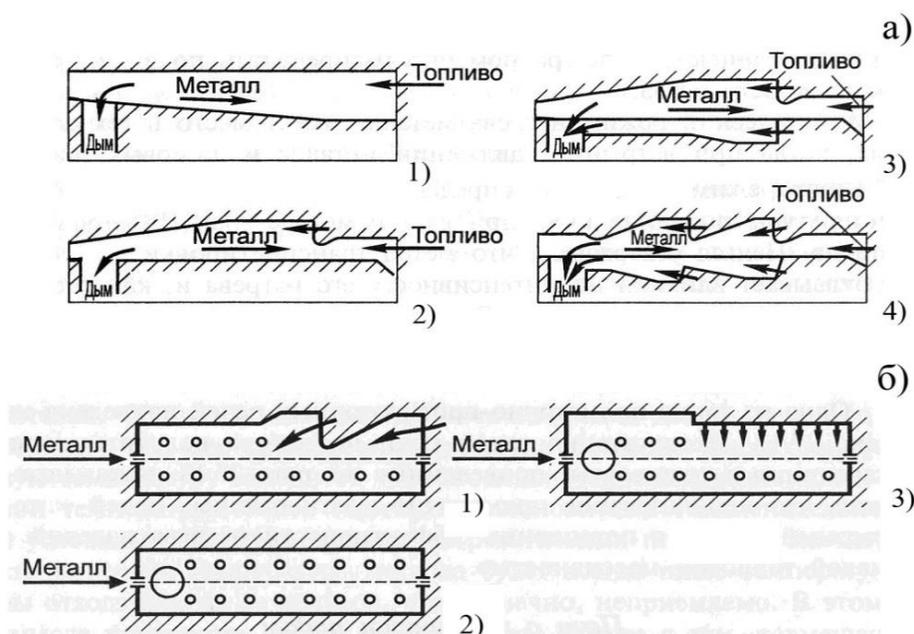


Рисунок 1 – Варианты температурных режимов печи



- а – толкательные печи с торцевым отоплением: 1 – двухзонная печь с монокристаллическим подом, 2 – трехзонная печь с монокристаллическим подом, 3 – то же с нижним обогревом, 4 – многозонная печь с нижним обогревом;
- б – печи с распределенным отоплением: 1 – торцевое и боковое отопление, 2 – боковое отопление, 3 – боковое и сводовое отопление.

Рисунок 2 – Профили печей с различными системами отопления

Произведенные нами расчеты по реальным условиям работы печей АО «ЕВРАЗ ЗСМК» показали возможность использования более простых математических моделей расчета и управления работой печей. В этих расчетах использовался единый (унифицированный) подход к описанию процесса нагрева. Следует отметить, что такая возможность заложена и в детерминированной модели. Нагрев при постоянной температуре поверхности (граничные условия I рода) может быть рассчитан по уравнениям для нагрева при граничных условиях III рода, если предположить, что коэффициент теплоотдачи $\alpha = \infty$, а нагрев в методической зоне с переменной по длине температурой при постоянной плотности теплового потока $q = \text{const.}$ (граничные условия II рода) можно рассчитывать, используя математическую модель нагрева при постоянной температуре печи (граничные условия III рода), если принять в качестве эффективной температуры печи среднее значение температуры в методической зоне.

На основе выполненных расчетов были даны некоторые практические рекомендации по управлению процессами нагрева [9, 10].

Заготовки относительно небольшого сечения (до 100 мм) можно нагревать под горячую деформацию при постоянной температуре печи ($t_{\text{печь}} = t_{\text{МК}} + (100 \div 120 \text{ } ^\circ\text{C})$) без последующей выдержки для выравнивания температур по сечению. При этом перепад температур по сечению ($\Delta t = t_{\text{МК}} - t_{\text{ЦК}}$), т.е. разница температур между поверхностью металла в конце нагрева $t_{\text{МК}}$ и центром (осью, серединой) тела признается удовлетворяющей требованиям качества нагрева при изменении температуры 4-5 К ($^\circ\text{C}$) на 1 см глубины прогрева дляковки, и 2-3 К ($^\circ\text{C}$) при прокатке.

Заготовки (изделия) толщиной более 100 мм нагревают при $t_{\text{печь}}$ не более $1400 \text{ } ^\circ\text{C}$ при последующей выдержке для достижения приемлемого перепада температур по сечению, как было упомянуто в предыдущем абзаце текста.

Практика работы печей подтвердила эффективность этих рекомендаций, а адекватность таких упрощенных инженерных моделей была подтверждена практическими данными работающих печей. Это подтверждает рациональность и возможность представленного в докладе подхода.

Библиографический список

1. Глинков М.А. Общая теория тепловой работы печей / М. А. Глинков, Г.М. Глинков, – Москва : Metallurgy, 1990. – 232 с.
2. Цымбал В.П. Математическое моделирование сложных систем в металлургии : учебник для вузов / В.П.Цымбал. – Кемерово; Москва : Издательское объединение «Российские университеты» : Кузбассвуиздат. – АСТШ, 2006. – 431 с.
3. Лисиенко В.Г. Улучшение топливоиспользования и управление теплообменом в металлургических печах / В.Г. Лисиенко, В.В. Волков, Ю.К. Маликов . – Москва : Metallurgy, 1988. – 231 с.
4. Тайц Н.Ю. Технология нагрева стали. / Н.Ю. Тайц. –М.: Metallurgy, 1962.– 567 с.
5. Тайц Н. Ю. Методические нагревательные печи / Н. Ю. Тайц, Ю. И. Розенгарт. – М.: Metallurgizdat, 1964. – 408 с.
6. Расчеты нагревательных печей / под ред. Н.Ю. Тайца. - Киев: Техника, 1969. – 383 с.
7. Веников В.А. Теория подобия и моделирования / Веников В. А. – Москва: Высшая школа, 1976. – 479 с.
8. Еринов А.Е. Рациональные методы сжигания газового топлива в нагревательных печах / А.Е.Еринов, Б.С.Сорока. – Киев : Техника, 1970. – 250 с.
9. Стерлигов В.В. Расчеты камерных печей : учебник / В.В.Стерлигов, Т.А.Михайличенко; Сиб.гос. индустр.унив-т. – Новокузнецк, СибГИУ, 2010. – 110 с.
10. Стерлигов В.В. Расчеты методических печей : учеб.пособие / В.В.Стерлигов, Т.А.Михайличенко; Сиб.гос. индустр.унив-т. – Новокузнецк, Изд.центр СибГИУ, 2013. – 119 с.

УДК 669.187.28.539.55

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОСТИ И ТЕМПЕРАТУРЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВЫСОКООСНОВНЫХ БОРСОДЕРЖАЩИХ ШЛАКОВ

**Бабенко А.А., Шартдинов Р.Р., Уполовникова А.Г.,
Сметанников А.Н., Гуляков В.С.**

*Институт металлургии Уральского отделения РАН,
г. Екатеринбург, Россия, r.shartdnov@gmail.com*

Аннотация. При помощи симплекс-решетчатого метода планирования эксперимента изучено влияние основности и оксида бора на вязкость и температуру кристаллизации шлаков системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, содержащей $15\%\text{Al}_2\text{O}_3$ и $8\%\text{MgO}$. На основании экспериментальных данных построены математические модели зависимости состав-свойство. Результат графически представлен в виде диаграмм состав – свойство. Отмечено, что оксид бора снижает значения вязкости и температуры кристаллизации.

Ключевые слова: вязкость, температура кристаллизации, планирование эксперимента, локальный симплекс, синтетический шлак, основность, оксид бора, диаграмма состав-свойство.

STUDY OF VISCOSITY AND CRYSTALLIZATION TEMPERATURE OF HIGHLY BASIC B_2O_3 -BEARING SLAGS

Babenko A.A., Shartdinov R.R., Upolovnikova A.G., Smetannikov A.N., Gulyakov V.C.

*Institute of metallurgy of the Ural branch of RAS,
Yekaterinburg, Russia, r.shartdnov@gmail.com*

Abstract. Using the simplex-lattice design method the effect of basicity and boron oxide on

the viscosity and crystallization temperature of CaO-SiO₂-B₂O₃ slag system containing 15% Al₂O₃ and 8% MgO was studied Based on the experimental data mathematical models of the composition-property dependence are constructed. The result is graphically presented in the form of composition-property diagrams. It was noted that boron oxide lowers the values of viscosity and crystallization temperature.

Keywords: *viscosity, crystallization temperature, experiment design, local simplex, synthetic slag, basicity, boron oxide, composition-property diagram*

Введение

Для разжижения и снижения температуры кристаллизации расплава основной оксидной системы CaO-SiO₂-Al₂O₃ часто используется плавиковый шпат CaF₂ [1,2], способствующий образованию легкоплавких эвтектик и выступающий в качестве деполимеризатора в силикатных системах. Однако в результате его применения при температурах сталеплавильного процесса образуются летучие фториды, что не только приводит к изменению состава и свойств шлака, но и загрязняет окружающую среду. Недостатки данного флюса делают необходимость развитие фундаментальные исследований физико-химических свойств безфтористых шлаков для ковшевой металлургии стали.

Использование в качестве разжижающего флюса оксида бора может служить одним из направлений решения данной проблемы. Имея низкую температуру плавления, B₂O₃ способен снизить температуру кристаллизации и значительно расширить диапазон химического состава шлаков с низкой вязкостью, а также обеспечить постоянство их физико-химических свойств в течение всего процесса обработки металла [3-5]. Однако, согласно исследованиям авторов [6,7], оксид бора имеет тенденцию действовать как типичный комплексообразователь, увеличивающий степень полимеризации структуры шлаков, что может привести к увеличению вязкости. При этом с увеличением основности шлака и, как следствие, концентрации свободного кислорода (O²⁻), наряду с деполимеризацией сложной силикатной структуры, наблюдается упрощение и боратной структуры. Кроме того, когда простая двумерная структура [BO₃] встраивается в сложную трехмерную силикатную структуру, значительно уменьшается ее симметрия, прочность и, как следствие, вязкость шлака [6].

Методика исследования

Для решения поставленной задачи использован метод симплексных решеток планирования эксперимента, позволяющий получать аналитическое выражение зависимости свойства от состава в виде непрерывной функции [8,9]. При построении матрицы планирования эксперимента на переменные составляющие пятикомпонентной системы CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-B₂O₃ были наложены ограничения: CaO/SiO₂=2-5; 0-6% B₂O₃; 15% Al₂O₃; 8% MgO. Система аппроксимируется до трехкомпонентной смеси, т.к. содержание Al₂O₃ и MgO постоянно. Измерение вязкости шлаков проводили на электровибрационном вискозиметре в графитовых тиглях. Температуру шлака фиксировали с помощью термопары ПР30/6. Температуру кристаллизации и шлаков исследуемой оксидной системы определяли графически по перегибу кривой зависимости логарифма вязкости от обратной температуры. Математические модели, описывающие связь температуры кристаллизации и вязкости шлаков от состава были выбраны в виде полиномов III степени. Их коэффициенты находили поданным 16 экспериментов, выполненных в соответствии с матрицей планирования эксперимента, по формулам, приведенным в работе [8,9].

Результаты исследования

По полученным данным рассчитаны модели температуры кристаллизации и вязкости шлаков во всём диапазоне составов и построены соответствующие диаграммы состав – свойство (рис.1-3).

Обсуждение результатов

Анализ приведенных на рис. 1-3 экспериментальных данных, отображенных в виде диаграмм состав – свойство, позволяет количественно оценить влияние температуры и химического состава на физические свойства шлаков. Приведённые на диаграммах состав –

свойство экспериментальные данные показывают, что шлаки изучаемой оксидной системы, не содержащие B_2O_3 , характеризуются повышенной температурой кристаллизации и вязкостью. Температура кристаллизации изменяется от $1400^{\circ}C$ при основности 2,1 до $1500^{\circ}C$ при основности 5,0. Вязкость таких шлаков при температуре $1550^{\circ}C$ изменяется от 0,20 Па·с при основности шлака 2,5 до 0,40 Па·с при основности 5,0 и уменьшается с повышением до $1600^{\circ}C$ температуры до 0,15 и 0,30 Па·с при пониженной до 2,1 и 4,3 основности.

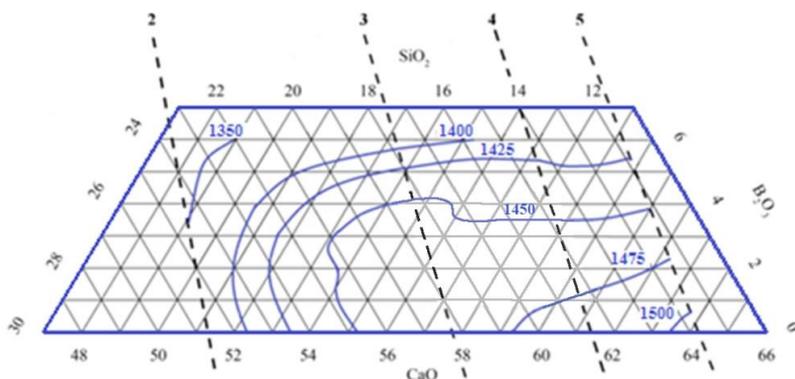


Рисунок 1 - Диаграмма состав-температура кристаллизации шлаков системы CaO-SiO₂-B₂O₃, содержащих 8 % MgO и 15 % Al₂O₃ (сплошные линии – T_{крист}, °C; пунктирные – линии равной основности)

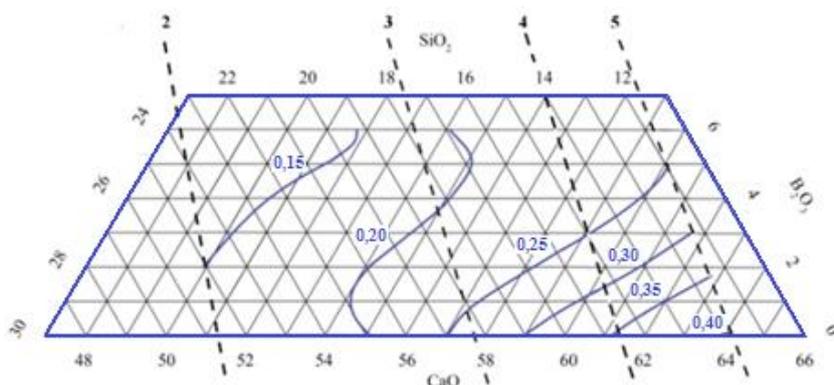


Рисунок 2 - Диаграмма вязкости шлаков системы CaO-SiO₂-B₂O₃, содержащих 8 % MgO и 15 % Al₂O₃ при $1550^{\circ}C$ (сплошные линии – вязкость, Па·с; пунктирные – линии равной основности)

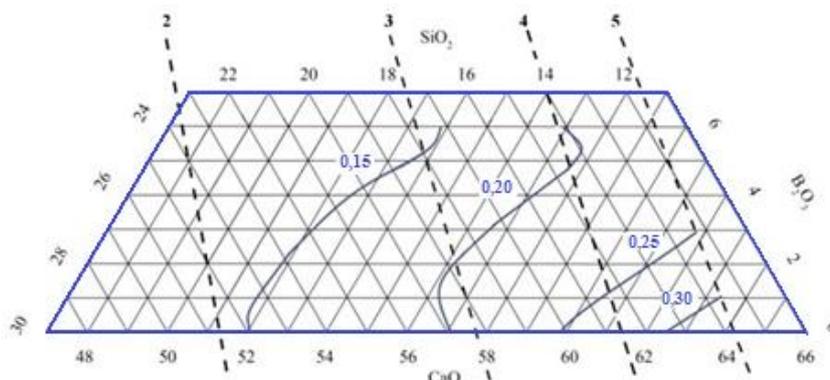


Рисунок 3 - Диаграмма вязкости шлаков системы CaO-SiO₂-B₂O₃, содержащих 8 % MgO и 15 % Al₂O₃ при $1600^{\circ}C$ (сплошные линии – вязкость, Па·с; пунктирные – линии равной основности)

Присутствие B_2O_3 в шлаках изучаемой оксидной системы расширяет диапазон состава шлаков с низкой температурой кристаллизации и вязкостью. Шлаки основностью 2-3, со-

держащие 1–3% B_2O_3 , характеризуются низкой температурой кристаллизации, изменяющейся от 1400 до 1450°C, и обладают высокой текучестью. Вязкость таких шлаков при их нагреве до 1550–1600°C практически не превышает 0,20–0,15 Па·с соответственно. Увеличение содержания B_2O_3 в шлаках основностью 2–3 до 4–6% сопровождается снижением температуры кристаллизации до 1350–1425°C с сохранением низкой, не более 0,15 Па·с, вязкостью в диапазоне температур нагрева системы 1550 и 1600°C

Смещение формируемых шлаков, содержащих 1–6% B_2O_3 , в область повышенной до 3–5 основности сохраняет достаточно высокую их текучесть. При этом с ростом концентрации B_2O_3 явно прослеживается тенденция смещения изучаемой оксидной системы в область низкой температуры кристаллизации. Температура кристаллизации шлаков основностью 3–4, содержащих 6% B_2O_3 , достигает 1400°C и практически не превышает 1475°C шлаков основностью 4–5, содержащих 1–2% B_2O_3 . При температуре 1600°C вязкость таких шлаков изменяется от 0,15 Па·с при основности 3 и содержании 5–6% B_2O_3 до 0,25 Па·с в области основности 4–5 при содержании B_2O_3 на уровне 1–3%. Снижение температуры исследуемой оксидной системы на 50°C сопровождается незначительным (не более 0,05 Па·с) повышением вязкости.

Считается, что для обеспечения глубокой десульфурации металла вязкость шлаков достаточно поддерживать на уровне 0,15–0,30 Па·с [10]. Небольшое содержание оксида бора в размере 1–6% позволяет шлакам с основностью от 2 до 5 и от 2,1 до 5 при 1550 и 1600°C соответственно удовлетворять данным требованиям по вязкости.

Выводы

Экспериментальные исследования вязкости и температуры кристаллизации шлаков системы $CaO-SiO_2-B_2O_3$, содержащих 15% Al_2O_3 и 8% MgO , с использованием метода симплексных решеток планирования позволили получить новые данные о температуре кристаллизации, вязкости и энергии активации шлаков изучаемой оксидной системы. Результаты представлены в виде диаграмм состав-свойство.

Из анализа полученных результатов можно заключить, что оксид бора является эффективным средством регулирования исследуемых физических свойств изучаемой оксидной системы. Формирование шлаков, содержащих 1–6% B_2O_3 , в области основности 2–5 обеспечивает их высокую текучесть в диапазоне температур 1550–1600°C. Значение температуры кристаллизации находится в пределах 1350–1475°C, обеспечивая вязкость на уровне 0,15–0,30 Па·с.

Приведённые диаграммы состав-свойство могут быть использованы в ковшевой металлургии для разработки оптимального химического состава рафинировочных шлаков с высокими физико-химическими свойствами.

Работа выполнена в рамках исполнения государственного задания ИМЕТ УрО РАН.

Библиографический список

1. Kyu Yeol KO and Joo Hyun PARK. Effect of CaF_2 addition on the viscosity and structure of $CaO-SiO_2-MnO$ slags. ISIJ International. Vol. 53. 2013. No.6. P. 958–965
2. Акбердин А.А., Куликов И.С., Ким В.А., Ким А.С., Надырбеков А.К. Физические свойства расплавов системы $CaO-Al_2O_3-SiO_2-MgO-CaF_2$. М.: Металлургия. 1987. 144с.
3. Hongming W., Tingwang Z., Hua Z. Effect of B_2O_3 on Melting Temperature, Viscosity and Desulfurization Capacity of CaO -based Refining Flux. ISIJ International. 2011. Vol.51. No.5. P.702-708.
4. Бабенко А.А., Истомина С.А., Протопопов Е.В., Сычев А.В., Рябов В.В. Вязкость шлаков системы $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO-B_2O_3$. Изв. вузов. Черная металлургия. 2014. № 2. С. 41-43.
5. W. Hong-ming, L. Gui-rong, L. Bo, Z. Xue-jun, Y. Yong-qi. Effect of B_2O_3 on Melting temperature of CaO -Based Ladle Refining Slag // ISIJ International. Vol.17. 2010. No.10. P.18-22.
6. Lei Zhang, Wanlin Wang, Senlin Xie, Kaixuan Zhang, Il Sohn. Effect of basicity and B_2O_3 on the viscosity and structure of fluorine-free mold flux. Journal of Non-Crystalline Solids. Vol. 460. 2017. №4. P.113-118
7. Y.Q. Sun, J.L. Liao, K. Zheng, X.D. Wang, Z.T. Zhang. Effect of B_2O_3 on the Structure

and Viscous Behavior of Ti-Bearing Blast Furnace Slags. JOM. Vol.66. 2014. №10. P. 2168–2175.

8. Ким В.А., Николай Э.И., Акбердин А.А., Куликов И.С. Планирование эксперимента при исследовании физико-химических свойств металлургических шлаков. Методическое пособие. Алма-Ата: Наука. 1989. 116 с.

9. Ким В.А., Акбердин А.А., Куликов И.С. и др. Использование метода симплексных решеток для построения диаграмм типа состав – вязкость. Изв. вузов. Черная металлургия. 1980. №9. С. 167-168.

10. Явойский В.И., Явойский А.В. Научные основы современных процессов производства стали. М.: Металлургия. 1987. 184 с.

УДК 669.15-168, 669.782

АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЙ И ПРАКТИКА ОЧИСТКИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ И КРЕМНИСТЫХ ФЕРРОСПЛАВОВ ОТ НЕЖЕЛАТЕЛЬНЫХ ПРИМЕСЕЙ

Ёлкин К.С.¹, Кашлев И.М.², Карлина А.И.³

¹ООО «РУСАЛ Инженерно-технологический центр»,
г. Красноярск, Россия, Konstantin.Elkin@rusal.com

²ОАО «Кузнецкие ферросплавы»,
г. Новокузнецк, Россия, Kashlev@kfw.ru

³Иркутский национальный исследовательский технический университет,
г. Иркутск, Россия, karlinat@mail.ru

Аннотация. Определены требования к качеству кремнистых ферросплавов; установлено качество ферросилиция на заводах ферросплавов России дана сравнительная оценка ферросилиция Российских и зарубежных заводов; показана зависимость качества ферросилиция от применяемого сырья кварцитов и углеродистых восстановителей; выполнен анализ технологий очистки ферросилиция от примесей и установлено, что способы получения ферросилиция с пониженным содержанием примесей можно разделить на несколько разновидностей: производство ферросилиция с пониженным содержанием алюминия, титана, фосфора за счет использования чистых по примесям шихтовых материалов; производство ферросилиция с пониженным содержанием алюминия, кальция и углерода за счет рафинирования сплава; на примерах показаны методы очистки ферросилиция от примесей.

Ключевые слова: ферросилиций, алюминий, кварцит, углеродистые восстановители, примеси, рафинирование, расплав, окислительные газы, окислительные шлаки.

ANALYSIS OF TECHNOLOGIES AND PRACTICE OF CLEANING METAL SILICON AND SILICON FERROALLOYS FROM UNWANTED IMPURITIES

Yolkin K.S.¹, Kashlev I.M.², Karlina A.I.³

¹LLC RUSAL Engineering and Technology Center,
Krasnoyarsk, Russia, Konstantin.Elkin@rusal.com,

²OJSC Kuznetsk Ferroalloys,
Novokuznetsk, Russia, Kashlev@kfw.ru

³Irkutsk national research technical University,
Irkutsk, Russia, karlinat@mail.ru

Abstract. The requirements for the quality of silicon ferroalloys are determined; the quality of ferrosilicon at the ferroalloy plants of Russia was established; a comparative assessment of the ferrosilicon of Russian and foreign plants was given; The dependence of the quality of ferrosilicon on the

raw materials used is quartzite and carbon reducing agents; The analysis of technologies for cleaning ferrosilicon from impurities was performed and it was found that the methods for producing ferrosilicon with a low content of impurities can be divided into several varieties: the production of ferrosilicon with a low content of aluminum, titanium, phosphorus due to the use of pure charge materials the production of ferrosilicon with a low content of aluminum, calcium and carbon due to the refinement of the alloy; the examples show methods for cleaning ferrosilicon from impurities.

Keywords: *ferrosilicon, aluminum, quartzite, carbon reducing agents, impurities, refining, melt, oxidizing gases, oxidizing slags.*

Тенденции развития производства стали ставят все более жесткие ограничения по содержанию примесей, переход на отливку мелкосортовых заготовок на установках непрерывного литья, увеличение доли высоколегированных марок стали повышают требования к содержанию примесей в ферросплавах и, прежде всего, в самом массовом ферросплаве – ферросилиции. Сегодня ограничиваются практически все примеси: алюминий, кальций, углерод, титан, фосфор и др.

Что у нас на рынке: ведущие зарубежные производители ферросилиция выпускают целую гамму марок ферросилиция марки ФС 75 с содержанием алюминия 0.015-0.10%, титана – 0.05-0.10%, углерода 0.01-0.10%, фосфора 0.020-0.025%.

В России: Челябинск – не замечен в работах по получению ферросилиция высокой чистоты; Новокузнецк, Братск, после смены собственников в начале 2000-х годов, утратили технологии глубокой очистки сплава; Липецк, самый нуждающийся в чистом сплаве комбинат, так и не смог осилить технологию очистки ферросилиция; компания МЕЧЕЛ, на осколках технологии разработанной в Новокузнецке, начал успешные работы в Челябинске по получению ферросилиция с низким содержанием алюминия для собственных нужд производства рельсовой стали.

Получение ферросилиция с пониженным содержанием алюминия было предметом исследований научных работников и производителей ещё с середины 60-х годов прошлого века. Способы получения ферросилиция с пониженным содержанием примесей можно разделить на несколько разновидностей:

- производство ферросилиция с пониженным содержанием алюминия, титана, фосфора за счет использования чистых по примесям шихтовых материалов;
- производство ферросилиция с пониженным содержанием алюминия, кальция и углерода за счет рафинирования сплава.

Содержание примесей в ферросилиции зависит, прежде всего, от качества применяемых шихтовых материалов, так как в процессе восстановительной плавки идёт восстановление не только кремния, но и всех элементов, содержащихся в виде оксидов в кварците и в золе восстановителей.

Прежде всего – это использование чистых по примесям шихтовых материалов и применение на практике более совершенных, а главное, экономичных способов рафинирования ферросилиция [1].

Кварц и кварциты. Для получения ферросилиция с минимальным содержанием примесей ранее, одновременно с обычно применяемыми кварцитами, использовали кварц месторождения гора Хрустальная. Но данный кварц обладает низкими, а если говорить откровенно, недостаточно изученными металлургическими свойствами, что серьезно ограничивает его применение в производстве ферросилиция. Все это можно отнести и к применению Талды-Курганского кварца (Казахстан). Из известных на сегодня месторождений кварцитов наибольшей чистотой обладают кварциты двух месторождений Бурятии Новопавловское и Черемшанское, в которых содержание оксидов алюминия составляет 0,1-0,3 %, титана не превышает 0,01 %. Перспективным является месторождение кварца высокой чистоты в Западных Саянах Бурятии (все примеси $1 \cdot 10^{-4}$).

Восстановители. Применяемый традиционно в производстве ферросилиция коксовый орешек вносит достаточно значительное количество примесей: на 100 кг углерода в

среднем 1.75 кг алюминия, 0.45 кг кальция, 0.085 кг титана. В тоже время используемые сегодня на некоторых заводах молодые угли Восточных регионов (длиннопламенные и бурые) вносят в 2-2.5 раза меньше алюминия и в 5-6 раз меньше титана. Композиции восстановительной смеси из небольшого количества коксового орешка, в последнее время нефтяного кокса, и низкотемпературных углей дают значительное снижение примесей в сплавах и позволяют получить ферросилиций с минимальным содержанием примесей [2].

Таблица 1 - Качество ферросилиция

Элементы, %	производители					
	БЗФ		КЗФ		ЧЭМК	
	ФС 75	ФС 65	ФС 75	ФС 65	ФС 75	ФС 65
Si	75-78	64-67	75-78	64-67	75-78	64-67
Al	0,8-1,2	0,7-1,1	1,2-1,4	1,3-1,5	1,4-2,5	1,4-2,0
Ca	0,3-0,4	0,3-0,5	0,4-0,5	0,2-0,35	0,3-0,5	0,2-0,4
Ti	0,07-0,10	0,06-0,07	0,09-0,10	0,075-0,080	0,15-0,17	0,15-0,17
C	0,10	0,10	0,1	0,1	0,1	0,1

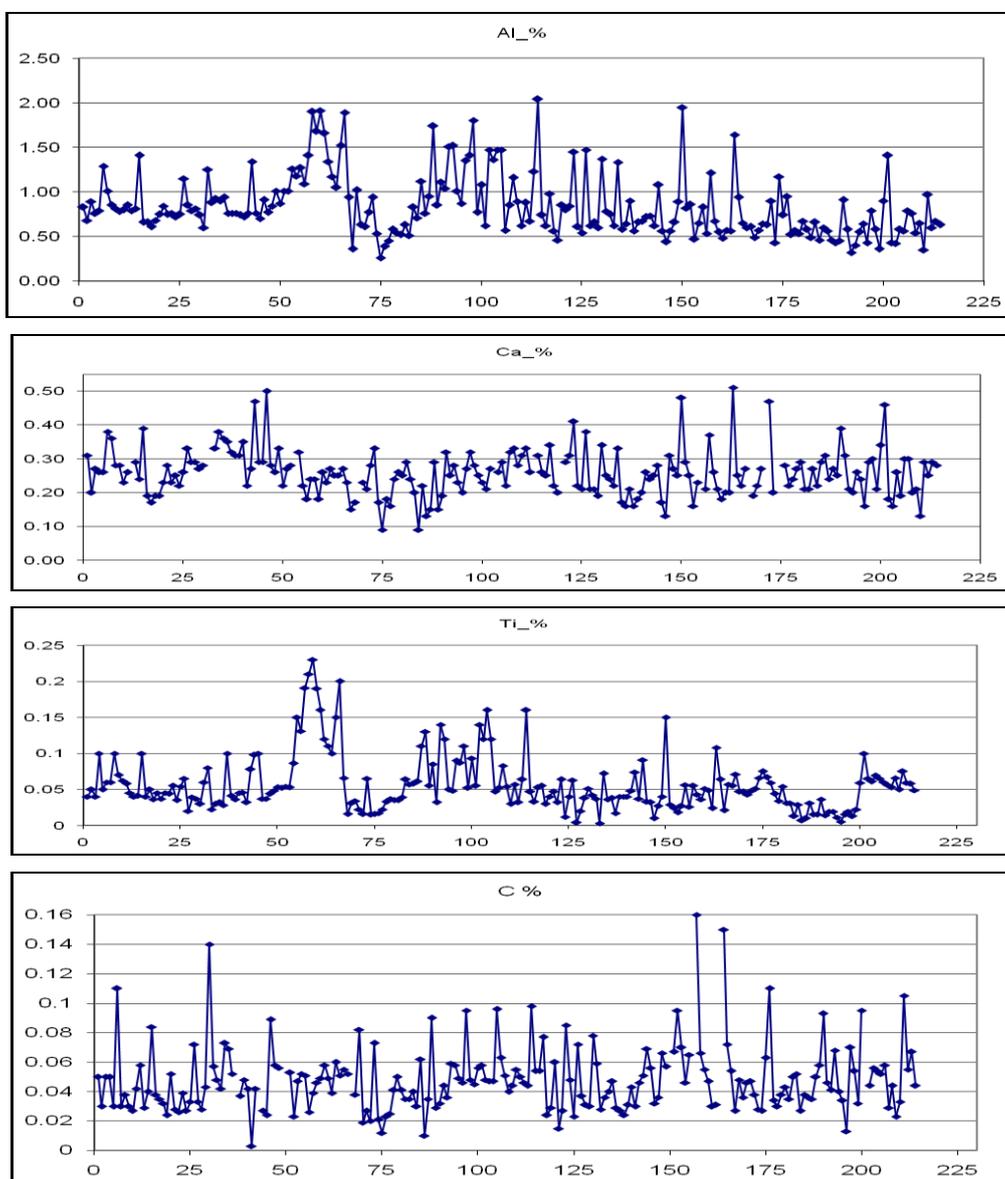


Рисунок 1 - Содержание примесей в ферросилиции (Братский завод ферросплавов)

Применение этих материалов позволяло выпускать высокопроцентный ферросилиций с содержанием титана менее 0.05 %, алюминия 0.5-1.0 %, кальция до 0.2 % без рафинирования сплава. В середине 2000-х годов ежегодно поставлялось на рынок, как рядовой сплав, до 20000 тонн такого ферросилиция. Показатели качества на рисунке 1 (.по вертикали – содержание элементов,%; по горизонтали – количество плавов).

Для получения ферросилиция с пониженным содержанием алюминия, кальция и углерода были разработаны и опробованы в промышленных условиях следующие способы рафинирования:

- обработка жидкого ферросилиция различными окислительными добавками: карбонатной железной рудой (наиболее распространенный способ снижения содержания алюминия) [3]; смесью пирита и силиката натрия в количестве необходимом для получения запланированного результата [4]; отсево кокса и окалины огневой зачистки проката, взятой в соотношении 1:2 [5]; обработку расплава во время выпуска кремнезёмсодержащим материалом в виде уловленной пыли ферросилиция или технического кремния для снижения содержания углерода [6];

- обработка жидкого ферросилиция окислительными газами, например, сжатым воздухом, обогащенным кислородом, или газообразными хлорсодержащими реагентами [7]; в этих случаях используются и окислительные смеси различного состава, основу которых составляет известь и кварцевый песок, причём их соотношение может изменяться в зависимости от времени обработки расплава;

- применение вакуума на завершающих стадиях рафинирования и при отстое сплава в ковше [8];

- обработка расплава ферросилиция в специальных печах с помощью окислительных шлаков с высокой основностью, температуру расплава поддерживают выше температуры плавления на 80-150°C [9].

Все перечисленные технологии могут быть применены для снижения содержания в ферросилиции нежелательных примесей, в основном алюминия и кальция, иногда углерода.

Но и среди отмеченных способов очистки заслуживают отдельного внимания два способа, по нашему мнению, как наиболее перспективные:

- обработка расплава ферросилиция в электрической печи окислительными шлаками, при этом композиция шлаков может быть специально рассчитана в зависимости от исходного количества удаляемых примесей;

- обработка расплава ферросилиция в ковше окислительными газами, которые подаются в ковш через пористое днище.

Но и оба эти способа требуют дополнительного оборудования, что влечёт за собой увеличение затрат на производство конечной продукции.

И тем не менее, в последние годы способ рафинирования с продувкой жидких сплавов окислительными газовыми смесями через пористую пробку, расположенную в днище ковша, получил наибольшее распространение, к сожалению только за рубежом. Данный способ позволяет свести к минимуму потери кремния, давать во время продувки через поверхность ковша любые необходимые для рафинирования добавки, вести процесс рафинирования по продолжительности до достижения запланированного результата. Сегодня это самый эффективный и экономичный способ внепечного рафинирования любых ферросплавов.

В основе технологии лежат несколько основополагающих принципов:

- получение промежуточного сплава с ограниченным содержанием примесей;
- подготовленное по особой технологии разливочное оборудование;
- специальные газосмесительные панели с возможностью использования трех видов газов;
- режимы продувки сплава в зависимости от его температуры, количества примесей и желаемого результата;
- температурные режимы сплава во время выпуска и в период рафинирования;
- использование дополнительных компонентов во время рафинирования, состав которых зависит от необходимого результата;

- продолжительность выдержки сплава в ковше по окончании рафинирования [10, 11,12].

Применение этого метода позволило поставить ежегодно на рынок более 10000 тонн ферросилиция марки ФС 75 с содержанием кальция менее 0.07%, с содержанием алюминия до 0.1%, отдельные партии до 0.05%, содержание титана в поставленных партиях находилось в пределах 0.07-0.08%, отдельные партии – менее 0,05%, углерода до 0,02%.

Результаты рафинирования ферросилиция по данной технологии показаны на рисунке 2.

Показатели работы одной из печей на производстве рафинированного сплава (заказ объёмом 120 т на сплав с содержанием алюминия до 0.05%):

Производство ФС 75	- 239,5 т
Производство рафинированного ФС 75	- 132,8 т
Фактическое время работы печи	- 5,05 суток
Производительность печи	- 47,4 т/сутки
Выход рафинированного сплава	- 55,47 %.
Выход фракции 10-50 мм	- 90,5 %.

Как видно из приведенных данных, потери производства при получении рафинированного сплава составили 0,6 т в сутки сплава ФС 75 (при суточной программе 48 т), дополнительно увеличены затраты на производство за счет рафинирования. Все эти издержки должны быть компенсированы потребителями данной продукции. Здесь должны быть взаимосвязаны интересы обеих действующих лиц – производителя и потребителя. И если не находится взаимопонимания, то мы имеем, в подавляющем большинстве случаев, обычный рядовой сплав.

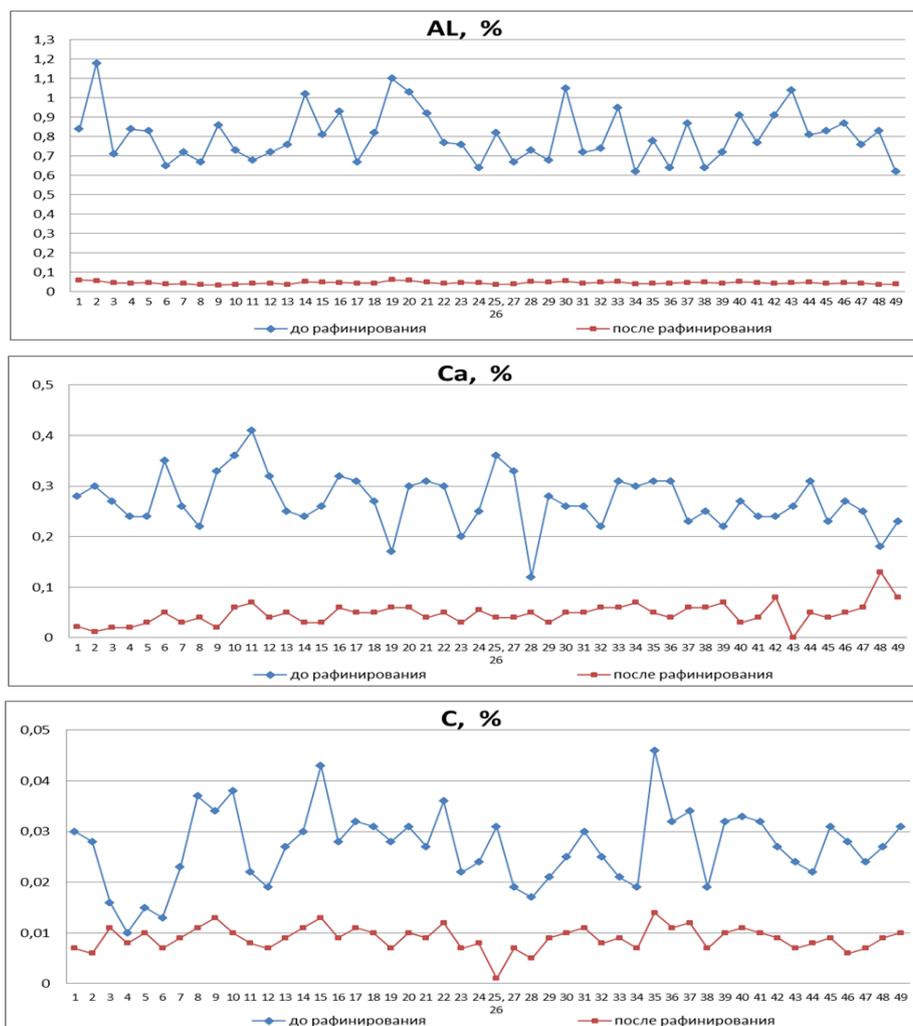


Рисунок 2 - Результаты рафинирования ферросилиция

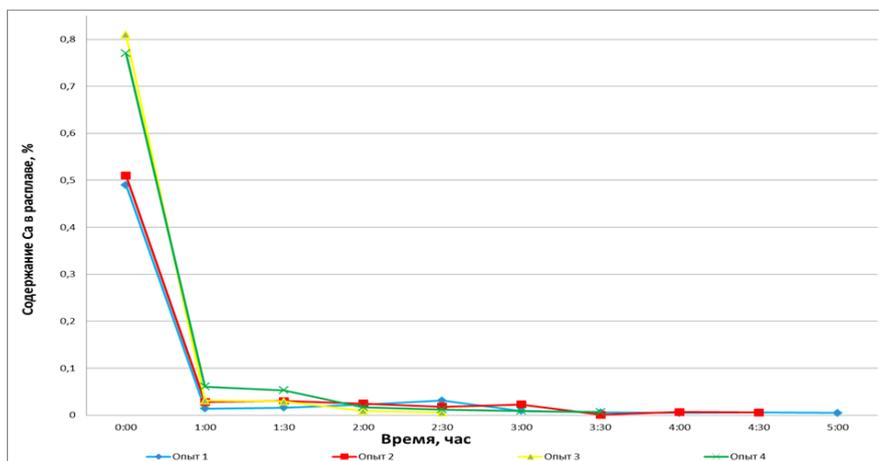


Рисунок 3 - Снижение содержания кальция в расплаве при рафинировании

Вывод

Существующие технологии рафинирования позволяют получать ферросилиций с минимальным (до следов) содержанием примесей.

Библиографический список

1. Ёлкин К.С. Фёдоров Н.И., Спорыхин В.С. Опыт производства высокопроцентного ферросилиция с использованием нефтяного кокса, *Сталь*, 2010, № 11, С. 40-41.
2. Ёлкин К.С. Производственный опыт выплавки ферросилиция высокой чистоты, сборник научных трудов «Совершенствование технологии и оборудования в производстве кремния и кремнистых ферросплавов», Красноярск, РУСАЛ ИТЦ, 2012, С. 5 – 11.
3. Патент SU 458595, опубл. 12.07.77;
4. Патент SU 567755, опубл. 26.09.77;
5. Патент RU 1766968, опубл. 07.10.92;
6. Патент RU 2305135, опубл. 27.08.2007;
7. Патент SU 971891, опубл. 07.11.82;
8. Патент SU 460304, опубл. 15.04.75;
9. Патент RU 2066691, опубл. 20.09.96;
10. Ёлкин К.С., Ёлкин Д.К., Пеганов М.В., Молявко А.А. Разработка технологий снижения содержания фосфора в металлическом кремнии Сб. тезисов докладов VIII Международного конгресса «Цветные металлы и минералы», Красноярск, 2016, С. 128.
11. Ёлкин Д.К., Кошкин С.В., Молявко А.А., Тимофеев М.К., Ёлкин К.С. Окислительное рафинирование металлического кремния с использованием шлаков переменного состава, Сб. докладов. X Международный конгресс и выставка «Цветные металлы и минералы», Красноярск, 2018, С. 799-803.
12. Елисеев И.А., Непомнящих А.И., Ёлкин К.С. Технологии рафинирования кремния применительно к получению ферросилиция повышенной чистоты, научно-практическая конференция «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершённых фундаментальных исследований и НИОКР: ФЕРРОСПЛАВЫ-2018», Екатеринбург, 2018, С. 84-89.

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ
ПУЗЫРЬКОВ ОКСИДА УГЛЕРОДА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ГАЗОВОЙ
СТРУИ И ВАННЫ РАСПЛАВА В КИСЛОРОДНОМ КОНВЕРТЕРЕ**

Солоненко В.В., Протопопов Е.В., Сарычев В.Д., Грановский А.Ю., Темлянцев М.В.

*Сибирский государственный индустриальный университет,
г. Новокузнецк, Россия*

Аннотация. В статье рассмотрены вопросы моделирования процессов взаимодействия газовых струй и расплава металла при продувке конвертерной ванны. Авторами разработана и реализована с помощью метода конечных элементов математическая модель, основанная на прямом численном решении уравнении Навье-Стокса без использования модели турбулентности. Эта модель позволила исследовать динамику поля скоростей и границу проникновения струи в металл. По результатам математического моделирования предположен механизм формирования пузырьков оксида углерода.

Ключевые слова: математическое моделирование, газовые струи, расплав металла, уравнение Навье-Стокса.

**MATHEMATICAL MODELING OF THE PROCESS OF FORMATION
OF CARBON MONOXIDE BUBBLES IN THE INTERACTION OF A
GAS JET AND A MELT BATH IN AN OXYGEN CONVERTER**

Solonenko V.V., Protopopov E.V., Sarychev V.D., Granovsky A.Yu., Temlyantsev M.V.

Siberian state industrial University, Novokuznetsk, Russia

Annotation. The article deals with the modeling of the interaction of gas jets and metal melt during the purge of the converter bath. The authors developed and implemented a mathematical model based on the direct numerical solution of the Navier-Stokes equation without using the turbulence model using the finite element method. This model allowed us to study the dynamics of the velocity field and the boundary of the jet penetration into the metal. According to the results of mathematical modeling, the mechanism of formation of carbon monoxide bubbles is suggested.

Keywords: mathematical modeling, gas jets, metal melt, Navier-Stokes equation.

В конвертере с верхним дутьем струю кислорода со сверхзвуковой скоростью направляют посредством фурмы на ванну расплавленного металла. При этом реализуется два процесса: формирование полости на поверхности ванны за счет динамического давления струи и образование вихревого течения в объеме все ванны. Размер, форма и граница полости являются важными параметрами, определяющими процесс обезуглероживания чугуна в ванне, сопровождающийся образованием монооксида углерода, который может вступить в реакцию с кислородом в верхнем пространстве конвертера с образованием диоксида углерода. Этот последний процесс обычно называют дожиганием или реакцией после сгорания (post-combustion reaction), экзотермический эффект которой в два раза превышает реакцию обезуглероживания [1]. Поэтому создание оптимальных условий для дожигания монооксида углерода в полости конвертера является актуальной научно-практической задачей [2].

Экспериментальные исследования по проблеме соударения газовой струи с поверхностью жидкости, начиная с работы [3] в 60-х годах до более поздних экспериментов [4 – 6] были проведены с использованием уменьшенных холодных моделей, в которых кислород заменен воздухом, а расплавленная сталь заменялась водой. В этих экспериментах исследовали интегральные размеры и форму поверхности, тогда как локальная деформация границы

полости не рассматривалась.

Моделирование деформаций свободной поверхности ванны и течение в металле при воздействии струй рассматривалось в многочисленных работах, например в [7 – 12]. В [8] предложена физико-математическая модель неустойчивости поведения границы ванны. Модель [9] дает описание флуктуаций уровня расплава. В [10] представлено численное исследование взаимодействия между струями и шлако-металлической ванной с помощью трехфазной объемной модели жидкости. Численные результаты показывают, что профиль полости и границы раздела шлак/металл/газ остаются нестабильными в результате распространения поверхностных волн, что, вероятно, является главным фактором, определяющим генерацию металлических капель и их первоначальное пространственно-временное распределение. В недавних обзорах [11, 12] приводятся данные исследования взаимодействия кислородной струи с ванной расплава на основе метода объема жидкости (VOF) с использованием той или иной модели турбулентности. Модели турбулентности используют турбулентную вязкость, которая значительно превосходит молекулярную вязкость, что позволяет рассчитывать процессы перемешивания на большом промежутке времени в ванне расплава и в верхнем пространстве конвертера. Однако, это приводит к потере детализации течения. Если отказаться от использования турбулентно вязкости, то можно уловить важные детали процесса, например формирование пузырьков на временах порядка одной десятой секунды.

Работы о явлениях, происходящих в верхнем пространстве конвертера и о дожигании носят в основном эмпирический характер [13], где было установлено, что коэффициент дожигания в отработавших газах, определяемый как отношение концентрации диоксида углерода к суммарным концентрациям CO и CO₂, увеличивается с увеличением высоты фурмы, увеличение температуры и содержания углерода в ванне приводит к меньшим значениям этого показателя.

Постановка задачи и метод решения

Рассмотрим взаимодействие газовой струи конвертера движущейся со скоростью U_0 и ванны расплава с физическими характеристиками представленными в таблице 1.

Движение газа и расплава описывается уравнением Навье-Стокса для вязкой несжимаемой среды:

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \rho(\vec{u} \cdot \nabla)\vec{u} &= -\nabla p + \mu \Delta \vec{u} + \vec{F}_g \\ \nabla \cdot \vec{u} &= 0 \end{aligned} \quad (1)$$

где \vec{v} - вектор скорости,

p - давление,

\vec{F}_g - объемная сила тяжести,

ρ - плотность,

μ - динамическая вязкость.

Данная система решалась численно в плоской системе координат с помощью метода конечных элементов. Конечно-элементная сетка представлена на рисунке 1. Для отслеживания поверхности раздела между расплавом и газом использовался консервативный Level Set метод. Метод заключается в расчете скалярной функции ϕ на всей расчетной области:

$$\rho \left(\frac{\partial \phi}{\partial t} + \nabla(\phi \mathbf{u}) \right) = \chi \left[\varepsilon \nabla \cdot \nabla \phi - \nabla \cdot \left(\phi(1-\phi) \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|} \right) \right] \quad (2)$$

где ε - параметр определяющий толщину переходного слоя и равный половине размера ячейки сетки,

χ - стабилизирующий параметр равный максимальной скорости достигаемой в области расчета.

В переходной зоне производится аппроксимация плотности, вязкости:

$$\begin{aligned}\rho &= \rho_g + (\rho_m - \rho_g)\phi. \\ \mu &= \mu_g + (\mu_m - \mu_g)\phi\end{aligned}\quad (3)$$

Сила поверхностного натяжения рассчитывается по формуле:

$$\begin{aligned}\mathbf{F}_{st} &= \nabla \cdot \left[\left(\gamma (\mathbf{I} - \mathbf{nn}^T) \right) \delta \right], \\ \mathbf{n} &= \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|}, \quad \gamma = |\phi(1-\phi)| |\nabla \phi|\end{aligned}\quad (4)$$

где \mathbf{I} - единичная матрица,

\mathbf{n} - вектор нормали к поверхности,

γ - коэффициент поверхностного натяжения,

δ - дельта функция Дирака которая не равна нулю только на контактной поверхности.

Таблица 1 – Геометрические и физические характеристики

Обозначение	Величина	Описание
H	5,254 м	Расчетная высота конвертера
H_m	2,27 м	Высота слоя расплава
D	7,42 м	Диаметр конвертера
U_0	500 м/с	Скорость газа
ρ_g	0,23 кг/м ³	Плотность газа
μ_g	0,73 · 10 ⁻⁴ Па · с	Динамическая вязкость газа
ρ_m	8136 кг/м ³	Плотность расплава
μ_m	0,0058 Па · с	Динамическая вязкость расплава
D_{out}	50 мм	Диаметр сопла фурмы
T_0	1812 К	Начальная температура
σ	1 Н/м	Коэффициент поверхностного натяжения

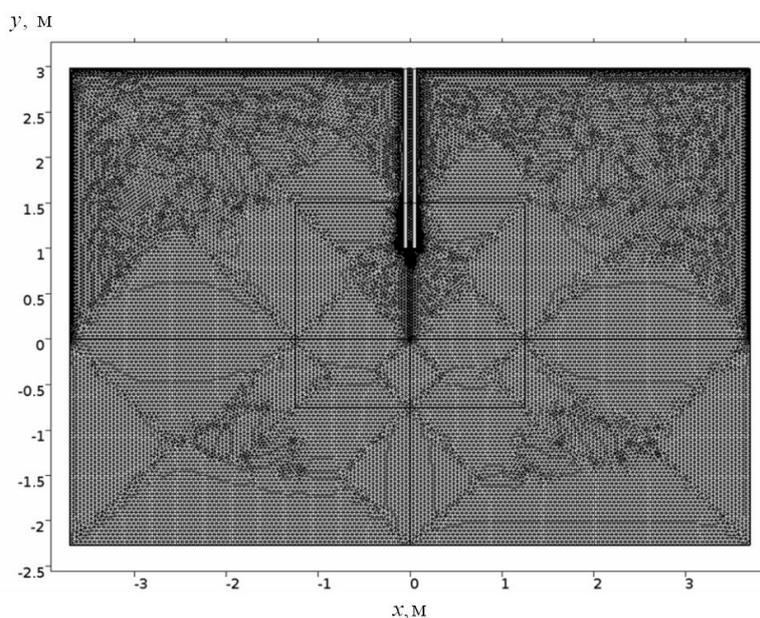


Рисунок 1 – Расчетная конечно-элементная сетка

Начальные и граничные условия:

В начальный момент времени расплав находится в покое, а газ натекает со скоростью U_0 . На стенках фурмы задается условие прилипания:

$$\mathbf{u} = 0 \quad (5)$$

На рисунке 2 представлены результаты расчетов поля скоростей проникновения струи в металл для различных моментов времени, из которых следует неустойчивость границы раздела. Развитие неустойчивости приводит к формированию капелек металла (рисунок 2 а-в) и пузырька газа внутри жидкости (рисунок 2 в). Это позволяет предположить механизм формирования пузырьков оксида углерода. Сформированный за счет неустойчивости пузырек, кислород которого взаимодействует с углеродом (гетерогенная реакция) превращается в оксид углерода. Под действием архимедовых сил этот пузырек поднимается к поверхности и лопается. Затем восходящее гидродинамическое течение выносит оксид углерода в верхнее пространство конвертера.

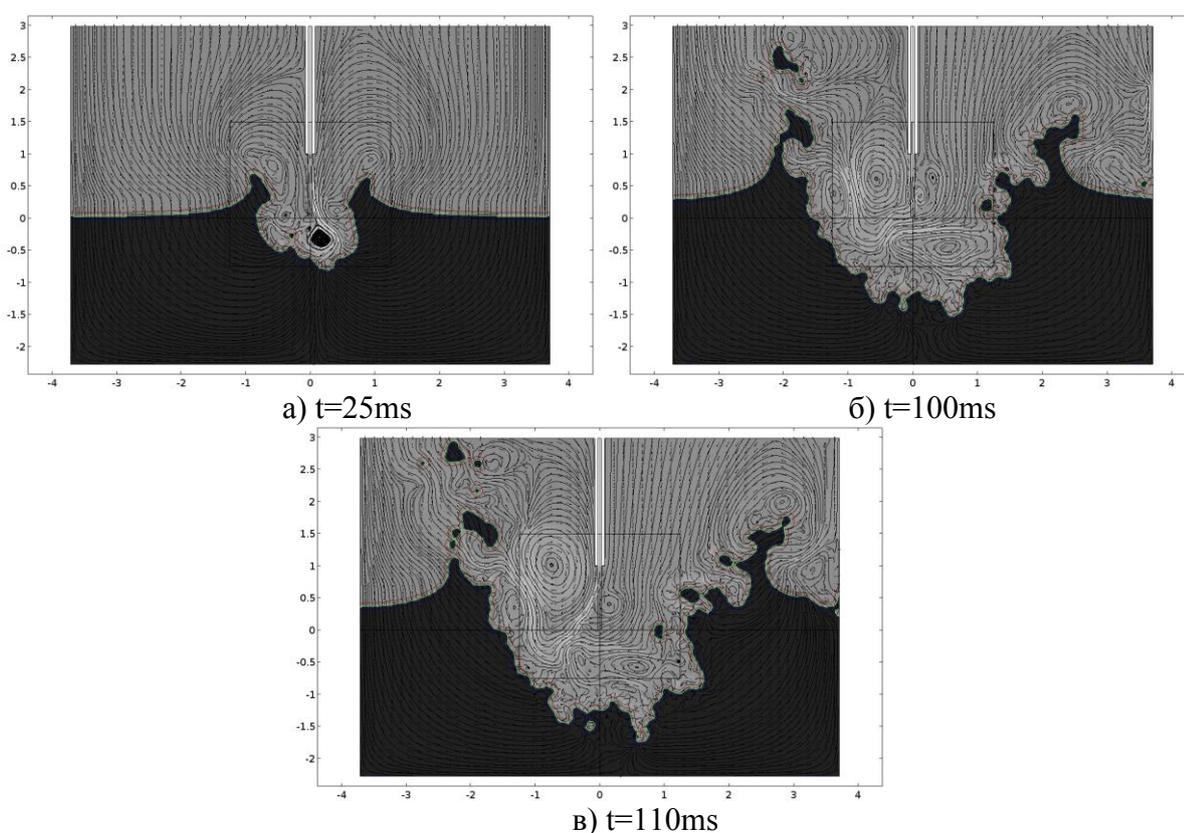


Рисунок 2 – Поля скоростей при проникновении струи в металл

Выводы

Прямым методом численного моделирования уравнений Навье-Стокса решена задача о взаимодействии сверхзвуковой газовой струи с жидким металлом. Получены распределения поля скоростей, и геометрия границы раздела газ – жидкость для различных моментов времени. Полученная форма граница раздела доказывает, что на ней реализуются гидродинамические неустойчивости, приводящие к формированию частиц металла в газе и пузырьков газа в металле. Анализ гидродинамической ситуации позволил предложить механизм формирования пузырьков оксида углерода.

Библиографический список

1. Doh, Y., Chapelle, P., Jardy, A. et al. Toward a Full Simulation of the Basic Oxygen Furnace: Deformation of the Bath Free Surface and Coupled Transfer Processes Associated with the Post-Combustion in the Gas Region // Metall and Material Trans B (2013) 44: 653.

<https://doi.org/10.1007/s11663-013-9817-9>.

2. Протопопов Е.В., Чернятевич А.Г., Фейлер С.В., Вакульчук В.В., Сокол А.Н. Исследование особенностей формирования металлошлаковых настывлей на двухъярусных кислородных фурмах при продувке конвертерной ванны // Известия вузов. Черная металлургия. 2015. Т.58. №4 С. 248 – 257.

3. Banks R.B., Chandrasekhara D. V. Experimental investigation of the penetration of a high-velocity gas jet through a liquid surface // J. Fluid Mech., 1963, vol. 15, pp. 13-35. DOI:<https://doi.org/10.1017/S002211206300002>

4. Nordquist A, Kumbhat N, Jonsson L, et al. The effect of nozzle diameter, lance height and flow rate on penetration depth in a top-blown water model. Steel Res Int. 2006;77:82–90. DOI: 10.1002 / srin.200606358

5. Hwang, H.Y.; Irons, G.A. A water model study of impinging gas jets on liquid surfaces. Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci. 2012, 43, 302–315.

6. Мордасов М.М., Савенков А.П., Чечетов К.Е. Методика исследования взаимодействия струи газа с поверхностью жидкости. Журнал Технической Физики. 2016. Т.:86 № 5, С. 20-29.

7. Милошевич Х., Рычков А.Д. Численное моделирование процесса взаимодействия струи кислорода с жидким металлом в сталеплавильном конвертере // Вычислительные технологии. 1998. Том 3, № 6, С. 54 – 62.

8. Olivares O., Elias A., Sanchez R., Diaz-Cruz M., Morales R. Physical and mathematical models of gas-liquid fluid dynamics in LD converters // Steel Res., 2002, vol. 73, pp. 44–51. DOI: 10.1002 / srin.200200172

9. Odenthal H., Kempken J., Schluter J., Emling W. Advantageous numerical simulation of the converter blowing process// Iron Steel Technol., 2007, vol. 4, pp. 71–89.

10. Li, Q., Li, M., Kuang, S. et al. Numerical simulation of the interaction between supersonic oxygen jets and molten slag–metal bath in steelmaking BOF process // Metall and Materials Trans B. 2015. 46: 1494. <https://doi.org/10.1007/s11663-015-0292-3>

11. Cao L., Wang Z., Liu Q., Feng X. Physical and Mathematical Modeling of Multiphase Flows in a Converter // *ISIJ International*, 2018. 58(4), 573–584p. doi:10.2355/isijinternational.isijint-2017-680.

12. Ersson M., Tilliander A. Review on CFD Simulation and Modeling of Decarburization Processes // Wiley in steel research international steel research international. 2018.Vol. 89; doi:10.1002/srin.201700108.

13. Huber, J.-C., Lehmann, J., Cadet, R. Comprehensive dynamic model for BOF process: a glimpse into thermal efficiency mechanisms // Revue de Métallurgie, 2008. 105(3), 121–126p. doi:10.1051/metal:2008024

УДК 621

СТРОИТЕЛЬСТВО ПЕЧЕЙ ОБЖИГА ИЗВЕСТНЯКА В ЕВРАЗ ЗСМК

Леонтьев А.С.

ЕВРАЗ ЗСМК, Россия, Новокузнецк, aleksey.leontiev@evraz.com

***Аннотация.** В работе рассмотрен опыт проработки инвестиционного проекта по строительству современного производства извести в условиях Западно-Сибирского металлургического комбината, проработана модель расчета экономического эффекта и алгоритм по снижению капитальных затрат на строительство.*

***Ключевые слова:** Двухшахтные печи, известь, конвертерное производство стали.*

CONSTRUCTION OF LIMESTONE KILNS IN EVRAZ ZSMK

Leontiev A.S.

Abstract. *This work considers the experience of developing an investment project for the construction of a modern lime production in the conditions of the west siberian metallurgical plant, a model for calculating the economic effect and an algorithm for reducing capital costs for construction are developed.*

Keywords: *double-shaft furnaces, lime, converter steelmaking.*

Введение

Известь на ЕВРАЗ ЗСМК производится:

1. В цехе обжига известняка (далее ЦОИ) на строительной площадке (12 шахтных противоточных печей, оснащенные водоохлаждаемыми балочными и периферийными горелками, конструкция печей выполнена по проекту 1969 и 1977гг);
2. На рельсовой площадке (2 пересыпные обжиговых печи);
3. На абагурской фабрике (известь производится на переоборудованной агломашине).

В цехе обжига известняка ЕВРАЗ ЗСМК имеются 10 одношахтных печей объемом 240 м³ и две шахтные печи №№ 11 и 12 объемом по 390 м³ каждая. Производительность печей №1-10 составляет 170 т сутки, №11,12 составляет 450 т/сут при массовой доле СаО+MgO в извести в среднем 89,7% (по отчетным данным). Удельный расход топлива (усл.) составляет 191,7 кг/т извести, а электроэнергии - 55 кВт·ч/т.

На протяжении 25 лет эксплуатации печей не удавалось стабильно получать в них известь марки ИС 1-ого сорта (более 92 % СаО+MgO и менее 5 % ПМПП), требуемой для современного конвертерного производства стали.

Печи имеют низкую энергоэффективность, для примера печи №№ 11 и 12 оборудованы отопительными системами из семи водоохлаждаемых балок, через которые вводится топливо. Объем протекающей через балки воды – 200...250 м³/ч. Количество отбираемой с ней тепловой энергии составляет около 4 МВт, что обуславливает высокий расход топлива. Печи работают в противоточном режиме обжига.

Мировой опыт показал, что в газовых печах с противоточным способом отопления весьма проблематично производство высококачественной мягко-обожженной извести. В связи с этим за рубежом стали применять печи с прямоточным способом обжига. Наиболее широкое применение нашли прямоточно-противоточные регенеративные печи фирмы «Мерц», имеющие рекордно низкий расход топлива. К настоящему времени в разных странах мира построено более 500 таких печей.

Долгое время на ЕВРАЗ ЗСМК не могли обосновать строительство новых печей по следующим причинам:

- отсутствие математической модели с расчетом эффектов при качественной извести;
- высокая стоимость проекта, для примера на ММК строительство двух печей Мерц обошлось в 2,2 млрд. руб.;
- неясность с дальнейшей стратегией развития сталеплавильного производства ЕЗСМК и объемом потребления извести.

В рамках данной работы был разработан алгоритм расчета экономического эффекта, проведены лабораторные исследования известняка, подобрана оптимальная конфигурация оборудования, в результате снижения капитальных затрат более чем в 2 раза проект был одобрен и в настоящее время внедряется на ЕВРАЗ ЗСМК, срок окончания строительства 2022 год.

Принцип обжига известняка

Обжиг известняка является простым химическим процессом: $\text{CaCO}_3 + \text{тепло} \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$.

Температура обжига зависит от парциального давления CO_2 . При атмосферном давлении и 25-процентной объемной концентрации CO_2 , процесс разложения начинается при температуре около 810 °С. На самом деле, некоторые компоненты (например, NaCO_3 или KHCO_3) начинают разлагаться при низких температурах (200 ÷ 300 °С) уже в зоне подогрева, а для некоторых других, таких, как NaCO_3 или KHCO_3 , процесс разложения начинается при

температуре $800 \div 900 \text{ }^\circ\text{C}$ в зоне обжига, образуя NaCO_3 и K_2O , которые сублимируются в пары Na и K при температуре около $1200 \text{ }^\circ\text{C}$.

В традиционной вертикальной печи для обжига извести воздух для горения подогревается за счет охлаждения извести в нижней части печи. Топливо вводится в нижнюю часть зоны горения. При использовании этого процесса сгорания воздух не может быть нагрет до высокой температуры, так как теплосодержание извести значительно меньше того количества тепла, которое необходимо для подогрева воздуха для горения.

С другой стороны, количество тепла, которое содержится и может быть извлечено из отходящих газов в зоне подогрева печи, значительно выше, чем то количество, которое может быть поглощено известняком. Из-за этой ситуации традиционные печи для обжига извести потребляют большое количество тепла для подогрева воздуха для горения, а отработанные газы оставляют печь, имея большое содержание тепла, которое могло бы быть извлечено. Такая ситуация приводит к высокому удельному потреблению тепла. Для примера на ЕВРАЗ ЗСМК температура уходящих газов составляет $250\text{-}300$ градусов, а в современных двухшахтных печах $80\text{-}100$ градусов.

Кроме того, подача топлива в нижнюю часть печи (конечная зона горения) создает перегрев и, следовательно, пережог извести и укорачивает срок службы огнеупорного материала.

Современные печи основаны на регенеративной технологии рекуперации тепла и имеют две шахты, в которых попеременно происходит сгорание и подогрев соответственно.

В регенеративных печах теплообмен между газами, образованными продуктами сгорания на выходе из печи, и воздухом для горения осуществляется с использованием известняка в зоне подогрева печи (вторая шахта) в качестве накопителя тепла. В течение цикла сгорания известняк поглощает тепло от отходящих газов, а на втором цикле отдает его обратно воздуху для горения. Этот процесс возможен благодаря использованию двух или более сообщающихся шахт, в которых сгорание и направление потока газов периодически инвертируется и шахте № 2.

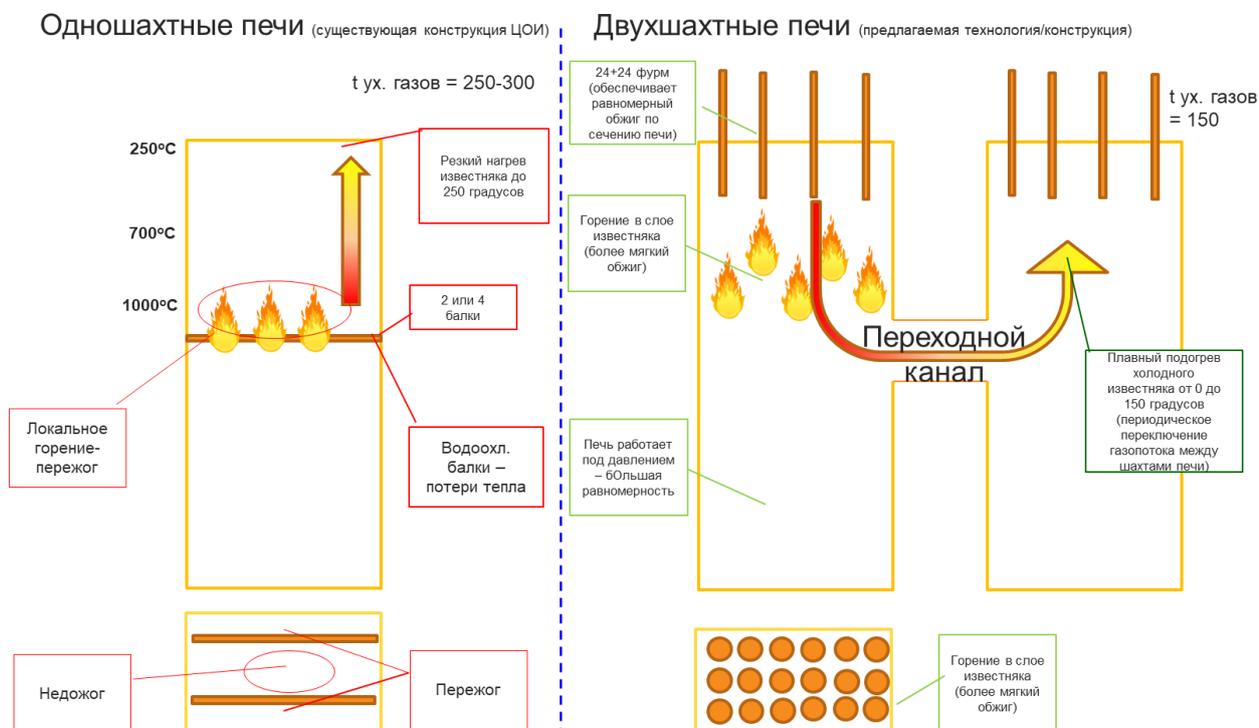


Рисунок 1 – отличия одношахтной печи от двухшахтной

Описание функционирования регенеративной печи для обжига известняка

С помощью прилагаемой схемы, описано, что попеременно происходит в шахте №. 1

Обе шахты заполнены сырьем и соединены между собой при помощи газового прохода, называемого "каналом связи".

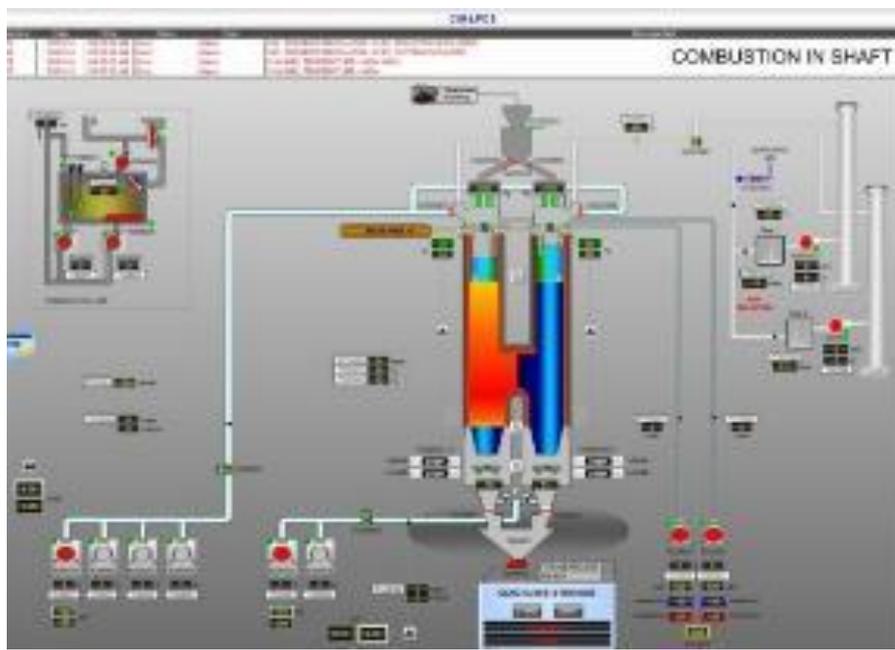


Рисунок 2 – цикл горения в первой шахте

Когда в первой шахте идет горение (которое происходит в параллельном потоке с предварительно нагретым воздухом горения), во второй шахте в противопотоке предварительно нагревается свежий известняк, отбирающий тепло отработавших газов перед тем, как они покинут печь через дымовую трубу.

Инверсии происходят через определенные промежутки времени (продолжительность зависит от производительности печи и веса загруженного известняка) таким образом, что на шахту №. 2 поступают дымовые газы, движущиеся в противопотоке, от шахты № 1 через каналы связи.

Две шахты попеременно загружаются с заранее заданным по весу количеством материала с помощью подающих устройств и клапанов.

Известняк загружается в течение инверсионного периода, когда печь имеет атмосферное давление. Известняк загружается в печь, которая только что завершила свой цикл сгорания.

Если в шахте № 1 происходит процесс обжига, воздух для горения подается в головную часть шахты через канал благодаря открытому клапану, который, закрыв дымоход этой шахты, создает принудительное движение воздуха вниз.

Топливо подается только в шахту, которая работает в режиме сгорания.

Воздух для горения в зоне подогрева поглощает тепло от известняка, предварительно подогретого дымовыми газами, а когда достигает конечной части со стороны трубок, он смешивается с топливом. Эта воздушно-топливная смесь начинает гореть непосредственно под трубками, в пустотах известнякового слоя с пламенем дисперсионного типа.

В последующем цикле сгорания, положения клапанов инвертируются.

Во время их прохождения в направлении трубы, дымовые газы в шахте сгорания отдают тепло известняку, который достигает температуры обезуглероживания и выделяет тепло, необходимое для нагрева воздуха для горения в последующих циклах в подогреваемой шахте. Дымовые газы оставляют печь при температуре около $70 \div 110$ °С.

Количество воздуха для горения, направляемое в головную часть одной из двух шахт, подается объемными нагнетателями в количестве, превышающем стехиометрическое количество. Обычно, избыток в подаче воздуха для горения равен $10 \div 30$ % в зависимости от

класса топлива и качество камня для обжига.

Следует отметить, что большой избыток воздуха не имеет значительного влияния на удельный расход печи.

Воздушное охлаждение извести также может быть создано объемными нагнетателями и подается снизу в обе шахты одновременно.

Количество этого воздуха регулируется таким образом, чтобы оно было достаточным для охлаждения извести. Обычно эта величина равна $0,6 \div 0,8 \text{ Nm}^3/\text{kg}$ извести. Вышеуказанное количество охлаждающего воздуха позволяет выполнять выгрузку извести при температуре около $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

В течение инверсионного периода печи находятся при атмосферном давлении и, следовательно, охлаждающий воздух и воздух для горения удаляются наружу посредством клапанов.

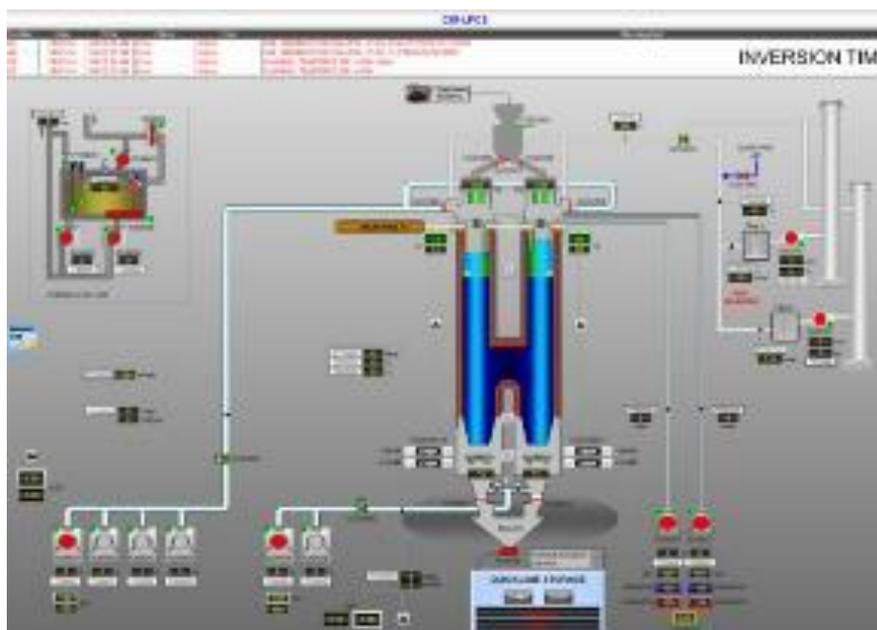


Рисунок 3 – Инверсионный период

Негашеная известь выгружается из печи через разгрузочные ящики. Эти разгрузочные ящики обеспечивают регулярное удаление и равномерное снижения колонн материала в двух шахтах.

Поскольку печь работает с высоким положительным давлением, известь собирается в двух малых герметичных бункерах и выгружается в конечный бункер через клапаны.

Разгрузочные ящики приводятся в действие посредством гидравлических цилиндров и скорость регулируется количеством гидравлического масла в цилиндрах.

Экстрактор извести извлекает негашеную известь из конечного бункера.

Расчет экономического эффекта

Для подсчета эффектов от строительства печей совместно со службой технического развития сталеплавильного производства была подготовлена математическая модель в EXCEL учитывающая следующие ресурсы при повышении качества обжига с 86,1 до 95 CaO+MgO:

- Эффекты сталеплавильного производства.
 - a. Снижение расхода ферросплавов (-0,3 кг/т);
 - b. Снижение расхода извести(-4,6 кг/т);;
 - c. Снижение расхода флюсов ФОМИ (-0,7 кг/т).
- Эффекты ЦОИ.
 - a. Снижение расхода электроэнергии;
 - b. Снижение расхода природного газа на обжиг;

Математическая модель в дальнейшем будет интегрирована в мат. модель ЕВРАЗ ЗСМК.

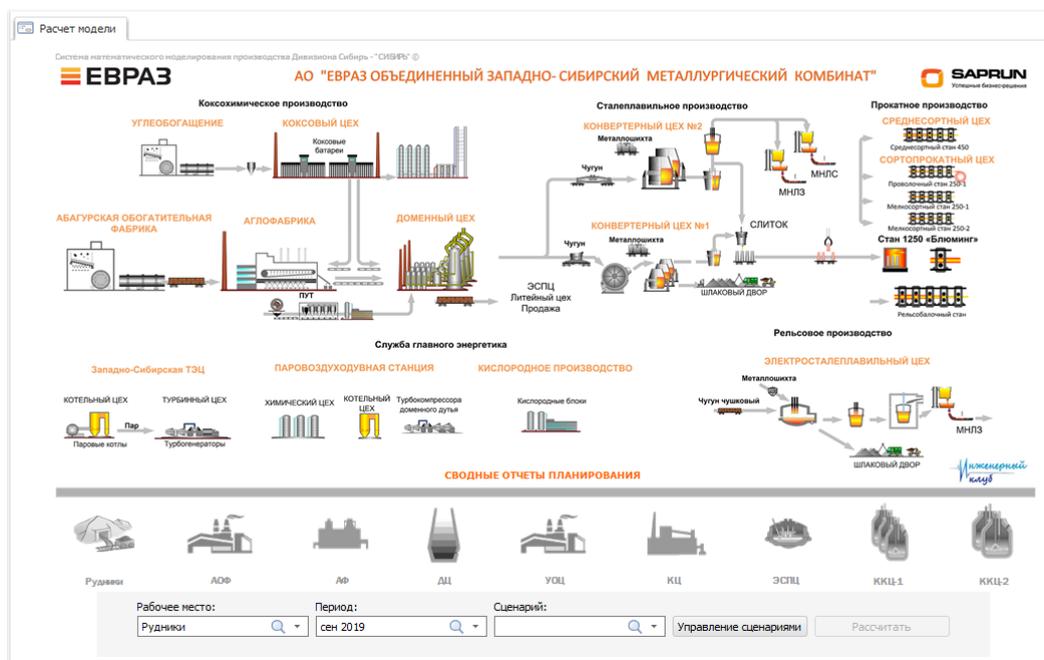


Рисунок 4 – Математическая модель ЕВРАЗ ЗСМК

Библиографический список

1. Ernstbrunner L., Waldert H., Jahn F. Brennen unterschiedlicher Kalkqualitäten im Gleichstrom-Regenerativ-Kalkschachtofen. – „Baustoffindustrie“ 1976, Nr.4, S. 11-13.
2. Maerz Kilns. RCE Lime Kilns and Furnaus. RCE Calcining and Sintering Technology (проспект) Zurich, 2004.
3. Исследование обжига известняка Малосалаирского месторождения в известковой печи «Мерц» на БМЗ и разработка рекомендаций для ЗСМК (отчет). Донничермет, 1988.
4. Тахаутдинов Р.С., Степанова А.А., Сарычев А.В. и др. Выплавка стали в 370-тонных конвертерах с использованием шлаообразующих материалов, содержащих оксид магния // Черные металлы, 2002, январь. – С 12-14
5. Тахаутдинов Р.С. Производство стали в кислородно-конвертерном цехе Магнитогорского металлургического комбината. – Магнитогорск, 2001. – 148 с.

УДК 669.184

НАУЧНЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РЕЗОНАНСНО-ПУЛЬСИРУЮЩЕГО РАФИНИРОВАНИЯ МЕТАЛЛА

Лубяной Д.А.¹, Толстикова Ю.А.², Буймов Д.В.³, Мусохранов В.В.³,
Кузин Е.Г.¹, Марченко И.А.²

¹Филиал КузГТУ в г.Прокопьевске,

²НФУКЕМГУ,

³ЕВРАЗ ЗСМК, г.Новокузнецк, Россия, lubjanou@yandex.ru

Аннотация. В статье рассмотрены научные и технологические основы резонансно-пульсирующего рафинирования металла, представлены результаты физического и математического моделирования рафинирования металла аргоном. Установлено, что физическое моделирование дает хорошую качественную картину процессов продувки. Математическое моделирование позволяет количественно рассчитать параметры продувки аргоном и азотом. Разработанные технологии позволили при внедрении достичь наилучших показателей.

Ключевые слова: аргон, азот, ковки, сталь, ферросплавы.

SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL BASES OF RESONANT-PULSATING METAL REFINING

Lubyanoi D.A.¹, Tolstikova Yu. A.², Buymov D.V.³, Musohranov V.V.³,
Kuzin E.G.¹, Marchenko I.A.²

¹Branch Kuzbass state technical University in Prokopyevsk

²KemSU Branch University in Novokuznetsk

³EVRAZ ZSMK,

Novokuznetsk, Russia, lubjanoy@yandex.ru.

Abstract: The article considers the scientific and technological basis of resonant-pulsating metal refining, presents the results of physical and mathematical modeling of argon metal refining. It is established that physical modeling gives a good qualitative picture of the purge processes. Mathematical modeling allows quantitative calculation of argon and nitrogen purging parameters. The developed technologies have allowed the implementation to achieve the best performance.

Keywords: argon, nitrogen, ladle, steel, ferroalloys

В последние годы на АО «Евраз-ЗСМК» получило широкое развитие резонансно-пульсирующее рафинирование[1]. Эта технология позволила соединить в себе комплекс технологий, включающей пульсационную, ультразвуковую обработку с продувкой расплава инертным газом. Для отработки технологии использовали физическое, математическое моделирование, методы промышленного эксперимента, современное диагностическое оборудование. Для сопоставления режимов продувки фурмами различных типов, провели физическое моделирование процессов продувки. Установка состояла из прозрачного сосуда, имитирующего чугуноразливочный 10-ти тонный ковш в масштабе 1:5.

Воздух на установку подавали из сетевого воздухопровода. Расход воздуха определяли расходомером РМО 63 ГУЗ и варьировали в пределах 0,012-0,68 м³/час. Моделирующие жидкости –воду (чугун) и вакуумное масло (шлак), продували воздухом через фурму с цилиндрическим, серповидными соплами, а также через фурму с цилиндрическим газодинамическим пульсатором (рисунок 1). Продувка металла фурмой с газодинамическим пульсатором, как показало физическое моделирование, отличается особым характером истечения газа в жидкость.

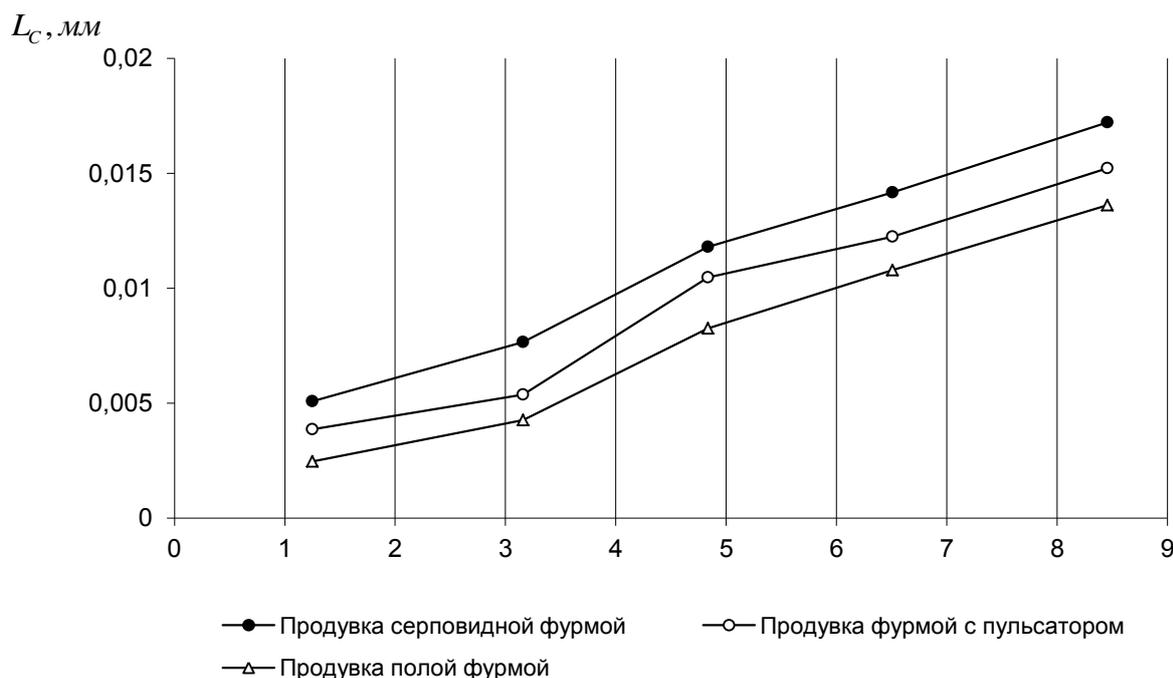


Рисунок 1 - Влияние газа на глубину внедрения струи L_c

Так отмечено, что глубина внедрения струи значительно меньше, чем при продувке серповидной фурмой (высокоскоростная продувка), но больше, чем при продувке через цилиндрические сопла (рисунок 1). Объясняется это следующим: при продувке в пульсирующем режиме колебания возникают благодаря пульсатору, установленному в фурме, который уменьшает проходное сечение фурмы и, тем самым, увеличивает скорость истечения газа, но эта скорость меньше, чем при продувке серповидной фурмой. Конструкции фурм представлены на рисунке 3. Исследования показали, что при одинаковом расходе газа и глубине погружения фурмы, диаметр барботажной зоны различен при продувке серповидной фурмой и фурмой с газодинамическим пульсатором. Однако, при высокоскоростной продувке и продувке пульсирующим потоком есть значительные различия, вызванные, в основном, характером истечения газа в жидкость и способом образования мелкодисперсной газовой фазы. Высокоскоростная струя, вследствие большой кинетической энергии, оказывает наиболее сильное динамическое воздействие на жидкость, что ведет к интенсивному перемешиванию металла и шлака и затягиванию частиц шлака в объем металла. В реальном ковше это приводит к вторичному окислению металла окисленным шлаком.

При продувке металла полым соплом также наблюдается затягивание частиц шлака в металл, но объясняется это тем, что при прорывах через слой шлака крупных пузырей, наблюдаемых только при данной фурме, на слой шлака в месте прорыва оказывается локальное динамическое воздействие и частицы шлака только в этой зоне погружаются в металл. Для фурмы с цилиндрическим пульсатором характерно минимальное погружение частиц шлака в объем металла. На наш взгляд это вызвано следующим:

Интенсификатором перемешивания является не только струя газа на срезе фурмы, как при высокоскоростной продувке, а и сама фурма, собственная частота колебания которой, как будет показано ниже, стремится к собственной частоте колебания металла в ковше. Кроме того, частота схода вихрей с цилиндрического пульсатора, расположенного в самой фурме, также стремится к совпадению с собственной частотой металла в ковше. Характер взаимодействия газа с жидкостью, как свидетельствуют наши данные, также принципиально иной. Ввиду этого, воздействие данной продувки на металл более «объемно», вследствие того, что динамическое воздействие на металл, с использованием эффекта резонанса передается от всей фурмы. Таким образом, как показало физическое моделирование, пульсирующая продувка имеет значительные преимущества не только по сравнению с продувкой через полое цилиндрическое сопло, но и по сравнению с высокоскоростной продувкой через серповидное сопло. Однако, физическое моделирование, как показывают и литературные данные, позволяет выявить закономерности в основном на качественном уровне. Это, безусловно, тоже необходимо, чтобы более глубоко разобраться в сущности явлений, происходящих при продувке через фурмы с цилиндрическими газодинамическими пульсаторами. Однако, для того, чтобы более точно подойти к разработке конструкций дутьевых устройств в ковшах различной емкости, было необходимо разработать расчетные методы расчета для продувки чугуна через фурмы данной конструкции. Оптимизация этих дутьевых устройств может быть осуществлена с применением математического моделирования [1]. Интенсификация процесса перемешивания значительно увеличивается при наложении низкочастотных колебаний на металл путем подачи пульсирующего дутья, в спектре колебаний которого имеется низкочастотная составляющая, совпадающая с собственной частотой колебаний жидкости. Собственную частоту колебаний жидкости в цилиндре (ковше) высотой h (c^{-1}) радиусом горизонтального основания r определяли по формуле:

$$\omega_{mn}^2 = g \alpha_{mn} \operatorname{th}(\alpha_{mn} h), c^{-1} \quad (1)$$

или

$$(\omega_{mn})^2 = \omega_{mn}^2 \cdot r / g = \eta_{mn} \operatorname{th}(\eta_{mn} \cdot h / r), \quad (2)$$

где $\omega_{mn} = 2\pi f_{mn}$ - циклическая частота собственных колебаний, c^{-1} ;

$\eta_{mn} = \alpha_{mn} r$ - корни первой производной функции Бесселя;

α_{mn} - собственные числа задачи о главных колебаниях жидкости;

$g=9,81 \text{ м/с}^2$; $th(\alpha_{mn} h) = th x = e^x - e^{-x} / e^x + e^{-x}$ -гиперболический тангенс аргумента.

Тогда

$$f_{mn} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2}{D} g \eta_{mn} th\left(\frac{2 \cdot \eta_{mn} \cdot h}{D}\right) \right)^{1/2}, \quad (3)$$

После определения собственной частоты колебаний металла в ковше, разработали конструкцию дутьевого устройства, генерирующего низкочастотную составляющую. В качестве источника колебаний использовали газодинамические пульсаторы. Сущность их работы состоит в следующем: в потоке газа находится плохо обтекаемое тело, за ним образуется вихревой след, причем вихри сбегают с определенной периодичностью, зависящей от формы и размеров конструкции, а также от скорости потока. Так, при обтекании цилиндра, образуется вихревая дорожка Кармана. Направление вихрей попеременно меняется, угловая частота отделения вихрей определяется по формуле:

$$w = \frac{0,22v}{2\pi K}, \quad (4)$$

где v --скорость потока, м/с;

K - диаметр цилиндра в фурме, м,

$K=0,016\text{м}; 0,22$ -- число Струхала.

Тогда скорость потока v -м/ч будет определяться по формуле:

$$v = 4\pi^2 fK / 0.22 \quad (5)$$

А расход газа V [$\text{м}^3/\text{ч}$],

$$V = v \cdot (S_1 - S_2) 3600, \quad (6)$$

где v --скорость потока, м/с.

S_1 – площадь сечения фурмы, м^2 ;

S_2 – площадь сечения пульсатора, м^2 ;

Таблица 1-Параметры продувки (Диаметр пульсатора 16 мм) (60тн ковш)

Ковш	D	h	f01	f11	f21	V0,1	V1,1	V2,1
60т	2,45	2,5	0,611	0,787	0,882	7,746	9,981	11,179
10т	1,3	1,35	0,839	1,08	1,21	10,634	13,701	15,347
малый ковш	1,00	1,00	0,956	1,232	1,38	12,123	15,622	17,498
конвертерный ковш	3,00	3,00	0,552	0,771	0,797	6,999	9,019	10,103

Решая совместно уравнения (1 - 6) определяют оптимальные параметры продувки (V_{01} -расход газа для соответствующей частоты) для соответствующих параметров ковша (где D -диаметр ковша, h -высота ковша) от размеров пульсатора.

Таблица 2-Параметры продувки (Диаметр пульсатора 20 мм)

Ковш	D	h	f01	f11	f21	V0,1	V1,1	V2,1
60т	2,45	2,5	0,611	0,787	0,882	8,072	10,401	11,651
10т	1,3	1,35	0,839	1,08	1,21	11,082	14,279	15,994
малый ковш	1,00	1,00	0,956	1,232	1,38	12,634	16,28	18,236
конвертерный ковш	3,00	3,00	0,552	0,711	0,797	7,294	9,399	10,529

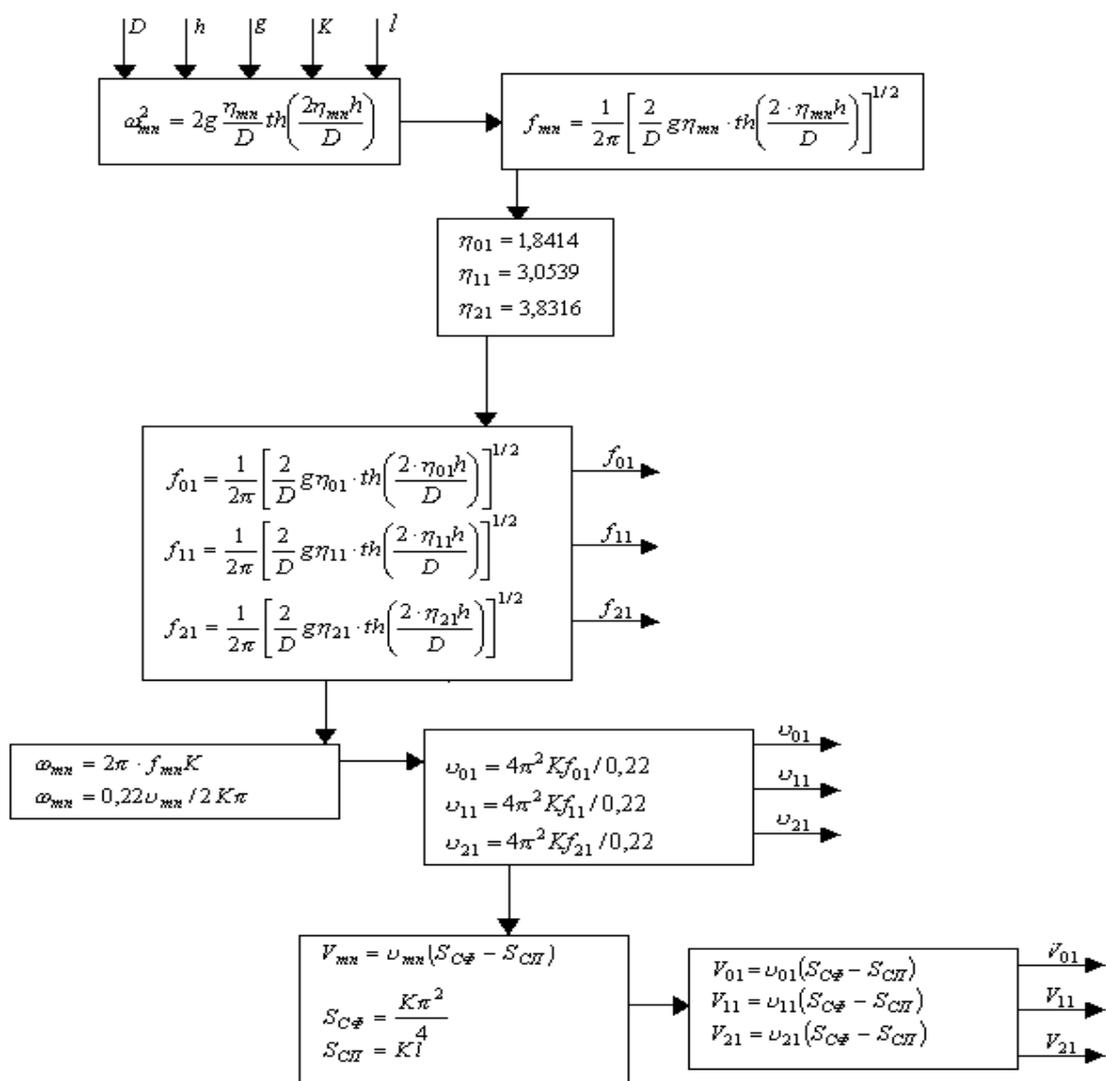


Рисунок 2 – Математическая модель резонансно – пульсирующего рафинирования доменного чугуна

Математическая модель по управлению режимами внепечной обработки чугуна методом резонансно - пульсирующего рафинирования (РПР) представлена на рисунке 2.

Математическая модель реализована в среде Mathcad 11 и Excel [2].

Подставив в математическую модель реальные размеры шестидесяти- тонного и десяти-тонного ковшей, получили следующие результаты (таблицы 1 и 2).

Данные параметры продувки, определенные с помощью математического моделирования, включены в действующую технологическую инструкцию. Применяя математическое моделирование, разработали конструкции дутьевых устройств для продувки чугуна азотом.

Продувка расплава в ковше происходит через погружаемые фурмы, аргоном или азотом. За основу была взята обычная фурма "ложный стопор". Фурма представляет собой стальную, толстостенную трубу длиной около 3-х метров, футерованную стопорными огнеупорными кольцами. На рисунке 3 представлены различные типы фурменных наконечников.

Применение фурмы с серповидным соплом (рисунок 3 а) и пульсатором (рисунок 3 б), как показали исследования на ковшах малой емкости, при продувке чугуна индукционной плавки при одинаковом расходе газа и глубине погружения, приводят к образованию в расплаве областей насыщенных мелкими газовыми пузырями, при этом не образуется крупных выплесков и бурунов. Однако, сравнительный анализ влияния конструкции вышеуказанных фурм на процессы, происходящие в расплаве при продувке, как показало физическое моделирование и промышленные эксперименты, указывает на некоторые различия. Продувка

фурмой с серповидным наконечником (высокоскоростная продувка) характеризуется, как было выявлено на физическом моделировании, более сильным внедрением струи газа в слой жидкости, при этом наблюдается более сильное перемешивание жидкости в объеме ковша, а также в области раздела металл - шлак, что приводит к затягиванию частиц шлака в металл, способствуя протеканию реакции в системе металл – шлак.

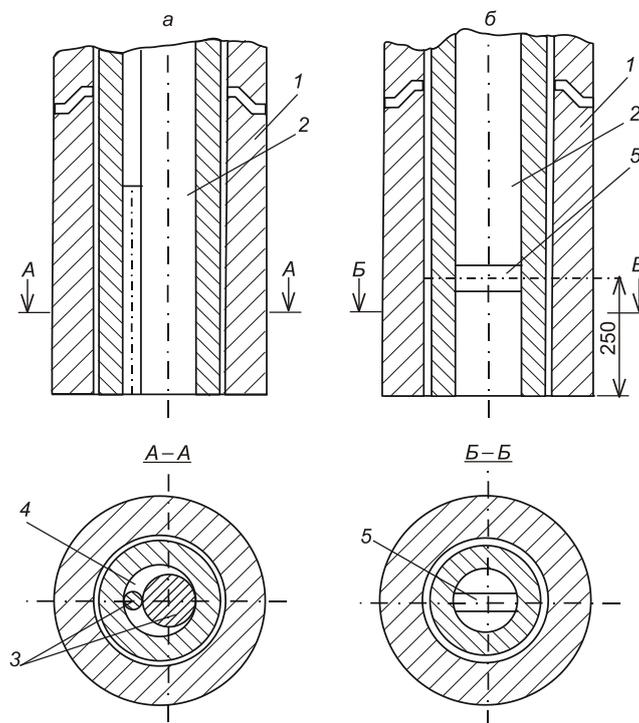


Рисунок 3 - Схема фурм с серповидным соплом (а) и соплом с цилиндрическим пульсатором (б) :

- 1 – огнеупорная труба; 2 – стальная труба для подачи газа;
 3 – фурменный наконечник со стержнем; 4 – серповидная щель;
 5 – цилиндрический пульсатор

Продувка расплава чугуна через фурмы с наконечником в виде цилиндрического пульсатора (рисунок 1, 3 б) характеризуется другим характером истечения газа, отличающимся от высокоскоростной продувки через серповидную фурму. Здесь наблюдается, что глубина внедрения струи газа в металл значительно меньше, чем при продувке серповидной фурмой. Наличие пульсатора не приводит к значительному увеличению скорости истечения газа, внедрению струи газа в жидкость на более значительную глубину, однако способствует получению весьма дисперсной газовой фазы в виде пузырьков.

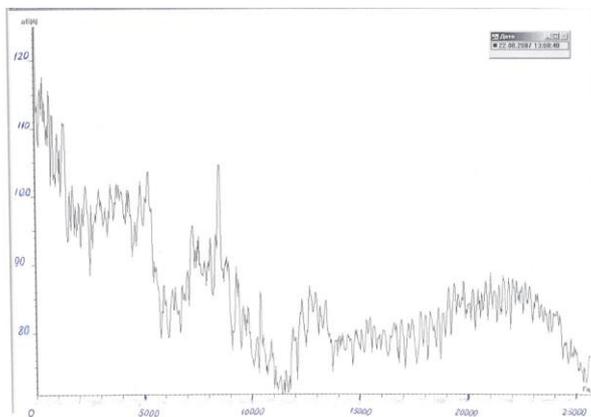


Рисунок4 – Частотная характеристика фурмы для продувки чугуна азотом

При погружении самой фурмы в расплав она служит вибратором для самого ковша с металлом (рисунок 4). Расчет дутьевых параметров продувки промышленных фурм, как отмечено выше, проводили, исходя из необходимости получения в потоке низкочастотной составляющей, совпадающей с собственной частотой колебания ковша. Анализируя частотные характеристики, полученные в эксперименте с применением промышленной установки и использованием импульсного прецизионного шумометра RFG00017, пришли к выводу, что наибольший уровень звукового давления в среде и высокочастотной областях приходится на частоты 63 - 250 Гц, что соответствует расходу газа 8 - 30 м³/ч и минимальному размеру неразрушившегося газового ядра, что на практике подтверждается отсутствием "пробойных режимов", ярко выраженного пятна бурления в ковше. Это свидетельствует об оптимальности заданных дутьевых режимов и с точки зрения подавления вторичного окисления металла. Представляет несомненный интерес оценить влияние данного типа продувки (патент №61710) на газосодержание, микроструктуру чугуна, его механические свойства и эксплуатационные свойства изделий из него. Предел прочности возрос с 91-105 до 130-170 МПа, твердость с 137-150 до 163-182 НВ, плотность с 6890-6900 до 7000-7200 Кг/м³. Эксплуатационная стойкость изделий из данного чугуна достигла лучших мировых показателей [3], это тем более актуально вследствие того, что доля специальных сталей, разливаемых в слитки, например в Японии с 2007 г увеличивается [4]. Данная технология эффективно показала себя и при непрерывной разливке стали на сортовой МНЛЗ [5]. Было значительно сокращено насыщение металла азотом, сокращен угар окисляющих и раскисляющих элементов в стали. Предотвращение насыщения металла азотом при разливке стали находится на уровне лучших мировых показателей [5]. Стойкость изложниц из доменного передельного чугуна, подвернутой данной обработке также соответствует мировому уровню [6].

Библиографический список

1. Лубяной Д.А. Применение резонансно-пульсирующего рафинирования для повышения качества изделий из чугуна / Д.А. Лубяной // Литейщик России – 2004. – №7. – С. 30-32.
2. Об оптимальной конструкции фурм и стойкости огнеупорных изделий для них при продувке доменного чугуна / Д. А. Лубяной, В. Г. Переходов, А. Г. Черепанов, Ю.А. Арканова и др. // Новые Огнеупоры. – 2017. – № 3. – С. 71-72.
3. Современное состояние производства отливок из высокопрочного чугуна в Японии. Теория и практика производства высокопрочного чугуна / Э.В. Захарченко. Киев. - 1976. - 50с.
4. Развитие производства и технологий в черной металлургии Японии в 2015г
5. Применение резонансно-пульсирующего рафинирования для повышения качества изделий из чугуна и стали / Лубяной Д.А., Мамедов Р.О., Переходов В.Г. и др. Проблемы черной металлургии и материаловедения // – 2018. – № 2. – С. 13-19.
6. Опыт применения резонансно-пульсирующего рафинирования в АО «ЕВРАЗ ЗСМК» / Лубяной Д.А., Переходов В.Г., Фойгт Д.Б., Буймов Д.В. // *Черные металлы 2019 №6 С.9-14.

УДК 669.18

ЛИНЕЙКА ДЛЯ РАСЧЕТА ШИХТЫ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ КУЗЬМИЧЕВА И.Я. – ПРООБРАЗ СОВРЕМЕННЫХ КОМПЬЮТЕРОВ ДЛЯ РАСЧЕТА ШИХТЫ

Лубяной Д.А.

**Филиал КузГТУ в г. Прокопьевске,
г. Новокузнецк, Россия, lubjanou@yandex.ru**

Аннотация. В статье рассмотрен опыт расчета шихты для сталеплавильных процессов. С помощью линейки Кузьмичева И.Я. можно быстро рассчитать шихту сталеплавильных процессов. Данные подходы приемлемы и в настоящее время для расчета состава

шихты в литейных цехах.

Ключевые слова: ковш, сталь, ферросплавы.

**THE LINE TO CALCULATE THE BATCH FURNACES
KUZMICHEVA I. Y. –THE PROTOTYPE OF MODERN
COMPUTERS FOR THE CALCULATION OF THE CHARGE**

Lubyanoi D.A.

*Branch Kuzbass state technical University in Prokopyevsk
Novokuznetsk, Russia, lubjanoy@yandex.ru.*

Abstract. *The article describes the experience of charge calculation for steelmaking processes. With a ruler Kuzmicheva I. Y. you can quickly calculate the charge in the steelmaking processes. These approaches are acceptable at the present time for the calculation of the charge composition in foundries.*

Keywords: *ladle, steel, ferroalloys*

В этом году исполнилось 105 лет со дня рождения Кузьмичева Ивана Яковлевича (1914-1981), одного из кузнецкстроевцев, активного участника Стахановского движения и делегата 10 съезда ВЛКСМ. Кузьмичев И.Я. с 1931 по 1935 год учился в Кузнецком металлургическом техникуме. (рисунок 1) С 1935 года работал в мартеновских цехах КМК, был мастер мартеновских печей по процессу и секретарь комитета ВЛКСМ. Кузьмичева И.Я. всегда тянуло к знаниям. С 1938 года по июнь 1941 года учился в СМИ на кафедре металлургии стали. Был одним из любимых студентов профессора Зарвина Е.Я., Сталинским стипендиатом.



Рисунок 1 - Фото Кузнецкстроевцев- студентов металлургического техникума 1932г. Кузьмичев И.Я в центре.

В 1941 году добровольцем Кузьмичев И.Я. ушел на фронт. Был активным участником контрнаступления под Москвой. За уничтожение пулеметной точки был награжден орденом Отечественной войны 2 степени. В 1942 году был тяжело ранен в голову, правое плечо и левую руку. Стал инвалидом Великой Отечественной войны первой группы. После фронта, примерно в 1943 году, начал очно-заочную учебу на свободном расписании в СМИ) продолжал учебу дома и в институте, который по состоянию здоровья удалось закончить только в 1949 году и получить диплом с «отличием». После учебы он по личной инициативе стал заниматься разработкой вопроса расчета оптимальной шихты мартеновской плавки. Результаты его кропотливой многолетней работы вылились в разработке линейки [1,2] для расчета шихты сталеплавильных печей применяют линейки, состоящие из неподвижного корпуса с нанесенными на нем номограммами(рисунок 3), движка с визирами и бегунка.

Предлагаемая линейка отличается от известных подобных линеек тем, что она снабжена двумя фиксаторами, а бегунок выполнен сдвоенным с взаимно-перпендикулярными штрихами. Это позволяет осуществлять пересчет всех окисляющихся примесей металлической части шихты. На рисунке 3 изображены обратная сторона предлагаемой линейки; обратная сторона движка.

Линейка состоит из неподвижного корпуса с нанесенными на нем номограммами и формулами, движка с визирами, сдвоенного бегунка и фиксаторов. На лицевой стороне корпуса линейки, кроме двух равномерных А и В и двух логарифмических С и Д шкал, нанесены шкалы расчета элементов С, Р, Si, Mn, Ti, V, Cr и E (суммирующая шкала кислотных окислов) в процентах. Обратная сторона корпуса снабжена номограммами



Рисунок 2 - Кузьмичев И.Я. разрабатывает линейку для расчета шихты мартеновской плавки расчета руды и известняка (рисунок 3).

На линейке приведены формулы для определения количества карбюратора, чугуна и скрапа, а также таблица поправочного коэффициента на железную руду. На обратной стороне движка нанесена равномерная шкала В, логарифмическая шкала С и шкалы кислотных окислов L в процентах, Шкала С на лицевой стороне линейки совместно со шкалой 1 на обратной стороне движка позволяет суммировать количество SiO₂ и P₂O₅ в шихте.

На предлагаемой счетной линейке можно производить пересчет всех окисляющихся примесей металлической шихты, легированных и углеродистых отходов на эквивалентный углерод по кислороду. Разработанная линейка успешно применялась в мартеновских цехах КМК. Таким образом задолго до применения ЭВМ в сталеплавильных печах инженером Кузьмичевым И.Я. был разработан способ быстрого расчета шихтовых материалов мартеновской плавки.

Данные подходы не потеряли актуальность и в настоящее время могут быть реализованы при выплавке чугуна и стали в небольших литейных цехах, не оборудованных компьютерами.

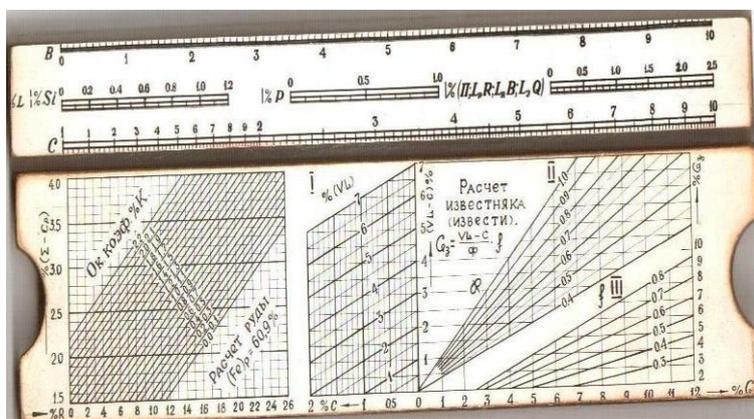


Рисунок 3 - Схема шкал линейки Кузьмичева И.Я., взято из А.С. 117445

Подробнее о судьбе Кузьмичева И.Я. можно прочитать в работе [3].

Библиографический список

1. Кузьмичев И.Я. Линейка для расчета шихты сталеплавильных печей А.С. 117445
2. Кузьмичев, И. Я. Счетная линейка для расчета мартеновской шихты / И. Я. Кузьмичев // Сталеплавильное производство : прил. к журн. 'Сталь' : сб. ст. – М. : Metallurgizdat, 1958. – С. 272-284.
3. Металлург, изобретатель. воин / Наш университет апрель-май 2015г.. Новокузнецк.

УДК 669.713.72

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПЕСКОВ ПРИБАЙКАЛЬЯ В КАЧЕСТВЕ СУХИХ БАРЬЕРНЫХ СМЕСЕЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ АЛЮМИНИЯ

Немчинова Н.В., Яковлева А.А., Тютрин А.А., Гудкова О.П.

*Иркутский национальный исследовательский технический университет,
г. Иркутск, Россия, go_pavlovna@mail.ru*

Аннотация. Срок службы электролизера для получения алюминия определяется сроком эксплуатации катодного устройства. Разработка эффективных барьерных слоев, предотвращающих проникновение компонентов электролита в подкатодную область за счет образования соединений, препятствующих их просачиванию в футеровку катода, является актуальной задачей. Для оценки возможности использования песков некоторых месторождений Прибайкалья нами были изучены компонентный состав объекта исследования (в песках присутствуют Na_2O , K_2O , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2) и была оценена термодинамическая возможность взаимодействия основных составляющих песков и компонентов электролита (путем изучения изменения величины свободной энергии Гиббса в зависимости от температуры). Пески как химические барьеры состоят из проницаемых для компонентов расплава соединений, которые вступают во взаимодействие с ними и образуют новые барьеры, препятствующие или замедляющие дальнейшее проникновение расплава. Показано, что после химического взаимодействия компонентов песков с фторидом натрия образуются компоненты, способствующие застыванию расплавленной массы электролита.

Ключевые слова: производство алюминия, электролизер, катодное устройство, подина, футеровка, срок службы, сухие барьерные смеси, термодинамика.

EVALUATION OF THE POSSIBILITY OF USING THE TRANSBAYKALIA SANDS AS DRY BARRIER MIXTURES IN ALUMINUM PRODUCTION

Nemchinova N.V., Yakovleva A.A., Tyutrin A.A., Gudkova O.P.

*National Research Irkutsk State Technical University,
Irkutsk, Russia, go_pavlovna@mail.ru*

Abstract. The life of the electrolyzer for producing aluminum is determined by the lifetime of the cathode device. The development of effective barrier layers preventing the electrolyte components penetration into the subcathode area due to the formation of compounds that prevent their leakage into the cathode lining is an actual task. To assess the possibility of using the sands of some deposits in the Baikal region, we studied these component composition (Na_2O , K_2O , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 are present in the sands) and evaluated the thermodynamic possibility of the interaction of the sands main components the and electrolyte components (by studying the change in the free energy Gibbs depending on temperature). Sands as chemical barriers consist of compounds that are permeable to the components of the melt, which interact with them and form new barriers

that impede or retard further penetration of the melt. It is shown that after the chemical interaction of the sand components with sodium fluoride, components are formed that contribute to the solidification of the molten mass of the electrolyte.

Keywords: *aluminum production, electrolyzer, cathode device, bottom, lining, service life, dry barrier mixtures, thermodynamics.*

Алюминиевая промышленность является одной из ведущих отраслей российской экономики, представлена крупнейшей компанией «РУСАЛ» [1]. Получение алюминия электролизом криолит-глиноземных расплавов неуклонно развивается за счет модернизации и совершенствования технологических процессов на предприятиях по производству глинозема [2], первичного алюминия [3, 4], практическим опытом реализации проектов по расширению сырьевой базы [5, 6] и улучшению экологических показателей производства [7, 8].

Основным агрегатом для получения алюминия является электролизер. Срок службы отдельных алюминиевых электролизеров на предприятиях передовых алюминиевых фирм достигает 10 лет и более. Однако разброс продолжительности срока службы весьма существенный. На многих предприятиях даже 60 месяцев непрерывной эксплуатации считается вполне удовлетворительным результатом.

Подина электролизера является наиболее слабым местом электролизера – при длительной эксплуатации она выходит из строя раньше, чем любой другой узел ванны. Причиной этому служит проникновение агрессивных компонентов электролита и расплавленного металла в изоляционные материалы подины, что ведет к уменьшению срока службы ванны и другим негативным последствиям. В связи с этим особую роль приобретают вопросы разработки эффективных барьерных слоев, предотвращающих проникновение фторсолей в подкатодную область электролизеров производства первичного алюминия.

На сегодняшний день активно проводятся исследования и внедряются разработки по применению в качестве барьерного слоя тех или иных материалов. Установлено, что эффективным барьером проникновению расплавов металла и электролита в подкатодное пространство служит насыпной слой мелкодисперсного огнеупорного материала или смеси. Такие смеси носят название сухие барьерные смеси (СБС, по-английски «Dry-barrier Mix»), используемые для замены слоя огнеупорных кирпичей и материала подложки для установки угольных катодных блоков. СБС первоначально была разработана для использования в качестве материала подложки вместо глинозема [9]. Наблюдения показали, что ванны, имеющие СБС вместо глинозема, имеют на 20–30 % меньший расход криолита и увеличивают срок службы электролизера до 70–90 месяцев [10]. Когда фторид натрия просачивается через материалы угольной подины и соприкасается с СБС, то образуется вязкий слой на поверхности, содержащий соединения с малой проникающей способностью, что препятствует дальнейшему проникновению жидкой и паровой фазы в футеровку электролизера.

В настоящее время сформированы основные принципы подбора химического состава, физических свойств и структуры исходных материалов, обеспечивающих максимальный технический ресурс (срок службы), при создании СБС:

- содержание оксида алюминия в пределах 27,4–53,0 %;
- открытая пористость не выше 15 %, преобладание мелких закрытых пор диаметром меньше 3–5 мкм;
- отсутствие канальной пористости;
- кажущаяся плотность изделий не ниже 2,20 г/см³ и другие [10].

Опыт внедрения СБС показал, что наиболее эффективным барьером является слой из шамотной крупки с 29–36 % Al₂O₃ и 65–68 % SiO₂. Химические элементы такого барьера способны взаимодействовать с проникающими компонентами электролита с образованием твердых соединений, препятствующих разрушению цоколя. Однако классические представления о технологии огнеупоров и зарубежная практика использования футеровок алюмосиликатного состава подтверждают тенденцию повышения стойкости материалов к действию расплавов, в том числе криолитового, при увеличении содержания SiO₂ и снижении содер-

жания Al_2O_3 в составе огнеупоров (< 28 % Al_2O_3). Выпуск отечественных формованных и неформованных шамотных материалов определен сырьевой базой, то есть содержание глинозема в глинах отечественных месторождений в основном составляет 30–42 %, а СБС зарубежных производителей отвечает вышеуказанным условиям.

Так как СБС имеет более низкую теплопроводность, чем огнеупорный кирпич, присутствие слоя СБС за счет его тепловой инертности способствует выравниванию и стабилизации температурного поля в подине, уменьшая воздействие криолита на изоляционные материалы, находящиеся ниже. Заводская практика использования СБС свидетельствует, что температура на днище корпуса понижается на 30–50 % по сравнению с контрольными образцами.

Наши исследования направлены на изучение характеристик песков, отобранных в Иркутской области вблизи г. Иркутска и оз. Байкал цель возможного их использования в качестве СБС. Местами отбора песков стали районы вблизи пп. Ангасолка и Хужир, а также г. Байкальск, падь Обутеиха.

Для того чтобы установить возможность использования песков в качестве защитного слоя, нами проанализирована термодинамическая (ТД) возможность самопроизвольного протекания химических реакций взаимодействия между компонентами электролита и составляющими песков в зависимости от температуры.

Для оценки термодинамической возможности взаимодействия компонентов электролита с веществами, входящими в состав песков, был произведен расчет основных термодинамических характеристик возможных реакций взаимодействия – теплового эффекта и свободной энергии Гиббса (ΔG) реакций.

Тепловые поля в катодных устройствах алюминиевых электролизеров различных типов изучены достаточно подробно. Известно, что в подкатодном пространстве алюминиевого электролизера в предполагаемом месте расположения слоя СБС проходят изотермы, отвечающие температурам ~ 750– 900 °С. Исходя из этого, для удобства расчета приняты температуры 25 °С (298 К), 227 °С (500 К), 727 °С (1000 К).

С помощью рентгенофазового анализа, выполненного на дифрактометре D8 ADVANCE («Bruker», Германия), оснащенный зеркалом Гёбеля и детектором VANTEC-1 PSD, установлено, что состав анализируемых образцов песков представлен следующими соединениями: Na_2O , K_2O , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 . В песках содержится 32,1–46 % Al_2O_3 и 23,23–59,29 % SiO_2 . Основными компонентами промышленного электролита являются Al , Al_2O_3 , AlF_3 , NaF , CaF_2 , MgF_2 , Na_3AlF_6 , $Na_5Al_3F_{14}$.

С учетом принадлежности веществ к тому или иному классу химических соединений можно составить ряд возможных химических превращений и определить термодинамические характеристики реакций их взаимодействия. На рис. 1–3 приведены зависимости изменения величины свободной энергии Гиббса (ΔG) от температуры.

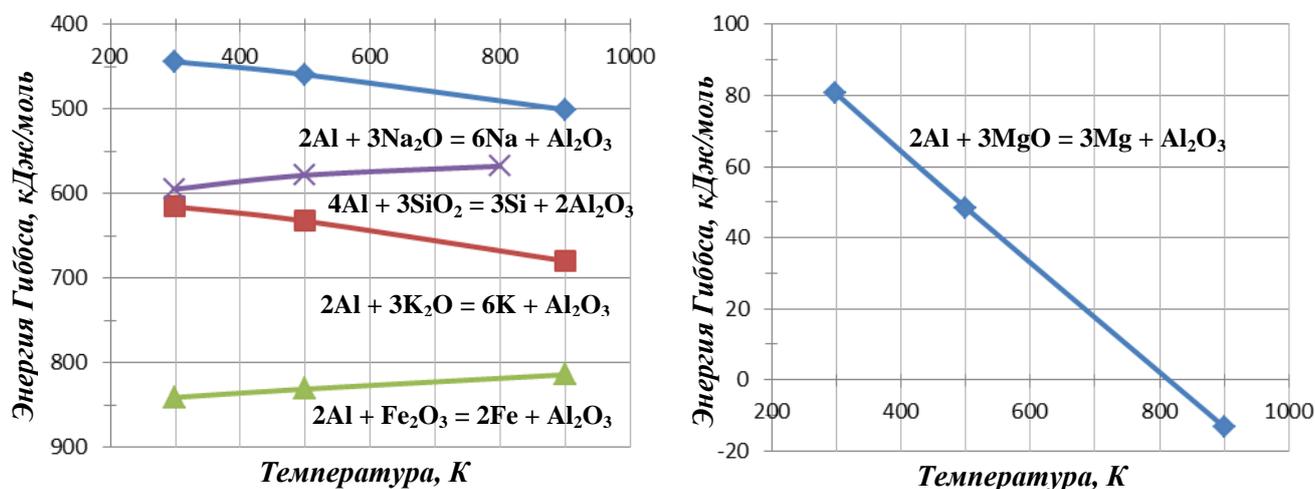


Рисунок 1 - Взаимодействие металлического алюминия с оксидами песков

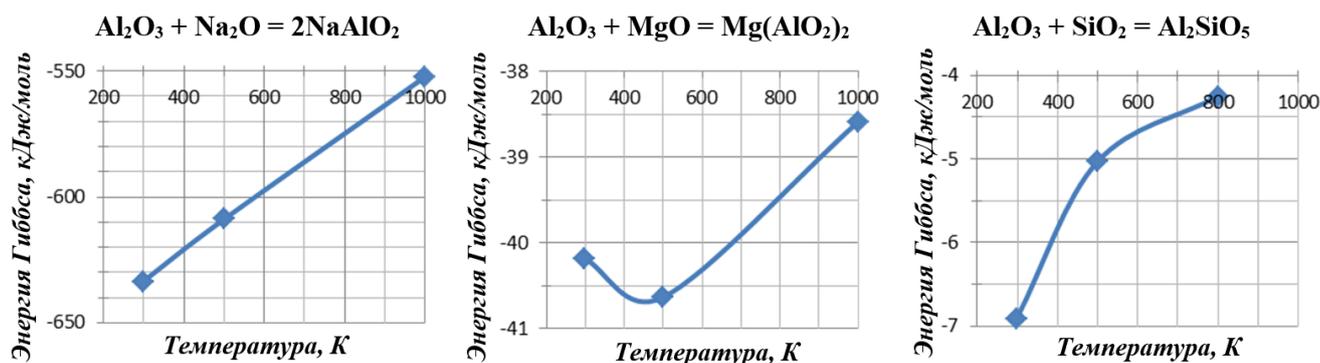


Рисунок 2 - Взаимодействие оксида алюминия с оксидами песков

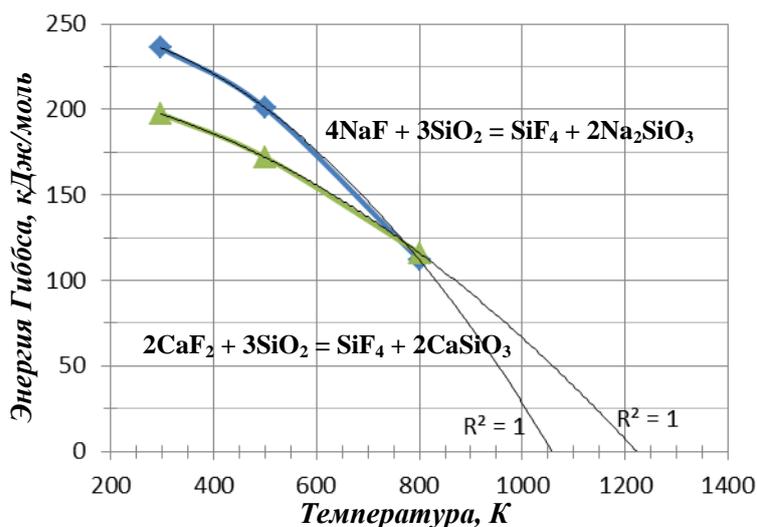


Рисунок 3 - Взаимодействие компонентов электролита с оксидами песков

Из рисунка 1 можно сделать вывод, что при взаимодействии металлического алюминия с основными оксидами из состава песков, зависимость $\Delta G = f(T)$ имеет тенденцию с увеличением температуры принимать все более отрицательные значения, что говорит о повышении ТД возможности протекания этих реакций. Следует отметить, что взаимодействие между алюминием и оксидом магния становится возможным при достижении температуры $\sim 810\text{--}820\text{ }^\circ\text{C}$.

При взаимодействии же металлического алюминия с амфотерными оксидами с повышением температуры величины ΔG имеют склонность принимать все менее отрицательные значения. Тем не менее, для температур, характеризующих тепловое поле зоны расположения СБС при электролизе, величины ΔG находятся в области отрицательных значений, что подтверждает возможность существования данных реакций.

При взаимодействии оксида алюминия с оксидами, входящими в состав песков, с увеличением температуры величина ΔG стремится в область более положительных значений. Однако, все реакции при температурах, существующих в области нахождения слоя СБС при электролизе криолит-глиноземного расплава, возможны, так как имеют отрицательные значения величины ΔG .

График зависимости $\Delta G = f(T)$ реакций взаимодействия фторидов электролита с оксидами из состава песков показывает, что при температурах $25\text{ }^\circ\text{C}$ (298 К), $227\text{ }^\circ\text{C}$ (500 К), $527\text{ }^\circ\text{C}$ (800 К) самопроизвольное протекание данных реакций невозможно, величины ΔG находятся в области положительных значений. Однако можно предположить, что по достижению определенных температур взаимодействия могут быть осуществимы.

Таким образом, из тех реакций, что были рассмотрены, как возможных взаимодействий компонентов криолит-глиноземного расплава с составляющими СБС, присутствуют те,

протекание которых как термодинамически возможно, так и невозможно. Видно, что вещества, входящие в состав песков, преимущественно реагируют с металлическим алюминием и его оксидом. Химическое взаимодействие между компонентами песков и солевыми компонентами электролита, как показали расчеты, невозможно.

Пески как химические барьеры состоят из проницаемых для компонентов расплава материалов, которые вступают во взаимодействие с ними и образуют новые барьеры, препятствующие или замедляющие дальнейшее проникновение расплава. После химического взаимодействия компонентов песков с фторидом натрия образуются компоненты, способствующие застыванию расплавленной массы. То есть будет образован некий защитный «экран», который будет тормозить проникновение расплава в нижележащие слои, тем самым сохраняя их целостность и продлевая срок их службы.

Библиографический список

1. Крюковский В.А., Минцис М.Я., Поляков П.В., Сиразутдинов Г.А. Эволюция российской технологии производства алюминия электролизом // Цветные металлы и минералы 2017: сб. докладов девятого Международного конгресса (г. Красноярск, 11-15 сентября 2017 г.). – Красноярск. – 2017. – С. 227-232.
2. Medvedev V.V, Akhmedov S.N. Evolution of the Technology for the Production of Alumina from Bauxites // Light Metals. – 2014. – P. 5–9. DOI: 10.1007/978-3-319-48144-9_1.
3. Mann V., Buzunov V., Pitertsev N., Chesnyak V., Polyakov P. Reduction in Power Consumption at UC RUSAL's Smelters 2012–2014 // Light Metals. – 2015. –P. 757–762. DOI: 10.1007/978-3-319-48248-4_128.
4. Радионов Е.Ю., Немчинова Н.В., Третьяков Я.А. Моделирование магнитогидродинамических процессов в электролизерах при получении первичного алюминия // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2015. – №7 (102). – С. 112–120.
5. Шепелев И.И., Сахачев А.Ю., Жижаев А.М., Дашкевич Р.Я., Головных Н.В. Извлечение ценных компонентов из алюмосиликатных природных и техногенных материалов при получении глинозема способом спекания // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2018. – Т.22, № 4. – С. 203–214. DOI: 10.21285/1814-3520-2018-4-202-214.
6. Бричкин В.Н., Черкасова М.В., Гуменюк А.М. Спекание известняково-нефелиновой шихты с добавкой рисчорритовых пород Хибинского массива// Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2016. – Т. 2, № 2. – С. 94–100.
7. Patrin R.K., Bazhin V.Y. Spent Linings from Aluminum Cells as a Raw Material for the Metallurgical, Chemical, and Construction Industries // Metallurgist. – 2014. – Vol. 58. – Iss.7-8. – P. 625–629. DOI: 10.1007/s11015-014-9967-2.
8. Зенкин Е.Ю., Гавриленко А.А., Немчинова Н.В. О переработке отходов производства первичного алюминия ОАО «РУСАЛ Братск» // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2017. – Т. 21, № 3. – С. 123–132. DOI: 10.21285/1814-3520-2017-3-123-132.
9. Юрков А.Л. Огнеупоры и углеродные катодные материалы для алюминиевой промышленности. – Красноярск: Бона компании, 2005. – 258 с.
10. Сакулин А.В., Маргишвили А.П., Гершкович С.И., Иксанова А.Н., Скурихин В.В. Теплоизоляционные и барьерные материалы для футеровки катодов электролизеров. Цветные металлы и минералы 2018: сб. докладов девятого Международного конгресса (г. Красноярск, 10-14 сентября 2018 г.). Красноярск, 2018. – С. 430–435.

РАСЧЕТ СЕРОПОГЛОТИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ ШЛАКА ДСП В РАЗЛИЧНЫЕ ПЕРИОДЫ ПЛАВКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОПТИЧЕСКОЙ ОСНОВНОСТИ

Журавлев А.А.

*Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, Россия, mzhs@urfu.ru*

Аннотация. В статье рассмотрены расчеты удаления серы с использованием оптической основности шлака в разные периоды плавки

Ключевые слова: сера, коэффициент распределения, шлак, металл, основность.

CALCULATION OF THE SULFUR ABSORPTION CAPACITY OF EAF SLAG IN DIFFERENT PERIODS OF MELTING USING OPTICAL BASICITY

Zhuravlev A.A.

*Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin,
Ekaterinburg, Russia, mzhs@urfu.ru*

Abstract. In article examine calculation remove of sulphur from the electric arc furnace.

Keywords: sulphur, slag, metal, optical basity, calculations.

Качество стали на мировых рынках металла в немалой степени определяется содержанием в ней вредных примесей, в первую очередь серы. Поэтому для производства высококачественных сталей в последнее время широко применяют дуговые сталеплавильные печи, в которых в сочетании с внепечной обработкой удается получать стали с низким содержанием вредных примесей (серы, фосфора, НВ, азота, водорода).

Сера, как поверхностно-активный элемент, в жидкой стали влияет на физико-химические процессы, сопровождающие окисление примесей металлической ванны, легирование и микролегирование стали. В свою очередь, результаты этих процессов оказывают влияние на служебные свойства стали. Кроме того, сера в виде сульфидов FeS, MnS участвует в образовании неметаллических включений (НВ) в металле, оказывая влияние на свойства стали. С целью снижения концентрации серы в стали разработаны и применяются десятки способов печной и внепечной десульфурации металла. Наиболее широкое применение нашли способы десульфурации стали активными шлаками, формируемыми в печи и сталеразливочном ковше. При выплавке стали в ДСП десульфурация металла происходит за счет перехода серы в шлак, причем процесс этот зависит главным образом от его основности. Поэтому количественные расчеты распределения серы между металлом и многокомпонентным шлаком, основанные на корреляции его сульфидной емкости и оптической основности позволяют разрабатывать эффективные технологии получения высококачественных сталей.

Сульфидная емкость шлака и равновесный коэффициент распределения серы связаны соотношением [1-2]:

$$L_s = (\%S)/a[S] = C_s' / a[O], \quad (1)$$

откуда:

$$\lg L_s = \lg (S)/a[S] = \lg KOS + \lg C_s - \lg a[O] \text{ ,} \quad (2)$$

где C_s – сульфидная емкость шлака,

KOS - константа равновесия реакции :



$a[\text{O}]$, $a[\text{S}]$ - активности кислорода и серы в металле;

Соммервилем И.Д. [2] для определения сульфидной емкости многокомпонентных металлургических шлаков рекомендовано уравнение

$$\lg C_s = \{(22690 - 54640 \Lambda) / T\} + 43,6 \Lambda - 25,2 \quad (4)$$

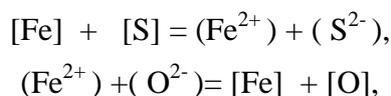
где Λ – оптическая основность шлака, которая может быть вычислена по формуле

$$\Lambda = \sum_{i=1}^n \lambda_i \cdot N_i$$

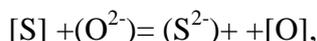
где - N_i - эквивалентная катионная доля i – го компонента;

λ_i - оптическая основность i – го компонента.

Переход серы из металла в шлак связан с ионизацией атомов серы, а источником электронов может быть процесс перехода атомов железа из металла в шлак, с учетом, что в окислительных шлаках имеет место (помимо распределения серы) и реакция распределения кислорода имеем:



суммируя реакции получаем



константа равновесия которой равна $\lg K_s = (-9225/T) + 3,01$.

Расчет коэффициентов распределения серы между шлаком и металлом периода плавания и конца окислительного периода для ДСП-100 выполнен с использованием уравнения:

$$\lg L_s = \lg C_s + (2561/T) - 0,367 - \lg a_{[\text{O}]} - \lg f_{[\text{S}]},$$

Для расчетов коэффициента распределения серы, сульфидной емкости и оптической основности были взяты составы шлаков: конца периода плавания, окислительного и восстановительного периодов ДСП-100. Основность первого равна 2,25, второго – 2,5, третьего – 2,55. Сульфидная емкость соответственно составила: 1-го – 0,002 второго-0,02, и третьего- 1,9. Оптическая основность – первого – 0,76, второго – 0,71, третьего – 0,775. Коэффициент распределения серы между шлаком и металлом составил для шлака конца периода плавания (FeO в шлаке 12,5%) - 0,2, для шлака окислительного периода (FeO=15,2%) – $L_s = 2,0$ и для шлака восстановительного периода (FeO=0,5%) $L_s = 398$. Это говорит о том, что десульфуряющий потенциал шлаков периодов плавания и окислительного используется не в полной мере.

Библиографический список

1. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов. / Е.А.Казачков. М.: Металлургия. 1988.-288с.
2. Соммервиль И.Д. Измерение, прогноз и применение емкостей металлургических шлаков./ И.Д.Соммервиль// Инжекционная металлургия 86.: Труды конференции.- М.: Металлургия, 1990.-107-120с.

УДК 669.18

РАСЧЕТ УДАЛЕНИЯ АЗОТА ИЗ СТАЛИ ШЛАКОВЫМИ СМЕСЯМИ С ВЫСОКОЙ НИТРИДНОЙ ЕМКОСТЬЮ

Журавлев А.А.

Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, Россия, mzhs@urfu.ru

Аннотация. В данной работе на основе методики, разработанной Д.В. Стадниченко, сделана попытка рассчитать внепечную деазотацию металлического расплава с помощью титансодержащего шлака.

Ключевые слова: металл, шлаковая смесь, оптическая основность, нитридная емкость, азот, деазотация стали

CALCULATION OF NITROGEN REMOVAL FROM STEEL BY SLAG MIXTURES WITH HIGH NITRIDE CAPACITY

Zhuravlev A.A.

Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia, mzhs@urfu.ru

Abstract. In this paper, on the basis of the methodology developed by D. V. Stadnichenko, an attempt is made to calculate the extracellular degassing of the metal melt with the help of titanium-containing slag.

Keywords: metal, slag mixture, optical basicity, the nitride capacity, nitrogen, diazotize steel.

Основным требованием к продукции современной электросталеплавильной продукции является непрерывное повышение служебных характеристик готового металла. Качество выплавляемых сталей и сплавов в существенной степени зависит от содержания в них ряда примесей, в том числе и азота. В то же время, существующие технологии не дают оптимального и экономически выгодного решения проблемы снижения содержания азота в стали, поэтому на сегодняшний день остро стоит проблема разработки новых способов рафинирования электростали от азота при внепечной обработке. Одним из таких способов, может оказаться обработка металла шлаковой смесью с высокой нитридной емкостью при регулируемом уровне окисленности [1]. Разработка эффективной технологии шлаковой деазотации, требует сегодня дальнейших исследований сорбционных характеристик рафинировочных шлаков, прежде всего титансодержащих, которые представляются наиболее перспективными для снижения содержания азота в металлических расплавах в промышленных условиях. Стадниченко Д. В. в диссертационной работе [1], на основе обобщения, систематизации и обработки существующего материала по растворимости азота в шлаковых системах, получил ряд аналитических зависимостей для прогнозирования влияния состава шлаковых смесей на их сорбционные свойства. Там же - для эффективной деазотации стали, с учетом технологических, экономических и экологических аспектов такой обработки металла, выявлена зависимость нитридной емкости шлака от его оптической основности, которая выступает как параметр, отражающий свойства шлаковой смеси. В работе [1], изучено пять составов шлаков системы CaO-Al₂O₃-TiO₂, которые считаются достаточно эффективными для внепечной деазотации. Данные шлаки в реальных условиях внепечной обработки стали, могут использоваться для рафинирования металлического расплава как от азота, так и серы. Нами в данной работе на основе одного из титансодержащих шлаков (используя методику [1]) сделана попытка рассчитать внепечную деазотацию металлического расплава. Для расчетов был выбран шлак состава: CaO – 26,9%, Al₂O₃ – 45,2%, TiO₂ – 27,9%. Оптическая основность данного шлака, вычисленная по формуле

$$\lambda = \sum_{i=1}^n \lambda_i \cdot N_i \quad (1)$$

где N_i - эквивалентная катионная доля i – го компонента; эквивалентная катионная доля компонентов (для $N_{CaO}=0,192$, $N_{Al_2O_3}=0,528$ и $N_{TiO_2}=0,28$);

λ_i - оптическая основность i – го компонента; (для CaO =1.0 Al₂O₃=0,605, TiO₂=0,6), в целом λ равна

$$\Lambda = 1 \cdot 0,192 + 0,606 \cdot 0,528 + 0,6 \cdot 0,28 = 0,679. \quad (2)$$

Нитридную емкость шлака считаем по формуле [1],

$$\text{Lg } C_N = 9,087 - 27,67 \cdot \Lambda, \quad (3)$$

$$\text{Lg } C_N = -9,7.$$

Коэффициент распределения азота между шлаком и металлом может быть вычислен по формуле приведенной ниже [1],

$$\text{Lg } L_N = \text{Lg } C_N - (3/4) \text{Lg } P_{O_2} + \text{Lg } f_{[N]} - \text{Lg } K,$$

где $\text{Lg } f_{[N]}$ – коэффициент активности азота в металле; $\text{Lg } f_{[N]} = 0,0025$;

P_{O_2} – значение окислительного потенциала системы. Определяем его по равновесию между кислородом в газовой фазе дуговой печи и алюминием в металле,

$$2[Al] + 3 [O] = (Al_2O_3); \quad \text{Lg } K_1 = (64900/T) - 20,63,$$

$$\frac{1}{2} \{ O_2 \} = [O], \quad \Delta G_2 = -117230 - 2,89 T, \quad \text{откуда}$$

$$P_{O_2} = \left\{ \left(\sqrt[3]{\frac{a_{Al_2O_3}}{K_1/Al^2}} \right) / K_2 \right\}^2 = 0,2 \cdot 10^{-14},$$

$\text{Lg } K_N = (-364/T) - 1,14$; при $t = 1873^\circ K$, $\text{Lg } K_N = -1,34$

Величина $\text{Lg } L_N = -9,7 + 9,98 - 1,34 = -1,06$; $L_N = 0,087$.

Зная коэффициент распределения азота, мы можем найти степень рафинирования металла от этих примесей по выражению:

$$R_i = \left(1 - \ell \frac{m_{шл}}{m_{Me}} \cdot L_i \right) \cdot 100 \quad (4)$$

где R_i – степень рафинирования от i -го элемента, %;

$m_{шл}$ – масса шлаковой смеси, кг/т металла;

m_{Me} – масса металла, кг.

Задаваясь расходом шлаковой смеси на 1т металла, по выражению (4) находим степень рафинирования металла от азота которая при расходе шлаковой смеси 7,5 кг/т - 16,1%, при - 12,5 – 23,8%; при 15,0 – 33,9%. Следует отметить, что при цене шлака ~ 300 \$/т, деазотации следует подвергать только ответственные марки сталей.

Библиографический список

1. Стадниченко Д.В. Изучение деазотации стали шлаковыми смесями с высокой нитридной ёмкостью и регулируемым уровнем окисленности. Автор. дисс. на соискание степени к.т.н.: специальность 05.16.02., 2000г. М.; 24с. с ил.

УДК 67.02

ВЛИЯНИЕ ВНЕДРЕНИЯ НАНОПОРОШКА W НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТЕЙНОГО СПЛАВА МАРКИ АК12

Башев В.С.

*Томский политехнический университет
г. Томск, Россия, bashevvassilly@gmail.com*

***Аннотация.** На сегодняшний день широкое применение силуминов в машиностроении ограничено тем что, данный материал обладает сравнительно низкими прочностными характеристиками. Наиболее распространенный метод применяемый для формирования равномерной структуры и повышения механических свойств является модифицирование нано-*

дисперсными частицами различного химического состава. В работе исследовано влияние нанопорошка W в количестве 0.01–0.5 масс.% на структурно-фазовое состояние и механические свойства сплава АК12. Установлено, что 0.1 масс.% W является оптимальной добавкой так как приводит к равномерному распределению эвтектики (α -Al + Si), уменьшению пластин эвтектического, изменению формы грубых пластин и увеличению механических свойств.

Ключевые слова: силумин, нанопорошок, модифицирование, вольфрам, структурно-фазовое состояние, повышение прочности.

INFLUENCE OF W ADDITION ON THE MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF ALLOY AK12

Bashev V.S.

*Tomsk Polytechnic University,
Tomsk, Russia, bashevvassilly@gmail.com*

Abstract. *To date, the widespread use of silumin in mechanical engineering is limited by the fact that this material has relatively low strength characteristics. The most common method used to form a uniform structure and improve mechanical properties is the modification of nanodispersed particles of different chemical composition. The effect of W nanopowder in the amount of 0.01–0.5 mass.% on the structural-phase state and mechanical properties of the alloy AK12. It is established that 0.1 mass.% W is the optimal additive as it leads to a uniform distribution of eutectic (α -Al + Si), a decrease in eutectic plates, a change in the shape of coarse plates and an increase in mechanical properties.*

Keywords: *nanopowder, microstructure, mechanical properties, silumin AK12, modification, structural-phase state*

Алюминиевые литейные сплавы системы Al-Si достаточно широко применяются автомобильной, авиационной промышленности и других благодаря тому что данный материал обладает относительно высокими прочностными характеристиками в купе с низкой стоимостью. Тем не менее их дальнейшее распространение в промышленности ограничено тем что данный материал после кристаллизации обладает крупнокристаллической структурой, которая в свою очередь состоит из α -Al твердого раствора, железосодержащих фаз и эвтектики (α -Al + Si). Одним из немало важных факторов влияющих на механические свойства помимо химического состава является однородность и дисперсность получаемых литых изделий. При эвтектической и вторичной кристаллизации особое влияние на прочностные и пластические свойства оказывает влияние морфология эвтектического кремния и Fe-содержащих фаз.

Одним из наиболее широко распространенным методом, который оказывает положительное влияние на формирование структуры и повышение механических свойств отливок является внедрение в расплав нанодисперсных различного состава. На сегодняшний день накоплен значительный опыт подкрепленный экспериментальными данными по применению оксидов различных металлов (γ -Al₂O₃, ZrO₂, Al₂O₃, TiO₂, SrO) [1–4], редкоземельных элементов (Sr, Cr, Sm) [5–9], карбидов (TiCN) [10], боридов (Nb-B, Ti-B) а также углеродосодержащих материалов (BaCO₃, C), которые оказывают влияние на формирование дендритов α -Al а так же морфологию и размер эвтектического кремния и железосодержащих фаз.

Не смотря на успехи в изучении различных модифицирующих добавок на формирование структуры и свойства, актуальность данной работы обусловлена тем что информации и экспериментальных данных о влиянии нанодисперсного порошка W на структурно-фазовое состояние и механические свойства сплавов системы Al-Si отсутствуют. Поэтому данная работа посвящена изучению влияния малых добавок нанопорошка W на структуру и свойства литейного сплава АК12.

В качестве материала для модифицирования был выбран силумин марки АК12, так как данный сплав наиболее распространен в промышленности. Модифицирующей добавкой выступал нанопорошок вольфрама со средним размером частиц 130 нм и площадью удель-

ной поверхности 1.7-2.4 м²/г. По данным XRD and SEM частицы порошка имеют сферическую форму и состоят из 95 масс. % W и 5 масс. % W₃O (рисунок 1).

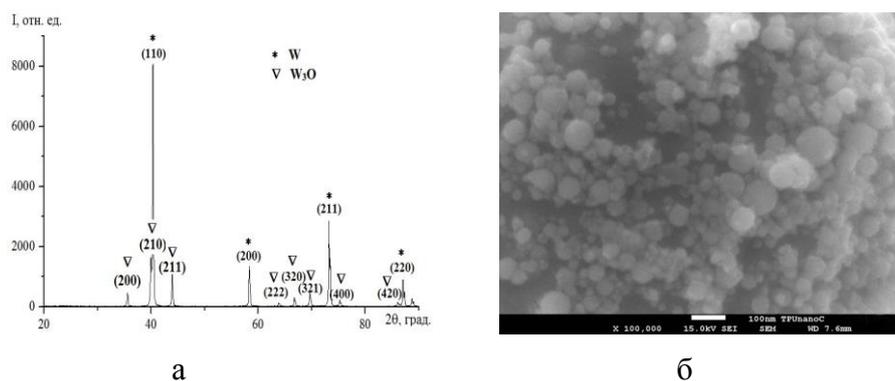


Рисунок 1 - Нанопорошок W: а - рентгенограмма; б – оптическая микроскопия

Масса одной плавки составляла 500 гр. Контроль массы металла и модификатора осуществлялась по средством аналитических весов *Shinko HJR-620CE* с точностью до 0.01 гр. Плавка осуществлялась в муфельной печи. Для форсирования плавки печь предварительно нагревалась до 800 °С, далее производилась загрузка шихты в сальном тигле. После расплавления порции шихты АК12 производилось извлечение тигеля из печи, производилась очистка зеркала расплава от окисной пленки и затем вводился W определенной массы для достижения необходимой концентрации. Количество внедряемого в расплав нанопорошка W составляло 0.01; 0.05; 0.1 и 0.5 масс.%. Далее тигель с шихтой и модифицирующей добавкой возвращался в печь и выдерживался в печи при температуре 800 °С в течении 10 мин. Разливка производилась со скоростью 0.06-0.09 л/с. Отливка образцов осуществлялась в чугунную литейную форму. Соотношение массы отливки к массе формы – 1 : 10. Скорость охлаждения в момент кристаллизации составляла ~ 80-90°С/с.

Фазовый состав полученных отливок и порошка W контролировали при помощи X-ray дифрактометра (XRD) *Rigaku Miniflex 600*. Морфологию нанопорошка W производили при помощи сканирующего электронного микроскопа (SEM) *JSM 7500F*. Анализ микроструктуры производился при помощи оптического микроскопа *ALTAMI-MED 1C* и сканирующего электронного микроскопа *Tescan Vega II LMU*. Процесс кристаллизации изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрией (DSC) при помощи термоанализатора *SDT Q600*.

Механические характеристики проверялись по следующим параметрам. Твердость образцов в литом состоянии определяли по Бринеллю по ГОСТ 9012-59 с нагрузкой 250 kg и диаметром стального шарика 5 мм. Измерения твердости проводилось на торцевых частях ударных образцов. Испытуемую поверхность предварительно шлифовали и полировали для получения четкого отпечатка шарика. Расчет предела прочности при растяжении (σ_b) и относительное удлинение (δ), производилось при помощи машины МИРИ-100К (Россия) с компьютерным управлением и расчетом механических характеристик. Для расчета прочностных характеристик при растяжении использовалась одноосная система растяжения по ГОСТ 1497-84 на цилиндрических образцах с галтелями типа III, диаметр рабочей части 5 мм. Характеристики ударной вязкости определялись при помощи маятникового копра марки 2130KM-0.3 с запасом энергии 300 Дж. Для испытания были изготовлены стандартные образцы Шарпи с размерами 55×10×10 мм без надреза согласно ГОСТ 9454-78.

После внедрения модификатора производилась оценка качества отливок по следующим параметрам: оценка дендритной структуры α -Al а так же морфологии и размеру кремниевых пластин (рисунок 2).

Проанализировав микроструктуру исходного расплава, можно сделать вывод, что расплав характеризуется развитой дендритной структурой α -Al с осями 3-го порядка и достаточно грубой эвтектикой (α -Al + Si) с крупными игольчатыми включениями (рисунок 2а). Расстояние между осями α -Al 2-го порядка составляет ~28-32 μ m, анализируя микроструктуру-

ру можно увидеть оси 1-го порядка с длиной до 3 мм. В исходных отливках наблюдается скопление эвтектики (α -Al + Si).

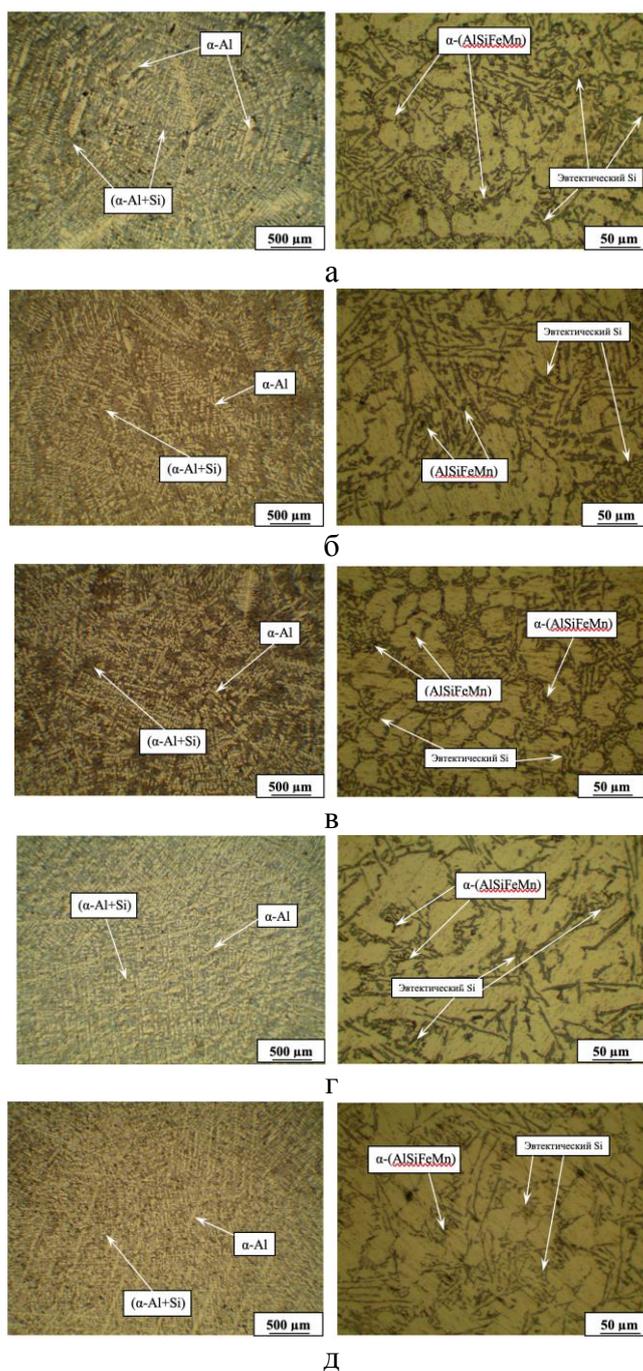


Рисунок 2 - Микроструктура силумина марки АК12 с различным содержанием W, выдержка 10 мин: а – содержание 0 масс. % W; б – 0.01 масс. % W; в – 0.05 масс. % W; г – 0.1 масс. % W; д – 0.5 масс. % W.

После введения в расплав модификатора в виде нанопорошка W в количестве 0.01-0.5 масс.% произошло изменение в микроструктуре. После внедрения расплав так же обладает развитой дендритной структурой α -Al с осями 2-го порядка, но при это оси 3-го порядка практически не встречаются. Расстояние между осями 2-го порядка уменьшается до значений 18-23 μm (рисунок 2б, 2в). Размер платин Si в эвтектике при внедрении 0.01 масс.% составляет ~9.6 μm, при 0.05 масс.% вольфрама ~ 6.5 μm что на порядок меньше исходных размеров без модификатора, которые составляют ~ 12.5 μm. Так же происходит более равномерное распределение дендритов α -Al 1-го порядка а так же эвтектики (α -Al + Si) при внед-

рении модификатора в количестве 0.1 и 0.5 масс. % (рисунок 2г, 2в). Происходит трансформация эвтектического Si форма меняется с грубой на тонкую волокнистую. Усредненный размер пластин Si в эвтектике имеет значения $\sim 8 \mu\text{m}$ (рисунок 2г, 2д). Расстояние между осями второго порядка сокращается со значений 24-35 μm до значений 15-24 μm при введении модификатора в количестве 0.1 и 0.5 масс. %.

Анализируя данные оптической микроскопии можно сделать вывод, что в структуре литейного сплава АК12 по границам зерен α -Al имеются железомарганцевые фазы игловидной и скелетообразной формы располагаемые в эвтектике (α -Al + Si) (рисунок 3).

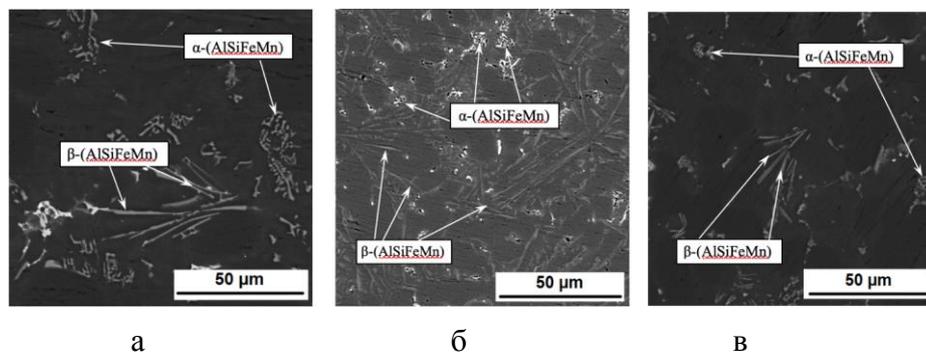


Рисунок 3- РЭМ-изображения АК12 в режиме отраженных электронов:
а – 0 масс. % W; б – 0.01 масс. % W; в – 0.1 масс. % W

До внедрения модификатора и данных РЭМ видно что размер фазы α -(AlSiFeMn) имеет значение в диапазоне от ~ 5 мкм до 41 мкм, фаза β -(AlSiFeMn) имеет размер ~ 37 -46 мкм. При внедрении 0.01 масс.% вольфрама железомарганцевые фазы приобретают более компактную форму с размерами ~ 9 -12 мкм. Из металлографических данных нельзя определить их модификацию: α или β . Но можно сделать вывод что при внедрении модификатора железомарганцевые фазы сохраняются но приобретают более компактную форму и уменьшаются в размерах в несколько раз.

Исходя из данных проведенного DSC анализа, можно сделать вывод что происходит изменения в кристаллизации расплава при внедрении малых добавок модификатора. При отсутствии модификатора в расплаве процессы кристаллизации эвтектики (α -Al + Si) начинают протекать при температуре 590 °C (Рисунок 4). Так после внедрения W в расплав наблюдается смещение точки начала кристаллизации на ~ 9 -10 °C и начинает соответствовать температурам 598–600 °C. Такое небольшое смещение температуры ликвидуса всего на 9 °C и интервала кристаллизации приводит на ~ 5 °C приводит к внушительным изменениям в кристаллизации эвтектического кремния и железомарганцевых фаз.

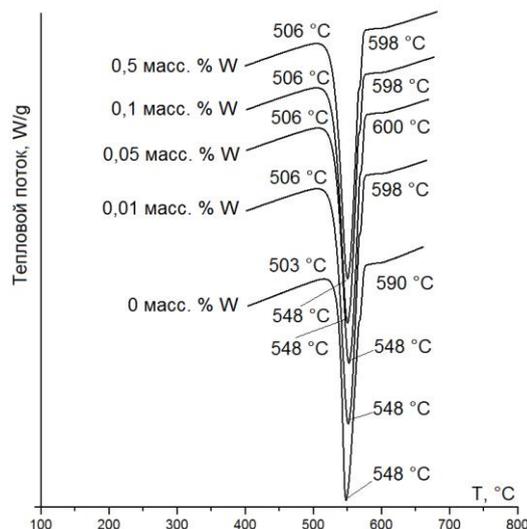


Рисунок 4 - DSC анализ сплава АК12 с различным содержанием модификатора

Такие изменения в микроструктуре привели и к изменениям в механических характеристиках такие как предел прочности относительное удлинение и ударную вязкость полученных отливок (рисунок 5).

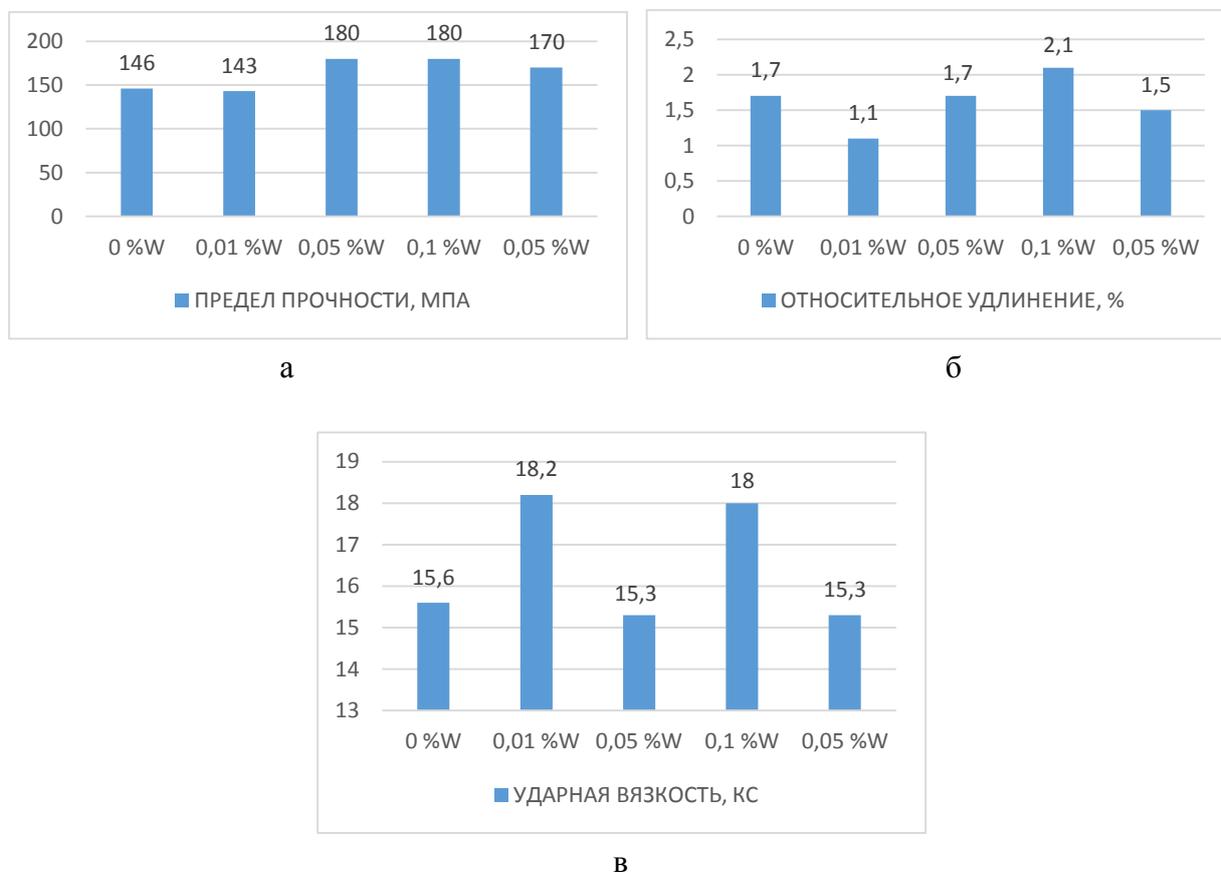


Рисунок 5 - Влияние нанопорошка W на свойства АК12: а – предел прочности, МПа; б – относительное удлинение, %; в – ударная вязкость.

Из рисунка 5 видно на наиболее оптимальным с точки поднятия механических характеристик является концентрация 0.1 масс.% W. Данная концентрация приводит к повышению всех механических характеристик на 16-20 %, за исключением твердости, она остается неизменной при любом количестве модификатора и составляет НВ 50-55.

Столь не значительное влияние, на первый взгляд, малых добавок вольфрама можно обусловить тем что значительная его часть выпадает в осадок на тигля, ~40%. Это связано с тем что плохо смачивается расплавом. Пути решения данной проблемы и полученный эффект будет представлен в последующих публикациях.

Введение в расплав концентрации более 0.5 масс.% не имеет смысла так как приводит к резкому снижению всех характеристик. Данный эффект можно объяснить эффектом агломерации частиц порошка в отливке.

В проделанной работе были представлены результаты по внедрению нанопорошка вольфрама в литейный алюминиевый сплав системы Al-Si марки АК12. Было установлено что нанопорошок оказывает существенное влияние структурно-фазовое состояние и механические свойства отливок с модификатором. Установлено что концентрация в объеме 0.1 масс.% W является оптимальной так приводит к более равномерному распределению эвтектики (α -Al + Si), а так же уменьшению пластин эвтектического Si в 1.5 раза с изменением его морфологии с грубой на тонкую волокнистую. При таких изменениях в микроструктуре происходит увеличение механических характеристик на 16-20%. Все эти изменения в структуре и механических характеристиках связано с изменением процессов кристаллизации, что подтверждается результатами DSC анализа.

Библиографический список

1. Qinglin Li, Tiandong Xia, Yefeng Lan, Wenjun Zhao, Lu Fan, Pengfei Li. Effect of in situ γ -Al₂O₃ particles on the microstructure of hypereutectic Al-20%Si alloy // Journal of alloys and compounds. 577 (2013) 232–236
2. Iman S. El-Mahallawi, Ahmed YehiaShash, AmerEid Amer. Nanoreinforced cast Al-Si alloys with Al₂O₃, TiO₂ and ZrO₂ nanoparticles // Metals. 2015. № 5. 802-821. doi:10.3390/met5020802.
3. Molina C.M., Valdes A.F., Valdez R.M., Torres J.T., Rosales N.R., Estrada R.G. Modification of Al-Si alloys by metallothermic reduction using submerged SrO powders injection // Mater. Lett. 2009. Vol. 63. P. 815.
4. A.P. Zykova, L.A. Kazantseva, I.A. Kurzina. The effect of ultrafine powders on the structural formation processes and mechanical properties of Al-7%Si alloy // AIP Conference Proceedings. 2016. – V. 1772. P. 030020-1–030020-7.
5. *Witthaya Eidhed*. Modification of β -Al₅FeSi Compound in Recycled Al-Si-Fe Cast Alloy by Using Sr, Mg and Cr Additions // J. Mater. Sci. Technol., Vol.24 No.1, 2008. P. 45-47.
6. CHEN Chong, LIU Zhong-xia, EN Bo, WANG Ming-Xing, WENG Yong-gang, LIU Zhi-yong. Influences of complex modification of P and RE on microstructure and mechanical properties of hypereutectic Al-20Si alloy // Trans. Nonferrous Met. Soc. China 17(2007) 301-306.
7. J.H. Li, X.D. Wang, T.H. Ludwig, Y. Tsunekawa, L. Arnberg, J.Z. Jiang and P. Schumacher. Modification of eutectic Si in Al-Si alloys with Eu addition // Acta Materialia 84 (2015) 153–163.
8. R. Yuansheng, Y. Hong, and H. Zhi, Modification of eutectic silicon and β -Al₅FeSi phases in as-cast ADC12 alloys by using samarium addition, J. Rare Earths, 31(2013), No. 9, p. 916.
9. Qinglin Li, Tiandong Xia, Yefeng Lan, Wenjun Zhao, Lu Fan, Pengfei Li. Effect of rare earth cerium addition on the microstructure and tensile properties of hypereutectic Al-20%Si alloy // Journal of Alloys and Compounds 562 (2013) 25–32.
10. K.Wang, H.Y. Jiang, Y.W. Jia, H. Zhou, Q.D. Wang, B. Ye, W.J. Ding. Nanoparticle-inhibited growth of primary aluminum in Al-10Si alloys // Acta Materialia. 103 (2016) 252-263.

УДК 669.01

ДИВЕРСИФИКАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА И ПЕРЕРАБОТКА ПЫЛЕВИДНЫХ ОТХОДОВ И РУД НА ОСНОВЕ СТРУЙНО-ЭМУЛЬСИОННОГО АГРЕГАТА СЭР

Цымбал В.П., Рыбушкин А.А., Рыбенко И.А.,
Кожемяченко В.И., Калашников С.Н., Ермакова Л.А.

*Сибирский государственный индустриальный университет,
Новокузнецк, Россия, tsymbal33@mail.ru*

Аннотация. Рассмотрены принципы создания самоорганизующегося струйно-эмульсионного реактора (СЭР), показана роль диссипативных структур в решении задач управления химическим составом металла. Представлена технологическая схема агрегата, в котором имеется возможность переработки пылевидных материалов с широким диапазоном изменения химического состава, в том числе, шламов, окалины, бедных пылевидных руд и хвостов обогащения.

Ключевые слова: диссипативные структуры, принципы, струйно-эмульсионный реактор, удельный объем, энергоемкость, проект, компоновка оборудования, шихтовая заготовка, электросталеплавильная печь.

CLOSED ENERGY-METALLURGICAL TECHNOLOGY OF PROCESSING OF DUSTY IRON-ORE AND COAL WASTE IN SER JET EMULSION UNIT

Tsymbal V.P., Rybushkin A.A., Rybenko I.A., Kozhemyachenko V.I.,

Kalashnikov S.N., Ermakova L.A.

**Siberian State Industrial University,
Novokuznetsk, Russia, tsymbal33@mail.ru**

Abstract. *the principles of creation of self-organizing jet-emulsion reactor (SIR), the role of dissipative structures in addressing the challenges of managing the chemical composition of the metal. Provided the technological scheme of aggregation, in which there is a possibility of processing of powdered materials with a wide range of chemically modified, including slimes, sludge, poor powdered ores and tailings.*

Keywords: *dissipative structures, principles, jet-emulsion reactor, specific volume, energy intensity, project, equipment layout, charge billet, electric steel furnace.*

Введение

В период с 1992 по 2001 год, благодаря плодотворному сотрудничеству ученых СибГИУ со специалистами Западно-Сибирского металлургического комбината¹, был разработан и реализован в виде крупномасштабной опытной установки во втором конвертерном цехе принципиально новый струйно-эмульсионный металлургический процесс и агрегат, позволяющий перерабатывать пылевидные рудные материалы и отходы в одну стадию без агломерации [1, 2]. Процесс СЭР отличается низкими энергозатратами и малым удельным объемом агрегата.

Этих результатов удалось достигнуть благодаря использованию основных принципов теории самоорганизации (синергетики) [3, 4] и некоторых физических эффектов для их реализации, таких как интенсивная диспергация шихты встречными струями, газодинамическое запыление канала и других [1, 5].

Сочетание этих факторов и мероприятий позволило создать в агрегате динамические диссипативные структуры, что привело к резкому уменьшению удельного объема агрегата (в 10÷15 раз) и обеспечило значительную гибкость управления, в том числе соотношением скоростей восстановительных и окислительных реакций, что дает возможность прямого получения металла с достаточно широким диапазоном содержаний углерода [2]. В настоящее время в мире известно несколько десятков создаваемых новых агрегатов для прямого восстановления, но ни в одном из них, включая КОРЕКС, принципиально невозможно получить железоуглеродистый сплав с содержанием углерода ниже 2%, в связи с тем, что процессы в них находятся близко к состоянию равновесия, и управлять отдельно составом металла и шлака невозможно.

В представляемой статье показано, что одновременное решение задачи управления химическим составом металла и уменьшения удельного объема агрегата достигается путём конструктивной и режимной организации динамических диссипативных структур [2, 5], играющих роль своеобразных «камер», которые планировалось создавать в первоначальных конструкциях сталеплавильных агрегатов непрерывного действия.

Основные принципы и решения

В основу конструктивной реализации рассматриваемого ниже процесса и агрегата были заложены следующие принципы и решения [6]:

– создание большой реакционной поверхности и двухфазной рабочей смеси (газовзвеси или эмульсии), то есть перевод процесса в область газодинамики, что позволило получить большие скорости физико-химических процессов;

– организация вынужденного движения рабочей (реакционной) смеси в замкнутой системе под давлением, что позволило создать значительное отклонение от термодинамического равновесия и одновременно решить задачу внутреннего транспорта продуктов реакции

¹ В работе принимали участие: П. С. Айзатулов, Б. А. Кустов, А. Б. Юрьев, С. П. Мочалов, В. В. Соколов, В. П. Тютюльников, С. В. Щипанов, Е. В. Суздальцев, К. М. Шакиров, А.Г. Падалко, С. Ю. Красноперов

через все последовательно соединенные аппараты;

– использование нелинейной зависимости скорости течения двухфазной среды от газосодержания для создания потенциала давления за счет эффекта газодинамического запирания соединительного канала;

– создание диссипативных структур, существенно отклоненных от термодинамического равновесия, что позволило получить большие возможности по управлению химическим составом металла и шлака.

Конструктивные и технологические особенности агрегата СЭР

Использование описанных выше подходов и принципов позволило создать агрегат с очень малым удельным объемом и энергоемкостью [1,5]. Технологическая схема и краткое описание агрегата СЭР (самоорганизующийся струйно-эмульсионный реактор) представлены на рисунке 1. Основу технологической схемы мини-модуля составляют [6]: система подачи шихты 1–5, реактор-осциллятор 6, соединительный канал с газодинамическим самозапиранием 7, рафинирующий отстойник 8, одновременно играющий роль первой ступени мокрой газоочистки, копильник 9, а также система гарнисажного охлаждения 10, канал 11 для выдачи газшлаковой эмульсии и канал 12 для перетока части газа, шлакоприемник 13 с гранулятором 14, система утилизации тепла в кипящем слое или реформации дымовых газов в синтез-газ 17 и система газоочистки 18. Созданный в реакторе-осцилляторе 6 высокий потенциал давления, а также полная изоляция процесса от атмосферы, позволяют проталкивать продукты реакций через все находящиеся за основным технологическим агрегатом устройства утилизации энергии без использования высокотемпературных побудителей расхода [6].

Пылевидная шихта, состоящая из смеси оксидов металлов и твердых восстановителей, эффективно диспергируется в реакционной камере 6. Здесь создается газовзвесь с объемной долей газа порядка 0,99. Вследствие зависимости скорости истечения двухфазной среды от газосодержания в соединительном канале 7 образуется аэродинамически запираемый затвор (торможение струи), а в сочетании с обратной связью по газосодержанию (за счет изменения условий протекания химических реакций, а также условий подачи в реактор шихты и кислорода) имеется возможность создавать стационарный колебательный режим (самоорганизующийся реактор-осциллятор) [6].

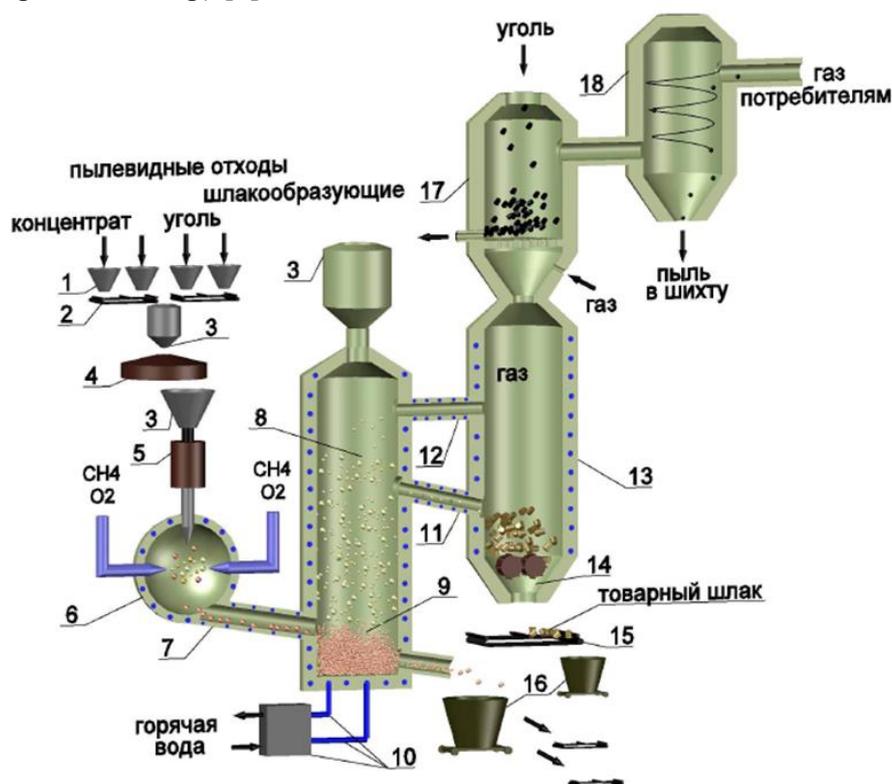


Рисунок 1 – Технологическая схема агрегата СЭР

В связи с высокой интенсивностью протекающих в агрегате газодинамических процессов течения агрессивной двухфазной среды защита всех элементов агрегата осуществляется на основе циркуляционного гарнисажного охлаждения. Для решения этой задачи разработана специализированная автоматизированная система проектирования и расчета, которая может также выполнять функции диагностики при реализации данной системы охлаждения и поддержания гарнисажа [1].

Состояние разработка и реализации

Описанный выше процесс и агрегат был реализован в виде крупномасштабной опытной установки во втором конвертерном цехе ЗСМК на освободившейся площадке перелива чугуна (рисунок 2). Всего в создании установки и проведении экспериментов участвовало более 50 человек². Из числа опытных металлургов-практиков была создана бригада сталеваров под руководством В. П. Тютюльникова, которая сыграла важную роль в совершенствовании конструкции установки и проведении уникальных экспериментов, один из которых представлен на рисунке 3. В этом эксперименте высокотемпературная двухфазная струя «выстреливалась» из шарообразного реактора на футерованную площадку, что позволило получить ценные данные о физических и химических свойствах частиц, вылетающих из первого реактора, скоростях химических реакций и др., а также идентифицировать математические модели.

Было разработано и проверено экспериментально несколько новых малоэнергоёмких технологий, в том числе: прямое восстановление пылевидных руд и отходов (шламов, омазученной окалины) без агломерации, получения марганцевых сплавов из бедных пылевидных руд, разделение титано-магнетитовых концентратов на железо и кондиционный титанистый шлак. Процесс был запатентован в основных металлопроизводящих странах: США, Япония, Южная Корея, Европейский патент, Россия [7].



Рисунок 2 – Общий вид опытной установки



Рисунок 3 – Высокотемпературная струя из первого реактора

² Организация и проведение экспериментов подробно описаны в монографии [1]

Разработанный процесс и агрегат обладает определенной степенью универсальности. Имеется возможность, путем изменения режима продувки и степени дожигания топлива-восстановителя, перерабатывать пылевидные материалы с широким диапазоном изменения химического состава, в том числе, бедные пылеватые руды и хвосты обогащения. Кроме того агрегат СЭР может использоваться в качестве газификатора пылевидных фракций угля, но наиболее экономичным является вариант с использованием смеси угля и пылевидных железосодержащих отходов. При этом облегчается процесс поддержания стабильного слоя шлако-металлической эмульсии, внутри которой сжигается топливо, а также снижается расход газообразного кислорода за счет использования кислорода из оксидов железа. Кроме того, появляется возможность использования избыточной температуры, в том случае, когда приоритетной задачей ставится газификация угля с получением синтез-газа.

Проект диверсификации производства на основе новых технологий

В целях реализации одного из возможных путей диверсификации производства были разработаны технические предложения по реализации комплекса двух установок СЭР на свободных площадях цеха изложниц Западно-Сибирского металлургического комбината. Разработка технических предложений явилась логическим продолжением проектно-конструкторских изысканий, связанных с испытаниями опытно-промышленной установки на ЗСМК и дальнейшими шагами по внедрению непрерывного металлургического процесса. Предложения были направлены на проработку компоновки технологических комплексов, конструктивного исполнения основного оборудования и их поагрегатного комплектования.

В цехе изложниц имеются определенные резервы по использованию оборудования (прежде всего подъемно-транспортного) и свободным производственным площадям. Кроме того, по категории производства и пространственным параметрам цех изложниц в полной мере соответствует намеченной цели.

Были проработаны вопросы инфраструктуры энергообеспечения, вспомогательного хозяйства, проведена предварительная экспертная оценка экономической эффективности строительства.

Возможность строительства комплекса малотоннажной установки непрерывного металлургического процесса в цехе изложниц рассмотрена в условиях сложившегося производства и намеченных к реализации реальных проектов новых технологических процессов. В проектных материалах были обоснованы технологические и конструктивные предпосылки размещения двух технологических модулей типа СЭР в главном корпусе цеха изложниц:

- мини-модуль годовой производительностью 30000 т, предназначенный для отладки новых технологий и получения марганцевых сплавов из бедных пылевидных руд и концентратов;
- технологический модуль производительностью 300000 т, предназначенный для получения первородной шихтовой заготовки, а при дальнейшем развитии и другой стальной продукции.

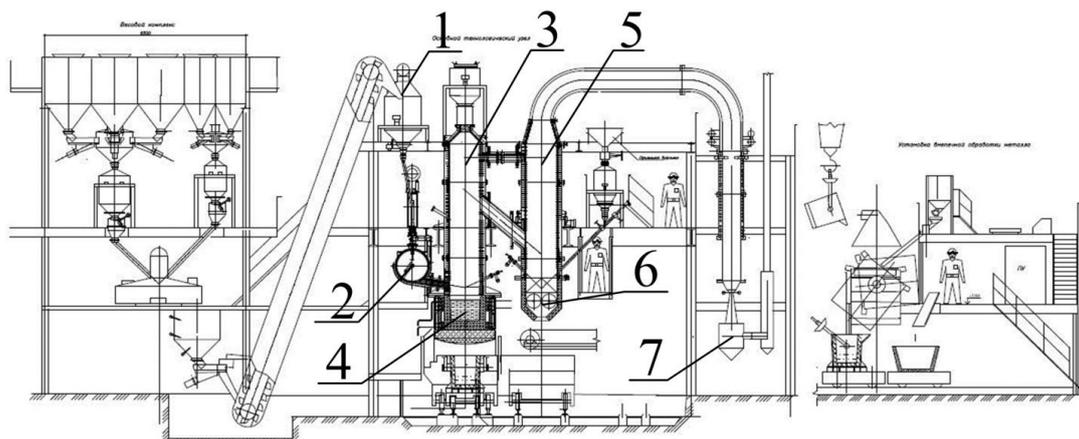
На рисунке 4 представлена схема компоновки оборудования для реализации технологии в развитие изложенной выше концепции, предназначенной для:

- получения из пылевидных материалов первородной (возможно даже легированной) шихтовой заготовки для электросталеплавильных печей (первый этап),
- мелкого фасонного литья с особыми свойствами путем использования объемной кристаллизации,
- мелкого профиля, в том числе труб малого диаметра, путем непрерывной вытяжки вверх через кристаллизатор с жидкометаллическим теплоносителем (при дальнейшем развитии технологии).

Основные положения технологии рассматриваются на примере получения шихтовой заготовки или другой стальной продукции из руды и пылевидных металлосодержащих отходов – шлама и окалина.

Непрерывный металлургический процесс реализуется в виде последовательности технологических операций, протекающих в реакторах, соединенных в поточную агрегатную линию (рисунок 4).

Компоновка оборудования Реактор-осциллятор, рафинирующий отстойник, агрегат внепечной обработки металла, машина разливки металла в слитки представляют основной технологический узел. Реактор-осциллятор и рафинирующий отстойник обвязаны технологическими площадками и опорами, выполняющими роль самостоятельных несущих металлоконструкций. Шарообразный реактор-осциллятор крепится в подвешенном состоянии к площадке на отметке 7100 мм с отметкой по центру шара + 5 600 мм. В верхнюю точку сферы реактора (по центру) подсоединяется трубный тракт системы подачи сыпучих материалов. Система подачи сыпучих материалов включает в себя весовой бункер (весовую воронку) для приема и взвешивания подготовленной шихты, активатор для дозированной выдачи шихты из воронки, вибрационный питатель для загрузки шихты в винтовой дозатор.



1 – система загрузки шихты, 2 – шарообразный реактор-осциллятор, 3 – вертикальный колонный реактор (рафинирующий отстойник), 4 – индукционно подогреваемый ковш, 5 – шлакоприемник, 6 – гранулятор шлака, 7 – система газоочистки

Рисунок 4 – Компоновочная схема оборудования

Винтовой шнековый дозатор, выполненный в вертикальном исполнении, предназначен для газоплотной подачи шихты в реактор. Дозатор рассчитан таким образом, что транспортируемая шихта уплотняется в трубном канале, образуя своеобразный газовый затвор, предотвращающий выброс технологических газов из эмульсионного реактора.

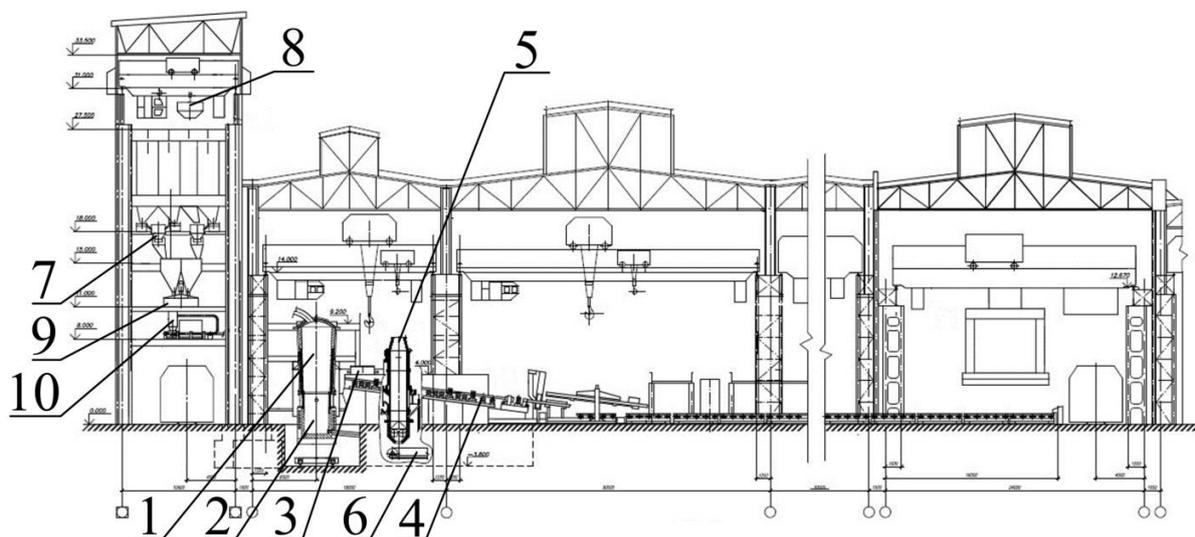
Рафинирующий отстойник выполнен с привязкой к эмульсионному реактору на расстоянии 1900 мм от вертикальной оси. Поясом жесткости он опирается на рабочую площадку на отметке +3900 мм и, в свою очередь, несет на себе опоры площадок +5100 мм, +7100 мм, +8300 мм.

От рафинирующего отстойника из-под купольной зоны через отводной патрубок отходит котел-охладитель. Трубообразная панель котла с верхнего горизонтального уровня (отметка оси + 9100 мм) преломляется вертикально вниз до отметки +3000 мм и далее выходит на газоочистку. Нижняя часть отстойника отстоит от нулевой отметки пола на расстояние 3700 мм с целью свободного подхода тележки с установленной электропечью или индукционной печью для приема жидкого полупродукта. Электропечь (или индукционная печь) выполняет роль агрегата внепечной обработки металла. Разливочная машина, представляющая собой цепной конвейер с изложницами, предназначена для разливки жидкого металлического продукта в слитки (чушки).

Условия строительства По проведенной экспертной оценке колонны здания главного корпуса цеха изложниц, сваи-стойки имеют запас по несущей способности, что позволяет использовать их для восприятия соответствующих дополнительных расчетных нагрузок при расширении производства цеха. Металлический каркас здания позволяет достаточно просто производить крепление новых, а также усиление существующих металлоконструкций. Поперечный разрез компоновочной схемы представлен на рисунке 5.

Цель производственной программы заключается в переработке пылевидных железосодержащих отходов, прежде всего, текущего производства. В таблице 1 приводится при-

мерное количество и химический состав этих материалов. Возможная экономия от переработки пылевидных отходов только текущего производства на примере такого комбината, как ЗСМК, эквивалентна отказу от приобретения железорудного сырья в течение 15 дней в разрезе одного года. Окупаемость затрат составит 1,5 года после запуска производства. Необходимо подчеркнуть целесообразность ориентации на первом этапе реализации производственной программы на получение первородной шихтовой заготовки для электросталеплавильных печей.



1 – восстановительная зона колонного реактора, 2 – окислительная зона и копильник, 3 – соединительный канал, 4 – машина для разливки металла, 5 – шлакоприемник, 6 – гранулятор, 7 – блок бункеров, 8 – мостовой кран, 9 – смеситель, 10 – питатель вибрационный

Рисунок 5 – Поперечный разрез компоновочной схемы

Таблица 1 – Состав пылевидных отходов текущего производства

Наименование	Количество, т/год	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe _{общ.}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO
Окалина	150000 (в т.ч 60 000 омазученная окалина)	16,6	65	67	1,5	0,4	0,5
Шлам (газоочистка)	100 000	15	62	65	2,0	0,04	7,2
Колошниковая пыль	15 000	39	14	38	8	3	6,4

Дело в том, что, несмотря на возросшие трудности реализации готового проката, рынок оборотного лома остается ненасыщенным, а стоимость лома находится на уровне себестоимости чугуна. В России в последние годы построено и планируется в строительстве несколько мини-заводов, в связи с чем, дефицит лома растет. Исключение составляет, пожалуй, только Уральский регион, где имеется много старых закрытых или реконструируемых заводов.

Все острее становится проблема загрязнения оборотного лома неокисляемыми примесями (медь, никель и др.), что не позволяет выплавлять некоторые марки стали или ухудшает качество металла. В связи с этим, в шихту электросталеплавильных печей приходится добавлять железо прямого восстановления (окатыши или брикеты), которое значительно дороже лома, а при дальних его перевозках существует опасность самовозгорания. Кроме того при использовании брикетов значительно возрастают затраты энергии и количество шлака.

Этих недостатков лишена первородная шихтовая заготовка, которую планируется получать из шлама и окалина по предлагаемой технологии [1], кроме того, она отличается низкими энергетическими затратами и капиталоемкостью по сравнению с известными процессами прямого восстановления [8]. Так, например, по результатам европейских исследований и сравнительного анализа технологий, направленных на снижение выбросов углекислого газа, утверждается, что «замена технологического маршрута «доменная печь – кислородный конвертер» на процессы прямого восстановления на основе использования природного газа и

выплавки стали в электродуговых печах с целью сокращения выбросов CO₂, вероятно, является экономически неэффективной» [9].

В таблице 2 приведено сравнение технико-экономических показателей процесса СЭР с наиболее близким и продвинутом в мире аналогом – агрегатом КОРЕКС [10].

Таблица 2 – Сравнительный анализ технико-экономических показателей процессов СЭР и КОРЕКС

Показатели	КОРЕКС	СЭР	Преимущество
Энергоемкость, ГДж/т	29	15 – 17	в 1,7 раза
Удельный объем, т/м ³ сут.	1,1	11	в 10 раз
Капитальные затраты, \$/т.год	350	120 –150	в 2,5 раза

С учетом отмеченного выше анализа эффективности существующих в мире процессов прямого восстановления можно утверждать, что реализация первого этапа представленной в проекте программы откроет возможности для более широкого распространения рассмотренных выше технологий, в том числе путем продажи лицензий [7]. Агрегат производительностью 30 тыс. т может представить интерес для литейных цехов машиностроительных заводов в связи с необходимостью замены устаревшего металлургического производства, а также разбавления оборотного лома, загрязненного неокисляемыми примесями, первородным металлом.

А агрегаты производительностью 300 тыс. т, с учетом возможности встраивания с существующие здания, относительно небольших капитальных затрат и быстрой окупаемости, могут стать основой для создания мини-металлургии полного цикла, в том числе, внутри реконструируемых комбинатов.

Резюме

1. При создании агрегата СЭР впервые в мировой металлургии была предпринята попытка использования некоторых идей теории самоорганизации (синергетики), таких как принципы подчинения и наименьшего принуждения, большого отклонения от термодинамического равновесия и др [6].

2. Для реализации этих принципов удалось применить ряд физических эффектов, таких как диспергация шихты встречными струями газа, создание самоорганизующегося реактора-осциллятора за счет использования эффекта критического истечения двухфазного потока и обратной связи по изменению газосодержания продуктов реакций, нижняя подача рабочей смеси из реактора-осциллятора в колонный реактор, организация вынужденного движения и внутреннего пневмотранспорта двухфазной рабочей смеси [6].

3. Сочетание этих факторов и мероприятий позволило создать в агрегате динамические диссипативные структуры (вместо физических зон), что привело к резкому уменьшению удельного объема агрегата (в 10 ÷ 15 раз) и обеспечило значительную гибкость управления, в том числе соотношением скоростей восстановительных и окислительных реакций, что дало возможность прямого получения металла с достаточно широким диапазоном содержания углерода [6].

4. Представлен проект размещения и компоновки оборудования для реализации технологии, ориентированной, прежде всего, на получение из шлама и омазученной окалины первородной шихтовой заготовки для электросталеплавильных печей.

Подробнее с состоянием разработки процесса СЭР можно познакомиться по адресу: <http://www.sibsiu.ru> – Научно-технические разработки – Самоорганизующийся струйно-эмульсионный реактор.

Библиографический список

1. Цымбал В. П., Мочалов С. П., Рыбенко И. А., и др. Процесс СЭР – металлургический струйно-эмульсионный реактор. – М : Металлургиздат, 2014. – 488 с.

2. Tsymbal V. P., Mochalov S. P., Shakirov K. M. Controlling the Composition of the Metal in the Direct Reduction of Dust-Sized Materials and Waste Products in a Jet-Emulsion Reactor // Springer Journals. 2015. Vol. 59, P. 119–125.

3. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. – М. : Мир, 1979. – 512 с.

4. Хакен Г. Синергетика. Иерархия неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах. – М. : Мир, 1985. – 419 с.

5. Tsymbal V., Olennikov A., Rybenko I., Kozhemyachenko V., Protopopov E., Kongoli F. Basic Principles And Features Of Self-Organizing Jet-Emulsion Technology (SER) // Sustainable Industrial Processing Summit & Exhibition SIPS. 2016. V. 1. P. 214–227.

6. Цымбал В.П., Рыбенко И.А., Сеченов П.А., Оленников А.А. Неравновесные диссипативные структуры как основа функционирования компактного и малоэнергоёмкого струйно-эмульсионного процесса и агрегата // Современные научные достижения металлургической теплотехники и их реализация в промышленности : сборник докладов II Международной научно-практической конференции, посвященной 90-летию заслуженного деятеля науки и техники РФ Юрия Гавриловича Ярошенко, Екатеринбург. – Екатеринбург : УРФУ, 2018. – С. 177–184.

7. Цымбал В. П., Мочалов С. П., Рыбенко И. А., Цымбал Ю. В. Способ прямого восстановления металлов с получением синтез газа и агрегат для его осуществления / Пат. 2371482 Россия С1. Приоритет 03.12.2007. Оpubл. 27.10.2009, Бюл. № 30.

8. Дегель Р., Фрелинг К., Хансман Т., Каппес Х., Бароцци С. Концепция безотходного металлургического производства // // Черные металлы. 2016. № 4. С. 40–49.

9. Meijer K., van der Stel J., Zeilstra C., Teerhuis C., Keilmann G. The Hlsarna ironmaking process // Proc. METEC and 2nd ESTAD. Düsseldorf, 2015. Juni 2015. P. 15–19.

10. Люнген Х. Б., Кноп К, Стеффен Р. Современное состояние процессов прямого и жидкофазного восстановления железа // Черные металлы. 2007. № 2. С. 13–25.

11.

УДК 669.046.01

МОДЕЛИРОВАНИЕ УСЛОВИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МАРГАНЦА УГЛЕРОДОМ, КРЕМНИЕМ И АЛЮМИНИЕМ

Рыбенко И.А.¹, Нохрина О.И.¹, Рожихина И.Д.¹, Прошунин И.Е.², Голодова М.А.¹,

¹Сибирский государственный индустриальный университет,
г. Новокузнецк, Россия

²АО ЕВРАЗ ЗСМК, г. Новокузнецк, Россия
г. Новокузнецк, Россия, golodova_ma@mail.ru

Аннотация. В работе представлены результаты исследования процесса восстановления марганца из его оксидов различными типами восстановителей – углеродом, кремнием и алюминием, целью которого является определение возможности использования углеродосодержащего материала (кокса, карбида кремния), ферросилиция и алюминия при производстве сплавов марганца и прямом легировании стали в ковше марганцем и определение оптимальных условий осуществления этих процессов.

Ключевые слова: марганец, термодинамическое моделирование, восстановление оксидов марганца, восстановители

MODELLING OF CONDITIONS OF RESTORATION OF MANGANESE CARBON, SILICON AND ALUMINIUM

Rybenko I.A., Nokhrina O.I.¹, Rozhikhina I.D.¹, Proshunin I.E.², Golodova M.A.¹

Abstract. *In work results of a research of process of restoration of manganese of its oxides by various types of reducers – carbon, silicon and aluminum which purpose is definition of a possibility of use of carbon-bearing material (coke, silicon carbide), ferrosilicon and aluminum by production of alloys of manganese and direct alloying of steel in a ladle manganese and definition of optimal conditions of implementation of these processes are presented.*

Keywords: *manganese, thermodynamic modeling, restoration of oxides of manganese, reducers.*

Решение задачи по определению условий восстановления металлов из оксидов осуществлялось с использованием методов термодинамического моделирования на основе расчета равновесных состояний в модельных термодинамических системах [1 - 3]. Достоинством этих методов является возможность расчетов равновесного состояния любого процесса на основе только фундаментальных законов термодинамики. Расчет термодинамического равновесия позволяет выяснить принципиальную возможность получения тех или иных веществ, выделение которых является основным при решении задачи оценки предельного конечного состояния, и определить область допустимых значений параметров. При реализации термодинамического моделирования использовали программный комплекс «Терра», разработанный в Московском государственном техническом университете, который позволяет на основе принципа максимума энтропии находить равновесный состав многокомпонентной, гетерогенной термодинамической системы для высокотемпературных условий [1,2] и инструментальная система в виде комплекса программ и баз данных, позволяющая осуществлять многовариантные расчеты, созданная автором [4]. Методика термодинамического моделирования успешно применялась для решения задач исследования процессов восстановления железа, никеля, ванадия, бария и стронция [5 –9].

Элементарная система формируется путем задания чисел молей составляющих ее компонентов. При необходимости формируются составы конденсированных растворов. При выбранных двух термодинамических параметрах реализуются многовариантные расчеты равновесных составов в зависимости от термодинамических параметров или расходов исходных материалов.

Исследование процесса восстановления металлов осуществлялось путем расчета равновесных составов в системах, входной поток которых состоит из совокупности элементов $Me-O-C-Fe-Si-Al$ и представлен набором веществ $lMeO - nC - mSi - kAl - pFe$. В зависимости от значений параметров l, k, n, m и p формировался тот или иной исходный состав системы.

Набор веществ, которые могут образовываться при заданном элементном составе смеси, определялся в результате численного моделирования для выбранного диапазона температур и различных термодинамических состояний. Из полного перечня возможных веществ выбирали только те вещества, концентрации которых превышали значение 10^{-4} моль/кг смеси.

Исследование углеродотермического восстановления марганца в системе MnO_2-C в отсутствие железа показало, что восстановление марганца начинается при температурах выше 1723 К при расходе углерода более 1,5 молей (рисунок 1). Одновременно начинается процесс испарения марганца. При температуре 1723 К при избытке углерода в системе присутствует карбид марганца Mn_7C_3 , который исчезает при увеличении температуры. Полное восстановление марганца происходит при расходе углерода 2 моля.

Расчеты в системе MnO_2-Si показали, что восстановление марганца кремнием реализуемо на всем заданном температурном интервале. Результаты исследований представлены на рисунке 2, из которого следует, что полное восстановление марганца происходит при расходе кремния 1 моль. Этому значению соответствует максимальное содержание марганца в системе 47%, которое при увеличении расхода восстановителя снижается за счет разбавления избыточным кремнием.

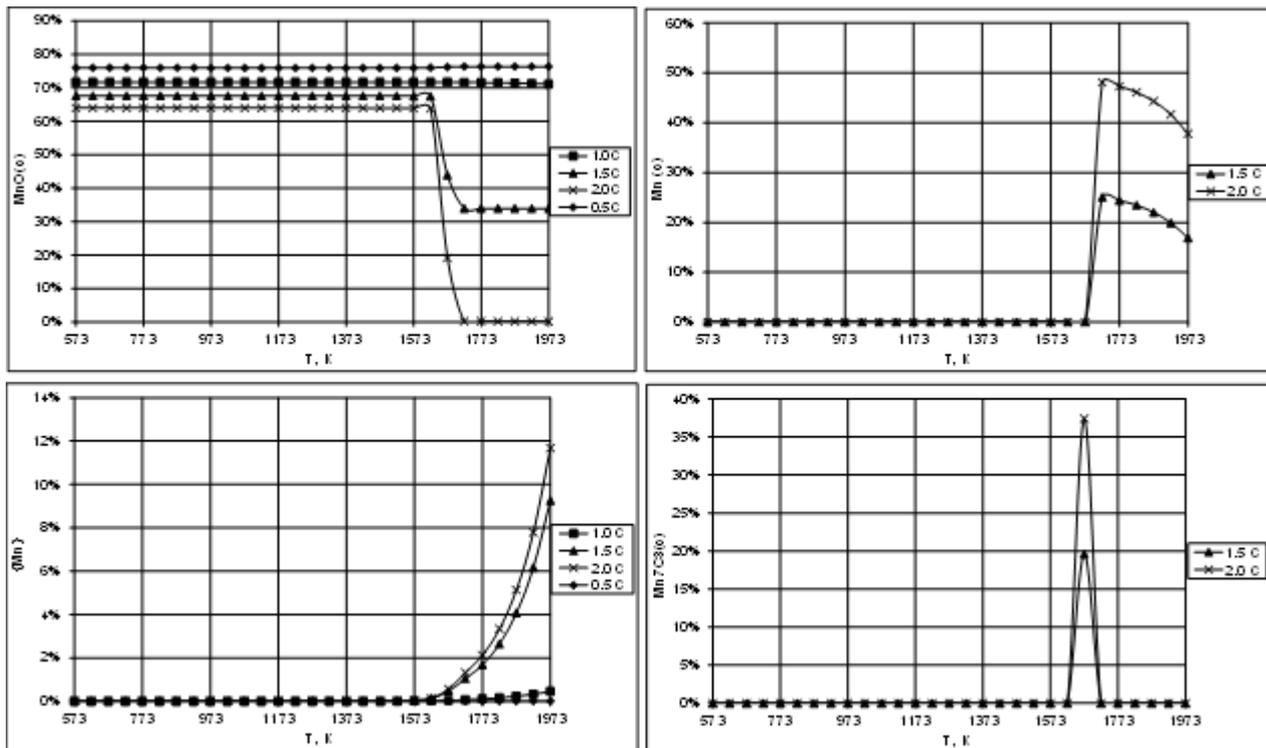


Рисунок 1 – Зависимости равновесных составов в системе $1MnO_2-nC$ от температуры при $n=0,5; 1,0; 1,5; 2,0$ моля

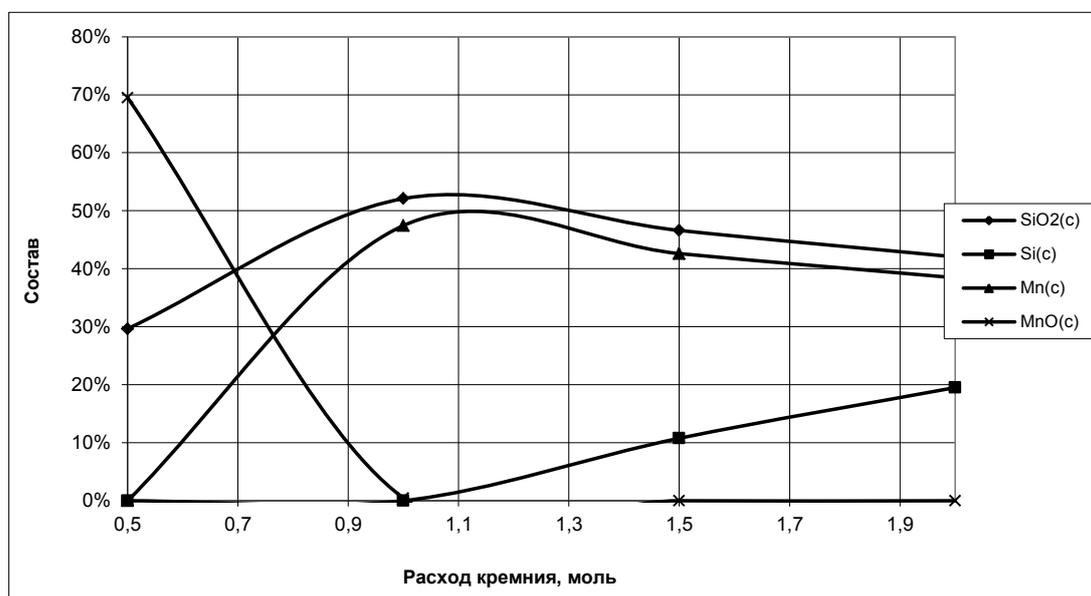


Рисунок 2 – Зависимости равновесных составов в системе MnO_2-Si от расхода кремния

Результаты расчетов совместного восстановления марганца углеродом и кремнием в системе MnO_2-C-Si выявили преобладающее влияние углерод на процесс восстановления, которое происходит при температурах выше 1773 К (рисунок 3). Зависимости параметров процесса от расхода углерода при различном расходе кремния при температуре 1823 К приведены на рисунке 4, из которого следует, что максимальное содержание восстановленного марганца соответствует расходу углерода 1 моль при минимальном содержании кремния в системе.

При увеличении количества углерода содержание марганца снижается из-за повышения концентрации карбида кремния (рисунок 5). Содержание газообразного марганца при

этой температуре незначительно и не превышает 2,5 %.

В результате расчетов процесса восстановления марганца углеродом в системе MnO_2-SiO_2-C было выявлено, что добавление 0,5 молей оксида кремния не меняет качественного характера зависимостей, полученных для системы MnO_2-C , а только приводит к уменьшению содержания восстановленного марганца с 48 до 37,8 % за счет разбавления оксидом кремния.

Аналогичные результаты получены при исследовании системы MnO_2-SiO_2-C-Si . Восстановление марганца также происходит при температурах выше 1773 К. Преобладающим восстановителем является углерод, наилучшие результаты соответствуют расходу углерода 1 моль и кремния 0,5 молей. Содержание восстановленного марганца при этих параметрах ниже (30 %), чем в системе MnO_2-C-Si (47 %) из-за разбавления оксидом кремния.

Добавление в систему MnO_2-SiO_2-C-Si CaO также не оказало существенного влияния на характер зависимостей. Максимальная степень восстановления марганца соответствует температуре 1773 К и расходам углерода 1 моль и кремния 0,5 молей. Увеличение количества CaO в системе приводит к незначительному снижению количества восстановленного марганца за счет разбавления (рисунок 6).

Результаты расчетов процессов в системе MnO_2-Al показали, что восстановление марганца происходит на всем заданном температурном интервале. Зависимости равновесных составов от расхода алюминия приведены на рисунке 7.

Максимальная степень восстановления марганца соответствует расходу алюминия 1,5 моля.

Результаты исследований в системе $MnO_2-Si-Al$ с использованием программы «Терра» показали, что марганец восстанавливается на всем заданном температурном интервале. Оптимальный суммарный расход восстановителей, обеспечивающий максимальное содержание восстановленного марганца 43 %, составляет 1,5 моля.

Увеличение расходов кремния и алюминия приводит к их накоплению в системе и снижению концентрации восстановленного марганца (рисунок 8).

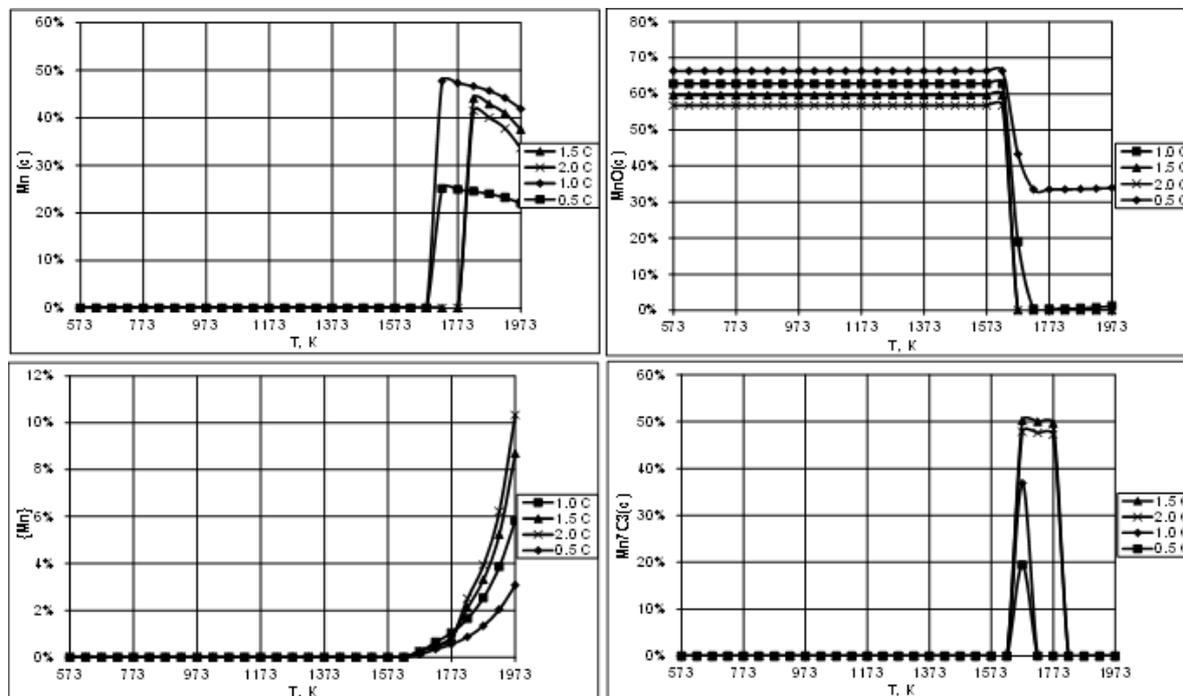


Рисунок 3 – Зависимости равновесных составов в системе $1MnO_2-0,5Si-nC$ от температуры при $n=0,5; 1,0; 1,5; 2,0$ моля

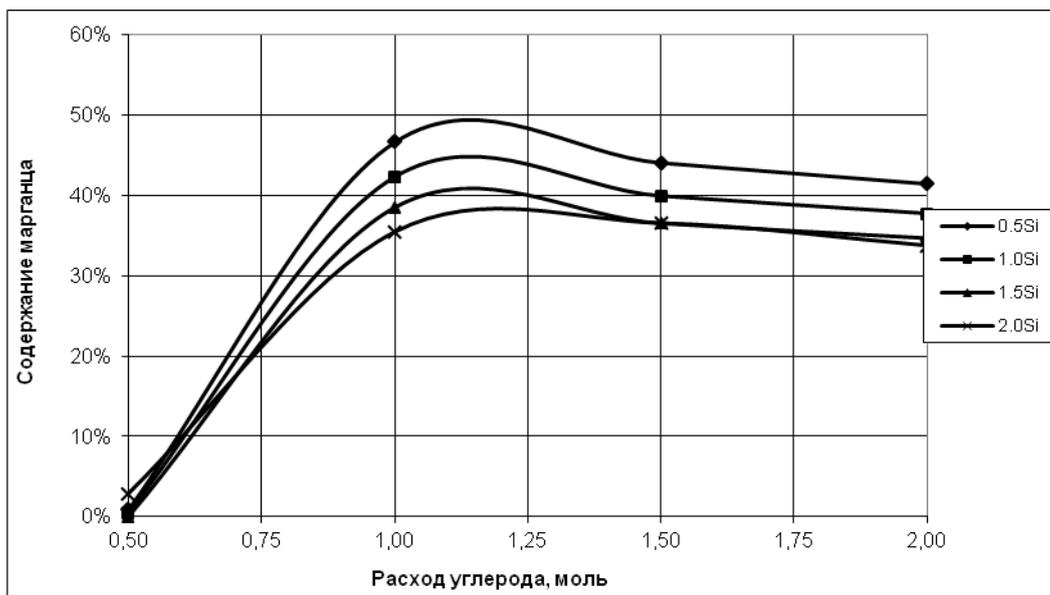


Рисунок 4 – Зависимости содержания восстановленного марганца в системе MnO_2-Si-C от расхода углерода при различном расходе кремния

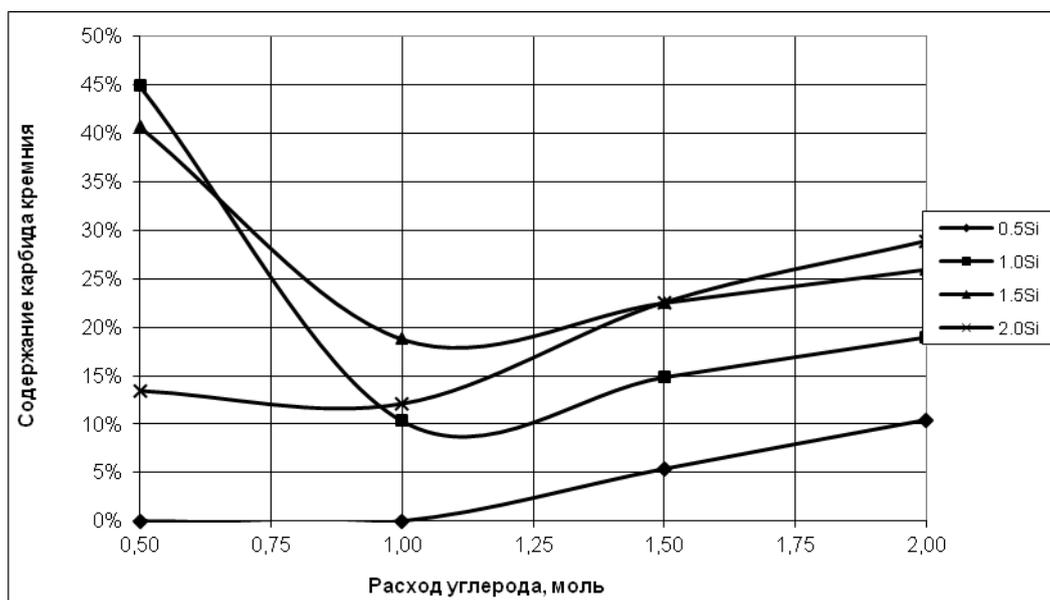


Рисунок 5 – Зависимости содержания карбида кремния в системе MnO_2-Si-C от расхода углерода при различном расходе кремния

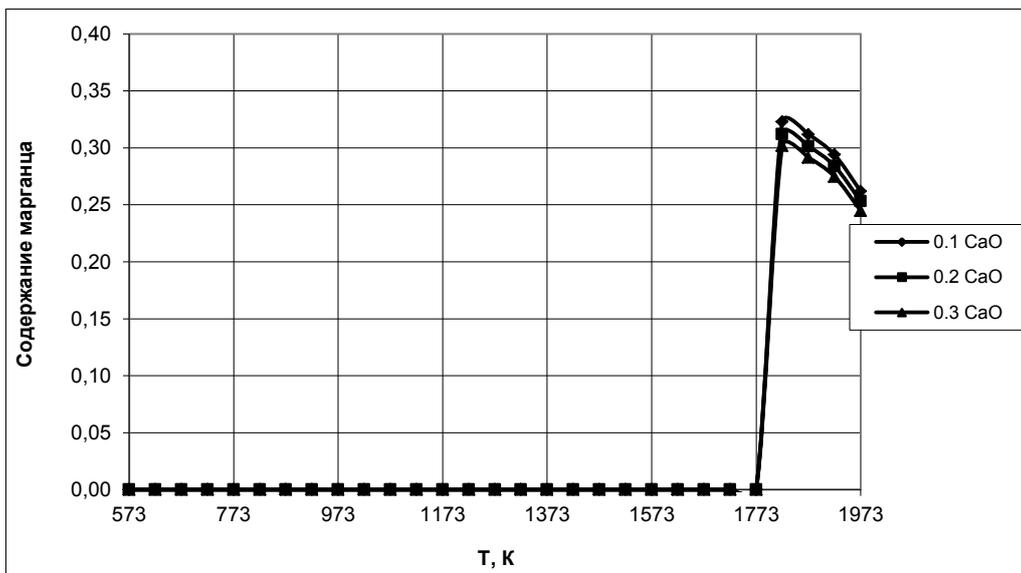


Рисунок 6 – Зависимости содержания восстановленного марганца в системе $1MnO_2-0,5SiO_2-1C - 0,5Si-nCaO$ от температуры при различном расходе CaO

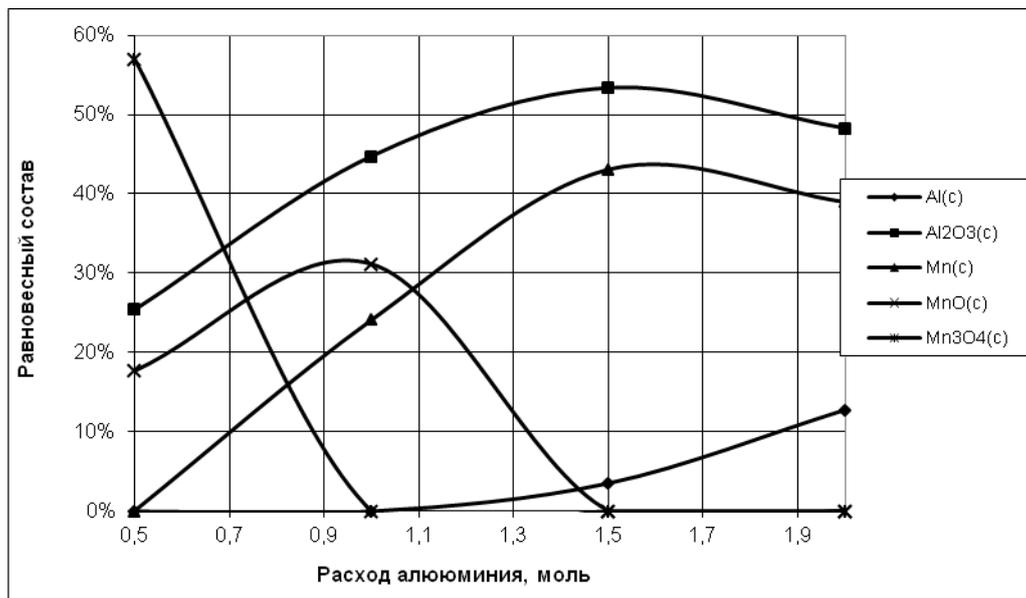


Рисунок 7 – Зависимости равновесных составов в системе MnO_2-Al от расхода алюминия

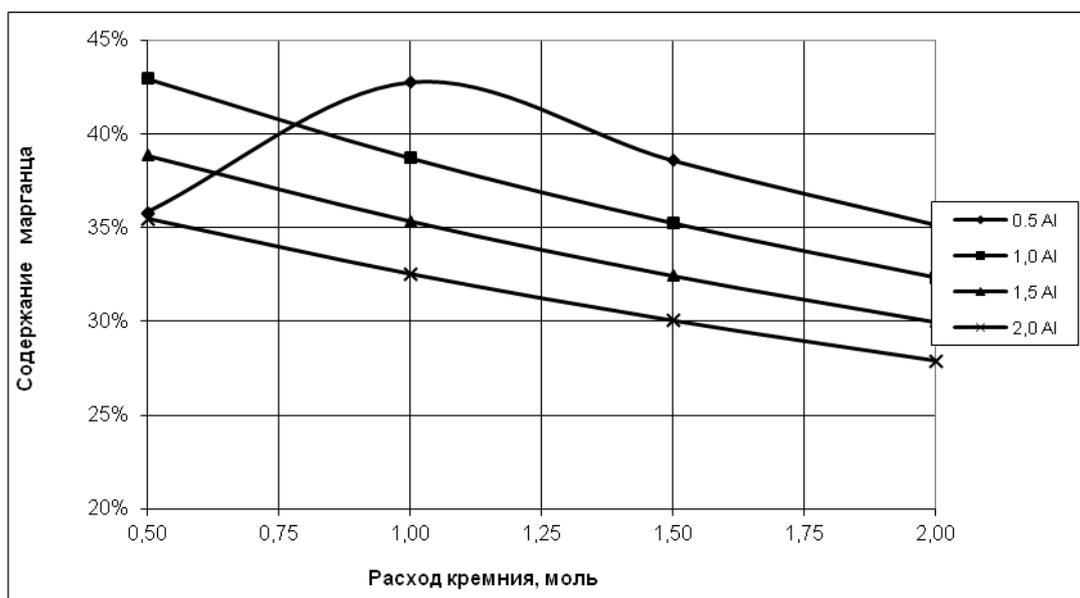


Рисунок 8 – Зависимости содержания восстановленного марганца в системе $MnO_2-Si-Al$ от расхода кремния при различном количестве алюминия

Добавление в систему $MnO_2-Si-Al CaO$ не изменило характера зависимостей, максимальное содержание восстановленного марганца также соответствует суммарному расходу восстановителей 1,5 моля в заданном температурном интервале. Увеличение расхода CaO приводит к незначительному уменьшению концентрации марганца в системе за счет разбавления.

Анализ результатов исследований в системе MnO_2-SiC показал, что полное восстановление марганца возможно при любых температурах в заданном диапазоне при количестве карбида кремния в системе 1 моль. При более высоких расходах карбид кремния накапливается в системе, тем самым снижая концентрацию восстановленного марганца. При температурах ниже 1823 К восстановленный марганец находится в виде карбида Mn_7C_3 , при более высоких температурах – в чистом виде в конденсированной и газовой фазах.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что в качестве восстановителя при использовании оксидных марганец содержащих материалов для выплавки сплавов и обработки сталей можно использовать любой из рассмотренных восстановителей или их комбинацию в определенных соотношениях. Естественно, что для целенаправленного применения кремния и алюминия при обработке стали необходимо предварительное тщательное раскисление металла и шлака для снижения общей окисленности системы металл-шлак.

Библиографический список

1. Трусов Б.Г. Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах // III Международный симпозиум «Горение и плазмохимия». 24 – 26 августа 2005. Алматы, Казахстан. – Алматы: Казак университеті, 2005. – С. 52
2. Белов, Г. В. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем [электронный ресурс] / Г. В. Белов, Б. Г. Трусов. – М. : Изд. МГТУ имени Н. Э. Баумана, 2013. – 96 с.57.
3. Ватолин Н.А. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах / Н.А. Ватолин, Г.К. Моисеев, Б.Г. Трусов. – М.: Металлургия, 1994. – 352 с.
4. Рыбенко, И. А. Применение методики и инструментальной системы расчета металлургических процессов для разработки теоретических основ ресурсосберегающих технологий [текст]: монография / И. А. Рыбенко ; Сиб. гос. индустр. ун-т. – Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2016. – 187 с.
5. Голодова, М.А. К вопросу о термодинамическом моделировании процесса восстановления элементов конвертерного ванадиевого шлака [текст] / М. А. Голодова, И. Д. Ружи-

- хина, О. И. Нохрина, И. А. Рыбенко // Бюл. Черная Металлургия. – 2016. - № 10. – С. 27 – 34.
6. Кичигина, О. Ю. Восстановление никеля из его оксида углеродом [текст] / О. Ю. Кичигина // Изв. вуз. Черная металлургия. – 2010. - № 10.– С. 20 – 23.
7. Нохрина, О.И. Термодинамическая оценка возможности легирования стали при обработке ее ванадийсодержащим шлаком [текст] / О. И. Нохрина, В. И. Дмитриенко, И. Д., Рожихина, И. А. Рыбенко // Изв. вуз. Черная металлургия. – 2010. - № 10. – С. 17 – 20.
8. Исследование восстановления бария и стронция применительно к условиям внепечной обработки стали / Дмитриенко В.И., Рожихина И.Д., Нохрина О.И., Айзатулов Р.С., Платонов М.А. // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2012. – № 4. – С. 27 – 29.
9. Нохрина, О.И. Разработка основ энергоэффективных процессов металлизации с использованием термодинамического моделирования / О.И.Нохрина, И.Д.Рожихина, И.А.Рыбенко, И.Е.Ходосов //Изв. вузов. Черная металлургия. - 2016. - Т.59. - №4. – С. 237 – 244.

УДК 621.74.045

РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ, ПОВЫШАЮЩИХ КАЧЕСТВО ПРОЦЕССА ЛИТЬЯ ЛОПАТОК ТУРБИНЫ

Вдовин Р.А.

*Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева,
г. Самара, Россия, vdovin.ssau@gmail.com*

Аннотация. В данной статье рассмотрен технологический процесс литья рабочих лопаток турбины ГТД в проходных методических печах непрерывного действия ПМП. Выявлены основные причины, влияющие на качество формирования макроструктуры в отливках лопаток. В ходе работы автором разработана математическая модель определения нестационарного распределения температур в технологической системе и спроектирован цифровой технологический процесс литья лопаток, которые в совокупности позволили сократить брак по макроструктуре лопаток на 30 %.

Ключевые слова: Технология, лопатки турбины, моделирование, макроструктура, брак, технологические режимы.

DEVELOPMENT OF OPTIMAL TECHNOLOGICAL MODES THAT INCREASE THE QUALITY OF THE PROCESS OF CASTING TURBINE BLADES

Vdovin R.A.

*Samara University,
Samara, Russia, vdovin.ssau@gmail.com*

Abstract. In this article describes the technological process of casting rotor blades of a gas turbine engine in continuous methodical furnaces of continuous operation PMP. The main causes that affect the quality of the formation of the macrostructure in the castings of the blades are identified. In the course of the work, the author developed a mathematical model for determining the unsteady temperature distribution in the technological system and designed a digital technological process for casting blades, which together allowed to reduce defects in the macrostructure of the blades by 30 %.

Keywords: Technology, turbine blades, modeling, macrostructure, marriage, technological modes.

Важнейшей задачей компьютерного моделирования технологических процессов литья [5] является комплексное исследование сопутствующих этапов (например, процессы нагрева

формы, гидравлики, кристаллизации металла и пр.) и выбор оптимальных и экономически эффективных инновационных производственных технологий, позволяющих не только экономить дорогостоящее сырье, но и повышать качество изготавливаемых изделий и минимизировать литейный брак.

При решении задач повышения надежности в авиадвигателестроении основное внимание, как правило, направлено на совершенствование производственных процессов изготовления основных деталей двигателя. Прежде всего, это касается технологий изготовления деталей рабочего тракта, таких как лопатки турбины, так как они являются наиболее ответственными деталями в двигателе, максимально нагруженными и определяющими ресурс работы двигателя. Лопатки турбины характеризуются сложной пространственной формой, высокими требованиями к точности геометрических параметров и качеству поверхностного слоя.

Ввиду сложной пространственной формы и отсутствия развитых поверхностей для точного базирования лопаток наиболее эффективным, а в некоторых случаях и единственным способом получения заготовок лопаток является бесприпусковый по профилю пера способ изготовления отливок лопаток методом монокристаллического литья в оболочковые формы и последующей механической обработкой замковой области и бандажной полки.

Проведенный экспертный анализ существующих технологических процессов изготовления рабочих лопаток турбины газотурбинного двигателя (ГТД) установил, что производство бесприпусковых по профилю пера заготовок лопаток турбины является крайне неустойчивым и характеризуется большим процентом брака (порядка 50%). В первую очередь, это связано с нестабильностью температурных режимов, которые в 30% случаях являются причинами брака по макроструктуре.

Необходимо отметить, что существующие и проводимые на предприятии технологические мероприятия, направленные на снижение уровня брака при изготовлении рабочих лопаток турбины ГТД, на сегодняшний день имеют достаточно высокий уровень проработанности. Однако общим недостатком у них является слабое использование средств компьютерной поддержки производства. Данный недостаток обусловлен рядом причин: 1) невысокой сходимостью результатов компьютерного моделирования с результатами натуральных экспериментов при различных вариантах варьирования параметрами процесса; 2) отсутствием устойчивых методик определения оптимальных параметров технологического процесса на различных этапах изготовления лопаток турбины; 3) отсутствием комплексной и достоверной цифровой модели-двойника для многовариантных численных исследований технологического процесса производства заготовок рабочих лопаток турбины.

Целью работы явилось повышение качества и снижение брака по макроструктуре при производстве заготовок рабочих лопаток турбин ГТД, получаемых методом направленной кристаллизации монокристаллических отливок, за счет разработки конечно-элементной модели технологического процесса и поиска оптимальных технологических режимов.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- разработана математическая модель определения нестационарного распределения температур в технологической системе литейная установка – опока – наполнитель – керамическая форма – металл – стопор, которая учитывает конкретные конструктивные, геометрические и теплофизические особенности данной системы;
- разработана методика конечно-элементного моделирования технологического процесса литья заготовок рабочих лопаток турбины ГТД;
- проведена экспериментальная апробация разработанной математической модели и методики в условиях опытно-промышленного производства на примере изготовления отливок лопаток турбины ГТД I-й степени.

На сегодняшний день серийное производство рабочих лопаток турбины ГТД осуществляется на установках проходного типа непрерывного действия (класса ПМП) с горизонтальной камерой кристаллизации, имеющих производительность порядка 350 лопаток в сутки. Столь высокая производительность достигается за счет изменения технологической системы нагрева и направленного охлаждения формы.

Технологическая схема направленной кристаллизации [7] в горизонтальной камере представлена на рисунке 1. В ней форму перемещают перпендикулярно направлению роста кристаллов через наклонный под углом α тепловой фронт печи. В этом случае между скоростью роста кристаллов $V_{кр}$ и скоростью перемещения графитовой опоки V_O устанавливается взаимосвязь (1):

$$V_O = V_{кр} \cdot \text{ctg } \alpha \quad (1)$$

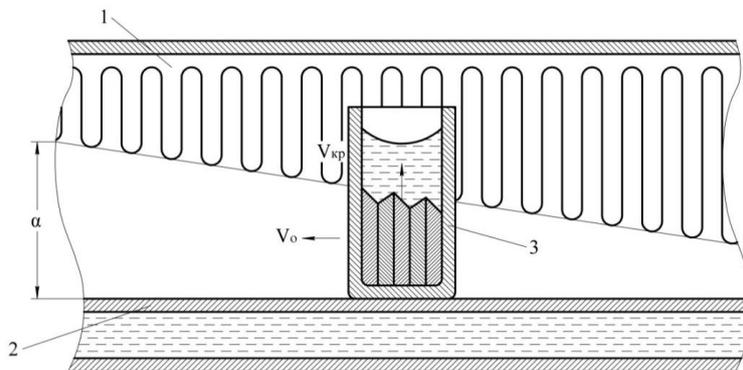


Рисунок 1 – Технологическая схема направленной кристаллизации в горизонтальной камере:
1 – нагреватели; 2 – водоохлаждаемый кристаллизатор; 3 – графитовая опока

В практике работы установок класса ПМП [4] угол наклона теплового фронта, в зависимости от длины изготавливаемых лопаток, изменяется в пределах $5-10^{\circ}$. Соответственно и скорость удаления графитовой опоки из печи будет превышать в 5–8 раз скорость кристаллизации $V_{кр}$.

В данной работе для построения цифровой модели-двойника технологического процесса литья заготовок рабочих лопаток турбины ГТД была выбрана вакуумная проходная методическая печь непрерывного действия ПМП–2, как наиболее производительная, наименее изученная и технологически сложная в реализации. При этом угол наклона теплового фронта составил $\alpha = 7^{\circ}$.

В центральной части установки ПМП (рисунок 2) расположена рабочая камера, состоящая из трех зон: нагрева, плавления и кристаллизации. По обеим сторонам рабочей камеры расположены шлюзовые камеры, служащие для автоматической загрузки и выгрузки графитовых опок без нарушения в ней вакуума. Согласно условиям работы установки, графитовая опока до момента кристаллизации металла нагревается до температуры $1500-1520^{\circ}\text{C}$ по всему объему, находясь постоянно на разогретом до той же температуры подду. Поэтому использование затравок, изготовленных из рабочего сплава, исключается, так как его температура плавления ниже температуры нагрева керамической формы (1350°C). Для условий работы установок ПМП используются затравочные кристаллы с температурой плавления выше точки плавления сплава.

Одним из основных технологических параметров при литье рабочих лопаток турбины с монокристаллической структурой [6] на установках класса ПМП является температура пода печи в зоне расположения затравок, т.к. ее повышение на $15-20^{\circ}\text{C}$ может привести к плавлению затравок и, как следствие, к браку отливок лопаток. Однако печи ПМП не снабжены подовыми термопарами для своевременного контроля температуры в области затравок. На установках класса ПМП реализуется низкоградиентный технологический процесс литья лопаток со скоростью роста зерен $3-3,5$ мм/мин.

Обеспечение качества заготовок рабочих лопаток турбины ГТД связано, в первую очередь, с прогнозом распределения температурного поля перед заливкой расплава в технологическую систему литейная установка – опока – наполнитель – керамическая форма – металл – стопор с учетом угловых зон и сложной системы внутренних объемов.

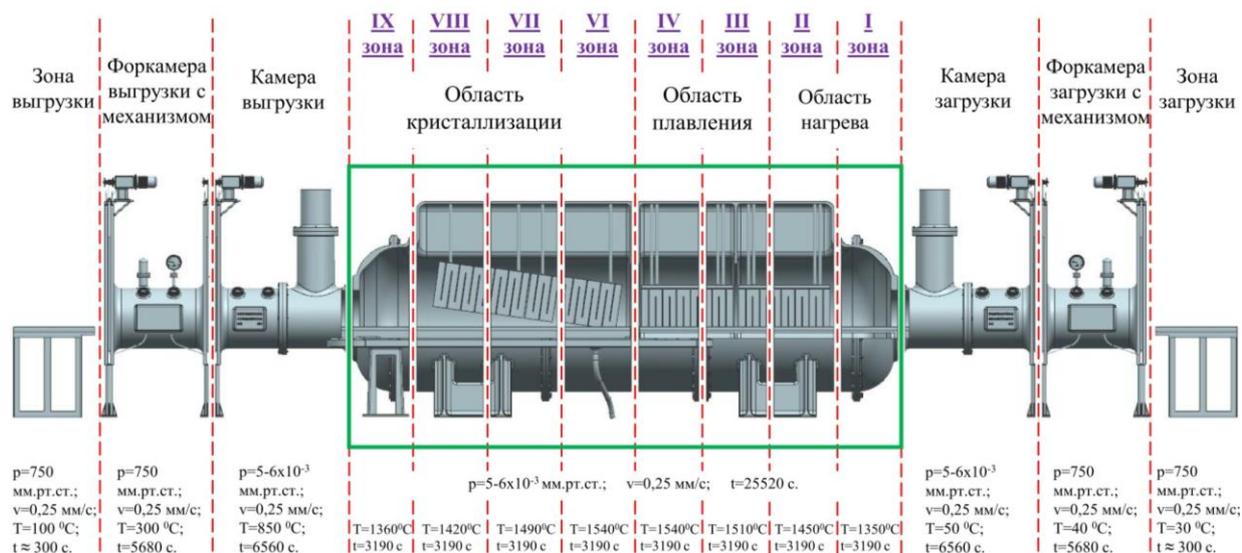


Рисунок 2 – Спроектированная цифровая модель установки ПМП–2 с технологическими режимами

При разработке математической модели [2] теплообмена в установке ПМП–2 были приняты следующие допущения:

- графитовая опока рассматривалась как состоящая из литниковой части, керамической формы, стопорного устройства, графитового наполнителя, затравки;
- температурное поле [1] в установке изменялось во времени по зависимости, определяемой температурой в соответствующих зонах печи и скоростью движения поезда опок;
- все теплофизические характеристики системы являются функциями времени в заданном температурном интервале;
- принято, что теплопередача между разными температурными зонами определялась расстоянием между центрами этих зон;
- начальная температура технологической системы равна 30⁰ С.

В объеме материалов технологической системы литейная установка – опока – наполнитель – керамическая форма – металл – стопор процессы теплопереноса во всем диапазоне температур описываются классическим уравнением теплопроводности (1), учитывающем наличие его плавления в диапазоне температур солидуса и ликвидуса:

$$c(T)\rho(T)\frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(\lambda(T) \text{grad}T) \quad (1)$$

где $T(t, \vec{r})$ – температура в момент времени t в точке с координатой \vec{r} внутри каждого тела системы;

$c(T)$, $\rho(T)$ и $\lambda(T)$ – удельная теплоемкость, плотность и коэффициент теплопроводности материалов, различные для каждого тела системы.

Для решения этого уравнения теплопроводности необходимо задать начальную температуру для всех тел, которая одинакова и равна температуре в цехе, а также задать граничные условия на всех поверхностях модели в зависимости от времени для каждой зоны печи материала.

Граничные условия для поверхностей, нагреваемых в вакуумной печи ПМП–2 от тепловых нагревателей или поверхностей других тел, определяются тепловым излучением и имеют вид (2):

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial n} = \varepsilon \sigma [T^4 - T_C^4], \text{ при } r = r_{BH} \quad (2)$$

где n – внешняя нормаль к рассматриваемой поверхности;

ε – коэффициент теплового поглощения поверхности;

σ – постоянная Стефана-Больцмана;

T_c – температура поверхности, с которой осуществляется обмен излучением;

r_{BH} – координата точки поверхности тела. Система уравнений для каждого тела образует замкнутую систему уравнений относительно температур каждого тела.

Первостепенными факторами, определяющими качество технологического процесса изготовления рабочих лопаток турбины, являются рабочие температурные режимы в каждой из зон литейной установки и скорость перемещения поезда опок (путем изменения мощности асинхронного двигателя). Существующей технологией предусмотрена возможность управления процессом литья путем изменения указанных ранее параметров.

Решение приведенной математической модели с учетом разработанных граничных условий целесообразно произвести с использованием численного моделирования и возможностью графической интерпретации результатов в коммерческом продукте ProCast [3]. В данном случае имеется возможность учесть реальные физические и технологические особенности литейной установки: автономную реализацию управлений по зонам, относительно слабое влияние температур соседних зон, существующую дискретную систему датчиков температуры, реализацию в дальнейшем управлении на базе микропроцессорных средств.

Приведенная математическая модель и граничные условия позволяют определить характер протекания технологического процесса во времени, температуру технологической системы литейная установка – опока – наполнитель – керамическая форма – металл – стопор в зоне кристаллизации и до входа в нее.

Алгоритм конечно-элементного моделирования технологического процесса литья заготовок рабочих лопаток турбины ГТД включает следующие этапы:

1. Проектирование геометрической модели отливки.

2. Подготовка препроцессора (выбор оптимальных граничных, контактных и начальных условий ТП):

– расчет теплофизических свойств жаропрочного сплава ЖС30-ВИ (модуль CompuTherm Material);

– проектирование двух пользовательских функций для моделирования прогрева графитовой опоки и подбора температурного поля в зоне кристаллизации (модуль User Function);

– подбор оптимальных параметров для моделирования конкурентного роста зерен никелевого жаропрочного сплава (модуль SAFE);

– определение основных механических характеристик сплава ЖС30-ВИ для моделирования напряженно-деформированного состояния отливки (модуль Stress).

В расчетную область проектируемого технологического процесса литья рабочих лопаток турбины были включены следующие элементы: модель отливки лопатки турбины 1-ой ступени с минимальной толщиной стенки 1 мм; керамический стержень; затравка; заглушка; керамическая форма толщиной 10 мм; графитовый наполнитель; стопор; графитовая опока (рисунок 3).

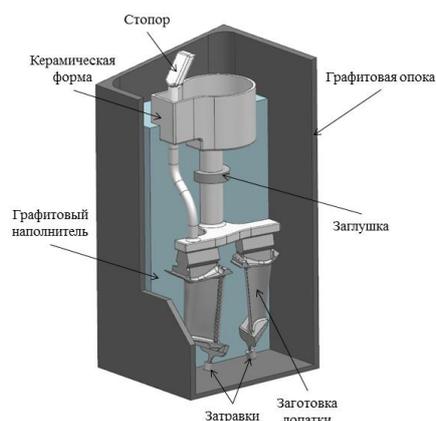


Рисунок 3 – 3D-модель отливки лопатки турбины и литейного блока

Основные теплофизические свойства сплава ЖС30–ВИ в твердожидком состоянии, в связи с трудностями экспериментального определения, были рассчитаны в термодинамической базе данных материалов CompuTherm Material программного продукта ProCast.

Для проверки адекватности используемого математического аппарата при расчете теплофизических характеристик сплава ЖС30–ВИ были сравнены расчетные зависимости коэффициента теплопроводности сплава со справочными величинами, полученными в ходе лабораторных исследований (рисунок 4).

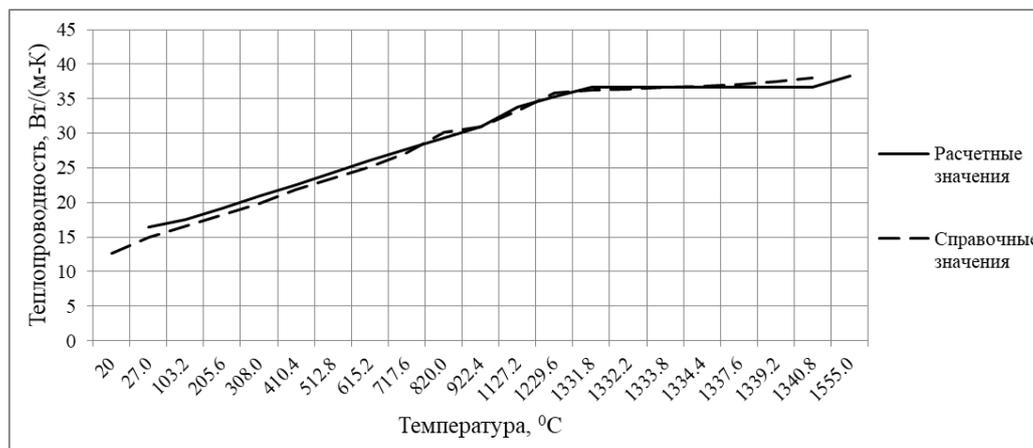


Рисунок 4 – Сравнение расчетных величин коэффициента теплопроводности сплава ЖС30–ВИ со справочными значениями

Расхождение расчетных и справочных значений коэффициента теплопроводности сплава ЖС30–ВИ в исследуемом температурном диапазоне составило от 0,42 до 1,94 Вт/(м·К) (погрешность порядка 5%), что послужило доказательством пригодности автоматизированного расчета теплофизических свойств сплава ЖС30–ВИ в базе данных CompuTherm Material.

Столь незначительное расхождение расчетных и справочных кривых можно связать с зазором между формой и отливкой (вследствие усадки), который появляется на начальном этапе и на короткий период изменяет контактное тепловое сопротивление.

В процессе производства рабочих лопаток турбины с монокристаллической структурой из жаропрочных никелевых сплавов с гранецентрированной кубической решеткой регламентируется аксиальная кристаллографическая ориентация продольной оси рабочей лопатки. При этом продольная ось монокристаллической лопатки должна совпадать с кристаллографическим направлением [001], а отклонение от заданной кристаллографической ориентации не должно превышать установленного значения (5°). Таким образом, необходимо использовать такую пространственную ориентацию кристаллографической решетки монокристалла в теле лопатки, при которой четыре грани куба монокристалла расположены параллельно действию центробежной нагрузки.

Необходимо отметить, что главной особенностью гранецентрированной кубической решетки является тот факт, что при повороте на 90° вокруг любой из своих осей материал имеет те же свойства, что и до поворота, тогда как поворот на другой угол (не кратный 90°) приводит к изменению упругих свойств.

Технологический процесс [9] изготовления рабочих лопаток турбины с монокристаллической структурой обусловлен плавной передачей монокристаллической структуры от стартовой поверхности цилиндрической тугоплавкой затравки к отливке лопатки.

Анализ полученных результатов показал, что наибольшая сходимость результатов компьютерного моделирования и натурного эксперимента достигается при следующих значениях параметров роста зерен: максимальное переохлаждение $\Delta T_N = 55^{\circ}\text{C}$, среднее квадратичное отклонение $\Delta T_G = 10^{\circ}\text{C}$ и максимальное количество центров кристаллизации

$$n_{\max} = 4,7 \cdot 10^7 \text{ м}^{-3}.$$

В качестве варьируемых параметров при проведении численного моделирования технологического процесса литья лопаток были выбраны: температура заливки металла $T_{\text{зал}}$ (X_1), цикл толкания опок в печи N (X_2), точка слива расплавленного металла в керамическую форму – расположение маятникового устройства в технологической системе P (X_3) и продолжительность заливки τ (X_4). В качестве зависимой переменной Y было выбрано количество годных лопаток по макроструктуре с каждой партии.

С целью минимизации влияния случайных параметров исследуемого процесса на функцию отклика (конечный результат эксперимента) была проведена серия опытов при одних и тех же условиях, рандомизированных во времени. С учетом повторения каждого опыта по три раза ($n = 3$) их число увеличилось до 48.

Интервалы варьирования факторов и их значения в натуральном масштабе на основном, верхнем и нижнем уровнях представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Пределы изменения параметров технологического процесса.

Значения \ Факторы	X_1 ($T_{\text{пл}}$, $^{\circ}\text{C}$)	X_2 (N, с)	X_3 (P, мм)	X_4 (τ , с)
Основной уровень (X_{i0})	1520	630	6250	5
Интервал варьирования (ΔX_i)	20	90	350	1
Верхний уровень ($x_i=1$)	1540	720	6600	6
Нижний уровень ($x_i=-1$)	1500	540	5900	4

С целью разносторонней верификации разработанной методики цифрового проектирования технологического процесса литья лопаток турбины возможна разнообразная экспериментальная проверка результатов компьютерного моделирования. Например, разработанная цифровая модель технологического процесса позволила прогнозировать макроструктуру отливки рабочей лопатки турбины ГТД. Компьютерное исследование процесса образования макроструктуры в отливке лопатки проводилось с помощью модуля SAFÉ программного продукта ProCast, в котором результаты решенной тепловой задачи методом конечных элементов были интерполированы для проведения расчетов методом клеточных автоматов. В итоге было проведено сравнение результатов компьютерного моделирования макроструктуры в отливке лопатки со структурой реальной лопатки турбины, подвергнутой химическому травлению (рисунок 5).

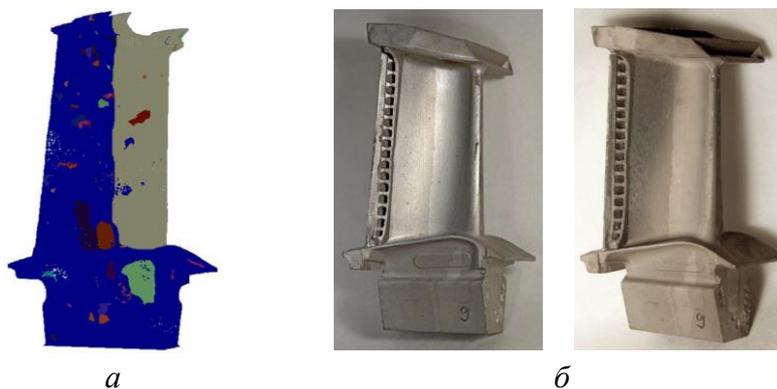


Рисунок 5 – Сравнение макроструктуры рабочей лопатки турбины, полученной в ходе численного моделирования с реальной отливкой: *а* – макроструктура, полученная после компьютерного моделирования; *б* – макроструктура заготовки лопатки

Анализируя рисунок 5, можно отметить достаточно высокое совпадение результатов. Макроструктура, полученная методом компьютерного моделирования, качественно совпадает с макроструктурой реальной заготовки рабочей лопатки, полученной в ходе химического травления. В области пера лопатки видны характерные столбчатые зерна. Наличие же пара-

зитных зерен, (рисунок 5 а) в отличие от макроструктуры реальных отливок (рисунок 5 б), можно объяснить использованием сложной математической модели [8] в расчетном модуле САFÉ программного продукта ProCast и, как следствие, погрешностью при компьютерном моделировании.

Проведенный цикл цифровых экспериментов (таблица 2) технологического процесса изготовления отливок рабочих лопаток турбины 1-ой ступени ГТД показал, что при температуре заливки 1540 °С, цикле толкания графитовых опок 12 мин. и продолжительности слива металла 4 с. (6-ой режим) в установке дискретно-непрерывного действия ПМП–2 удается достичь высокого качества отливок лопаток по макроструктуре, при этом максимально снизив брак на 30 %.

Таблица 2 – Предложенные технологические режимы для печи ПМП–2

№ зоны № режима	I зо- на, °С	II зо- на, °С	III зона, °С	IV зона, °С	VI зона, °С	VII зона, °С	VIII зона, °С	IX зона, °С	Снижение брака, %
1	1150	1330	1460	1460	1450	1440	1380	1310	2
2	1200	1270	1480	1500	1500	1425	1420	1360	3
3	1320	1400	1470	1500	1500	1480	1410	1380	4
4	1200	1265	1470	1510	1510	1420	1400	1340	7
5	1210	1290	1485	1540	1540	1430	1420	1370	15
6	1350	1450	1510	1540	1540	1490	1420	1360	30

Библиографический список

1. Баст Ю. Использование системы компьютерного моделирования литейных процессов «Полигон» для исследования поля температур алюминиевых сплавов / Ю. Баст, Ю.В. Котов, М. Айцурадзе // Вестник ПГТУ. Машиностроение, материаловедение. – 2007. – № 3 (10). – С. 139–144.
2. Васильева Р.Н. Математическая модель процесса направленной кристаллизации / Р.Н. Васильева, А.С. Челушкин // Проблемы и перспективы развития литейного, сварочного и кузнечно-штамповочного производства. – 2009. – № 1. – С. 224–226.
3. Вдовин, Р.А. Использование систем численного моделирования для исследования технологического процесса литья лопаток в заготовительном производстве / Р.А. Вдовин, В.Г. Смелов, А.В. Агаповичев // Вестник СГАУ. – 2015. – № 3 (2). – С. 391–399.
4. Голанов С.П. Модернизация печей ПМП–2 для получения лопаток турбины ГТД с монокристаллической структурой / С.П. Голанов // Литейщик России. – 2011. – № 5. – С. 17–20.
5. Голод В.М. Компьютерный анализ литейной технологии, проблемы его информативного обеспечения и адаптации к условиям производства / В.М. Голод // Вестник Удмуртского Университета. Серия физика и химия. – 2008. – № 4 (1). – С. 67–87.
6. Каблов Е.Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей / Е.Н. Каблов. – М.: МИСиС, 2001. – 632 с.
7. Монастырский, В.П. Моделирование и оптимизация процесса направленной кристаллизации рабочих лопаток ГТД / В.П. Монастырский // Литейщик России. – 2009. – № 7. – С. 18–23.
8. Gandin C.A. Modelisation stochastique de la solidification: formation de structures de grains dendritiques / C.A. Gandin. – Grenoble de nationalite francaise, 1995. – 163 p.
9. Vdovin R.A. Research and optimization of the technological process of manufacturing a GTE blades using computer-aided design / R.A. Vdovin, V.G. Smelov // Materials Science and Engineering. – 2016. – № 156. – P. 1–7.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ОПТИМИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ПРОЦЕССОВ ПРЯМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Рыбенко И.А.

*Сибирский государственный индустриальный университет,
г. Новокузнецк, Россия, rybenkoi@mail.ru*

Аннотация. В работе представлены метод и инструментальная система моделирования и оптимизации технологических режимов процессов прямого восстановления металлов. Рассмотрены этапы метода, структура инструментальной системы, а также схема решения двухконтурной задачи оптимизации. Показано применение метода для разработки оптимальных технологии легирования стали с использованием оксидных материалов для условий электросталеплавильного производства и технологий прямого получения металла в агрегате струйно-эмульсионного типа.

Ключевые слова: метод, инструментальная система, математическое моделирование, оптимизация, прямое восстановление металлов, технология.

DEVELOPMENT OF A METHOD FOR MODELING AND OPTIMIZATION OF TECHNOLOGICAL REGIMES OF DIRECT REDUCTION PROCESSES OF METALS

Rybenko I.A.

*Siberian State industrial University
Novokuznetsk, Russia, rybenkoi@mail.ru*

Abstract. The paper presents the method and tooling system modeling and optimization of technological modes of direct reduction processes metals. The stages of the method of instrumental system structure, as well as double-circuit scheme for solving optimization problems. Shows how to use the method to develop optimal technology of alloying steel using oxide materials for melting conditions of production and technologies direct metal unit Jet-emulsion type.

Keywords: method tooling system, mathematical modelling, optimization, direct metal recovery technology.

Металлургические процессы прямого восстановления металлов являются многомерными, нелинейными, нестационарными объектами с большим количеством взаимосвязанных и взаимодействующих между собой элементов и сопровождаются сложным комплексом физико-химических превращений, протекающих в условиях твердых, жидких и газообразных сред при высокой температуре (рисунок 1) [1].

Для моделирования и оптимизации таких процессов с целью снижения их ресурсо- и энергоемкости разработан метод, особенностью которого является решение ряда оптимизационных задач по определению наилучших условий их реализации и путей достижения этих условий. Метод включает ряд этапов (рисунок 2) [2, 3].

На первом этапе в результате формулировки цели и постановки задачи формируются целевые условия, включающие выбор типа процесса, вида задачи и системы критериев оптимизации.

На третьем этапе с использованием методов термодинамического моделирования выделяются области протекания окислительно-восстановительных процессов, производится оценка конечного равновесного состояния, решается задача оптимизации по определению

наилучших условий реализации процессов восстановления металлов из оксидов в модельных системах и проводятся лабораторные эксперименты. Для решения этих задач предложен метод термодинамического моделирования, основанный на поиске принципа максимума энтропии и разработана методика, включающая следующие этапы: выделение областей протекания окислительных и восстановительных процессов; определение условий осуществления моделируемого процесса – диапазона температур, расходных показателей, составов газовой фазы; формирование параметров входного потока, обеспечивающих достижение необходимых условий реализации процесса и оптимизацию параметров входного потока и системы при заданных условиях осуществления процесса.



Рисунок 1 – Характеристики информационной сложности металлургического процесса

Для характеристики свойств термодинамической системы в рамках третьего этапа метода разработан комплекс показателей, отражающих окислительно-восстановительный потенциал не только расплава, но и объемлющей системы, в том числе газовой фазы рабочего пространства агрегата:

– окислительный потенциал газовой фазы α , определяемый как отношение количества газообразного кислорода к количеству углерода в веществах газовой фазы:

$$\alpha = m/k; \quad (1)$$

– окислительный потенциал системы α^* – отношение количества газообразного кислорода к общему количеству углерода в системе:

$$\alpha^* = m/(n + k); \quad (2)$$

– восстановительный потенциал газовой фазы Z , как отношение суммы концентраций CO и H_2 к суммарному содержанию $\{CO\}$, $\{H_2\}$, $\{CO_2\}$, $\{H_2O\}$ в газовой фазе:

$$Z = \frac{\{CO\} + \{H_2\}}{\{CO\} + \{H_2\} + \{CO_2\} + \{H_2O\}} \cdot 100\%; \quad (3)$$

– показатель γ , характеризующий окислительный потенциал системы и учитывающий количество кислорода в оксидах:

$$\gamma = (m + p)/(n + k), \quad (4)$$

где m – количество газообразного кислорода, моль;

k – количество углерода в веществах газовой фазы, моль;

n – количество конденсированного углерода, моль;

p – количество кислорода в оксидах, моль.

В качестве инструмента при выполнении вычислительных экспериментов на этапе термодинамического моделирования выбран программный комплекс «Терра», созданный в Московском государственном техническом университете им. Н.Э. Баумана [4], а также модифицированная версия предыдущего варианта программы «Терра» – «АвтоАстра» [5], позволяющая осуществлять уникальные расчеты по определению условий реализации процессов, в частности, равновесных температур, что открыло дополнительные возможности при проектировании новых технологий.

Термодинамическое моделирование реализовано для модельных систем с использованием метода векторной оптимизации – исследования пространства параметров объекта, заключающегося в нахождении допустимой реализуемой области в результате многовариантных расчетов равновесных составов конечного состояния системы, анализе результатов и выборе оптимального варианта.



Рисунок 2 – Этапы, задачи и результаты метода моделирования и оптимизации

По результатам термодинамического моделирования формируются исходные данные для реализации четвертого этапа, в рамках которого разработан комплекс математических моделей для описания взаимосвязи параметров входных-выходных потоков и физико-химических процессов в металлургическом агрегате.

Математические модели включают расчеты материального и теплового балансов, определение термодинамических функций и параметров веществ, химических реакций, а также активностей компонентов фаз.

Уравнения материального баланса разработаны на основе закона сохранения масс относительно составляющих гетерогенной системы. Получены уравнения для баланса масс потоков, веществ и элементов.

Уравнение материального баланса входных-выходных потоков имеет вид:

$$\sum_{k=1}^{K^f} G_k^f + \sum_{k=1}^{K^g} G_k^g = \sum_{l=1}^{L^f} G_l^f + G^g, \quad (5)$$

где K^f , K^g и G_k^f , G_k^g – количество и массовый расход соответственно конденсированных и газообразных входных потоков;

L^f – количество конденсированных выходных потоков;

G_l^f и G^g – массовый выход соответственно l -го конденсированного и газообразного выходных потоков.

Баланс на уровне потоков веществ представлен уравнением:

$$\sum_{k=1}^{K^f} \sum_{m=1}^{N_k^f} \frac{G_k^f / R_m / k}{100} + \sum_{k=1}^{K^g} \sum_{m=1}^{N_k^g} \frac{G_k^g \{R_m\}_k}{100} = \sum_{l=1}^{L^f} \sum_{n=1}^{N_l^f} \frac{G_l^f / R_n / l}{100} + \sum_{n=1}^{N^g} \frac{G^g \{R_n\}}{100}, \quad (6)$$

где N_k^f , N_k^g – количество веществ в k -ом конденсированном и k -ом газообразном входных потоках;

$/R_m/k$, $\{R_m\}_k$ – содержание вещества R_m в k -ом конденсированном и k -ом газообразном входных потоках, %;

N_l^f , N^g – количество веществ в l -ом конденсированном и газообразном выходных потоках;

$/R_n/l$, $\{R_n\}$ – содержание вещества R_n в l -ом конденсированном и газообразном выходных потоках, %.

Уравнения баланса по каждому элементу E_i , который может присутствовать в разных фазах в виде различных соединений, выглядят следующим образом:

$$\begin{aligned} & \sum_{k=1}^{K^f} \sum_{m=1}^{N_k^{E_i^f}} \frac{G_k^f / E_{ix_m} E_{jy_m} / k}{100} \cdot \frac{x_m M_{E_i}}{M_{E_{ix_m} E_{jy_m}}} + \sum_{k=1}^{K^g} \sum_{m=1}^{N_k^{E_i^g}} \frac{G_k^g \{E_{ix_m} E_{jy_m}\}_k}{100} \cdot \frac{x_m M_{E_i}}{M_{E_{ix_m} E_{jy_m}}} = \\ & = \sum_{l=1}^{L^f} \sum_{n=1}^{N_l^{E_i^f}} \frac{G_l^f / E_{ix_n} E_{jy_n} / l}{100} \cdot \frac{x_n M_{E_i}}{M_{E_{ix_n} E_{jy_n}}} + \sum_{n=1}^{N_l^{E_i^g}} \frac{G_l^g \{E_{ix_n} E_{jy_n}\}_l}{100} \cdot \frac{x_n M_{E_i}}{M_{E_{ix_n} E_{jy_n}}}, \end{aligned} \quad (7)$$

где $/E_{ix_m} E_{jy_m} / k$, $\{E_{ix_m} E_{jy_m}\}_k$ – концентрация m -го вещества, содержащего элемент E_i в k -ом конденсированном либо газообразном входном потоке соответственно, %;

$/E_{ix_n} E_{jy_n} / l$, $\{E_{ix_n} E_{jy_n}\}_l$ – концентрация n -го вещества, содержащего элемент E_i в l -ом конденсированном либо газообразном выходном потоке, %;

$N_k^{E_i^f}$, $N_k^{E_i^g}$ – количество веществ, содержащих элемент E_i в k -ом конденсированном и газообразном входном потоке соответственно;

$N_l^{E_i^f}$, $N_l^{E_i^g}$ – количество веществ, содержащих элемент E_i в l -ом конденсированном и газообразном выходном потоке;

x_m , y_m , x_n , y_n – стехиометрические коэффициенты m -го и n -го соединений элемента E_i ;

M_{E_i} , $M_{E_{x_m}E_{y_m}}$, $M_{E_{x_n}E_{y_n}}$ – молярные массы элемента E_i и его соединений, кг/моль.

Основными определяющими процессами для теплового состояния являются приток и отток тепла через входные и выходные материальные потоки, теплообмен с окружающей средой и химические реакции с соответствующими тепловыми эффектами:

$$\sum_{k=1}^{K^f} G_k^f \Delta H_k^f + \sum_{k=1}^{K^z} G_k^z \Delta H_k^z + Q_{ucm} = \sum_{l=1}^{L^f} G_l^f \Delta H_l^f + G^z \Delta H^z + \sum \Delta H_{x.p.} + Q_{nom}, \quad (8)$$

где $\Delta H_k^f, \Delta H_k^z, \Delta H_l^f, \Delta H^z$ – изменение удельных энтальпий входных-выходных потоков при нагреве от 298 К до T , кДж/кг;

Q_{ucm} – приход тепла внешних источников, кДж;

Q_{nom} – тепловые потери в окружающую среду, кДж;

$\sum \Delta H_{x.p.}$ – суммарный тепловой эффект независимых реакций перехода системы из начального состояния в конечное, кДж.

Уравнение (8) с учетом обозначений, приведенных выше, представлено следующим образом:

$$\begin{aligned} & \sum_{k=1}^{K^f} \sum_{m=1}^{N_k^f} (\Delta H_T^0)_m \frac{G_k^f / R_m / k}{100 \cdot M_{R_m}} + \sum_{k=1}^{K^z} \sum_{m=1}^{N_k^z} (\Delta H_T^0)_m \frac{G_k^z \{R_m\}_k}{100 \cdot M_{R_m}} + Q_{ucm} = \\ & = \sum_{l=1}^{L^f} G_l^f \Delta H_l^f + G^z \Delta H^z + \sum_{w=1}^W \Delta H_w^0 \left(\sum_{k=1}^K \frac{G_k R_{kw}}{100} - \sum_{l=1}^L \frac{G_l R_{lw}}{100} \right) + Q_{nom}. \end{aligned} \quad (9)$$

где W – число независимых реакций в системе;

$(\Delta H_T^0)_m, (\Delta H_T^0)_n$ – изменение удельных энтальпий веществ R_m и R_n при нагреве от 298 К до заданной температуры T с учетом фазовых переходов, кДж/моль;

ΔH_w^0 – тепловой эффект w -ой химической реакции, кДж/моль.

Используемые в моделях термодинамические функции веществ и химических реакций рассчитываются при любой температуре в диапазоне от 298 до 6000 К с учетом фазовых переходов на основе справочных данных. При определении активностей компонентов шлака предусмотрена возможность использования следующих моделей строения фаз: теории коллективизированных электронов А.Г. Пономаренко и теории регулярных ионных растворов В.А. Кожеурова. Для расчета активностей компонентов металла используется теория К. Вагнера.

Математические модели реализованы в инструментальной системе «Инжиниринг-металлургия», разработанной средствами MS Excel и Delphi путем осуществления связей и математических расчетов между элементами совокупности таблиц и применения встроенного программного сервиса Solver и представляет собой комплекс программ и баз данных, адаптированных для ряда металлургических технологий [6]. Инструментальная система состоит из блоков, позволяющих в интерактивном режиме вводить исходные данные по расходам, температуре, химическому составу материалов и технологическим параметрам процесса, рассчитывать все стадии и подпроцессы, материальный и тепловой балансы, определять энтальпии входных-выходных потоков, рассчитывать активности компонентов фаз, термодинамические характеристики химических реакций и технико-экономические показатели процесса.

Для разработанных программ с использованием ряда справочников созданы следующие базы данных: «Химический состав материалов», «Термодинамические свойства индивидуальных веществ», «Параметры взаимодействия 1-го порядка», «Атомные параметры», «Термодинамические характеристики реакций фазовых переходов и растворения элементов», «Удельные энергоемкости». Для согласования и передачи данных в другие модули системы разработаны соответствующие интерфейсы. С использованием инструментальной системы можно проводить исследования путем реализации многовариантных расчетов с представлением информации в удобном для пользователя виде, решать прямую и обратную зада-

чи, строить зависимости различных показателей от требуемых параметров и решать оптимизационные задачи по различным критериям.

В рамках четвертого этапа с использованием инструментальной системы осуществляется разработка металлургической технологии путем нахождения оптимальных режимов и определения путей достижения этих режимов для заданных параметров выходного потока и процесса при оптимизации технико-экономических показателей.

Определение оптимальных технологических режимов металлургических процессов производится по следующему алгоритму. После формирования исходных данных рассчитываются все стадии и подпроцессы для заданного варианта технологии: горение топлива, выделение и горение летучих компонентов, испарение влаги, разложение карбонатов, окислительно-восстановительные процессы, шлакообразование. Осуществляется расчет материального баланса процесса на уровне потоков, веществ и элементов и определяются массы и химический состав продуктов – металла, шлака, газа. Производится термодинамический анализ независимых химических реакций перехода системы из начального состояния в конечное. Определяются энтальпии входных и выходных потоков и изменение энтальпии системы в результате протекания химических реакций, после чего рассчитывается тепловой баланс и определяется температура металла, шлака и газа. Рассчитываются технико-экономические показатели, и решается задача оптимизации по формальным критериям.

Постановка оптимизационной задачи заключается в определении управляющих воздействий на процесс путем поиска экстремума требуемого критерия при соблюдении системы ограничений. В качестве критериев могут быть выбраны следующие показатели:

– суммарный расход шихтовых материалов на единицу продукции, кг/т:

$$P = \sum_{k=1}^K g_k = (\sum_{k=1}^K G_k) / G_{\text{прод}} \cdot 1000 \rightarrow \min; \quad (10)$$

– затраты на единицу продукции, руб/т:

$$C = (\sum_{k=1}^K G_k C_k) / G_{\text{прод}} \rightarrow \min, \quad (11)$$

где C_k – цена k -го материала входного потока, руб/т;

– энергозатраты на единицу продукции, ГДж/т:

$$\mathcal{E} = \sum_{k=1}^K G_k \mathcal{E}_k / G_{\text{прод}} \rightarrow \min, \quad (12)$$

где \mathcal{E}_k – удельная энергоемкость k -го материала, ГДж/т.

– производительность агрегата:

$$\Pi = G_{\text{м}} = \sum_{n=1}^{N_{\text{м}}} G_{[R_n]}^{\text{вых}} \rightarrow \max. \quad (13)$$

Решение задачи оптимизации заключается в определении экстремума одного из вышеперечисленных критериев при соблюдении следующих ограничений:

1. Ограничения на диапазоны изменения расходов компонентов входных потоков:

$$G_{k \text{ min}} < G_k < G_{k \text{ max}}. \quad (14)$$

2. Ограничения на параметры выходных потоков:

$$R_{n \text{ min}} < R_n < R_{n \text{ max}}; \quad (15)$$

$$T_{\text{min}} < T < T_{\text{max}}.$$

3. Соблюдение закона сохранения массы на уровне потоков, веществ и элементов:

$$\sum_{k=1}^{K^f} G_k^f + \sum_{k=1}^{K^z} G_k^z = \sum_{l=1}^{L^f} G_l^f + G^z;$$

$$\sum_{k=1}^{K^f} \sum_{m=1}^{N_k^f} \frac{G_k^f / R_m / k}{100} + \sum_{k=1}^{K^z} \sum_{m=1}^{N_k^z} \frac{G_k^z \{R_m\}_k}{100} = \sum_{l=1}^{L^f} \sum_{n=1}^{N_l^f} \frac{G_l^f / R_n / l}{100} + \sum_{n=1}^{N^z} \frac{G^z \{R_n\}}{100}; \quad (16)$$

$$\sum_{k=1}^{K^f} \sum_{m=1}^{N_k^f} \frac{G_k^f / E_{ix_m} E_{jy_m} / k}{100} \cdot \frac{x_m M_{E_i}}{M_{E_{ix_m} E_{jy_m}}} + \sum_{k=1}^{K^z} \sum_{m=1}^{N_k^z} \frac{G_k^z \{E_{ix_m} E_{jy_m}\}_k}{100} \cdot \frac{x_m M_{E_i}}{M_{E_{ix_m} E_{jy_m}}} =$$

$$= \sum_{l=1}^{L^f} \sum_{n=1}^{N_l^f} \frac{G_l^f / E_{ix_n} E_{jy_n} / l}{100} \cdot \frac{x_n M_{E_i}}{M_{E_{ix_n} E_{jy_n}}} + \sum_{n=1}^{N^z} \frac{G^z \{E_{ix_n} E_{jy_n}\}_l}{100} \cdot \frac{x_n M_{E_i}}{M_{E_{ix_n} E_{jy_n}}}.$$

4. Соблюдение закона сохранения энергии:

$$\sum_{k=1}^{K^f} \sum_{m=1}^{N_k^f} (\Delta H_T^0)_m \frac{G_k^f / R_m / k}{100 \cdot M_{R_m}} + \sum_{k=1}^{K^z} \sum_{m=1}^{N_k^z} (\Delta H_T^0)_m \frac{G_k^z \{R_m\}_k}{100 \cdot M_{R_m}} + Q_{ucm} =$$

$$= \sum_{l=1}^{L^f} G_l^f \Delta H_l^f + G^z \Delta H^z + \sum_{w=1}^W \Delta H_w^0 \left(\sum_{k=1}^K \frac{G_k R_{kw}}{100} - \sum_{l=1}^L \frac{G_l R_{lw}}{100} \right) + Q_{nom}. \quad (17)$$

5. Выполнение целевых условий по остальным критериям.

На последнем пятом этапе реализуется апробирование и отладка технологий в промышленных условиях.

При реализации этапов разработанного метода осуществляется двухконтурная оптимизация (рисунок 3) путем решения оптимизационных задач двух видов: нахождение оптимальных условий протекания восстановительных процессов в термодинамических системах и определение оптимальных режимов технологий прямого восстановления металлов.

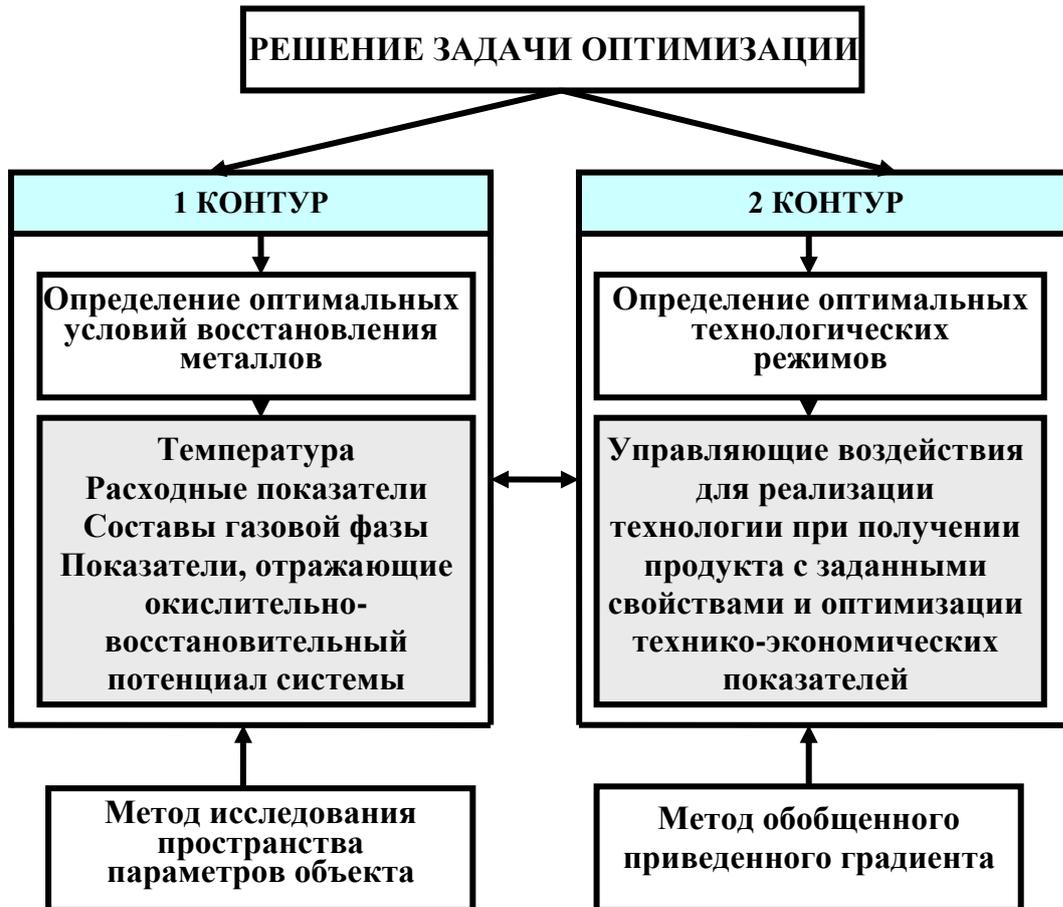


Рисунок 3 – Схема решения задачи оптимизации

С использованием созданного метода и инструментальной системы разработаны оптимальные режимы ряда энерго- и ресурсосберегающих технологий для нового непрерывно-

го металлургического процесса струйно-эмульсионного типа в агрегате СЭР [7]:

- получения металла из чугуна и прокатной окалины с энергоемкостью 21,2 ГДж/т при расходе окалины 6 кг/с и степени дожигания отходящих газов 50 %;

- прямого восстановления металла из пылевидных руд и железосодержащих техногенных материалов без агломерации с энергоемкостью процесса 14 – 16 ГДж/т при степени дожигания отходящих газов от 50 до 70 %;

- получения марганцевых сплавов из карбонатных и оксидных руд, особенностью которой является предварительное восстановление или обжиг руды в агрегате кипящего слоя в потоке технологического газа, отходящего из агрегата СЭР, в результате чего достигается снижение энергоемкости процесса – с 97,6 до 43,1 ГДж/т для оксидной селезеньской марганцевой руды и с 94,1 до 54,6 ГДж/т для карбонатной усинской руды;

переработки титано-магнетитовых концентратов с практически полным разделением железосодержащей и титансодержащей (с содержанием оксидов титана 46 %) составляющей. Разработана технология прямого восстановления железа с попутным получением высококалорийного синтез-газа в агрегате струйно-эмульсионного типа, которая в результате совмещения пароугольного газификатора с металлургическим агрегатом позволяет использовать химическую и физическую энергию отходящего технологического газа и дает возможность получения удвоенного количества кондиционного синтез-газа с калорийностью 16525 кДж/кг, являющегося товарным продуктом для последующей его переработки в моторное топливо [8].

Также метод и инструментальная система использовались для совершенствования технологий легирования металла с применением оксидных материалов в условиях электроплавильного производства. Результаты моделирования позволили определить оптимальные параметры процессов восстановления никеля из никелевого концентрата и ванадия из конвертерного ванадиевого шлака, обеспечивающие максимальную степень извлечения металлов [9, 10]. Технология прямого легирования стали никелем с использованием никелевого концентрата в дуговой электропечи апробирована в промышленных условиях на АО «Сталь-НК». Технология обработки стали в ковше на выпуске металла конвертерным ванадиевым шлаком и в агрегате «ковш-печь» с использованием коксика и ферросилиция внедрена в производство в ЭСПЦ на АО «ЕВРАЗ ЗСМК», экономический эффект от внедрения составил 200 – 250 руб/т металла.

Библиографический список

1. Юсфин Ю.С. Новые процессы получения металла [текст] / Ю. С. Юсфин, А. А. Гиммельфарб, Н. Ф. Пашков. – М. : Металлургия, 1994. – 320 с.

2. Рыбенко И.А. Метод и инструмент разработки оптимальных технологических режимов при совершенствовании существующих и создании новых металлургических процессов / И. А. Рыбенко // «Металлургия: технологии, инновации, качество: тр. XX междунар. науч.-практ. конф. : В 2 ч. Ч. 1 / Сиб. гос. индустр. ун-т ; под ред. Е. В. Протопопова. – Новокузнецк, 2017. – С. 107 – 113.

3. Рыбенко И.А. Разработка оптимальных технологических режимов получения металлов с использованием методов математического моделирования и инструментальных систем / И. А. Рыбенко // Бюл. Черная металлургия. – 2018. - № 2. – С. 57 – 61.

4. Трусов Б.Г. Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах / Б. Г. Трусов // III между. симпозиум «Горение и плазмохимия». 24 – 26 августа 2005. Алматы, Казахстан. – Алматы : Казак университеті, 2005. – С. 52 – 57.

5. Климов В.Ю. Разработка и применение компьютерной инструментальной системы для термодинамических расчетов на базе программного комплекса "Астра" / В. Ю. Климов, И. А. Рыбенко, С. П. Мочалов // Изв. вуз. Черная металлургия. – 2006. - № 4. – С. 55 – 64.

6. Рыбенко И.А. Решение задач оптимизации металлургических процессов с исполь-

зованием инструментальной системы «Инжиниринг-Металлургия» / И. А. Рыбенко // Бюл. Черная металлургия. – 2018. - № 3. – С. 42 – 47.

7. Рыбенко И.А. Оптимизация технологий в струйно-эмульсионном металлургическом агрегате с использованием методики и инструментальной системы моделирования / И. А. Рыбенко // Бюл. Черная металлургия. – 2017. - № 3. – С. 60 – 65.

8. Пат. 2371482 Россия, МПК С21 В13/14. Способ прямого восстановления металлов с получением синтез-газа и агрегат для его осуществления/ В.П. Цымбал, С.П. Мочалов, И.А. Рыбенко, [и др.]. № 2007144892/02 ; заявлено 03.12.2007 ; опубл. 27.10.2009. – 12 с.

9. Разработка ресурсосберегающих технологий прямого легирования стали на основе методов термодинамического моделирования процессов восстановления металлов в элементарных системах / И. А. Рыбенко, О. И. Нохрина, И. Д. Рожихина [и др.] // Изв. вуз. Черная металлургия. – 2017. - Т. 60, № 2. – С. 91 – 98.

10. Рыбенко И.А. Применение инструментальной системы моделирования и оптимизации для разработки теоретических основ технологий легирования и модифицирования стали / И. А. Рыбенко // Бюл. Черная металлургия. – 2017. - № 2. – С. 37 – 43.

УДК 621.771.65

АНАЛИЗ ОСНОВНЫХ ТЕНДЕНЦИЙ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА МЕЛЮЩИХ ШАРОВ В РОССИИ И ЗА РУБЕЖОМ

Уманский А.А.¹, Головатенко А.В.²

*Сибирский государственный индустриальный университет
АО «ЕВРАЗ Объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат,
г. Новокузнецк, Росси, umanskii@bk.ru*

Аннотация. На основании проведенного анализа структуры и технологии производства мелющих шаров в России и ведущих промышленно-развитых странах определены основные перспективные направления развития отечественного производства данного вида продукции. К таким направлениям относятся: увеличение доли катаных шаров из легированных сталей и литых шаров из легированных чугунов, совершенствование технологий термической обработки шаров и использование для их производства новых специализированных марок стали.

Ключевые слова: мелющие шары, винтовая прокатка, штамповка, литье, легированный чугун, ударная стойкость, твердость

ANALYSIS OF THE MAIN TRENDS OF PRODUCTION OF GRINDING BALLS IN RUSSIA AND ABROAD

Umanskii A.A.¹, Golovatenko A.V.²

¹*Siberian State Industrial University,
² «EVRAZ Consolidated West Siberian Metallurgical Plant»
Novokuznetsk, Russia, umanskii@bk.ru*

Abstract. Based on the analysis of the structure and production technology of grinding balls in Russia and the leading industrialized countries identified the main promising directions of development of domestic production of this type of product. These areas include: increasing the share of rolled balls made of alloy steels and cast balls made of alloy cast iron, improving the technology of heat treatment of balls and the use of new specialized steel grades for their production.

Key words: grinding balls, screw rolling, stamping, casting, alloy cast iron, impact re-

sistance, hardness.

Мелющие (помольные) шары являются одним из наиболее распространенных видов мелющих тел, используемых для измельчения материалов в различных отраслях промышленности. В настоящее время объем потребления мелющих шаров в России оценивается на уровне 250 тыс. т в год, что объясняется их значительными конкурентными преимуществами относительно других мелющих тел (цельбепсов, цилиндров, эллипсоидов) [1]. В частности, удельный расход помольных шаров на 20-40 % ниже по сравнению с цельбепсами, что объясняется значительно меньшей вероятностью раскола в процессе эксплуатации по причине отсутствия «граней напряжения» (углов) [2]. Отмечается повышение качества помола измельчаемого сырья и повышение производительности мельниц [3].

Основными потребителями мелющих шаров являются горно-металлургическая и цементная и отрасли промышленности (рисунок 1).

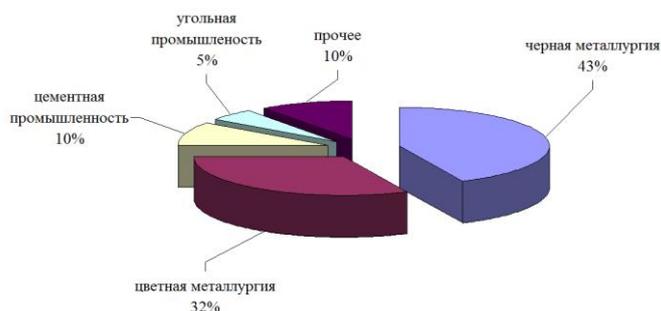


Рисунок 1 – Структура потребления мелющих шаров

Основными способами производства стальных помольных шаров на сегодняшний день являются винтовая прокатка, ковка и штамповка. Чугунные помольные шары производят литьем. Наибольшее распространение в отечественной металлургической промышленности получил метод производства шаров винтовой прокаткой на специализированных шаропрокатных станах, что обусловлено их высокой производительностью (повышенной в 2-8 раз по сравнению со штамповкой) и малой величиной потерь металла (расход металла ниже на 10-15 % по сравнению со штамповкой) [4]. Высокопроизводительные шаропрокатные станы имеются на Западно-Сибирском (ЕВРАЗ ЗСМК) и Нижнетагильском (ЕВРАЗ НТМК) металлургическом комбинатах, Гурьевском металлургическом заводе (ГМЗ) – рисунок 2. Технологический процесс производства помольных шаров на таких станах включает в себя нагрев исходных заготовок круглого сечения, диаметр которых соответствует диаметру готовых шаров, с последующей прокаткой в винтовых калибрах и термообработкой готовых изделий.

Шары производят из средне- и высокоуглеродистых сталей, при этом с целью достижения их высокой износостойкости предусматривается объемная закалка шаров с последующим самоотпуском. Такая технология позволяет получить поверхностную твердость до 55-62 HRC при глубине закаленного слоя до 10-15 мм [5]. При этом следует отметить, что указанная поверхностная твердость достигается только на шарах малого диаметра (40-60 мм), а поверхностная твердость помольных шаров диаметром 80-120 мм не превышает 50-57 HRC даже при использовании современных закалочных устройств [6].

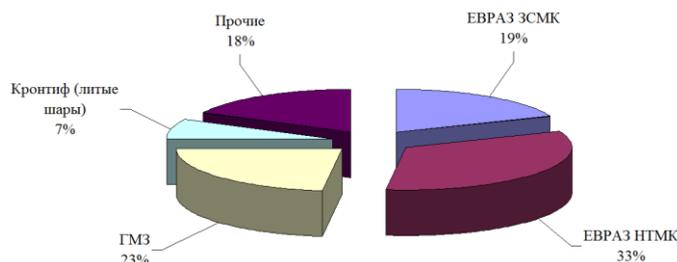


Рисунок 2 – Структура производства мелющих шаров

Помольные шары отечественного производства, как правило, обладают невысокой износостойкостью, что кроме низкой поверхностной и объемной твердости также связано с наличием дефектов макроструктуры (усадочных дефектов, флокенов и т.д.) [7, 8]. Данный факт связан с тем, что до последнего времени данный вид продукции фактически производился из отходов производства – проката несоответствующего качества из различных марок стали. Для отечественной металлургии возможность использования отходов производства для переработки в мелющие шары в значительной степени обусловлена отсутствием в стандарте на производство данного вида продукции (ГОСТ 7524-2015) жестких требований относительно химического состава (регламентируется только содержание углерода на уровне не менее 0,40-0,60 % в зависимости от группы твердости шаров и углеродный эквивалент на уровне не менее 0,50- 0,85 % также в зависимости от группы твердости) – таблица 1.

Таблица 1 – Требования к химическому составу стальных мелющих шаров по ГОСТ 7524-2015

Диаметр шара, мм	Группа твердости	Содержание углерода, %	Углеродный эквивалент
		не менее	
15-55	1, 2	0,40	0,50
	3	0,60	0,70
	4, 5	0,60	0,75
60-120	1, 2	0,50	0,70
	3, 4	0,60	0,75
	5	0,60	0,80

Также можно отметить полное отсутствие требований относительно макро- и микро-структуры производимых шаров и минимальные требования к качеству поверхности шаров (на поверхности шаров не допускаются дефекты, выводящие размеры шаров за предельные отклонения). Основные требования указанного стандарта касаются твердости (на поверхности, глубине $\frac{1}{2}$ радиуса шара и объемной) в зависимости от которой шары относят к одной из пяти групп (таблица 2).

Таблица 2 – Требования к твердости стальных мелющих шаров по ГОСТ 7524-2015

Диаметр шара, мм	Твердость, HRC (не менее) по группам						
	1	2	3	4		5	
	поверхностная			поверхностная	на глубине $\frac{1}{2}$ радиуса	поверхностная	объемная
15-45	45	49	55	55	45	61	57
50-70	43	48	53	53	43	60	53
80-100	39	42	52	52	40	58	48
110-120	35	38	50	50	35	56	43

Также следует отметить отсутствие в действующем ГОСТ требований к ударной стойкости шаров – одному из основных показателей, характеризующих срок эксплуатации и удельный расход данных изделий. В стандарте оговаривается только возможность контроля ударостойкости по согласованию с изготовителем и его методике для шаров четвертой и пятой групп твердости (наибольшей твердости).

В настоящее время ситуация с требованиями к качеству стальных помольных шаров имеет тенденцию к изменению, что в первую очередь связано с возрастающими требованиями потребителей данного вида продукции. Известно, что повышение качества шаров суще-

ственно улучшает качество размола сырья и снижает затраты на электроэнергию (до 20%). В условиях существенного повышения цен на энергоносители экономически целесообразным становится переход на использование шаров из легированных сталей и чугунов с высокой объемной и поверхностной твердостью. На текущий момент значительная доля помольных шаров поставляется не по ГОСТ, а по техническим условиям (ТУ) или стандартам организации (СТО), где оговорены марки шаровых сталей с зафиксированным диапазоном изменения основных химических элементов.

Следует отметить, что тенденция производства мелющих шаров из отходов производства, например обрезки рельсобалочных станков, в некоторой степени характерна и для зарубежных производителей [9]. Однако при этом в большинстве промышленно развитых стран наибольшую долю помольных шаров производят из легированных чугунов и сталей [10]. В частности, мелющие шары диаметром 15-150 мм из легированной хромом (до 1%) стали производимые ведущими западными фирмами («AGS», «Gerdau Ameristeel», «Vitkovice») имеют твердость на поверхности после закалки 62-65 HRC, твердость в центральной зоне шаров при этом составляет не менее 60 HRC. Лидером в данном технологической нише является южноафриканская компания «Scow Metals» На принадлежащих ей десяти заводах выпускается около 600 тыс. т шаров под общим брендом «Moly-Cor».

Чугунные мелющие шары в связи с присутствием в структуре значительного количества карбидов обладают более высокой эксплуатационной стойкостью по сравнению со стальными шарами. Помимо меньшей потери массы, в чугунных шарах реализуется так называемый «зубчатый» эффект: направленное расположение кристаллов карбидов перпендикулярно к поверхности тела и их чередование с более мягкими прослойками матричной фазы, что создает специфическую шероховатость поверхности и улучшает измельчающий эффект за счет уменьшения проскальзывания между шарами и зёрнами размалываемого материалом. В промышленно развитых странах мира доля производства мелющих тел из высоколегированных чугунов, износостойкость которых в 4-5 раз выше стальных, достигает 35% от всего объема и продолжает быстро увеличиваться. Современные марки белых износостойких чугунов представляют собой сложнoleгированные многокомпонентные сплавы с большим разнообразием структур и широким диапазоном физико-механических свойств. Применение высоколегированных чугунов для отливки шаров с последующей термической обработкой обеспечивает получение по всему сечению мелющего тела мартенситно-карбидной структуры с высокой ударостойкостью. При производстве чугунных шаров с содержанием хрома 13-23% достигается сквозная твердость 62-64 HRC. Мировым лидером в данном технологическом сегменте является бельгийская компания «Magotteaux», которая выпускает около 320 тыс. т таких шаров в год на 16 заводах. Для сравнения поверхностная твердость шаров из рядовых чугунов может достигать 50-52 HRC и при этом они отличаются низкой ударостойкостью.

В настоящее время повышение поверхностной и объемной твердости стальных шаров производства России и Украины достигается за счет применения сталей с более высоким уровнем прокаливаемости, а также за счет изменения технологии термической обработки – перехода от термоупрочнения с самоотпуском к закалке с отдельного нагрева и низкотемпературному печному отпуску, применения современных закалочных устройств. Также имеет место тенденция к повышению требований к качественным показателям заготовок, используемых для производства шаров – шары производят не из отходов производства, как ранее, а из конкретных специализированных марок стали с определенным набором характеристик.

Дальнейшая перспектива в повышении износостойкости стальных мелющих шаров заключается в разработке и применении шаровых заэвтектоидных сталей. В шарах из таких сталей возможно достижение двух микроструктурных состояний, обеспечивающих более высокую износостойкость по сравнению с мартенситом отпуски [5]:

- Металлическая матрица отпущенного мартенсита с равномерно распределенными зернистыми включениями вторичного цементита;
- Аустенитно-мартенситная безкарбидная или содержащая малое количество карби-

дов структура, в которой аустенит обладает регулируемой склонностью к мартенситному превращению при изнашивании. Этот тип микроструктуры более предпочтителен, поскольку обеспечивает шарам повышенное сопротивление растрескиванию при закалке и расколам при эксплуатации за счет присутствия вязкого аустенита.

Таким образом, к перспективным направлениям производства мелющих шаров в России следует отнести:

- увеличение доли с перспективой полного перехода на производство катаных шаров из легированных сталей и литых шаров из легированных чугунов;
- совершенствование технологии термической обработки шаров;
- разработка новых специализированных марок сталей для производства шаров.

Библиографический список

1. Rakhutin, M.G., Boyko, P.F. Ways to improve assessment methods of the main characteristics of grinding balls // Ugol'. 2017. Issue 12. pp. 49-52
2. Aldrich C. Consumption of steel grinding media in mills // Minerals Engineering. 2013. Vol. 49. pp. 77-91.
3. Umucu, Y., Deniz, V. The effect of ball type in fine particles grinding on kinetic breakage parameters // Inzynieria Mineralna. 2015. Vol. 16. Issue 1. pp. 197-203.
4. Filippova M.V., Temlyantsev M.V., Peretyat'ko V.N., Prudkii E.E. Rolling of metal balls // Steel in Translation. 2017. Vol. 47. No. 7. С. 435 – 439.
5. Стеблов А.Б. Литые чугунные шары для помола материалов / А.Б. Стеблов, С.Н. Березов, А.А. Козлов // Литье и металлургия. 2012. №3 (66). С. 45-49.
6. Lam M.M., Serov A.I., Smyrnov Y.N., Ternavskii A.N., Mykheiev V.V. Production of hard (class V) grinding balls at PJSC "DMPZ" // Steel in Translation. 2017. Vol. 47. No. 5. P. 325 – 329.
7. Уманский А.А. Исследование влияния параметров закалочной микроструктуры мелющих шаров, произведенных методом поперечно-винтовой прокатки, на их эксплуатационные характеристики / А.А. Уманский, А.В. Головатенко, А.Г. Щукин, А.С. Симачев // Производство проката. 2019. №3. С. 34-39.
8. Ефременко В.Г. Влияние макроструктурного состояния шаровой заготовки на качество стального проката для помольного оборудования. / В.Г. Ефременко // Металл и литье Украины. 2002. №9-10. С. 40-42.
9. Pater Z., Tomczak J., Bulzak T., Cyganek Z., Andrietti S., Barbelet M. An innovative method for producing balls from scrap rail heads // International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2018. Vol. 97. No. 1-4. P. 893 – 901.
10. Bai X., Jin Y. Heat treatment of wear resistant steel ball for large ball mill // Jinshu Rechuli/Heat Treatment of Metals. 2017. Vol. 42. No. 5. P. 193 – 196.

УДК 669

МОДЕЛИРОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРНЫХ УСЛОВИЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ РЕЛЬСОВ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКАЯ МАТРИЦА – НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ (ММ – НВ)

Павлов В.В.

ООО УК «СГМК»

г. Новокузнецк, Россия, antonova_iv@sgmk-group.ru

***Аннотация.** Приведены результаты моделирования температурных условий эксплуатации рельсов на взаимодействия системы неметаллическая матрица – неметаллические включения. Установлено, что с понижением температуры эксплуатации, термические эффекты приводят к повышению критического размера неметаллических включений и сниже-*

нию вероятности возникновения усталостных трещин в рельсах бесстыкового пути, относительно звеньевом.

Ключевые слова: моделирование, неметаллические включения, усталостные трещины, рельсы, бесстыковый путь, звеньевой путь.

MODELING THE INFLUENCE OF TEMPERATURE CONDITIONS OF OPERATION OF RAILS ON THE INTERACTIONS OF THE SYSTEM NON-METAL MATRIX - NON-METAL INCLUSIONS (MM - HB)

Pavlov V.V.

LLC MC «SGMK»

Novokuznetsk, Russia, antonova_iv@sgmk-group.ru

Abstract. The results of modeling the temperature conditions of operation of rails on the interaction of the non-metallic matrix-non-metallic inclusions system are presented. It was found that with decreasing operating temperature, thermal effects lead to an increase in the critical size of non-metallic inclusions and a decrease in the likelihood of fatigue cracks in the rails of a jointless path, relative to the link.

Keywords: modeling, non-metallic inclusions, fatigue cracks, rails, jointless path, link path.

Эксплуатация рельсов на железных дорогах России осуществляется в бесстыковом (рельсы заневолены при температуре +20°C) и звеньевом (рельсы находятся в свободном для термического расширения состоянии) пути.

Температурные условия эксплуатации в разных регионах страны могут колебаться от -50 до +40 °C. Различные температурные условия оказывают различное влияние на геометрические параметры и напряженное состояние как ММ, так и НВ, что в конечном итоге может привести к изменению взаимодействия системы ММ – НВ.

Целью настоящей работы явилась относительная количественная оценка температурных условий на взаимодействие ММ – НВ.

За критерий оценки принято изменение критической толщины НВ, при больших размерах которых, концентрация напряжений от внешней нагрузки и значений температуры эксплуатации, превышает предел усталостной прочности при сдвиге.

Рассмотрим граничные условия взаимодействия ММ и НВ для равновесного состояния (температура +20 °C) и при отклонении от равновесия в рельсах бесстыкового и звеньевом пути.

Равновесное состояние в обоих случаях:

$$\tau_{MM} = \tau_{HB} = 0; \sigma_{MM} = \sigma_{HB} = 0$$

Заневоленные рельсы (бесстыковой путь) при температуре отличной от равновесной:

- деформация: $\varepsilon_{HB}^{t^{\circ}} = \varepsilon_{MM}^{t^{\circ}} = 0$;
- нормальные напряжения: $\sigma_{MM}^{t^{\circ}} = \sigma_{HB}^{t^{\circ}}$;
- сумма касательных напряжений на границе НВ – ММ: $\tau_{MM}^{t^{\circ}} + \tau_{HB}^{t^{\circ}} = 0$.

Свободные рельсы (звеньевой путь):

- Нормальные напряжения ММ: $\sigma_{MM}^{t^{\circ}} = 0$;
- Деформация НВ и ММ: $\varepsilon_{HB}^{t^{\circ}} = \varepsilon_{MM}^{t^{\circ}}$;
- Сумма касательных напряжений на границе: $\tau_{MM}^{t^{\circ}} + \tau_{HB}^{t^{\circ}} = 0$.

При передаче внешнего воздействия от ММ → НВ на границе с НВ в ММ возникают напряжения сдвига [1]:

$$\tau_{\text{MM}} = \sigma_{\text{MM}} \cdot \frac{E_{\text{НВ}}}{E_{\text{MM}}} \cdot \frac{d}{l_c}, \quad (1)$$

где τ_{MM} – касательные напряжения в ММ на границе с НВ;

σ_{MM} – внешняя нагрузка;

$E_{\text{НВ}}, E_{\text{MM}}$ – модули упругости НВ и ММ;

d – толщина НВ;

l_c – суммарное расстояние от концов НВ, где действуют касательные напряжения.

При фактической длине НВ менее l_c выражение (1) выглядит следующим образом [2]:

$$\tau_{\text{MM}} = \sigma_{\text{MM}} \cdot \frac{E_{\text{НВ}}}{E_{\text{MM}}} \cdot \frac{d^2 \cdot l_\varphi}{l_c^2}, \quad (2)$$

где l_φ – фактическая длина НВ в диапазоне 0 - l_c .

За эквивалентную форму глобулярных НВ принимали цилиндр длиной и диаметром равным диаметру глобуля (d).

Тогда выражение (2) можно записать в следующем виде:

$$\tau_{\text{MM}} = \sigma_{\text{MM}} \cdot \frac{E_{\text{НВ}}}{E_{\text{MM}}} \cdot \frac{d^2}{l_c^2}.$$

Учитывая, что в ММ возникают напряжения сдвига можно оценить критическое значение толщины НВ, при котором возникающие напряжения не превышают предел циклической прочности при сдвиге:

$$d_{\text{кр}} \leq \frac{\tau_{-1} \cdot E_{\text{MM}} \cdot l_c}{\sigma_{\text{MM}} \cdot E_{\text{НВ}}} \text{ при длине НВ} \geq l_c. \quad (3)$$

$$d_{\text{кр}} \leq \sqrt{\frac{\tau_{-1} \cdot E_{\text{MM}} \cdot l_c^2}{\sigma_{\text{MM}} \cdot E_{\text{НВ}}}} \text{ при длине НВ} < l_c. \quad (4)$$

В расчете критических размеров НВ внешнюю циклическую нагрузку принимали равной 400 МПа, характеристики НВ в соответствии с таблицей 1.

Таблица 1 – Технические характеристики НВ и ММ

Тип НВ	Величина l_c , мкм	Модуль упругости (E), ГПа	Коэффициент линейного расширения, $\alpha^{\circ\text{K}^{-1}} \cdot 10^6$
Корунд (Al_2O_3)	1,8	380	7,2
Глобуль ¹ (Al_2O_3 – 80%, SiO_2 – 20%)	6,3	320	6,1
Глобуль ² (Al_2O_3 – 90%, SiO_2 – 10%)	3,3	350	6,1
Пластичный алюмосиликат (SiO_2 – 65%, Al_2O_3 – 25%, Mg – 10%)	15,4	80	9,0
ММ	—	210	11,5

Расчеты производили по обобщенным зависимостям (3), (4) при температурах: равновесная $+20^\circ\text{C}$, отклонения $-40^\circ\text{C} \div +40^\circ\text{C}$.

Учитывая соответствующие граничные условия для заневоленных рельсов влияние изменения температуры эксплуатации можно оценить:

$$\sigma_{\text{MM}}^{t^\circ} = E_{\text{MM}} \cdot \alpha_{\text{MM}} \Delta t^0;$$

$$\sigma_{\text{НВ}}^{t^\circ} = E_{\text{НВ}} \cdot \alpha_{\text{НВ}} \Delta t^0,$$

где $\alpha_{\text{MM}}, \alpha_{\text{НВ}}$ – коэффициенты температурного удлинения соответственно ММ и НВ;

Δt^0 – изменения температуры эксплуатации от равновесной.

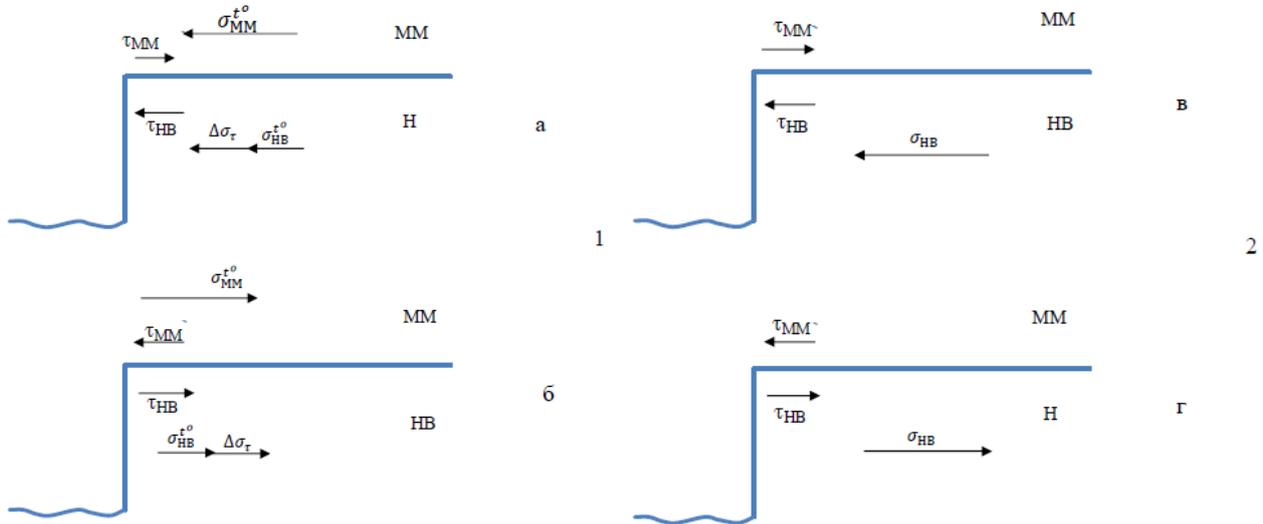
Так как $\alpha_{\text{MM}} \neq \alpha_{\text{НВ}}$, то и $\sigma_{\text{MM}} \neq \sigma_{\text{НВ}}$, что противоречит граничным условиям. В связи с этим на границе ММ и НВ касательные напряжения, которые компенсируют (рисунок 1)

разницу нормальных температурных напряжений.

Тогда можно записать для заневоленных рельсов:

$$\tau_{MM}^{t^0} = (E_{MM} \cdot \alpha_{MM} - E_{HB} \cdot \alpha_{HB}) \cdot \Delta t \cdot \frac{E_{HB}}{E_{MM}} \cdot \frac{d}{l_c}, \text{ при длине HB } \geq l_c; \quad (5)$$

$$\tau_{MM}^{t^0} = (E_{MM} \cdot \alpha_{MM} - E_{HB} \cdot \alpha_{HB}) \cdot \Delta t \cdot \frac{E_{HB}}{E_{MM}} \cdot \frac{d^2}{l_c^2}, \text{ при длине HB } < l_c. \quad (6)$$



а, г – менее +20 °С; б, в – более +20 °С

Рисунок 1 – Схемы напряжений в ММ и НВ в заневоленных рельсах (1) и свободных рельсах (2) при отклонении температуры эксплуатации

Для свободных рельсов:

$$\varepsilon_{MM}^{t^0} = \alpha_{MM} \Delta t ;$$

$$\varepsilon_{HB}^{t^0} = \alpha_{HB} \Delta t ;$$

$$\Delta \varepsilon_{MM-HB}^{t^0} = (\alpha_{MM} - \alpha_{HB}) \cdot \Delta t , \text{ тогда (рисунок 1):}$$

$$\tau_{MM}^{t^0} = (\alpha_{MM} - \alpha_{HB}) \cdot \Delta t \cdot E_{HB} \cdot \frac{E_{HB}}{E_{MM}} \cdot \frac{d}{l_c}, \text{ при длине HB } \geq l_c; \quad (7)$$

$$\tau_{MM}^{t^0} = (\alpha_{MM} - \alpha_{HB}) \cdot \Delta t \cdot E_{HB} \cdot \frac{E_{HB}}{E_{MM}} \cdot \frac{d^2}{l_c^2}, \text{ при длине HB } < l_c. \quad (8)$$

Считаем, что напряжения термические и от внешней нагрузки аддитивны, можно записать выражение для критического диаметра:

$$d_{кр}^{t^0} = \frac{(\tau_{-1} + \tau_{MM}^{t^0}) \cdot E_{MM} \cdot l_c}{(\sigma_{MM} + \sigma_{MM}^{t^0}) \cdot E_{HB}}, \text{ при длине HB } \geq l_c; \quad (9)$$

$$d_{кр}^{t^0} = \sqrt{\frac{(\tau_{-1} + \tau_{MM}^{t^0}) \cdot E_{MM} \cdot l_c^2}{(\sigma_{MM} + \sigma_{MM}^{t^0}) \cdot E_{HB}}}, \text{ при длине HB } < l_c. \quad (10)$$

где $d_{кр}^{t^0}$ – критический размер (толщина) НВ при заданной температуре эксплуатации;

τ_{-1} – предел циклической прочности при сдвиге;

$\tau_{MM}^{t^0}, \sigma_{MM}^{t^0}$ – касательные и нормальные напряжения в ММ при отклонениях от температуры рельсов от равновесной;

E_{MM}, E_{NB} – модули упругости ММ и НВ, соответственно;
 l_c – суммарная длина границ НВ – ММ, где возникают касательные напряжения.

Расчетные значения эффектов изменения температуры эксплуатации рельсов ($\tau_{MM}^{t^0}, \sigma_{MM}^{t^0}$) приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Величина нормальных в ММ и касательных напряжений на границе с НВ в зависимости от температуры эксплуатации рельсов

Тип НВ	Касательные напряжения ММ при различных температурах, МПа									
	Заневоленные рельсы					Свободные рельсы				
	+40	+20	0	-20	-40	+40	+20	0	-20	-40
Корунд	-6,1	0	+6,1	12,1	18,2	+30,8	0	-30,8	-61,7	-92,5
Глобуль ¹	+8,5	0	-8,5	-17,1	-25,6	+31,9	0	-31,9	-63,7	-95,6
Глобуль ²	+4,9	0	-4,9	-9,9	-14,8	+33,3	0	-33,3	-66,6	-100,0
Пластичный алюмосиликат	+30,9	0	-30,9	-61,7	-92,6	+43,5	0	-43,5	-87,0	-130,5
Нормальные напряжения в ММ, МПа	+48,3	0	-48,3	-96,6	-144,9	0	0	0	0	0

В расчете температурных эффектов по выражениям (5-8) значение диаметра НВ соответствовали равновесным (таблица 3).

Таблица 3 – Расчетные значения критических размеров НВ в равновесных условиях ($t^{\circ}C=+20^{\circ}C$) для внешней нагрузки 400 МПа

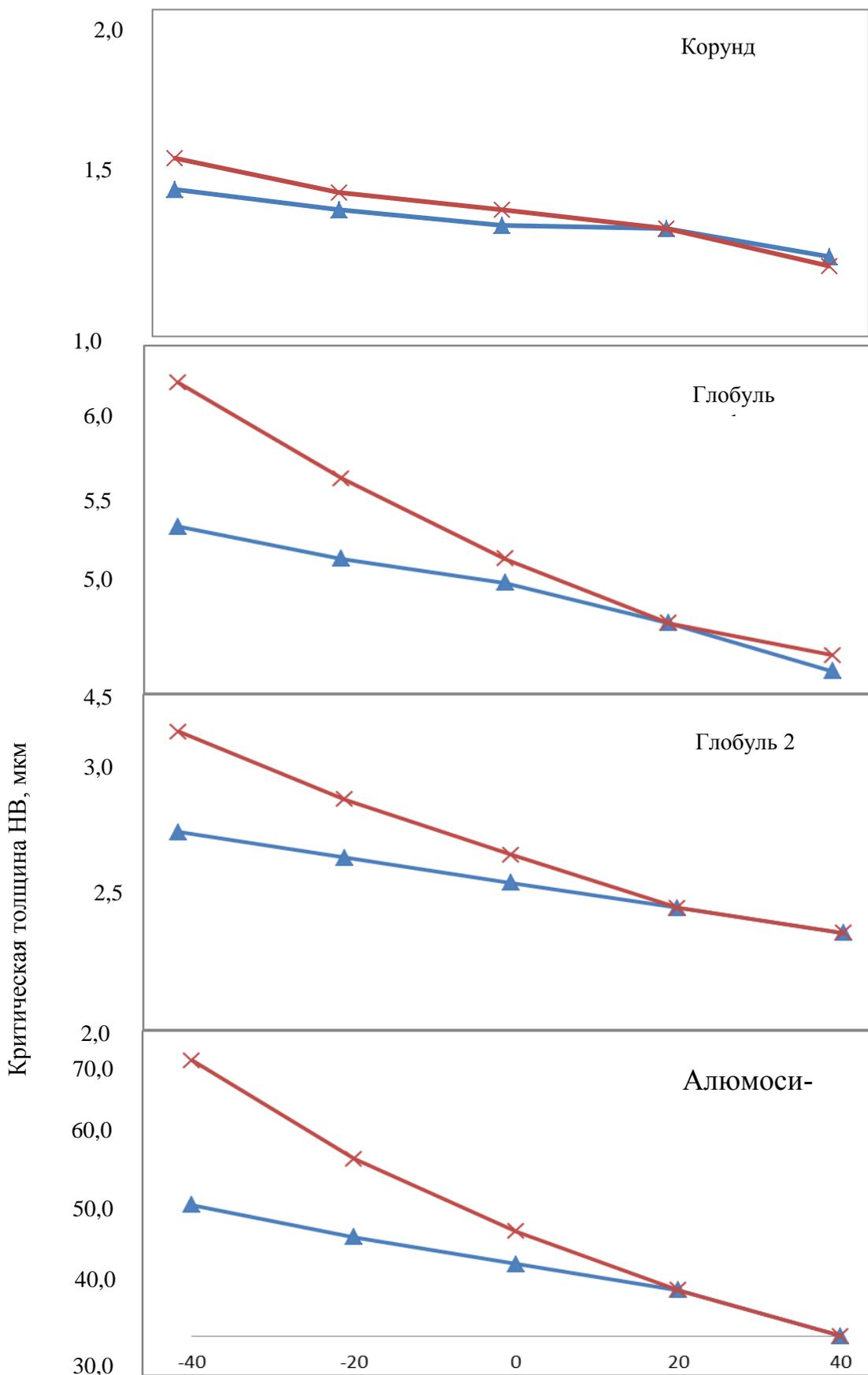
Тип НВ	d_{kp} равновесное, мкм
Глинозем	1,3
Глобуль ¹	4,9
Глобуль ²	2,4
Пластичный алюмосиликат	36,8

Зависимости величины критического диаметра от температуры эксплуатации рельсов для различных типов НВ показаны на рисунке 2.

Снижение температуры эксплуатации рельсов от равновесной, за счет термических эффектов, приводит к ослаблению влияния НВ на циклическую прочность, как в рельсах звеньевом пути, так и бесстыковом. Критический размер НВ увеличивается при снижении температуры эксплуатации, при чем, в большей степени эффект проявляется с уменьшением модуля упругости НВ и бесстыковом пути (рисунок 3).

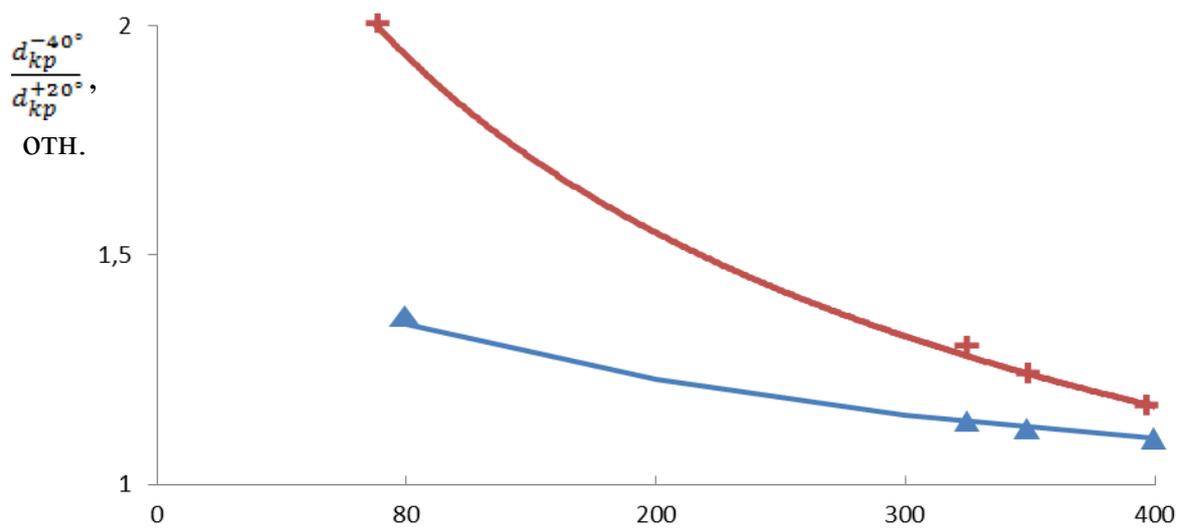
Учитывая, что на большей части территории России, с учетом ночной температуры летом, практически 90 % календарного времени температура эксплуатации рельсов составляет менее 20 °С, следует ожидать повышения стойкости к образованию контактно усталостных дефектов в рельсах бесстыковочного пути.

Однако следует отметить, что увеличение критического размера НВ лишь уменьшает число потенциальных источников зарождения усталостной трещины, тогда как понижение температуры увеличивает скорость роста уже образованных трещин. Соотношение влияния этих двух факторов, по-видимому, будет определять количество выходов рельсов из эксплуатации по причине контактно-усталостной стойкости. По данным работы [3], в целом наблюдается незначительное улучшение стойкости рельсов к образованию дефектов контактно-усталостного происхождения в рельсах бесстыкового пути.



× - бесстыковой путь; ▲ - звеньевой путь

Рисунок 2 – Расчетные зависимости критического размера НВ от температуры эксплуатации рельсов при внешней нагрузке растяжением 400 МПа



Модуль упругости, ГПа

× - бесстыковой путь; ▲ - звеньевой путь

Рисунок 3 – Изменения соотношения $\frac{d_{кр}^{-40^{\circ}}}{d_{кр}^{+20^{\circ}}}$ от величины модуля упругости НВ

Выводы:

1. Температурные условия эксплуатации рельсов существенно влияют на взаимодействие системы ММ – НВ;
2. Эффект влияния температурных условий сильнее проявляется в заневоленных рельсах (бесстыковой путь), чем в рельсах свободных (звеньевой путь);
3. С понижением температуры эксплуатации, термические эффекты приводят к более существенному повышению критического размера НВ и снижению вероятности возникновения усталостных трещин в рельсах бесстыкового пути, относительно звеньевого;
4. При эксплуатации рельсов в бесстыковом пути отмечено некоторое снижение выходов по контактно-усталостным дефектам.

Библиографический список

1. В.В. Павлов Л.В. Корнева. Взаимодействие системы «Металлическая матрица – неметаллическое включение» в рельсовой стали. В сб. Улучшение качества и условий эксплуатации рельсов и рельсовых креплений, Екатеринбург, 2010, с.133-148.
2. В.В. Павлов Л.В. Корнева. Разработка методики оценки склонности рельсовой стали к образованию дефектов контактно-усталостного происхождения. Сб. научных докладов «Улучшение качества и условий эксплуатации рельсов и рельсовых креплений, Екатеринбург, 2011, с.117-137.
3. . Ермаков В.М. Эксплуатационная стойкость рельсов, стрелочных переводов и рельсовых креплений. В сб. Улучшение качества и условий эксплуатации рельсов и рельсовых креплений, Екатеринбург, 2014, с.13-20.

АКУСТИЧЕСКАЯ КОМПЬЮТЕРНАЯ СИСТЕМА ACCUSTEEL КОНТРОЛЯ И УПРАВЛЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ ПРОЦЕССОМ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО И КОНВЕРТЕРНОГО ПЕРЕДЕЛОВ СТАЛИ – ТЕХНОЛОГИЯ XXI ВЕКА

Шлик О., Шлик А., Шлик А.

*Accusteel Ltd.,
г. Нетания, Израиль, shlikoleg@gmail.com*

Аннотация. *Контроль основных технологических показателей, температуры и химического состава расплава, в электродуговом и конвертерном переделе стали, производится сертифицированными приборами. Температуру компьютерной системой, погружной термопарой и термопарой “бомба” в расплаве, химический состав взятием пробы металла, с последующим экспресс анализом на интерферометре. Автоматизированными компьютерными системами, базирующиеся на определяемых температурах компьютерной системой термопара, с последующим определением содержания концентрации углерода в расплаве, расчетным путем.*

Анализируя работу, используемых на агрегатах измерительных компьютерных систем и автоматизированных комплексов установлено, что температуры и химический состав химических элементов в расплаве, определяются с большими погрешностями. Например, определяемая температура расплава на 255 измерениях, относительно математически ожидаемой – средней температуры 1622°C, в соответствии с законами нормального распределения Гауса, погрешность температур составляет $\pm 34^\circ\text{C}$. Общая погрешность состоит из суммы погрешности определения температуры и систематической приборной погрешности $\pm 10^\circ\text{C}$, отсюда погрешность составляет $\pm 44^\circ\text{C}$. Аналогичная ситуация в определении химического состава. Такой разброс данных требует более детального анализа данных. В результате корреляционного анализа данных установлено, что для всех используемых сертифицированных измерительных комплексах, определение температуры коэффициент корреляции, характеризующий достоверность получаемой информации находится в пределах 0.08 – 0.72, свидетельствуя низкую достоверность, получаемой информации. Низкая достоверность получаемой информации, вынуждает вести технологический процесс с перегревом расплава на 80 - 100°C. Причиной такого несоответствия данных, является локальность определения температур и химического состава в высокотемпературной неоднородной среде – расплаве.

Для устранения возникших проблем, предлагается альтернатива существующим сертифицированным компьютерным комплексам и системам, акустическая компьютерная система Accusteel. Испытание системы Accusteel, проводились одновременно с испытанием компьютерных систем имеющих на агрегатах. Доказано, что компьютерная система Accusteel, это метод получения среднemasсовой температуры, химического состава и поведения жидкой фазы расплава в режиме реального времени, обладают высокой достоверностью определяемые коэффициентом корреляции 0.93 – 0.99. Получаемая информация позволяет контролировать и управлять шлаковым режимом плавки в реальном времени. Контроль и управление тепловым, шлаковым режимом плавки, позволяет оптимизировать процесс с повышением до 30% производительности агрегата, до 20% экономии затрачиваемой энергии, до 10% повышение выхода годной продукции, снижение раскислителей и ферросплавов, ликвидацией выносов, выбросов, сокращением образования вредных газов, улучшением труда сталеваров. Высокая достоверность получаемой информации, обеспечит полную автоматизацию конвертерного и электродугового производства стали.

Ключевые слова: *конвертер, электродуговая печь, плавка, акустика, компьютер, система, контроль, управление, сталь, расплав, технология.*

ACCUSTEEL ACOUSTIC CONTROL SYSTEM FOR EAF AND BOF STEELMAKING IS THE TECHNOLOGY OF THE XXI CENTURY

Shlik O., Shlik A., Shlik A.

*Accusteel Ltd.,
Netanya, Israel, shlikoleg@gmail.com*

Abstract. *The control of the main technological parameters, temperature and chemical composition of the melt steel in the EAF and BOF steelmaking is performed by the certified instruments. For temperature control of the melt it's using submersible thermocouple or "bomb"-thermocouple. For melt chemistry control it's taking test sample and doing express analyze in the interferometer. And also it's using the computer systems which are calculating the carbon percentage in the melt by temperature of thermocouple measurement.*

Analyze of results of these equipment is shown that the melt temperature and melt chemistry are determined with poor accuracy. For example, the determined average temperature at 255 measurements is 1622 ° C and according the normal distribution law the measure of inaccuracy is ± 34 ° C. The total inaccuracy consists of the sum of the determined inaccuracy and the systematic inaccuracy of instrument ± 10 ° C, so the total is ± 44 ° C. The situation is similar in chemistry analyze of the melt. Therefore more detailed analysis of the data is required. As a result of the correlation analysis of the data it was established that for all used certified measuring complexes the correlation coefficient is within the range 0.08 - 0.72, which is indicating low reliability of the received information. The low reliability necessitates to make melting with superheating of the melt of 80 - 100°C. The reason for this data mismatch is the locality of the determination of temperatures and chemistry in the high-temperature inhomogeneous melt.

Accusteel Acoustic Control System is an alternative for the existing certified computer systems. Testing of the Accusteel system was made together with analyzing of data from the existing systems. It is proved that the Accusteel system is determining the mass-average temperature, chemistry and behavior of the liquid phase of the melt in real time and has high reliability with the correlation coefficient of 0.93 - 0.99. The Accusteel system allows controlling the slag level during the heat in real time. Control of thermal and slag adjustment parameters allows to optimize the process with increasing up to 30% of the unit's capacity, up to 20% energy saving, up to 10% increase of yield, reduction of deoxidants and ferroalloys using, elimination of emissions, and also improve of conditions at the workplace of steelmakers.

High reliability of the Accusteel system information can provide possibility for full automation of BOF and EAF production.

Keywords: *converter, electric-arc furnace, melting, acoustics, computer, system, control, control, steel, fusion, technology.*

Отсутствие корректного контроля технологических параметров, таких как температура и химический состав расплава, проблема выпуска годной продукции. Из требуемых условий [1] по температурному режиму плавки, сформулирован перегрев расплава 80 – 120°C, с целью обеспечения тех или иных технологических приемов, необходимых для получения выпускаемой продукции.

Контроль основных технологических параметров, температуры, химического состава расплава, производят в конце плавки. Осуществляются эти технологические операции, с использованием сертифицированных компьютерных систем, приборов локального кратковременного погружения, термопары – температуры, взятием проб металла, на химический состав с последующим экспресс анализом химического состава расплава, интерферометром. Применение измерительных систем, для измерения температуры термопарой, взятием проб металла на химический анализ, связанны с риском для жизни сталеваров.

Использование некорректной информации, статистических данных, определяемых с большой погрешностью, температуры и химического состава расплава, позволило создать

множество алгоритмов для автоматизированного управления технологическим процессом. Созданные, автоматизированные управляющие системы, не нашли своего применения, в практике управления технологическим процессом сталеплавильного производства, и работают в режиме советчика мастера. Ведение технологического процесса, остается зависимо от оператора, который имеет только визуальную информацию, о поведении расплава, в окне электродуговой печи или факела на горловине конвертера.

Альтернативой, имеющимся измерительным и управляющим компьютерным системам, разработана акустическая компьютерная система Accusteel. Акустическая компьютерная система, управления технологическим процессом Accusteel, косвенный метод контроля, базируется на физических [2] представлениях распространения акустических возмущений, в полости агрегата. Шум плавки большой интенсивности, результат взаимодействия сверхзвуковой струи окислителя или плазмы с расплавом, где частота звука (1):

$$f = \frac{c}{\lambda}; \quad (1)$$

где: f - частота звука,

c - скорость звука,

λ - длина волны акустического излучения. Из (1) скорость звука представляет:

$$c = \sqrt{kRT}; \quad (2)$$

где: k —показатель адиабаты;

R – газовая постоянная;

T - абсолютная температура, газа по которому распространяется акустическое излучение. Из уравнения (2) получаем T :

$$T = \frac{f^2 \lambda^2}{kR}; \quad (3)$$

Определяемая температура, в результате сканирования газового пространства печи, собственным акустическим излучением струи, является среднемассовой температурой газа в полости агрегата. Газы в полости сталеплавильного агрегата, результат химической реакции, выделяются из расплава. Выделяемые газы CO , по физическим свойствам [2], лучепрозрачные. Не подвержены нагреву, лучеиспусканием факела струи окислителя и плазмы. Влияние в газе второй фазы, до 250 г/м^3 , на скорость распространения звуковых возмущений [3], незначительно. Имеющийся алгоритм, позволяет получать информацию о физико-химических свойствах расплава в реальном масштабе времени (рисунки 1 и 2).

На рисунках 1 и 2 представлены схемы установки системы Accusteel и диаграммы, результат обработки шума плавки, акустической компьютерной системой, на электродуговой печи и конвертере. Где имеется информация, о поведении в реальном масштабе времени данных, по ходу технологического процесса, среднемассовой температуры, химического состава, поведение шлака (шлак металлической эмульсии) расплава.

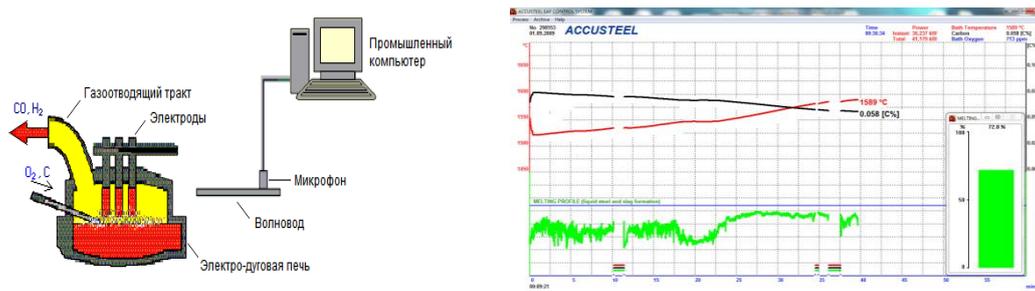


Рисунок 1 - Схема установки, компьютерной акустической системы Accusteel и диаграмма результатов обработки шума плавки, электродуговой печи

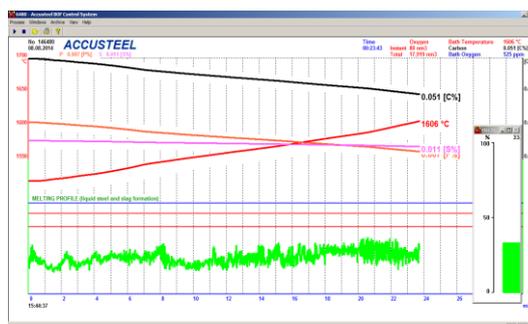
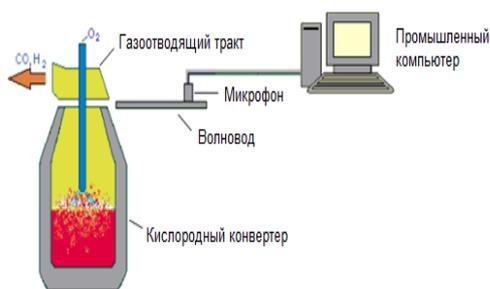


Рисунок 2 - Схема установки, компьютерной акустической системы Accusteel и диаграмма результатов обработки шума, конвертерной плавки

Для статистического и корреляционного анализа, данные температур и химического состава расплава, собирались с сертифицированных роботизированных компьютерных систем и системы Accusteel, установленных на агрегате, одновременно по ходу технологического процесса электродуговой печи садкой 100т. Бразилия. Обработка получаемой информации производилась, по инженерному методу, компьютерной программой Excel. Тарировка, акустической компьютерной системы, осуществляется по средним статистическим, математически ожидаемым показаниям, технологических данных, полученных за 3 – 5 минут до конца плавки.

Результаты статистического анализа, данных двух последних замеров температур конца плавки, определяемых системой термопара и системой Accusteel электродуговой печи переменного тока, садкой 100 т представлены в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что среднее или математически ожидаемые данные [6-7] T1°C и T2°C- определяемые термопарой и Ta1°C и Ta2°C - определяемые Accusteel, разнятся незначительно. Оценка погрешности определения температур производилась, [6-7] СтандОткл – стандартным отклонением. Погрешность температуры определяемой роботизированным комплексом термопарой составляет $\pm 34^\circ\text{C}$, свидетельствуя о большом разбросе определяемых данных, по сравнению с данными для определяемых температур системы Accusteel $\pm 9^\circ\text{C}$. Оценка корректности получаемой информации, проводилась с помощью корреляционного анализа, результат которого представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты статистического анализа данных двух последних замеров температур конца плавки

	T1°C	Ta1°C	T2°C	Ta2°C
Количество	255	251	142	137
Среднее	1622	1628	1632	1629
СтандОткл	± 34	± 9	± 34	± 9

Результаты корреляционного анализа данных таблицы 1, определяемых системой термопара и системой Accusteel, электродуговой печи переменного тока садкой 100т., представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Результаты корреляционного анализа

Корреляционные функции	T1°C(T2°C)	Ta1°C(Ta2°C)
Корреляционный коэффициент	0.44	0.97

Из таблицы 2 видно, что данные локальных температур определяемых компьютерной системой термопара, обладают коэффициентом корреляции 0,44, что является подтверждением некорректности информации, полученной термопарой. По сравнению с корректными 0,97, данными среднемассовых температур системы Accusteel. Причиной, некорректности данных, полученных компьютерной сертифицированной системой термопара, является локальность измерительного прибор, кратковременностью секунды съема и обработки инфор-

мации, в неоднородной высокотемпературной среде, расплаве. Информация, получаемая локально корректна, только для места и времени получения информации. Наличие интенсивных теплообменных процессов, в расплаве, делает измеряемую среду расплав, неоднородной и изменяющейся во времени.

Данные температур термопары и температур системы Accusteel не могут быть корректны, по отношению друг к другу, по причине физического несоответствия. Данные температуры, определяемые компьютерной системой термопара, локальны и случайны. Данные температур, определяемые компьютерной акустической системой Accusteel среднемассовые, определяемые непрерывно по времени хода плавки. Результаты корреляционных исследований, подтверждают некорректность температур, получаемых существующим локальным методом, сертифицированным компьютерным прибором термопарой.

Для проверки корректности получаемой информации, проведем графический анализ результатов корреляционного анализа, путем графического построением корреляционных данных функций температур определяемых, сертифицированной компьютерной системой термопара $T1^{\circ}C(T2^{\circ}C)$.

Из рис.3 функции $T1^{\circ}C(T2^{\circ}C)$ видно, что данные температур, определяемые компьютерной системой термопара некорректны, имеют большой разброс данных характеризующийся R^2 - квадратичными отклонениями и коэффициентом корреляции 0,44. Свидетельствуя о некорректном случайном характере получаемой информации, быстродействующим, локальным способом, роботизированной компьютерной системой - термопара, в неоднородной высокотемпературной среде, расплаве.

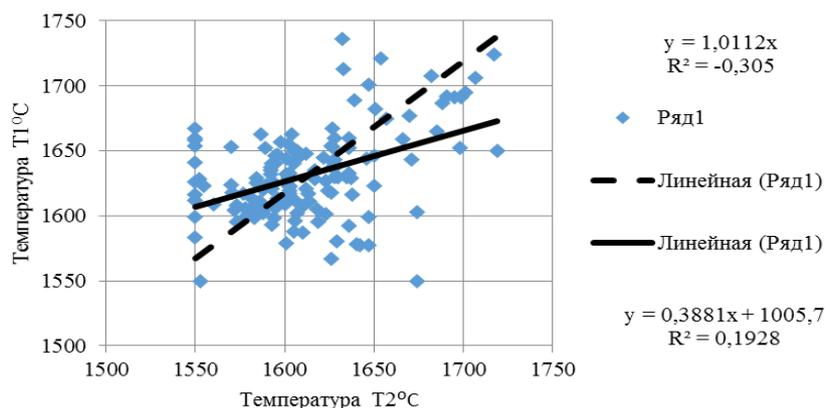


Рисунок 3 - Корреляция функции $T1^{\circ}C(T2^{\circ}C)$ определяемых локальным методом температуры расплава, компьютерной системой термопара

Аналогично графического построения функции $T1^{\circ}C(T2^{\circ}C)$ для сертифицированной компьютерной системы термопара, произведем графическое построение функции $Ta1^{\circ}C(Ta2^{\circ}C)$ данных среднемассовых температур, получаемых компьютерной системой Accusteel.

Из рисунка 4 функции $Ta1^{\circ}C(Ta2^{\circ}C)$ видно, что данные температур определяемые системой Accusteel, корректны, определяемый коэффициентом корреляции 0,97 с квадратичными отклонениями - R^2 подтверждающими корректность получаемой информации. Такая корреляция достижима, только в процессе получения среднемассовой, непрерывно получаемой по ходу процесса информации.

Если известна среднемассовая температура расплава, обладающая высокой достоверностью, получение информации о концентрации химических элементов расплава не представляет сложности. Металлургический процесс, базируется на термодинамических представлениях, изменениях концентрации химических элементов, в расплаве [4-5].

Корректная информация, о ходе технологического процесса, собранная в архив системой Accusteel, позволяет оптимизировать тепловой и шлаковый режимы технологического процесса. В качестве примера, рассмотрим диаграммы плавки, характеризующие процесс в начале эксплуатации системы Accusteel и после 25 суточной работы с системой Accusteel

по выданным рекомендациям. Ранее, до установки системы Accusteel на электродуговой печи о ходе технологического процесса, оператор имел только визуальную информацию, наблюдая и управляя процессом, через технологическое окно печи.

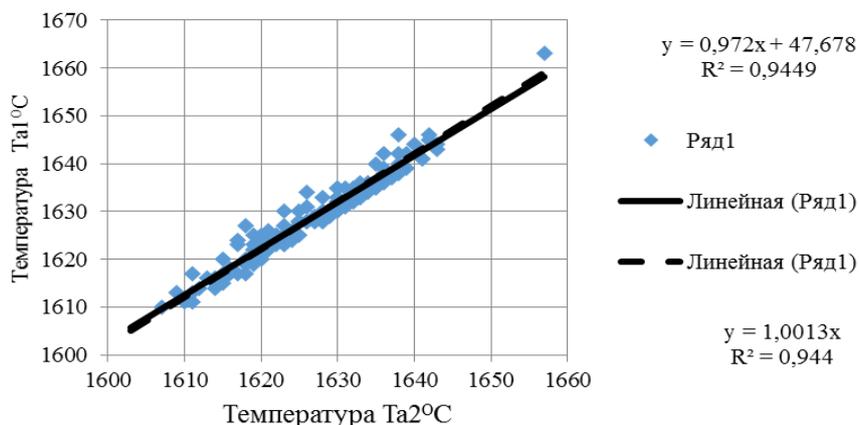


Рисунок 4 - Корреляция функции $Ta1^{\circ}C(Ta2^{\circ}C)$ среднемассовых температур определяемых акустической компьютерной системой Accusteel

Особенностью, технологического процесса выплавки стали, в современной электродуговой печи, использование энергии электрической и химической от подачи кислорода окислителя и природного газа, в соотношении 50 % на 50 %, при наличии “болото” до 10 % расплава в печи от предыдущей плавки. На имеющийся в печи расплав, подают первую порцию шихты, скрапа и шлак образующих присадок. Производят его оплавление в течении 8-10 первых минут работы печи. После остановки процесса, подают вторую порцию шихты, доводя шихту до полного плавления. Возможен технологический процесс на трех, четырех порциях шихты. Расчет шихты ведется с учетом качества скрапа и необходимости заполнения ванны металлом.

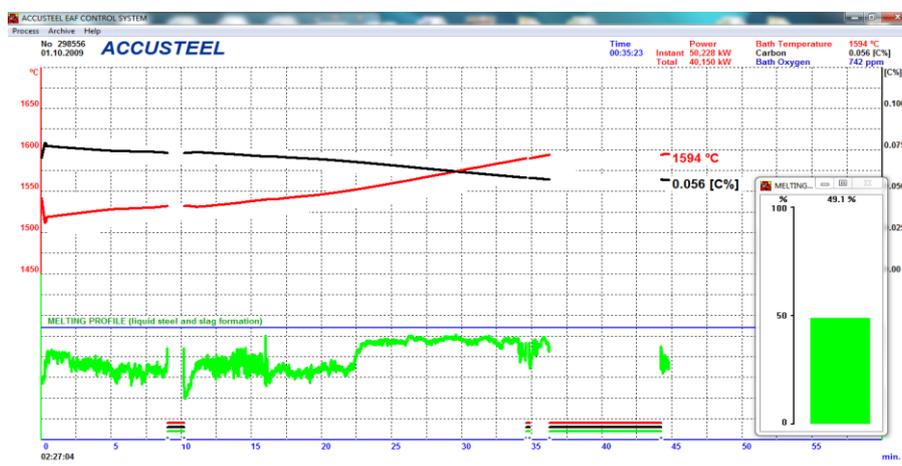


Рисунок 5 - Диаграмма плавки № 298556 от 01.10.2009 г.

На рисунке 5 представлена одна из первых плавки после установки системы на печи. Можно видеть, что плавление первой порции скрапа за первые 8 минут плавки не обеспечивает ее плавление, происходит только оплавление скрапа с уменьшением объема посаженного в печь металла. Плавление второй порции скрапа, обеспечивает формирование жидкой фазы ванны металла с шлаковой фазой, что происходит на 23 минуте плавки. Колебания зеленой кривой свидетельствует о скачивании шлаковой фазы закрывающей электроды, что приводит к нарушению технологического процесса, потери энергии. В результате такой работы израсходовано 40.15 мегаватт электрической энергии, с учетом вышесказанного на перedel истрачено 80.3 мегаватта энергии, с температурой выпуска стали 1594°С. Визуализа-

ция технологического процесса, позволила увидеть недостатки и сформулировать рекомендации. Работа технологического процесса по рекомендациям, выданным с использованием информации полученной с системы Accusteel. На рисунке 6 представлен результат оптимизации процесса выплавки стали.

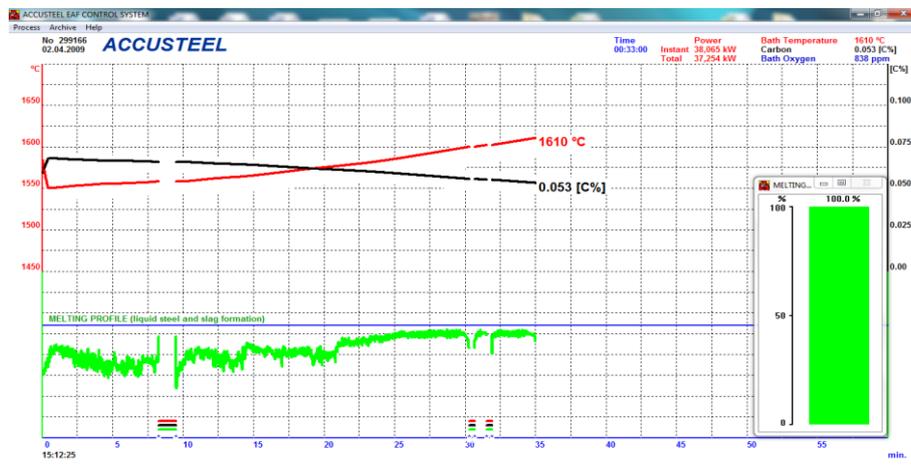


Рисунок 6 - Диаграмма плавки № 299166 от 02.04.2009 г.

Из рисунка 6 виден результат оптимизации технологического процесса, в течении двухнедельного использования информации, с системы Accusteel. Изменен энергетический и шлаковый режим плавки, шлак удерживали в печи, тем самым предотвращена работа, открытой дугой. В результате изменения технологического процесса, плавка сократилась с 35 минут 23 секунд до 33 минут работы печи, что привело к снижению затрат на 2.9 мегаватта электрической энергии и повышением температуры выпуска расплава с 1594°C до 1610°C увеличив температуру выпуска на 16 °C. Изменение шлакового режима плавки, предотвратило зависания скрапа. Дальнейшая оптимизация процесса может привести к повышению производительности печи с существенной экономией энергетических затрат.

Рассмотрим, опыт использования системы Accusteel, на одном из самых передовых предприятий США, фирмы Nucor, электродуговой печи постоянного тока садкой 150т.. Контроль и управление технологическим процессом, осуществляется за 2 – 3 минуты до конца плавки, роботизированным комплексом определением температуры термпарой, расчетным путем по определяемой температуре концентрации углерода % C в расплаве.

Результаты статистического анализа определяемых двух последних температур конца плавки и концентраций углерода, в расплаве 150т. электродуговой печи постоянного тока, представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Результаты статистического анализа определяемых двух последних температур конца плавки и концентраций углерода

	T1°F	Ta1°F	T2°F	Ta2°F	%C1	%Ca1	%C2	%Ca2
Количество	148	151	99	113	142	146	99	119
Среднее	2990	2973	2953	2969	0.036	0.035	0.036	0.035
СтанОткл	±41	±27	±59	±30	±0.003	±0.004	±0.003	±0.005

Из таблицы 3 видно, что средние данные определяемых температур термпарой концентрации углерода и системой Accusteel, разнятся не значительно. Стандартные отклонения – СтанОткл, характеризующие погрешность температур расплава, определяемых компьютерной системой термопара, вдвое превосходят погрешности температур, определяемых системой Accusteel. Произведем оценку корректности получаемой информации.

Результат корреляционного анализа данных таблицы 3, определяемых температур и концентраций углерода расплава, представлен в таблице 4.

Таблица 4 - Результат корреляционного анализа

Корреляционные функции	T1°F (T2°F)	Ta1°F (Ta2°F)	%C1%(C2)	%Ca1%(Ca2)
Корреляционный коэффициент	0.72	0.98	0.22	0.99

Из таблицы 4 видна некорректность температур определяемых термопарой и концентрации углерода, определяемых роботизированным комплексом, по сравнению с корректной информацией определяемых данных системой Accusteel.

Произведем проверку получаемой информации графическим построением исследуемых функций.

Из рисунка 7 видно, что данные температур, определяемые локальным методом, системой термомпара, имеют высокий коэффициент корреляции 0.72. Графическое построение корреляционных функций указывает на разброс данных определяемых квадратичными отклонениями R^2 . Свидетельствуя о случайном характере получаемой информации, определяемой компьютерной системой контроля температуры – термомпара.

Результаты графического построения данных функций корреляционного анализа данных среднемассовых температур определяемых системой Accusteel (рисунок 8).

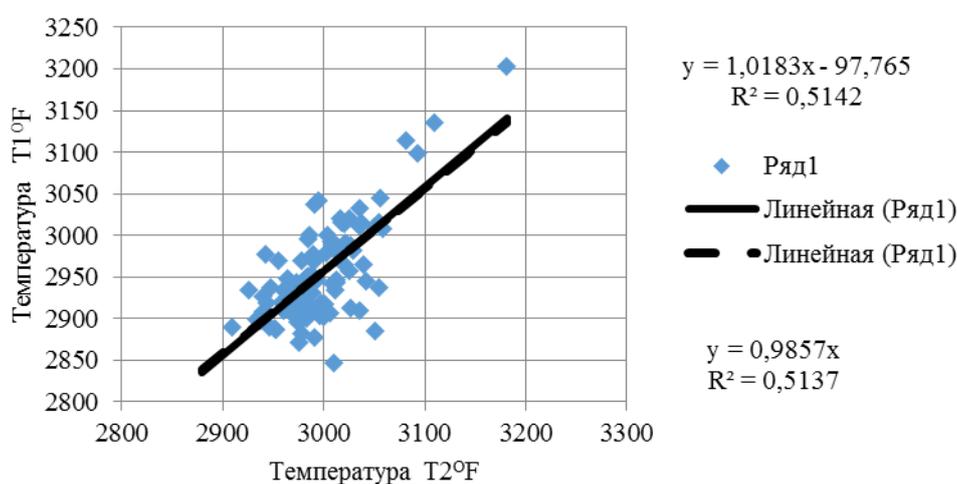


Рисунок 7 - Корреляция функции T1°F (T2°F), температур определяемых локальным методом компьютерной системой термомпара

Из рисунка 8 видно, что данные среднемассовых температур определяемые системой Accusteel корректны, о чем свидетельствуют коэффициент корреляции 0.98 с квадратичными отклонениями $R^2 - 0.96$.

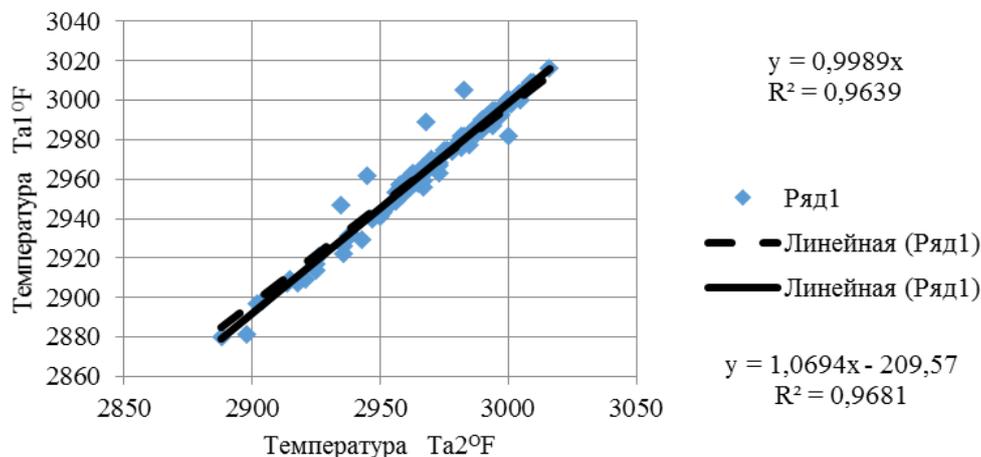


Рисунок 8 - Корреляционная функция Ta1°F (Ta2°F) среднемассовых температур системы Accusteel

Одним из основных технологических параметров, является содержание концентрации % C – углерода в расплаве. Контроль концентрации углерода в расплаве на печи, ведется компьютерной системой, на базе определяемых локальных случайных температур, системой термопара.

Результаты графического построения расчетных данных по локальным некорректным данным определяемых температур определяемых роботизированным комплексом, представлены на рисунке 9. Из рисунка 9 видно, что данные концентрации углерода, полученные расчетным путем с использованием некорректных данных температур имеют большой разброс, о чем свидетельствует R^2 квадратичные отклонения.

Результаты построения корреляционных функций, расчетных данных среднемассовой концентрации углерода % C по корректным данным определяемых температур рисунок 10.

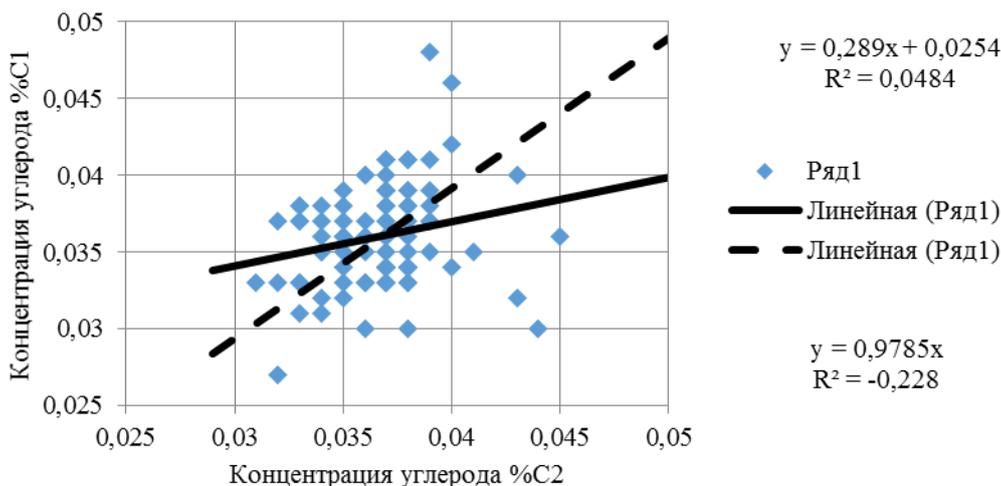


Рисунок 9 - Корреляция функции %C1(%C2), концентрации углерода определяемая компьютерной системой на базе температур системы термопара

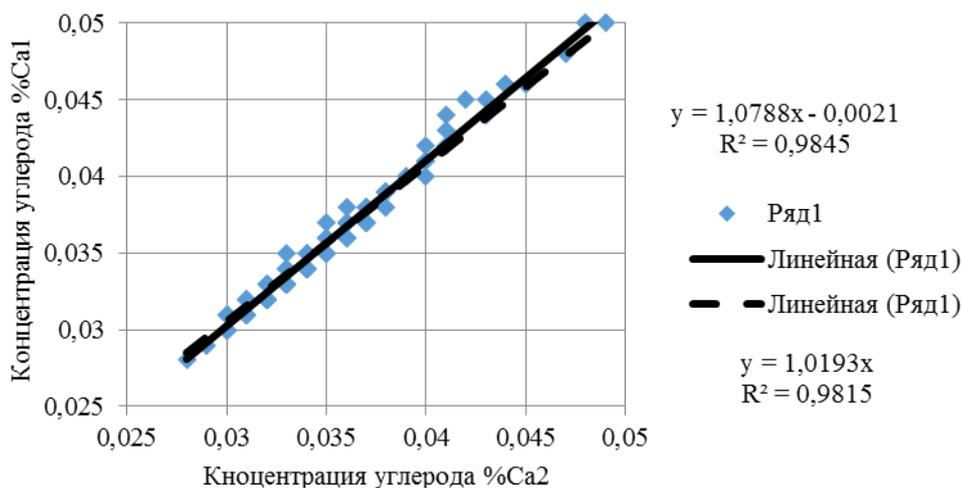


Рисунок 10 - Корреляция функции %Ca1(%Ca2), среднемассовой концентрации углерода, определяемая компьютерной системой Accusteel, на баз температур системы Accusteel

Из рисунка 10 видна корректность определения концентрации углерода в расплаве, на базе данных температур определяемых системой Accusteel. Корректность, определяемых среднемассовых температур системой Accusteel, позволяет расчетным путем корректно, определять концентрации химических элементов в расплаве. О чем свидетельствует коэффициент корреляции определяемой среднемассовой концентрации углерода %C 0.99 и данные квадратичных отклонений R^2 - 0.98.

Рассмотрим технологические особенности процесса выплавки стали по диаграммам хода технологического процесса в начале оптимизации процесса и результат оптимизации. Диаграмма, визуализации основных технологических показателей, процесса плавки в электродуговой печи постоянного тока садкой 150 т. представлены на диаграмме хода технологического процесса (рисунок 11).

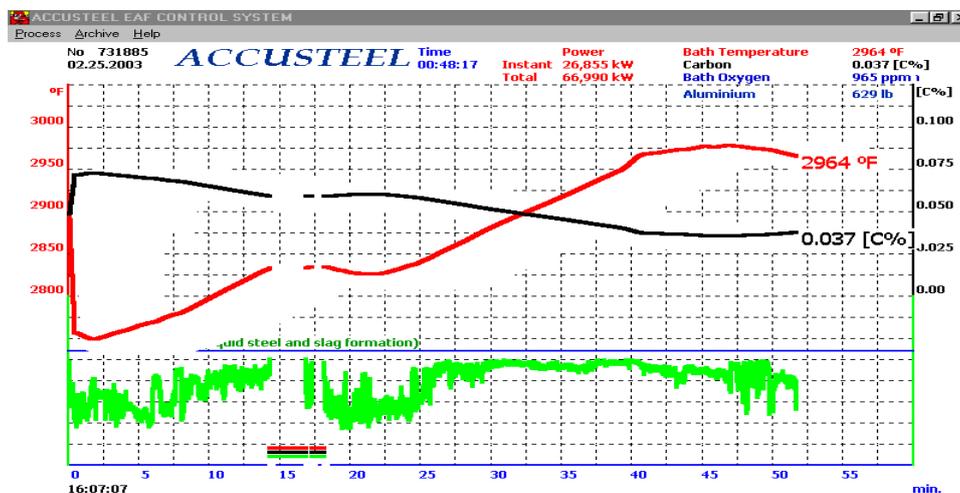


Рисунок 11 - Диаграмма хода технологического №731885 от 02.25.2003г.

Диаграмма хода технологического процесса, зафиксированная в начале испытаний системы Accusteel, на электродуговой печи постоянного тока, представлена на рисунке 11. Из рисунка видно, что с 27 минуты процесса, сформировалась ванна расплава, наступает период рафинирования расплава, в закрытом режиме дуги. Начиная с 40 минуты, в течении 12 минут процесса, процесс ведут открытой дугой, причиной тому интенсивное скачивание шлаковой фазы закрывающей дугу.

После 9 месяцев эксплуатации системы Accusteel (рисунок 12), технологический процесс плавки оптимизирован. Оптимизация процесса заключалась в изменении шлакового и энергетических режимов плавки. Цикл плавки с 72 минут, сократился до 48 минут, с экономией 6 мегаватт энергии как электрической, так и энергии от химической реакции кислородного дутья на плавку.

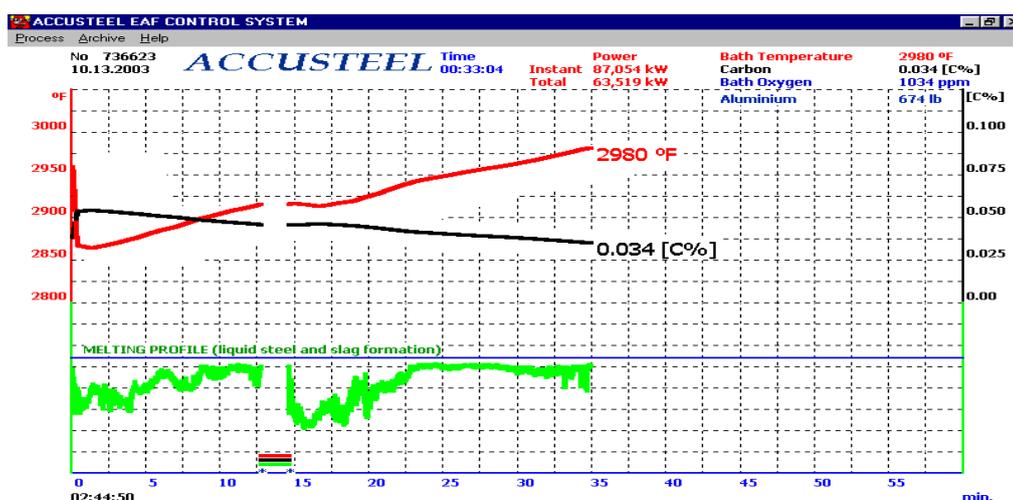


Рисунок 12 - Диаграмма хода технологического №736623 от 10.13.2003г.



Рисунок 13 - Диаграмма среднемесячной производительности на электродуговой печи постоянного тока садко 150т., в результате оптимизации технологического процесса, использованием информации с системы Accusteel

В результате использования информации с системы Accusteel, в течении девяти месяцев рис.14 производительность 150т. электродуговой печи постоянного тока в среднем возросла с 21-22 плавок в сутки до 30.

Если в электродуговом переделе контроль процесса, замер температуры и взятием пробы металла, осуществляю через технологическое окно печи, без остановки процесса, то для конвертерного передела, контроль возможен после остановки процесса или с использование роботизированных систем по ходу.

Рассмотрим возможности использования системы Accusteel на конверторе, где используется компьютерная система контроля температуры расплава термопара “бомба”. Исследования проводились, с использованием системы Accusteel на конверторе садкой 80т., фирма Mannesmann Бразилия. Известно, что конвертерный передел, контролируется визуально по факелу на горловине конвертера, с использованием опыта оператора. Контроль температуры по ходу плавки, за 3-4 минуты или за 15-20 % дуть, до конца процесса, без остановки процесса, осуществляют компьютерной системой термопара, путем погружения в расплав термопары “бомба”. Химический состав расплава, определяется локальным методом, взятием пробы расплава, на экспресс анализ, в конце плавки после остановки технологического процесса.

Результаты статистических данных температур определяемых погруженной термопарой “бомба” за 3 – 4 минуты до конца технологического процесса и химического состава расплава в конце плавки, представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Результаты статистических данных температур и химического состава расплава в конце плавки

	T1°C	Ta1°C	T2°C	Ta2°C	%C1	%Ca1	%C2	%Ca2	%P1	%Pa1	%P2	%Pa2
Количество	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Среднее	1617	1616	1560	1618	0.038	0.042	0.19	0.041	0.01	0.01	0.012	0.013
СтанОткл	±27	±16	±24	±17	±0.0111	±0.004	±0.2 1	±0.004	±0.0037	±0.0035	±0.0035	±0.0036

где: T1°C - температура определяемая термопарой “бомба”, вторая температура, для проведения статистического и корреляционного анализа взята температура T2°C определяемая термопарой в ковше. Для статистического и корреляционного анализа химического состава расплава, использовались данные определения концентрации % C- углерода в конверторе %C1 и %C2 для фосфора %P - концентрации фосфора в конверторе %P1 и фосфор %P2 в ковше. Данные по температуре и химическому составу, определяемые системой Accusteel,

Ta1°C – температура, концентраций химических углерода %Ca1 и фосфора %Pa1, определялись во время технологического процесса, измерений производимых “бомба”, конце плавки 100 % дутья, температур Ta2°C, концентраций углерода %Ca2, фосфора %Pa2.

Из таблицы 5 видно, что средние температуры T1°C и Ta1°C совпадает. Имеется разница в СтанОткл – стандартных отклонениях, погрешностях определения температур и химическому составу расплава, разницу можно объяснить локальностью определения данных для термопары, неоднородностью среды расплава, в котором имеет место интенсивные теплообменные процессы, сопровождаемые конвективными течениями, обусловленные наличием градиента температур. Для данных определяемых системой Accusteel, среднемассовых температур, характеризующих теплофизические свойства расплава. Для оценки достоверности получаемой информации, проведен корреляционный анализ, данных определяемых компьютерными системами.

Результаты корреляционного анализа данных таблицы 5 температуры химического состава расплава, представлены в таблице 6.

Таблица 6 - Результаты корреляционного анализа

Корреляционные функции	T1(T2)	Ta1(Ta2)	C1(C2)	Ca1(Ca2)	P1(P2)	Pa1(Pa2)
Коэффициент корреляции	0.03	0.97	-0.022	0.97	0.6	0.97

Результаты корреляционного анализа (таблица 6), подтверждают некорректность получаемой информации, температур определяемых системами термопара и химического состава расплава. Корреляция данных определяемых температур и концентрации химического состава 0.97, свидетельствует о корректности определяемых данных, системой Accusteel.

Оценка работы компьютерных систем, контроля основных технологических показателей, на конверторе садкой 300т. Россия НЛМК. Получение информации о работе компьютерных систем контроля, установленных на конвертере, требовало проведения плавки с промежуточной остановкой технологического процесса. Промежуточная остановка технологического процесса, проводилась после 80 % дутья, на остановке производились замеры температуры термопарой с отбором пробы металла на химический анализ и замером температуры с отбором металла на химический анализ, в конце дутья 100 % дутья. Данные заносились в таблицы, и сопоставлялись с данными определяемыми системой Accusteel. Плавки, записанные в архиве системы Accusteel, анализировались путем получения диаграмм (рисунок 14), получаемые данные температур и химического состава заносились в таблицы данных плавки для сравнения с данными работающих на агрегате компьютерных систем, определения температуры термопарой, с данными компьютерной системы экспресс анализ химического состава.

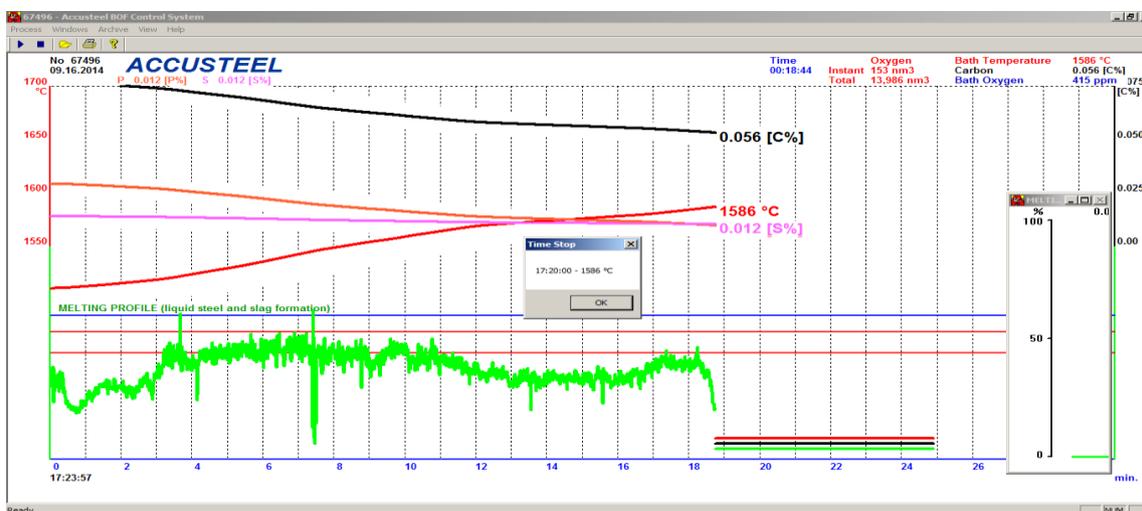


Рисунок 14 - Диаграмма плавки № 67496 от 09.16.2014г. 80 % дутья

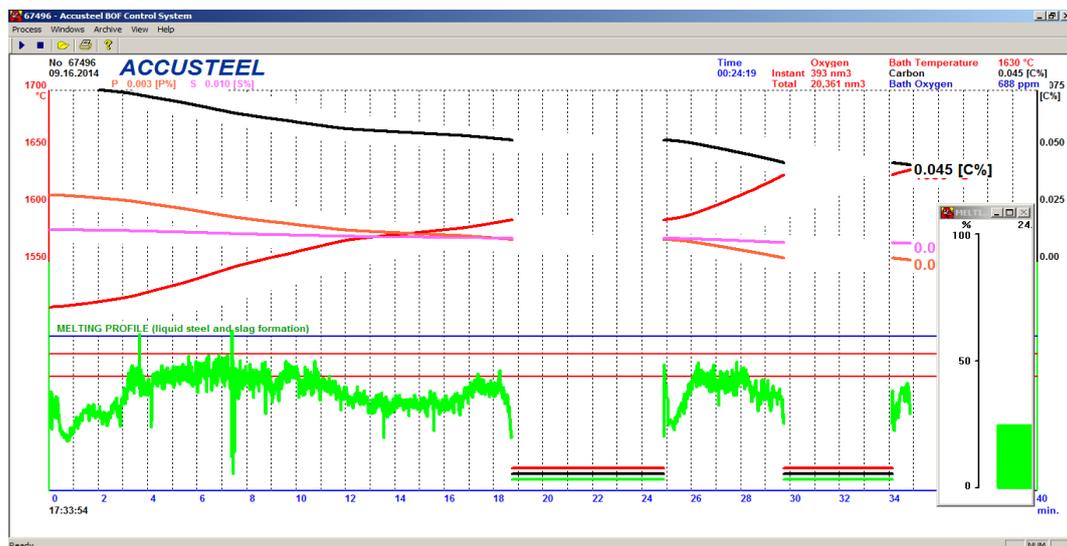


Рисунок 15 - Диаграмма плавки № 67496 от 09.16.2014г. 100% дутья

Сравнительные результаты, статистической обработки данных, температур и химического состава расплава плавок, с промежуточной остановкой 80% - 100% дутья, с данными температур и химического состава расплава, с данными полученными системой Accusteel, представлен в таблице 7.

Таблица 7 - Сравнительные результаты статистической обработки данных температур и химического состава расплава плавок

	Конвертор - 80% продувки							
	T1°C	Ta1 °C	%C1	%Ca1	%S1	%Sa1	%P1	%Pa1
Количество	49	65	57	65	59	65	59	65
Среднее	1572	1595	0.61	0.054	0.018	0.012	0.024	0.011
СтанОткл	±25	±23	±0.27	±0.006	±0.006	±0.001	±0.010	±0.004

Продолжение таблицы 7

Конвертор - 100% продувки							
T2°C	Ta2 °C	%C2	%Ca2	%S2	%Sa2	%P2	%Pa
64	65	53	65	53	65	52	65
1680	1621	0.049	0.047	0.012	0.010	0.005	0.005
±23	±22	±0.017	±0.005	±0.004	±0.001	±0.002	±0.003

Из таблицы 7 можно видеть парадоксальные результаты при сравнении результатов представленных в литературе[5] таблица 8.

Изменение концентрации углерода от температуры расплава представлены в таблице 8 [5].

Таблица 8 - Изменение концентрации углерода от температуры расплава

%C-Углерод	4	2	1.5	1	0.5	0.2	0.1	0
T-металла°C	1180	1388	1428	1464	1495	1522	1530	1539
%C-Углерод	4	2	1.5	1	0.5	0.2	0.1	0
T-металла°C	1180	1388	1428	1464	1495	1522	1530	1539

Данные таблицы 8 свидетельствует, что в расплаве T1°C – температура 1572°C, не может сопровождаться концентрацией углерода %C - 0.61, которая может соответствовать 1500°C. Аналогичная ситуация с конечной температуре T2°C - 1680°C концентрация углерода %C2 0.049. В результате дальнейших исследований, конечных температур плавки, определяемых компьютерной системой термопара, была установлена фальсификация результатов определения

данных температуры [8]. Температуры, химический состав расплава определяемые системой Accusteel, согласуются с результатами, опубликованными в литературе [5-6].

Корреляционный анализ данных плавки с промежуточной остановкой 80% - 100% дутья представлен в таблице 9.

Таблица 9 - Корреляционный анализ данных плавки с промежуточной остановкой 80% - 100% дутья

Корреляционные функции	T1°C (T2°C)	Ta1°C (Ta2°C)	%C1(%C2)	%Ca1(%Ca2)
Коэффициент корреляции	0.08	0.93	0.065	0.92

Продолжение таблицы 9

%S1(%S2)	%Sa1(%Sa2)	%P1(%P2)	%Pa1(%Pa2)
0.8	0.9	0.6	0.9

Данные корреляционного анализа компьютерных систем установленных на агрегате представленные таблицы 9, свидетельствуют, что данные температур и концентраций химического состава расплава, определяемые компьютерными системами локального определения системой термопара и системой экспресс анализом интерферометрией, некорректны, соответственно низкой достоверностью. Причиной некорректности, определяемых сертифицированными приборами, локальность и быстроедействие определения данных в высокотемпературной неоднородной среде, расплава. Данные определяемые системой Accusteel, средних массовых температур и химического состава расплава, корректны, о чем свидетельствует коэффициентом корреляции 0,9 – 0,93.

Анализ технологического процесса позволил определить недостатки и сформулировать рекомендации по изменению технологического процесса.

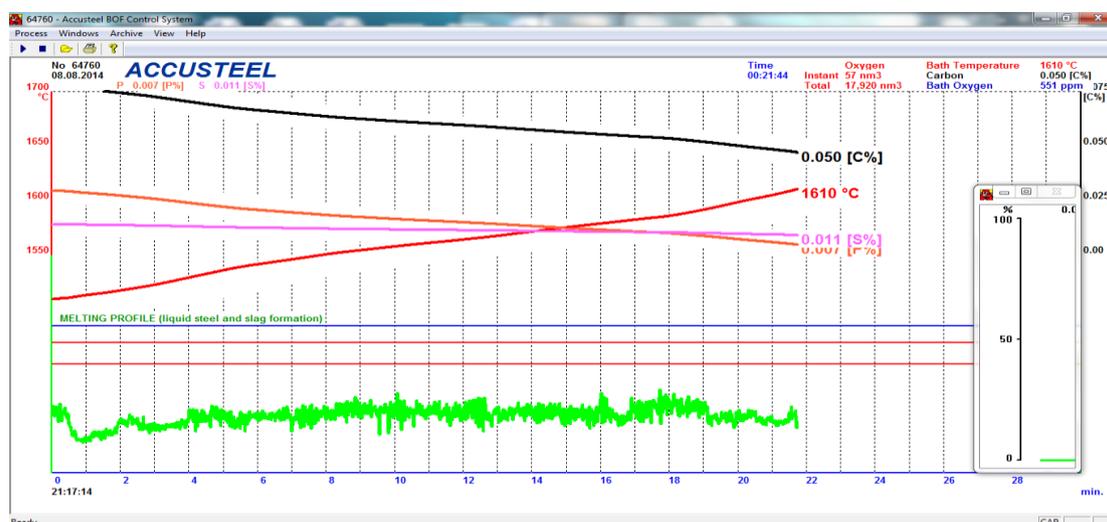


Рисунок 16 - Диаграмма ведения технологического процесса плавки № 64760 от 08.08.2014г.

Анализ существующей технологии принятой на заводе, по диаграммам системы Accusteel, установил, что имеет место работа технологического процесса, с низкой шлаковой фазой, не закрывающим сверхзвуковую струю окислителя, истекающего из сопел фурмы, (рисунок 16). Такое ведение технологического процесса, приводит к образованию открытого, высокотемпературного факела, горения расплава в окислителе с температурой до 4000°C в стехиометрии. Открытый факел, препятствует усвоению выделяющегося тепла расплавом, перегревает футеровку в шлаковом поясе, что приводит к ее разрушению. Для устранения этого недостатка, выданы рекомендации по ведению шлаковой кривой, в области, отмеченной двумя красными линиями на диаграмме плавки.

Прошло десять дней работы с системой Accusteel, попытка усовершенствования шлакового режима плавки увенчалась успехом рис 18.

Из рисунка 17, диаграммы технологического процесса плавки, отражено совершенствование шлакового режима плавки, поведение шлаковой кривой приближается к требованию рекомендации.

На рисунке 18 показан результат воздействия на шлаковую фазу тем, или иным, технологическим приемом, таким как изменение положения фурмы, подаваемым расходом кислорода, присадок извести и других материалов. Операторы убедились в возможности управления, формированием шлак металлической фазы, в реальном времени, необходимой для ведения технологического процесса.

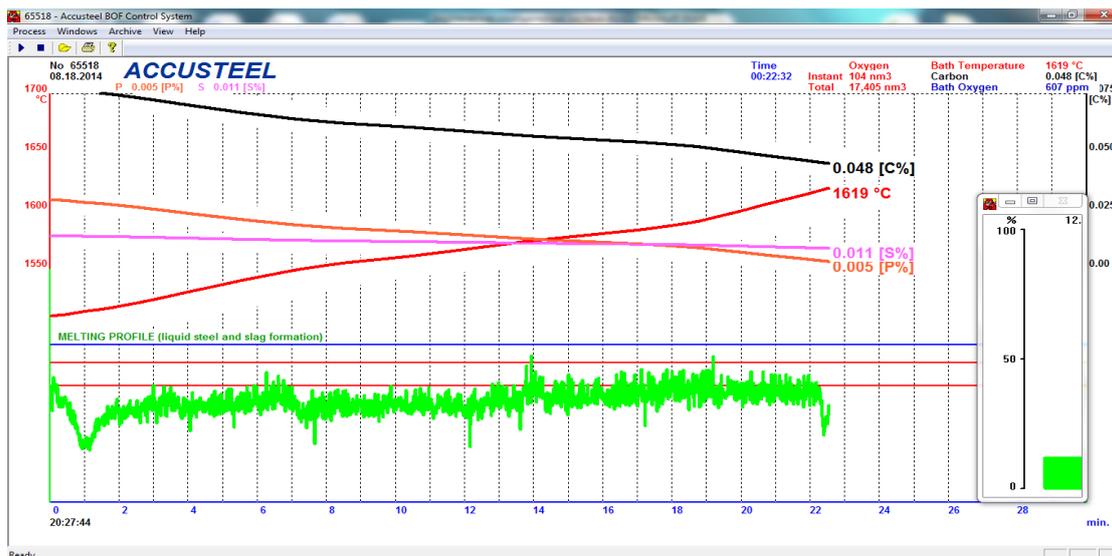


Рисунок 17 - Диаграмма ведения технологического процесса плавки № 65518 от 08.18.2014г.

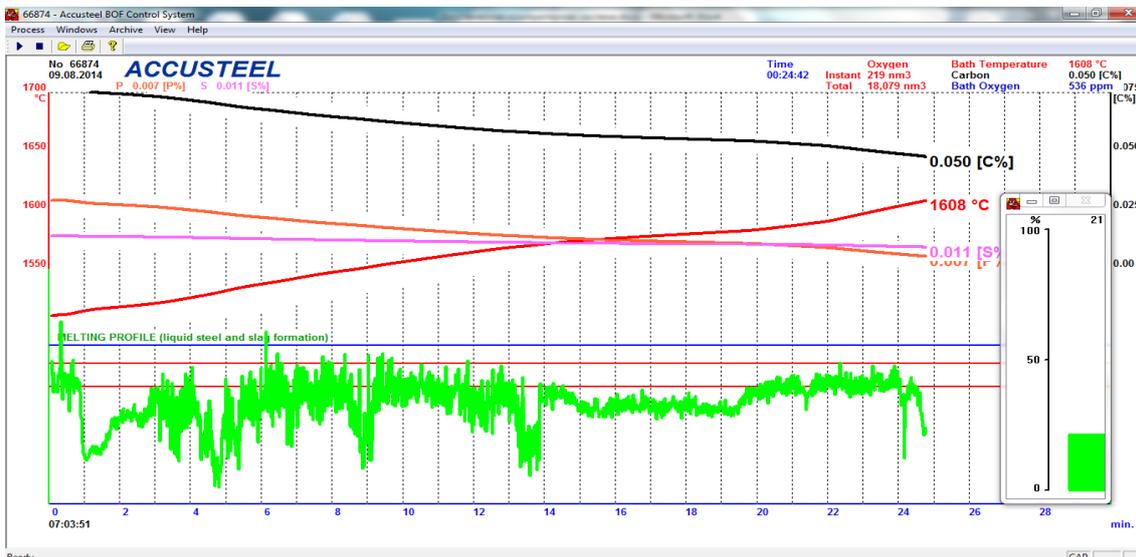


Рисунок 18 - Диаграмма ведения технологического процесса плавки № 66874 от 09.08.2014 г.

Прошло больше, двух месяцев, использования системы Accusteel. Оператору научились управлять шлаковым процессом, путем присаживаемых материалов. При этом повысилась температура с 1610°C рис.17 до 1635°C рис.20 выпуска полупродукта, расплава. Изменение технологического процесса, позволило увеличить температуру выпуска расплава в среднем на 15°C, что может существенно изменить энергетические затраты.

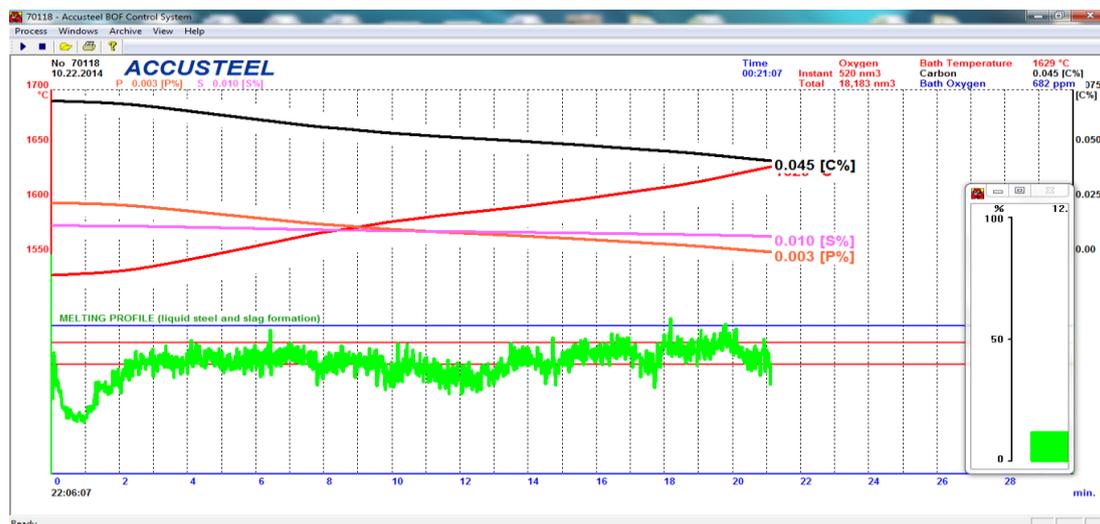


Рисунок 19 - Диаграмма ведения технологического процесса плавки
№ 70118 от 10.22.2014г.

Выводы

1. Представлены результаты статистического и корреляционного анализа, технологических данных температур и химического состава расплава в электродуговых печах и конвертерах. Установлено, что сертифицированные компьютерные системы контроля технологического процесса, определяемые данные температур и химического состава расплава, обладают коэффициентом корреляции 0.02 – 0.72, свидетельствуя о некорректности получаемой информации. Отсутствие корректной информации вынуждает металлургов производить выпуск стали с перегревом на 80 - 120°C;

2. Альтернативой, сертифицированным компьютерным системам определения температуры и химического состава расплава, предлагается акустическая компьютерная система Accusteel. Доказано, что система Accusteel метод определения температуры и химического состава расплава в режиме реального времени, корректна, о чем свидетельствуют коэффициенты корреляции 0.93 – 0.99;

3. Система Accusteel, позволяет получать информацию в реальном времени по ходу плавки о поведении шлака металлической эмульсии, что позволяет контролировать и управлять шлаковым и энергетическим режимом плавки. Управление энергетическим (дутовым, электрическим) и шлаковым режимом плавки, позволяет оптимизировать процесс с повышением до 30% производительности агрегата с экономией 20 % затрачиваемой энергии, 10 % повышение выхода годной продукции, снижению раскислителей и ферросплавов, ликвидацией выносов, выбросов, сокращением образования вредных газов, улучшением труда сталеваров;

4. Получаемая, системой Accusteel информация, передается в компьютерные сети, обеспечив полное управление технологическим процессом. Базис для создания компьютерной автоматизированной системы, управления технологическим процессом АСУТП - технологии XXI века.

Библиографический список

1. Сайт Металлургия стали. <http://metall-splav.ru/>
2. Х. Кухлинг Справочник по Физике . – М. : Мир. 1982г. – 519с.
3. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа . – М. : Наука. 1978г. – 736с.
4. Бигеев А.М. Металлургия стали // Челябинск «Металлургия» Челябинское отделение 1988. – 480 с.
5. Меджибожский М.Я. Основы термодинамики и кинетики сталеплавильных процессов // Издательство «Вища школа», 1986. 280 с.
6. Prof. Dr. P. Profos Herausgeber Handbuch : ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИМЕРЕНИЯ Том 3. AUFLAGE VULKAN-VERLAG-ESSEN 1984. 490 p.

7. Румшинский Л.З. – «Некоторые элементы теории вероятности». Наука Издательский дом, Москва, 1976. – Р.239

8. Шлик О. Исследование технологического процесса выплавки стали в конвертере 300т. ОАО «НЛМК» акустической компьютерной системой Accusteel. II Международная научно - техническая конференция 7 – 9 октября 2015 года Научно технический прогресс в черной металлургии г. Череповец Сборник трудов с.99

УДК 669.168, 669.046

ТЕХНОЛОГИИ ВЫПЛАВКИ РАФИНИРОВАННОГО ФЕРРОХРОМА И ПРЕДПОСЫЛКИ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ШЛАКА ОТ САМОРАССЫПАНИЯ

*Акуов А.М., Келаманов Б.С., Самуратов Е.К., Жумагалиев Е.У.,
Куантаева М.Т., Өтесін А.А.*

*Актюбинский региональный государственный университет имени К.Жубанова,
г.Актобе, Республика Казахстан, akuov.am@mail.ru*

Аннотация. В статье освещена проблема и причины саморассыпания шлаков рафинированного феррохрома и выполнен обзор технологий выплавки рафинированных марок феррохрома с приведением теоретических основ ферросплавных процессов. Также с целью улучшения технико-экономических показателей процесса производства рафинированных марок феррохрома предложено изучить многокомпонентную оксидную систему $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ в области, характеризующей состава шлаков рафинированного феррохрома, с помощью которых можно уточнить некоторые технологические параметры.

Ключевые слова: рафинированный феррохром, шлак, ферросплавные процессы, кремний-алюминиевые сплавы, технико-экономические показатели, предотвращение саморассыпания.

REFINED FERROCHROME SMELTING TECHNOLOGIES AND PREVENTION PREREQUISITE OF SLAG FROM SELF-DESINTEGRATION

Akuov A.M., Kelamanov B.S., Samuratov E.K., Zhumagaliev E.U.,

Kuantaeva M.T., Otesin A.A.

*Aktobe Regional State University named after K.Zhubanov
Aktobe city, the Republic of Kazakhstan, akuov.am@mail.ru*

Abstract. In the paper showed the problem and causes of self-desintegrating of refined ferrochrome slags and performed review of refined grades ferrochrome smelting technologies with ferroalloy processes theoretical basics. Also for this purpose to improving process performance parameters of refined ferrochrome production in this paper suggested to research multicomponent oxides $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ system. It is necessary to investigate the area of $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ system, characterizing of refined ferrochrome slag compositions for specializing, some technological parameters.

Keywords: refined ferrochrome, slag, ferroalloy processes, silicon-aluminum alloys, performance parameters, self-desintegrating prevention.

В развитии черной металлургии в рыночных условиях большое значение имеет рациональное и эффективное использование природных ресурсов и резервов промышленности, включая улучшение качества металлургической продукции и усовершенствование технологии. Такого же подхода требует и металлургия хромистых ферросплавов, которые применяются в производстве высококачественных марок нержавеющей, конструкционной, инструментальной, коррозионностойкой, жаропрочной сталей и сталей специального назначения, производство которых связано с развитием космической техники, энергетики, машинострое-

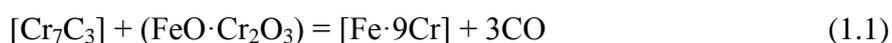
ния, авиации и сельского хозяйства. В процессе легирования хромом повышаются пределы прочности и текучести стали при медленном снижении относительного удлинения. В некоторых случаях, например в углеродистых сталях, присутствие хрома увеличивает их твердость и износостойкость. При содержании в стали 3-12% хрома увеличивается ее окислительная стойкость, а при концентрации хрома более 12% улучшаются нержавеющие и кислотостойкие свойства. Также хром широко применяют при производстве сложнолегированных сталей, что придает последним высокие свойства. Довольно успешно применяется хром при легировании чугуна. На сегодняшний день черная металлургия потребляет свыше 70% добываемого хромового сырья. Наряду с другими хромистыми ферросплавами, при легировании стали нашли широкое применение средне- и низкоуглеродистые марки феррохрома, называемые рафинированным феррохромом.

Основное назначение рафинированных марок феррохрома - использование их в качестве легирующей добавки при производстве хромоникелевых и хромистых (суперферритных) сталей. Располагая уникальными и богатейшими запасами хромовой руды, Казахстан входит в число основных производителей рафинированного феррохрома, при этом занимая лидирующие позиции. Производство данного ферросплава в Казахстане представлено Актюбинским заводом ферросплавов (АктЗФ) АО «ТНК «Казхром». Данные марки феррохрома выплавляют металлургическим способом и практически полностью поставляют в зарубежные страны. Технологическая схема, применяемая на АктЗФ, аналогична технологиям зарубежных стран и имеет одинаково нерешенные технологические задачи: относительно низкая степень извлечения ведущего элемента, неэффективное использование восстановителей, увеличение удельного расхода сырья и электроэнергии. Основываясь на вышеназванных нерешенных задачах, технология требует усовершенствования.

Отличительной особенностью рафинированных марок от высокоуглеродистого феррохрома, кроме ограничений по фосфору, сере и другим вредным примесям, является более низкое содержание углерода. Поэтому при производстве рафинированного феррохрома, за исключением отдельных процессов с использованием углерода [1-2], более широкое развитие и применение получили металлургические способы.

Как известно, на данное время различают несколько способов выплавки рафинированных марок феррохрома, отличающихся между собой как по виду используемых восстановителей и шихтовых материалов, так и по аппаратурно-технологическому оформлению, а именно:

- рафинирование высокоуглеродистого феррохрома от углерода окислением последнего хромитовой рудой по реакции (1.1) [3]:



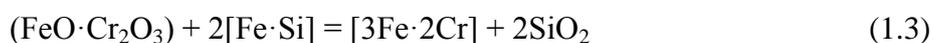
Этот способ нашел широкое применение в Германии. Принимая во внимание тип используемого восстановителя (углерод высокоуглеродистого феррохрома), следует ожидать, что процесс рафинирования от углерода необходимо вести в отдельном агрегате, т.к. хром и железо являются карбидообразующими элементами. Этим можно предсказать трудность получения низкоуглеродистых марок рафинированного феррохрома;

- рафинирование высокоуглеродистого феррохрома от углерода окислением газообразным кислородом воздуха или чистым кислородом в конвертере по химизму (1.2) [1,4]:



Этот способ разработан и внедрен на Актюбинском заводе ферросплавов в производстве среднеуглеродистого феррохрома при совместной разработке технологии с участием ЦНИИЧМ;

- восстановление хрома и попутно железа из хромитовой руды кремнием ферросилиция (способ Беккерта) по реакции (1.3) [5-6]:



Этот способ в полном объеме не нашел применения вследствие получения феррохрома с пониженным содержанием хрома. Однако, этот процесс может использоваться при вы-

плавке феррохрома с применением ферросилиция для довосстановления хрома из шлака перед выпуском из печи, а также, в зависимости от требований потребителей, может быть применен для выплавки низкоуглеродистого феррохрома с пониженным содержанием хрома;

- алюминотермическое восстановление оксида хрома. Существуют флюсовый и бесфлюсовый варианты выплавки [7-8]. Этот способ нашел широкое распространение в производстве особо низкоуглеродистых марок феррохрома и металлического хрома по реакции (1.4):



- рафинирование передельного ферросиликохрома от кремния окислением кремния кислородом (способ Джина), содержащимся в оксидах хромитовой руды по реакции (1.5) [9-10]:



Этот способ в настоящее время практикуется на ЧЭМК, Актюбинском и Серовском заводах ферросплавов и долгое время использовался на Запорожском заводе ферросплавов [11-13]. По отработанности технологии, относительной дешевизне (по сравнению с алюминотермией) восстановителя, аппаратному оформлению (в руднотермических печах с трансформатором мощностью 3,5-7 МВА) и доведенным содержанием хрома в металле (т.е. феррохром не разубоживается кремнием, как в случае применения ферросилиция), данный способ нашел наиболее широкое распространение в промышленности;

- восстановление хромитовой руды ферросиликоалюминием (ФСА). Химизм восстановления выглядит следующим образом по реакции (1.6):



Данная технология получения рафинированных марок феррохрома является разработкой Химико-металлургического института им. Ж.Абишева [14-16].

Как было отмечено, выплавку рафинированного феррохрома производят в рафинировочных печах с трансформаторами мощностью 3,5-7 МВА [1-2] с наклоняющейся ванной, по конструкции идентичных дуговым сталеплавильным печам. Существует также и другая разновидность этого процесса, осуществляемая методом смешивания в высокотемпературном реакторе (ковше) предварительно выплавленных в отдельных агрегатах рудно-известкового расплава и жидкого или твердого (кускового) ферросиликохрома [17-18]. Данный способ позволяет получить феррохром с содержанием углерода менее 0,06%, так как исключен контакт расплава с электродами, которые являются источниками поступления углерода в количестве 60-70% [2].

Печной и внепечной (ковшевой) способы хорошо зарекомендовали себя на отечественных и некоторых зарубежных промышленных предприятиях. Как и любой другой процесс, оба способа имеют как свои достоинства, так и недостатки. При этом выбор способов определяется технологическими и материальными аспектами.

Анализ практики производства рафинированного феррохрома показывает, что печная и внепечная металлургия широко распространены и успешно применяются в промышленности. Каждый из отмеченных способов имеет как преимущества, так и недостатки. Но, несмотря на успешную практикуемость и распространенность данных технологий, необходимо отметить, что технико-экономические показатели процессов еще остаются низкими. Возможно, это вызвано неэффективным использованием восстановителя или некачественным составом потребляемого шихтового материала.

В настоящее время на ферросплавных заводах, выплавляющих хромистые ферросплавы, остро стоит вопрос о качестве используемого сырья, т.е. высокомагнезиальных хромовых руд с пределами содержания оксида магния 16-20%. Закономерно, что повышение содержания пустой породы приводит к снижению источника ведущего элемента – оксида хрома. В результате, наблюдается ухудшение технико-экономических показателей работы печей и рост потерь хрома со шлаком. Эти факты требуют проведения исследований фазовых соотношений и равновесий в системе $\text{CaO}\text{-MgO}\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ в области, характеризующей

составы шлаков рафинированного феррохрома, с помощью которых можно уточнить некоторые технологические параметры.

Изучение фазового строения пятикомпонентной системы оксидов $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ и термодинамическое исследование восстановительных реакций хрома кремнием и алюминием носят фундаментальный характер. Данные разработки имеют существенное значение для практики производства хромистых ферросплавов и могут быть использованы при разработке новых и совершенствовании применяемых способов выплавки различных марок феррохрома.

Исследования по разработке технологии выплавки рафинированного феррохрома с применением в качестве восстановителя – сплава из алюминия, кремния и хрома носят прикладной характер. Её отличие от ранее проведенных работ заключается в базировании на результатах изучения особенностей диаграмм фазового строения и состояния многокомпонентных систем и на результатах экспериментально-теоретических исследований фазовых переходов в сложных системах.

Актуальность проблемы заключается в необходимости усовершенствования технологии производства рафинированного феррохрома путем разработки теоретических и технологических основ, способствующих повышению технико-экономических показателей наряду с решением задачи переработки магнезиальных хромовых руд и предотвращения силикатного распада конечных шлаков.

В настоящее время при производстве рафинированного феррохрома наблюдается снижение качества используемой хромовой руды, характеризующейся повышенным содержанием пустой породы, в которой содержание оксида магния составляет ~17-20%, что при рудной электротермии неблагоприятно влияет на термофизические свойства шлаков, приводя к потере металла со шлаком в виде корольков. Наблюдается ухудшение технико-экономических показатели процесса, это объясняется увеличением удельного расхода шихтовых материалов и электроэнергии, снижением степени извлечения ведущего элемента и ростом кратности шлака. Кроме этого, в силикотермии рафинированного феррохрома остро стоит вопрос подверженности конечных отвальных шлаков саморассыпанию. Мелкодисперсный распавшийся шлак наносит серьезный ущерб окружающей среде, занимая обширные территории [1, 15-16].

Разработана технология выплавки рафинированного феррохрома с использованием в качестве восстановителя сплава из алюминия, кремния и хрома в лабораторных и укрупненно-лабораторных условиях. На основании полученных результатов показана принципиальная возможность повышения технико-экономических показателей процесса выплавки рафинированного феррохрома посредством замены ферросиликохрома на сплав из алюминия, кремния и хрома с повышением степени извлечения хрома на 5-10%, снижением кратности шлака до 2,48-1,95 и сокращением расхода извести на 30-35%.

Библиографический список

1. Карноухов В.Н., Воронов Ю.И., Зайко В.П., Жучков В.И. Технология низкоуглеродистого феррохрома. -Екатеринбург: ИМет УрО РАН, 2001. - 482 с.
2. Дуррер Р., Фолькерт Г. Металлургия ферросплавов. Пер. с нем. –М.: Metallurgizdat, 1956. – 362 с.
3. Карсанов Г.В. Плавильщик ферросплавов. –М.: Metallurgizdat, 1954. -267 с.
4. Лякишев Н.П., Гасик М.И. Металлургия хрома.-М.: ЭЛИЗ, 1999. -582 с.
5. Елютин В.П., Павлов Ю.А., Левин Б.Е. и др. Производство ферросплавов. –М.: Metallurgizdat, 1957. – 436 с.
6. Tomasik Edmund. La fabrication du ferro-chrome suraffine avec utilisation du ferro-silicium // J. four electr. et inds. electrochim. –1965. №70, -P. 219–221.
7. Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф. и др. Аллюминотермия. –М.: Металлургия, 1978. – 424 с.

8. Гриненко В.И. Улучшение качества хромистых ферросплавов. –Алматы: ТОО «Принт», 2000. – 50 с.
9. Рысс М.А. Производство ферросплавов. -М.: Металлургия, 1985. -344 с.
10. А. С. 152475. СССР. Способ производства феррохрома / Сахарук П.А., Бобкова О.С., Дмитриовская Г. Д.; 1963, Бюл. №1.
11. Дуррер Р., Фолькерт Г. Металлургия ферросплавов. Пер. с нем. –М.: Металлургия, 1976. – 506 с.
12. Шестаков С.С, Волков В.С., Вертий И.Г. и др. Выплавка низкоуглеродистого феррохрома из магнезиальных хромитовых руд // Сталь. –1980. -№12. – С. 1075–1076.
13. Пат. 116364 ЧССР. Способ производства феррохрома / Sizmarik Pavel.
14. Предпатент. 19055 РК. Способ выплавки рафинированного феррохрома. Байсанов С.О., Толымбеков М.Ж., Алмагамбетов М.С. и др.; опубл. 15.01.08, Бюл. №1.
15. Алмагамбетов М., Байсанов С., Избембетов Д. и др. Усовершенствование технологии получения рафинированного феррохрома // Промышленность Казахстана. -2008. -№1. – С. 86-87.
16. Акуов А.М. Разработка технологии выплавки рафинированного феррохрома с применением комплексного сплава АХС (алюминий-хром-кремний): дисс. ... канд. техн. наук.: 05.16.02. -Караганда: ХМИ, 2010. - 148 с.
17. Бродский А.Я., Королев А.А., Сердитов Ю.П. Получение малоуглеродистого феррохрома с использованием жидкого ферросиликохрома // Сталь. –1978. -№6. – С. 519–521.

УДК 669. 245

ОБЪЁМНЫЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ НИКЕЛЯ, СОДЕРЖАЩИХ ВРЕДНЫЕ ПРИМЕСИ ВИСМУТ, СУРЬМУ, СВИНЕЦ.

Филиппов К.С.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Москва, Россия, ksfilipp45@gmail.com*

Аннотация. С привлечением параметров структурно-чувствительных свойств - плотности, поверхностного натяжения исследованы расплавы никеля, содержащие вредные и малоизученные примеси висмута, сурьмы, свинца. Установлено повышение плотности расплава с увеличением содержания примесей и появление компрессионного эффекта. Поверхностное натяжение росло после добавки висмута, снижалось с добавками сурьмы и после расплавления металла со свинцом.

Ключевые слова: расплавы системы ($Ni - Bi$, $Ni - Sb$, $Ni - Pb$), плотность, поверхностное натяжение, адсорбция, структурные свойства, степень компрессии.

VOLUMETRIC AND SURFACE PROPERTIES OF NICKEL MELTS CONTAINING HARMFUL IMPURITIES BISMUTH, ANTIMONY, LEAD.

Filippov K.S

*Institute of Metallurgy and Materials Science. A.A. Baykova RAS,
Moscow, Russia, ksfilipp45@gmail.com*

Abstract. With the involvement of the parameters of the structural-sensitive properties - density, surface tension, nickel melts containing harmful and poorly studied impurities of bismuth, antimony, lead were investigated. An increase in the melt density with an increase in the content of impurities and the appearance of a compression effect have been established. The surface tension

increased after the addition of bismuth, decreased with the addition of antimony and after the metal was melted with lead.

Keywords: *system melts (Ni - Bi, Ni - Sb, Ni - Pb), density, surface tension, adsorption, structural properties, degree of compression.*

Примеси висмута, сурьмы, свинца, являются вместе с оловом одними из самых вредных и малоизученных примесей, в литейных жаропрочных сплавах на основе никеля. Достаточно присутствия небольших количеств этих элементов на стадии плавки для изменения прочностных свойств у сплава. Значительные потери прочности появляются уже при содержаниях тысячных и десятитысячных долей процента примеси. Эффект от воздействия примесей цветных металлов в сплаве приводит к резкому ухудшению его прочностных и пластических свойств особенно в режиме нагрева под нагрузкой. Сплавы никеля, содержащие 0,002 – 0,005 мас % висмута легко разрушаются [1] при горячей обработке давлением. Поэтому для получения высоких служебных свойств необходима высокая степень чистоты по составу и подготовка шихтовых материалов. Проблема исключения попадания вредной примеси в расплав не находит своего решения так как сопряжена с непростыми условиями их реализации. При малой растворимости примеси или её отсутствия развитие получают процессы вытеснения примеси из объёма к границам, растущих кристаллов. В твёрдом металле влияние примесных элементов в основном рассматривается характером их взаимодействия с кристаллической решёткой металла-основы, соотношением размеров атомов и валентностью. Охрупчивание тугоплавких металлов сохраняется при растворимости примеси, не превышающей 0,0001 мас. %. На пластичный металл с ГЦК решёткой также распространяется вредное влияние примесей. Тысячные доли массового процента висмута приводят к охрупчиванию никеля и меди. Для хрупкого разрушения образца достаточно заполнение одноатомного слоя висмута по границам зёрен. Поэтому чистота сплавов по вредным примесям, так же как и легирование является одним из основных факторов, определяющих свойства сплава. Методом электронно-микроскопической автордиографии установлено, что легкоплавкие элементы увеличивают ширину зоны диффузионной подвижности границ зёрен, а тугоплавкие уменьшают. Снизить концентрацию примеси в граничном слое можно используя закалку от высоких температур нагрева твердого металла или из расплава. Увеличению пластичности сложных жаропрочных сплавов способствуют добавки редкоземельных элементов, образующих с примесью соединения с более высокой температурой плавления. Снизить количество вредной примеси можно при использовании технологий плавки вакуумного или кислородно-вакуумного рафинирования с подбором окислительного потенциала. В процессе вакуумной плавки [2] за 40 мин. наиболее полно до 10^{-4} % масс. из расплава удалялся свинец и висмут, хуже сурьма и олово. Интенсивность перемешивания объёма металлической ванны, подвижность её поверхности рассматриваются основными факторами увеличения эффективности процесса рафинирования. В среде инертного газа при давлении 1 атмосфера из расплава железа сурьма не удалялась, удалялись только свинец и висмут. При дополнительной продувке расплава вакуумной плавки аргоном [3] скорость удаления примеси цветных металлов висмута и свинца возрастала в 5 раз относительно плавки без продувки. Сурьма является сильным поверхностно активным элементом в расплаве железа [4], имеет низкую температуру плавления. Это должно способствовать усилению процесса испарения примеси, но не получает экспериментального подтверждения. Скорость удаления вредной примеси сильно сдерживается развитием диффузионных процессов. Поэтому, интенсивность перемешивания объёма металлической ванны, подвижность поверхности рассматриваются основными факторами увеличения эффективности процесса рафинирования. Из данных литературных источников следует, что самые большие трудности в процессах рафинирования расплава от вредных примесей вызывает удаление сурьмы. Практически отсутствуют сведения, касающиеся влияния примесей висмута, сурьмы, свинца на структурные и физико-химические свойства расплава жаропрочных сплавов или их основы никеля. Поэтому, в настоящей работе делается попытка учесть состояние расплава в процессе его рафинирования от примесей

для снижения эффекта их вредного влияния.

Материалы и методика эксперимента. Образцы металла плавки сравнительных опытов, содержащих висмут, сурьму, свинец готовили в вакуумной электрической печи сопротивления с графитовым нагревателем. Шихтой плавки служили чистый никель марки ДНК, свинец, сурьма полупроводниковой чистоты. Металл плавил в корундовых тиглях при температуре 1550 °С. На начальной стадии с применением вакуума и чистого аргона на завершающей. В плавках использовали защитный корундовый экран, препятствующий процессу взаимодействия расплава с атмосферой печи. Готовый слиток резали на две части. Одну часть использовали для получения лигатуры. Другую часть и лигатуру для получения образцов с заданным содержанием примеси. Содержание висмута в лигатуре из данных химического анализа составило 0,52мас.%, сурьмы – 0,67мас.%, свинца - 0,6 мас. %. Один из образцов соответствовал чистому никелю. Содержание кислорода и азота определяли на (анализаторе ТС 600 “Лесо”, чувствительность обнаружения 0,0001-0,0002 мас %.)

Таблица 1 - Содержание примесей в расплавах Ni – Bi, Ni – Sb, Ni – Pb

Bi, мас. %	Без добавок	0,01	0,025	0,05
[O], мас. %	0,0013	0,0015	0,0014	0,002
[N], мас. %	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005
Sb, мас. %	Без добавок	0,01	0,025	0,05
[O], мас. %	0,0013	0,0051	0,0043	0,0037
[N], мас. %	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005
Pb, мас. %	Без добавок	0,01	0,025	0,05
[O], мас. %	0,0013	0,00081	0,00091	0,00134
[N], мас. %	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005

Плотность и поверхностное натяжение определяли в одном опыте методом большой капли (Найдич Ю. В., Ерёмченко В. М.) с использованием горизонтальной электрической печи сопротивления с графитовым нагревателем. Внутри графитового нагревателя устанавливали молибденовый экран в виде трубы, где находились исследуемый образец, подставка и вольфрам-рениевая термopapa. С торца экрана подавали аргон высокой чистоты. В качестве подложки использовали корундовую чашку. Край чашки затачивали на нож до образования правильной окружности, способствующей формированию симметричной капли. Масса исследуемых образцов составляла около 20 г. Положение подложки с образцом контролировали по проекции изображения на матовый экран с помощью оптического устройства. На экране формировалось увеличенное в 15 раз изображение капли. Выдержка между измерениями составляла 5 минут, температурный интервал 20 – 30 °С. Объем капли рассчитывали с использованием компьютерных программ методом интегрирования таблично заданной функции. Погрешность расчётов не превышала 0.1 % от объема капли. Плотность расплава определяли с точностью до 0,01 г/см³, поверхностное натяжение методом Дорсея с погрешностью ± 2 %. Объем подложки определяли пикнометрическим методом.

Результаты эксперимента. Увеличение степени очистки металлов и снижение влияния вредных примесей является одним из направлений улучшения служебных свойств выпускаемой металлопродукции. Положительный эффект от удаления вредных примесей, таких как висмут, свинец, сурьма сопоставим с легированием сплава дорогостоящими компонентами. Повышение качества металла различного назначения зависит также от направленного формирования структуры и свойств жидкой фазы. От приобретённых свойств расплава в значительной степени зависят и свойства твёрдого металла. Задачей настоящей работы являлось исследование поведения малоизученных примесей висмута, сурьмы и свинца в расплавах никеля основы жаропрочных сплавов и повышения информационно качественной стороны проблемы удаления примеси. Состояние расплавов, содержащих примеси висмута и

сурьмы [5, 6] исследовали по параметрам структурно-чувствительных свойств, плотности и поверхностного натяжения. В настоящей работе, рассматриваются, как общие признаки от влияния вредных примесей на свойства расплавов никеля с использованием концентрационных зависимостей плотности и поверхностного натяжения в системах (Ni – Bi, Ni – Sb, Ni – Pb), так и индивидуальные присущие только одной системе. Графические зависимости плотности от состава на рисунке 1 характеризуются гладкими кривыми в режимах нагрева и охлаждения, ростом величин относительно чистого металла по мере увеличения содержания примеси. Увеличение плотности расплава проявляется в виде компрессионного эффекта и действия сил межчастичного взаимодействия. Величины плотности при низкой температуре имели существенно более высокие значения, чем при высокой температуре. Изотермы плотности передаются гладкими кривыми, экстраполируются в область сверхнизких содержаний примеси. Появление отрицательных отклонений от закона Генри становится фактором существенных изменений в структурных и физико-химических свойствах расплава.

$\rho, \text{г/см}^3$

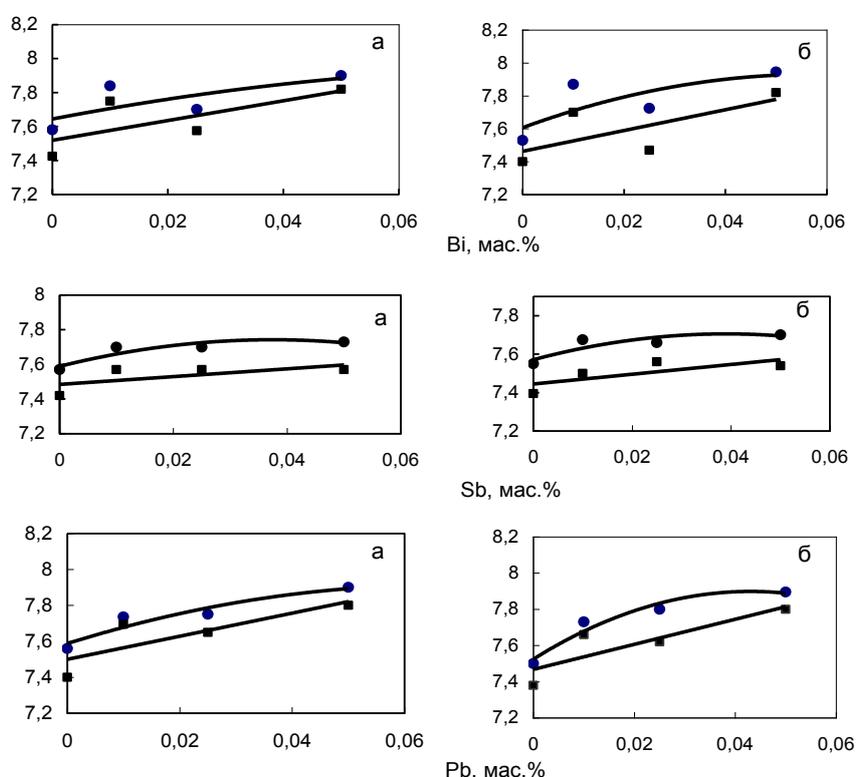


Рисунок 1 - Зависимость плотности расплава никеля от содержания висмута при температуре 1485 – ● и 1640 °С – ■, от содержания сурьмы при температуре 1480 – ● и 1640 °С – ■, от содержания свинца при температуре 1500 – ● и 1650 °С – ■. В режиме нагрева – а, охлаждения -б.

Зависимости плотности и поверхностного натяжения расплавов системы Ni – Sb от состава исследовали при температуре 1480 и 1640 °С в режиме нагрева и охлаждения. Данные зависимости характеризуются поверхностной активностью сурьмы и сильным снижением величин. В режиме нагрева наблюдали относительно сильное расхождение изотерм поверхностного натяжения от температуры. В режиме охлаждения значения поверхностного натяжения при низкой и высокой температуре располагались достаточно близко. По этому признаку можно предполагать влияние другого компонента на свойства расплава. Таким элементом мог стать кислород, находящийся в неравновесном состоянии в режиме охлаждения. Поэтому, важно установить связь между величиной поверхностного натяжения в двух режимах плавки и адсорбцией компонента на границе фаз.

Изотермы поверхностного натяжения системы Ni – Pb (рисунок 2) строили при тем-

пературах 1500, 1650 °С в режиме нагрева и охлаждения расплава. С увеличением содержания свинца после плавления металла формировался расплав с более низкими значениями поверхностного натяжения. Нагрев расплава сопровождался увеличением поверхностного натяжения в результате гомогенизации раствора, растворения ассоциаций свинцовой фазы, перехода свинца с поверхности раствора в объём. В каждом отдельном случае изотерме соответствовал свой уровень значений поверхностного натяжения. Следовала хорошая экстраполяция значений поверхностного натяжения от состава на нулевую точку и на интервал сверх низких содержаний свинца важный для оценки прочностных свойств твёрдого металла. Состояние растворов в области сверх низких содержаний свинца можно рассматривать как дальнейшее разбавление раствора.

$$\sigma, \text{мДж/м}^2$$

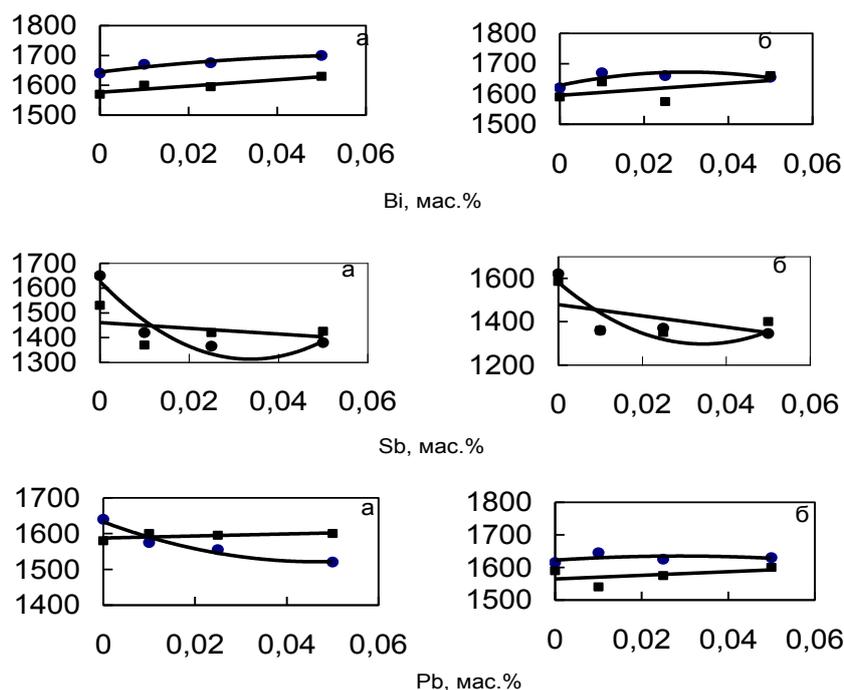


Рисунок 2 - Зависимость поверхностного натяжения расплава никеля от содержания висмута при температуре 1485 – ● и 1640 °С – ■, от содержания сурьмы при температуре 1480 – ● и 1640 °С – ■, от содержания свинца при температуре 1500 – ● и 1650 °С. В режиме нагрева – а, охлаждения - б

Чтобы лучше понять физический смысл процессов, определяющих развитие поверхностных явлений в двух режимах плавки, используем связь между величиной поверхностного натяжения и соответствующей адсорбцией компонента Г. Из выражения адсорбции Гиббса можно определить адсорбцию компонента на поверхности в зависимости от концентрации раствора и температуры. Вид кривых адсорбции сурьмы (рисунок 3), построенных с использованием уравнения Гиббса, передаёт зависимость подобную изотерме адсорбции Лангмюра. Изотерма адсорбции позволяет определять состав на поверхности расплава в зависимости от концентрации компонента в объёме. Изотерма адсорбции сурьмы участка низких температур при 1480 °С в режиме нагрева находится существенно выше кривой изотермы высоких температур 1640 °С. Снижение величины адсорбции предполагает уменьшение количества адсорбированного вещества на поверхности, переход сурьмы в объём до установления нового равновесия. В режиме охлаждения количество адсорбированного вещества в области высокой температуры приближалось к значениям, относящимся области низкой температуры. В каждом случае происходит образование примерно равного количества адсорбированного вещества и с одинаковой поверхностной активностью компонента.

$\Gamma, 10^4 \text{ моль/см.}^2$

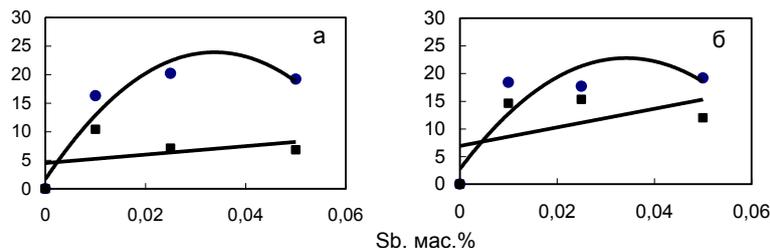


Рисунок 3 - Изотермы адсорбции сурьмы в расплаве никеля при температуре 1480 – ● и 1640 °С – ■. В режиме нагрева - а и охлаждения - б .

Сближение значений двух изотерм по параметрам адсорбции можно объяснить появлением неравновесного кислорода в режиме охлаждения расплава и его совместной адсорбцией с сурьмой. Сурьма вытесняет кислород из объема расплава на поверхность и в большей степени при высоких температурах. Из рассмотренных зависимостей следует наличие способности у сурьмы вытеснять кислород из структуры расплава в вакансии дырки и к межфазным границам. В процессах вакуумного рафинирования в зависимости от насыщения расплава кислородом поверхность будет механически блокироваться кислородом, что снижает эффективность процесса массопереноса. Влияние свинца на свойства расплава как примеси находится в области низких концентраций растворов, подчиняющихся закону Генри. Изотерму адсорбции можно искать в виде зависимости, адсорбированного на поверхности вещества, от концентрации в растворе с использованием уравнения Гиббса. Адсорбирующееся на поверхности вещество в зависимости от концентрации в объеме может находиться в виде ассоциаций свинцовой фазы или остаточного кислорода. Вид изотермы адсорбции, построенной при температуре 1500 °С, представлен на графике (рисунок 4) имеет сходство с изотермой Лангмюра, учитывающей процесс насыщения и заполнения адсорбционной поверхности монослоем вещества. Положительная адсорбция имела место в двух случаях. В первом это при низкой температуре и режиме нагрева, где адсорбция свинца принимала максимальные значения и во втором при смене температурных режимов, когда адсорбция компонента имела более низкие положительные значения. Во всех остальных случаях адсорбция принимала отрицательные значения, что соответствовало уходу компонента с межфазной границы - места зарождения и роста новой фазы. Система на основе никеля по примесям является двух компонентной, где одновременно присутствуют свинец и остаточный поверхностно активный кислород. Поэтому, отсутствие поверхностно активного компонента на поверхности расплава может быть результатом блокирования свинцом процесса выхода кислорода на межфазную границу. С позиции проведения процесса рафинирования металла от примеси наибольший интерес представляет первый и второй случай, при котором реализуется произвольный переход примеси кислорода из объема на межфазную поверхность. В этом случае возникают условия, препятствующие развитию процесса блокирования свинцом выхода кислорода на межфазную границу и тем повышающие эффективность процесса рафинирования металла от вредной примеси кислородом, но снижающие эффективность вакуумного рафинирования.

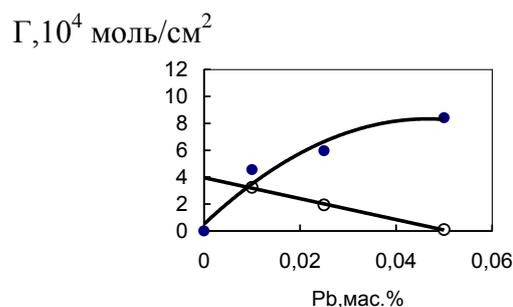


Рисунок 4 - Изотерма адсорбции свинца в расплаве никеля в режиме нагрева при температуре 1500 °С- ● и охлаждения при температуре 1650 °С. – о.

Работа выполнялась по государственному заданию № 007 – 00129 – 18 – 00.

Библиографический список

1. Рябов А.В., Трофимов Е.А. Совершенствование методики исследования растворимости висмута в никеле. Вестник Южно – Уральского государственного университета. Серия металлургия. № 34, 2010 г, С. 32 - 34.
2. Бояршинов В.А., Шалимов А.Г., Щербаков А.И... Рафинирующие переплавы стали и сплавов в вакууме. М., Металлургия, 1979, 304 с.
3. Чернов Б.Г. О кинетике испарения примесей из расплавов железа и никеля в вакууме. Металлы. 1972, N 3, с. 76 – 80.10.
4. Гольштейн Я.Е., Мизин В.Г. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали. М. Металлургия, 1986, 272 с.
5. Филиппов К.С.. Исследование объёмных и поверхностных свойств расплавов никеля, содержащих примесь висмута, по параметрам плотности и поверхностного натяжения. Металлы, № 4, 2017 г., с. 77 – 83.
6. Филиппов К.С.. Исследование объёмных и поверхностных свойств расплавов никеля, содержащих примесь сурьмы. Металлы, № 4, 2018 г., с. 86 – 95.

УДК 536.42; 621.7; 620.18

ЗАРОЖДЕНИЕ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ РАСПЛАВЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ СФЕРИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

Черепанова В.К.^{1,2}, Черепанов А.Н.¹

¹*Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН,
Новосибирск, Россия, ancher@itam.nsc.ru*

²*Новосибирский государственный технический университет,
Новосибирск, Россия, vera.k.cherepanova@gmail.com*

Аннотация. Предложена математическая модель гетерогенного зарождения твердой фазы в металлическом расплаве, модифицированном высокоактивированными тугоплавкими наночастицами сферической формы. Модель разработана с учетом влияния размерных и капиллярных эффектов. Получены выражения для свободной энергии образования и скорости зарождения центров кристаллизации на поверхности сферических нанозатравок. Численные эксперименты проводились для алюминия, модифицированного частицами карбида кремния.

Ключевые слова: модифицирование, наночастицы, гетерогенное зародышеобразование, кристаллизация, математическое моделирование.

NUCLEATION OF SOLID IN METAL MELT MODIFIED WITH SPHERICAL NANOPARTICLES

Cherepanova V.K.^{1,2}, Cherepanov A.N.¹

¹*Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics SB RAS,
Novosibirsk, Russia, ancher@itam.nsc.ru*

²*Novosibirsk State Technical University,
Novosibirsk, Russia, vera.k.cherepanova@gmail.com*

Abstract. A mathematical model of the heterogeneous nucleation of a solid phase in a metal melt modified with highly activated refractory spherical nanoparticles is proposed. The model is developed taking into account the influence of size and capillary effects. Expressions for the formation free energy

and the nucleation rate of crystallization centers on the surface of spherical nanoseeds are obtained. Numerical experiments were carried out for aluminum modified with SiC particles.

Keywords: nanoparticles, heterogeneous nucleation, crystallization, mathematical modeling

Для получения высокодисперсной однородной зеренной структуры литых металлов и сплавов можно использовать технологию наномодифицирования [1, 2]. В этом случае специально подготовленные тугоплавкие наночастицы вводят в расплав, где они становятся готовыми центрами кристаллизации. При этом скорость гетерогенного зародышеобразования на таких частицах-подложках будет зависеть от многих факторов: их морфологии, смачиваемости, размеров и изоморфности с кристаллизующимся сплавом [3, 4]. Это значит, что требуется изучение нуклеационной эффективности частиц-подложек с учетом влияния условий затвердевания. Для этого необходимо развитие аналитических и численных моделей гетерогенного зародышеобразования на нанозатравках различной формы. Ниже на основе термодинамического подхода, изложенного нами ранее в [5], представлена математическая модель и проведено численное исследование процесса гетерогенного зародышеобразования в переохлажденном расплаве на сферических наночастицах с учетом капиллярных и размерных эффектов.

Постановка задачи

Для определения скорости гетерогенного зародышеобразования примем, что наночастицы имеют сферическую форму, их поверхность характеризуется углом смачивания $0^\circ < \theta < 90^\circ$. Тугоплавкие наночастицы являются потенциальными центрами кристаллизации, т.е. являются затравками, на поверхности которых группируются отдельные кластеры, трансформирующиеся при определенных условиях в зародыши твердой фазы. Пусть в процессе непрерывного охлаждения на поверхности частиц радиусом R_p формируется кластеризованный слой толщиной ΔR , образующий сфероидальный зародыш твердой фазы (рис. 1).

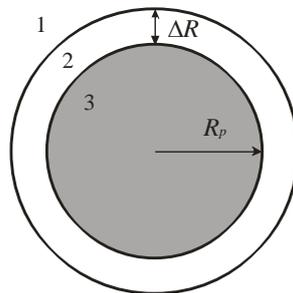


Рисунок 1 - Сфероидальный зародыш твердой фазы на поверхности наночастицы:

1 – расплав, 2 – зародыш, 3 – наночастица.

Свободная энергия Гиббса для гетерогенного зародыша на поверхности смачиваемой частицы, имеет вид:

$$\Delta G = \sigma_{12} S_{12} + (\sigma_{23} - \sigma_{13}) \cdot S_{23} - \frac{\rho \Delta T}{T_s} V_c \quad (1)$$

где $\Delta T = T_s - T$ – переохлаждение,

T_s – температура кристаллизации,

T – текущая температура,

ρ – плотность расплава,

k – теплота кристаллизации,

σ_{12} – поверхностное натяжение расплав – зародыш,

σ_{23} – поверхностное натяжение зародыш – подложка,

σ_{13} – поверхностное натяжение расплав

– подложка,

S_{12} – площадь поверхности зародыша,

V_c – его объем,

S_{23} – площадь поверхности контакта зародыша с подложкой. После подстановки в (1) выражений для величин S_{12} , S_{23} , V_c , получим энергию Гиббса для сферической оболочки, образованной вокруг смачиваемой сферической частицы:

$$\Delta G = 4\pi\sigma_{12}(R_p + \Delta R)^2 + 4\pi R_p^2(\sigma_{23} - \sigma_{13}) - \frac{4\pi}{3} \left[(R_p + \Delta R)^3 - R_p^3 \right] \frac{\kappa\rho\Delta T}{T_s}. \quad (2)$$

Ввиду малости размера модифицирующих наночастиц примем во внимание размерную зависимость поверхностного натяжения расплав – зародыш, величина которого с учетом размерного фактора определяется формулой $\sigma_{12} = \sigma_{12}^\infty \left[1 - 2\delta / (R_p + \Delta R) \right]$ [6], где σ_{12}^∞ – поверхностное натяжение на плоской поверхности (при радиусе кривизны $(R_p + \Delta R) \rightarrow \infty$), δ – длина Толмена, характеризующая размер межфазного переходного слоя и равная по порядку величины диаметру атома расплава [6].

Критический размер гетерогенного зародыша ΔR_c определяется из условия $\frac{d(\Delta G)}{d(\Delta R)} = 0$.

Отсюда получим:

$$R_p + \Delta R_c = \frac{R_0}{2} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{4\delta}{R_0}} \right) = \frac{AB_0}{2\Delta T}, \quad (3)$$

где $R_0 = 2\sigma_{12}^\infty T_s / (\kappa\rho\Delta T)$ – радиус критического зародыша при гомогенном зародышеобразовании [4], $A = 1 + \sqrt{1 - 4\delta\Delta T / B_0}$, $B_0 = 2\sigma_{12}^\infty T_s / (\kappa\rho)$. Подставляя (3) в (2) и используя соотношение Юнга

$$\sigma_{23} - \sigma_{13} = -\sigma_{12} \cos \theta,$$

определим энергию Гиббса критического зародыша:

$$\Delta G^* = \frac{4}{3} \pi \sigma_{12}^\infty \left[\frac{2R_p^2 \Delta T}{B_0} \left(R_p + \frac{6\delta \cos \theta}{A} \right) - \frac{B_0 \delta}{\Delta T} (1 + 2A) + \frac{B_0^2 A}{2(\Delta T)^2} - 3R_p^2 \cos \theta \right]. \quad (4)$$

Полученное выражение (4) в случае полного смачивания и без учета размерного эффекта ($\theta = 0^0$, $4\delta/R_0 \rightarrow 0$) будет иметь вид:

$$\Delta G_0^* = \frac{4}{3} \pi \sigma_{12}^\infty \left[\frac{2R_p^3 \Delta T}{B_0} + \frac{B_0^2}{(\Delta T)^2} - 3R_p^2 \right].$$

При $R_p = 0$ эта формула совпадает с выражением для энергии Гиббса в случае гомогенного зародышеобразования:

$$\Delta G_{\text{hom}}^* = \frac{4}{3} \pi \sigma_{12}^\infty R_0^2 = \frac{4}{3} \pi \sigma_{12}^\infty \left(\frac{B_0}{\Delta T} \right)^2.$$

Здесь необходимо отметить следующее: когда угол смачивания отличен от нуля, формулу (4) можно использовать лишь для приближенной оценки энергии образования гетерогенного зародыша на сферической подложке, поскольку исходная формула (2) была записана для зародыша, представляющего собой сферический слой (см. Рис. 1). Если поверхность частицы имеет локальную область (или области) смачиваемости и $\theta > 0^0$, то образующийся зародыш будет представлять собой некоторый сферический сегмент, расположенный на смачиваемой части поверхности сферической частицы [7]. Причем его радиус кривизны, вообще говоря, может быть как больше, так и меньше радиуса частицы-затравки. В этом случае выражение для энергии образования зародыша значительно усложняется и точное аналитическое решение задачи не представляется возможным. В рамках данной работы наша цель заключалась в определении лишь основных закономерностей формирования твердой фазы на смачиваемых сферических наночастицах, поэтому формула (4) была использована для приближенного анализа процесса образования зародышей на неп полностью смачиваемых под-

ложках ($\theta > 0^0$). Формула (3), устанавливающая связь между радиусом частицы-затравки и критическим радиусом, приводит к очевидному соотношению $AB_0/(2\Delta T) > R_p$, откуда мы получаем максимальное переохлаждение, определяющее рамки применимости представленной модели:

$$\Delta T \leq \frac{AB_0}{2R_p}. \quad (5)$$

Скорость гетерогенного зародышеобразования будет иметь вид [8]:

$$I = nn_s v_{ls}. \quad (6)$$

где n_s – число атомов расплава, граничащих с зародышем,

v_{ls} – частота скачков атомов через границу раздела жидкость – кластер,

n – число критических гетерогенных зародышей в единице объема расплава, которое определяется формулой [4]:

$$n = n_f \exp(-\Delta G^* / (k_B T)). \quad (7)$$

Здесь n_f – число поверхностных атомов наночастиц, приходящихся на единицу объема расплава, k_B – постоянная Больцмана. Величину n_f оценим как

$$n_f = 4\pi n_p (R_p / l_c)^2, \quad (8)$$

где n_p – число наночастиц-затравок в единице объема расплава, l_c – межатомное расстояние материала затравки. Величину n_p определим через массовую концентрацию затравок в расплаве $m_p, \%$, плотность материала затравок ρ_p и плотность расплава ρ :

$$n_p = 3m_p \rho / (400\pi \rho_p R_p^3), \quad (9)$$

Значение n_s определим по формуле

$$n_s = 4\pi(R_p + \Delta R_c)^2 / l_a^2, \quad (10)$$

где l_a – межатомное расстояние в расплаве.

Частоту скачков v_{ls} через фазовую границу оценим из соотношения

$$v_{ls} = D/l_a^2. \quad (11)$$

Здесь D – коэффициент диффузии в жидкости, определяемый уравнением Аррениуса

$$D = D_0 \exp(-E/k_B T), \quad (12)$$

где D_0 – эмпирическая константа,

E – энергия активации процесса диффузии в расплаве.

Таким образом, из соотношения (6) для скорости зародышеобразования с учетом полученных выражений из (7) – (12) получим

$$I = n_p \frac{16\pi^2 D_0 (R_p + \Delta R_c)^2}{l_a^4} \left(\frac{R_p}{l_c} \right)^2 \exp\left(-\frac{E + \Delta G^*}{k_B T} \right), \quad (13)$$

где свободная энергия Гиббса ΔG^* определяется формулой (4), критический размер зародыша ΔR_c формулой (3).

Результаты и обсуждение

Численные расчеты проводились для алюминия, модифицированного наночастицами карбида кремния, имеющими форму, близкую к сфероидальной [9]. Теплофизические характеристики веществ и исходные данные приняты следующими [10]: $T_s = 933$ К, $\rho = 2600$ кг/м³, $\kappa = 4 \cdot 10^5$ Дж/кг, $\rho_p = 3210$ кг/м³, $D_0 = 10^{-7}$ м²/с, $E = 4,2 \cdot 10^{-20}$ Дж, $\sigma_{12}^\infty = 0,093$ Дж/м²,

$l_a = 2,86 \cdot 10^{-10}$ м, $l_c = 4,36 \cdot 10^{-10}$ м, $R_p = (10 - 50) \cdot 10^{-9}$ м, $m_p = 0.1\%$ по массе, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж·К⁻¹, $\delta = l_a$, $\theta = 0^0 - 5^0$.

Рисунок 2 иллюстрирует влияние размерной зависимости поверхностного натяжения на энергию образования гетерогенного зародыша на полностью смачиваемых ($\theta = 0^0$) сферических наночастицах. Расчеты проводились для трех значений радиуса частицы-затравки $R_p = 10$; 25; 50 нм. Сравнение графиков, построенных без учета кривизны поверхности раздела расплав-зародыш (кривые 1а, 2а, 3а), и графиков, рассчитанных с учетом таких поправок (кривые 1б, 2б, 3б) показывает, что в случае малых частиц ($R_p = 10$ нм) данные поправки достаточно сильно (более 10 раз) снижают энергию образования зародыша и уменьшают величину возможного переохлаждения (кривые 1а, 1б). Для более крупных частиц ($R_p = 50$ нм) этот эффект проявляется слабо (кривые 3а, 3б). Таким образом, корректное описание процесса формирования гетерогенных зародышей на хорошо смачиваемых сферических наночастицах радиусом $R_p < 50$ нм требует учета размерного фактора при оценке поверхностного натяжения.

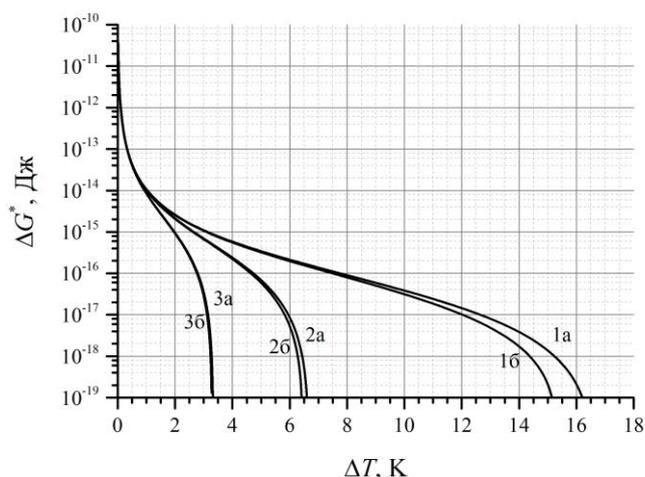


Рисунок 2 - Зависимость энергии образования зародыша от переохлаждения на затравках радиусом $R_p = 10$ нм (кривые 1), $R_p = 25$ нм (кривые 2), $R_p = 50$ нм (кривые 3) без учета (кривые а) и с учетом (кривые б) размерной зависимости поверхностного натяжения

Для оценки влияния смачиваемости на процесс гетерогенной нуклеации на сферических нозатравках рассмотрим зависимость энергии образования критического зародыша от переохлаждения (рисунок 3) при трех значениях радиуса частицы-затравки $R_p = 10$; 25; 50 нм и трех значениях угла смачивания: $\theta = 0^0$; 2^0 ; 5^0 .

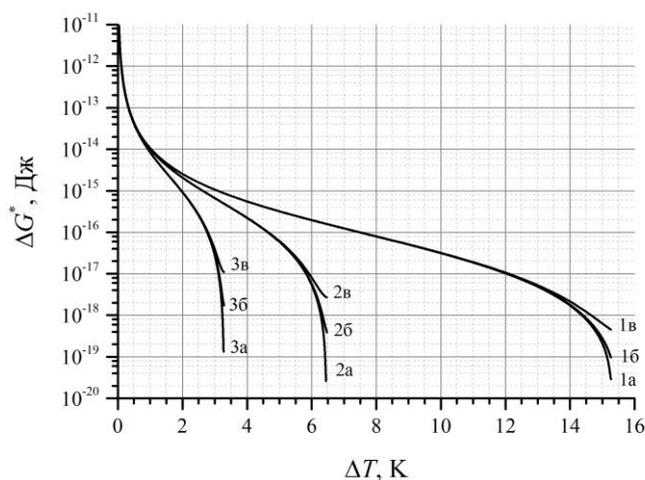


Рисунок 3 - Зависимость энергии образования зародыша от переохлаждения на затравках радиусом $R_p = 10$ нм (кривые 1), $R_p = 25$ нм (кривые 2), $R_p = 50$ нм (кривые 3) при углах смачивания: а – $\theta = 0^0$; б – $\theta = 2^0$; в – $\theta = 5^0$

Из рисунка 3 видно, что для каждого размера затравки существует определенное значение переохлаждения (см. формулу (5)), при котором величина энергетического барьера значительно снижается, причем, чем меньше размер затравки, тем больше величина этого ΔT . Таким образом, можно сказать, что по мере роста переохлаждения в системе вначале гетерогенные зародыши возникнут на более крупных частицах-затравках, а лишь потом на более мелких. Результаты расчетов демонстрируют, что увеличение угла смачивания приводит к возрастанию энергетического барьера для зарождения новой кристаллической фазы, что в большей степени ухудшает процесс нуклеации на крупных подложках. Значение энергии Гиббса, при котором скорость нуклеации может достигать ощутимых значений, не превышает 10^{-18} Дж. Результаты численных экспериментов показывают, что для подложек радиусом 10 нм такие значения энергии достижимы даже при $\theta \approx 5^\circ$ (см. кривые 1а, 1б, 1в), для подложек радиусом 25 нм угол смачивания не должен превышать $\theta \leq 2^\circ - 3^\circ$ (см. кривые 2а, 2б), а для подложек радиусом 50 нм угол смачивания должен быть близок к нулю (см. кривую 3а).

Графики на рисунке 4 иллюстрируют влияние величины угла смачивания на скорость нуклеации. На рисунке 4а приведена зависимость скорости нуклеации от переохлаждения для частиц радиусом 10, 25 и 50 нм в случае $\theta = 0^\circ$, а на рис. 4б – при угле смачивания $\theta = 2^\circ$. Из сравнения графиков видно, что для более крупной частицы радиусом в 50 нм даже небольшое ухудшение смачиваемости ($\theta^\infty = 2^\circ$) приводит к радикальному снижению скорости нуклеации, при этом на более мелких затравках достигаются большие значения этой величины. Как следствие этого процесс гетерогенного зародышеобразования будет более предпочтительным при увеличении дисперсности нанозатравок.

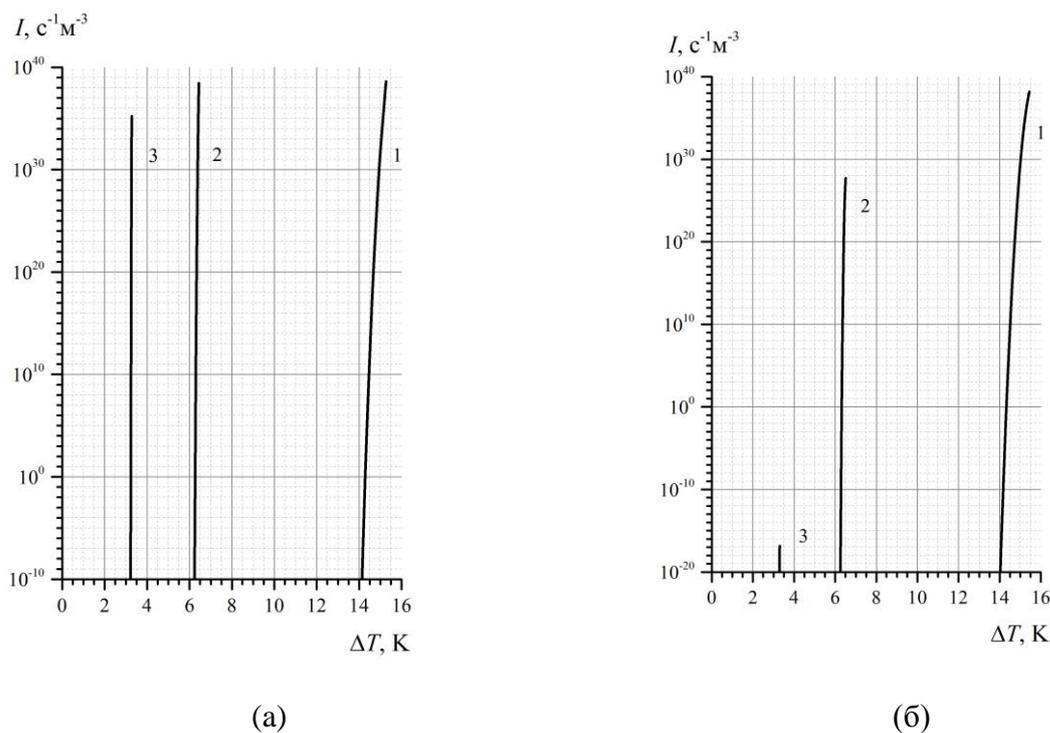


Рисунок 4 - Зависимость скорости зарождения от переохлаждения при угле смачивания $\theta = 0^\circ$ (а) и $\theta = 2^\circ$ (б) для затравок радиусом $R_p = 10$ нм – кривая 1, $R_p = 25$ нм – кривая 2, $R_p = 50$ нм – кривая 3

На основе термодинамического подхода предложена математическая модель гетерогенного зарождения твердой фазы на высокоактивированных смачиваемых нанозатравках сферической формы. Получены аналитические выражения для критического размера, энергии образования и скорости зарождения центров кристаллизации на наночастицах, позволяющие исследовать влияние размерных и капиллярных эффектов на процессы зародышеобразования в переохлажденном расплаве. Установлено, что влиянием размерных эффектов на процесс гетерогенного зародышеобразования на хорошо смачиваемых ($\theta < 5^\circ$) сферических

наноподложках можно пренебречь только в случае крупных затравок $R_p > 50$ нм. Увеличение угла смачивания приводит возрастанию энергетического барьера для зарождения новой кристаллической фазы, что в большей степени ухудшает процесс нуклеации на крупных подложках. В области малых переохлаждений предпочтительными подложками окажутся крупные частицы-затравки, а в области больших переохлаждений – более мелкие. Скорость гетерогенной нуклеации возрастает при увеличении дисперсности нанозатравок.

Работа частично выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы (проект АААА-А17-117030610136-3).

Библиографический список

1. Модифицирование сталей и сплавов дисперсными инокуляторами / Сабуров В.П., Еремин Е.Н., Черепанов А.Н., Миннеханов Г.Н. Омск: изд-во ОмГТУ. 2002, 212 с.
2. Нанопорошковые технологии в машиностроении / В.В. Москвичев, Г.Г. Крушенко, А.Е. Буров и др. Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2013. 186 с.
3. Чалмерс Б. Теория затвердевания. М.: Металлургия, 1968. 288 с.
4. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986. 206 с.
5. Черепанова В.К., Черепанов А.Н. Модель гетерогенного зародышеобразования на кубических наночастицах // Доклады АН ВШ РФ. 2019. № 1 (42). С. 7–17 doi: 10.17212/1727-2769-2019-1-7-17.
6. Tolman R.C. The effect of droplet size on surface tension // J. Chem. Phys. 1949. Vol. 17. No. 3. P. 333–337.
7. Черепанов А.Н., Борисов В.Т. К теории гетерогенного зародышеобразования на ультрадисперсных сферических частицах // Докл. АН СССР. 1996. Т. 351, №6. С. 783 – 85.
8. Флемингс М. Процессы затвердевания. М.: Мир, 1977. 423 с.
9. Rudneva V.V., Galevskii G.V., Yurkova E.K. Investigation of the morphology and particle size of silicon carbide nanopowders using electron microscopy // Russ. J. Non-ferrous Metals. 2010. Vol. 51. No. 2. P. 158–164.
10. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1989. 384 с.

УДК 669.017

ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ЧУГУНА И СТАЛИ В РАМКАХ ПАРИЖСКОГО СОГЛАШЕНИЯ ПО КЛИМАТУ

Шевелев Л.Н.

*ЦНИИчермет имени И.П. Бардина,
Москва, Россия, shevelevln@rambler.ru*

Аннотация. В статье изложены основные направления повышения энергоэффективности производства в черной металлургии России, приведены результаты оценки экономической и энергетической эффективности реализации прорывных инновационных энергосберегающих технологий в доменном и сталеплавильном производствах, предложены инструменты стимулирования снижения выбросов парниковых газов.

Ключевые слова. Выбросы парниковых газов, экономическая и энергетическая эффективность производства чугуна и стали.

INNOVATIVE TECHNOLOGIES TO IMPROVE THE ENERGY EFFICIENCY OF IRON AND STEEL PRODUCTION UNDER THE PARIS CLIMATE AGREEMENT

Shevelev L.N.

**Tsniichermet named after I. p. Bardin,
Moscow, Russia, shevelevln@rambler.ru**

***Abstract.** The article presents the main roots for growth of energy-saving in ferrous metallurgy of Russia, the assessment of economic and energy efficiency growth as a result of implementation of breakthrough innovative energy-saving technologies in iron and steelmaking production. The methods for stimulation of development of technologies reducing greenhouse gas emission are discussed.*

Keywords: *greenhouse gas emission, economic and energy saving in iron and steel industry.*

ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина» выполнил в 2007 – 2017 гг. большой комплекс исследований и экспериментальных расчетов, позволивших выявить приоритеты в реализации энергосберегающих технологий (1, 2, 3). К ним, в первую очередь, относятся:

- рециклинг доменного газа (доменные печи);
- газификация энергетических углей (газогенераторы);
- производство рудугольных брикетов и их использование в доменном и электросталеплавильном производствах (автоматические линии на фабрике брикетирования).

В результате совокупной реализации этих технологий исключаются высокоуглеродные переделы (окисленные окатыши, кокс, агломерат), а также осуществляется замена дорогих покупных ископаемых видов топлива (коксуемых углей, кокса, природного газа, покупной электроэнергии) собственным дешевым вторичным энергоресурсом (восстановительным газом $\text{CO}+\text{H}_2$). Источниками выработки ВЭР на металлургических заводах с полным циклом производства являются: доменные печи, электросталеплавильные печи, газогенераторы – путем реализации в них наилучших доступных технологий (НТД), помещенных в справочнике ИТС 26-2017 (7.3.7, 7.3.8, 7.3.9). Данные технологии прошли промышленное опробование на металлургических предприятиях России и не имеют аналогов в мировой черной металлургии.

ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина» выполнил расчеты экономической и энергетической эффективности реализации этих технологий применительно к предприятию с полным металлургическим циклом. Результаты расчетов приведены в таблице 1.

Приведенные расчеты показывают, что переход на энергосберегающие технологии (рудугольные брикеты с рециклингом доменного газа и применение генераторного газа – аналога восстановительного газа) обеспечивает снижение себестоимости жидкого чугуна на 30 % (за счет сокращения материальных и топливно – энергетических ресурсов), сокращение выбросов парниковых газов в атмосферу на 60 % и вредных веществ на 70 %.

При этом полностью исключается из доменной плавки: кокс, природный газ и воздушное дутье. Эти виды топлива и энергии заменяются восстановительным газом, полученным путем рециклинга доменного газа; чистым кислородом из нового кислородного блока (вместо воздушного дутья, обогащенного кислородом); энергетическим углем (вместо кокса).

Рудугольные брикеты формируются на автоматических линиях путем холодного прессования железорудного концентрата (и других мелких рудных материалов и отходов) с энергетическим углем (и другими мелкими углеродосодержащими материалами).

Характеристика брикета: ударная прочность – не менее 60%, пористость 32 – 33%, горячая прочность – не менее 1000° С.

Промышленную апробацию рудугольные брикеты прошли на Косогорском металлургическом заводе, на их основе выплавлено около 500,0 тыс. т товарного чугуна. Фирма ООО «Ориен Технолоджи» имеет лицензию на производство оборудования для получения брикетов и патенты на производство рудугольных брикетов. Капитальные затраты на производство 2,0 млн. т брикетов составляют 2,0 млрд. руб. и могут быть выполнены фирмой в течение двух лет на территории любого металлургического завода или угольного карьера (шахты).

Таблица 1 - Экономическая и энергетическая эффективность производства чугуна при реализации энергосберегающих технологий (на примере предприятия с полным металлургическим циклом.)

№ п/п	Материальные и топливно-энергетические ресурсы	Экономическая эффективность						Энергетическая эффективность				
		Ед. из-мер.	Цена, руб./ед. д.	Дт		Р/у брикеты		Кэм. тCO ₂ /ед. д.	Дт		Р/у брикеты	
				ед./т	руб./т	ед./т.	руб./т		ед./т.	тCO ₂ /т	ед./т.	тCO ₂ /т
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
А.	Сырье + топливо в шихту (доменная печь)											
1.	Железорудное сырье (жрс) / Железорудный концентрат (жрк)	т/т	4500 / 3200	1,69 0	7605	1,538	4922					
2.	Кокс / некокующийся уголь	т/т	8500 / 3860	0,42 0	3570	0,124	479	3,103/1,484	0,420	1,303	0,124	0,184
3.	Связующее (цемент)	т/т	2000	-	-	0,126	252	-	-	-	-	-
4.	Затраты на брикетирование	руб./т	700	-	-	-	700	-	-	-	-	-
	Итого (А)	руб./т		2,11 0	1117 5	1,788	6353			1,303		0,184
Б.	Энергодобавки (доменная печь)											
1.	Природный газ	1000 м ³	4600	0,07 0	322	-	-	1,835	0,070	0,128	-	-
2.	Рециклинг газ (СО + Н ₂)	1000 м ³	1714	-	-	0,125	214	0,377	-	-	0,125	0,042
	Итого (Б)				322		214			0,128		0,042
	Итого (А + Б)				1149 7		6567			1,431		0,226
В.	Попутная продукция (Д.П.) (-)											
1.	Доменный газ	1000 м ³	570	1,33 8	763	(0,220)	-	0,528	1,338	0,706		
2.	Рециклинг - газ (СО + Н ₂)	1000 м ³	1714		-	0,125	214	0,337	-	-	0,125	0,042
3.	Углекислый газ (СО ₂)	1000 м ³			-	0,095	-	1,000	-	-	0,095	0,095
	Итого В (-)				- 763		- 214			-0,706	-	- 0,137
Г1.	Итого (А + Б - В)				1073 4		6353			0,725		0,089
Г2.	Прочие энергоресурсы (из энергобаланса по заводу в целом для Д.П.)	тут/т	4790 / 3989	0,31 5	1509	0,450	1799	3,330 / 0,756	0,315	1,049	0,450	0,340
Г.3	Условно - постоянные расходы (Д.П.)				1000		667			-		-
I	Итого (Г ₁ +Г ₂ +Г ₃)				1324 3		8819			1,774		0,429
II	Прибыль, всего				1957		6381					
III	Итого цена чугуна (ж)				1520 0		15200					
	в т.ч. экономия энергоресурсов						-4424					-1,345

Дт – действующая технология; Р/у брикеты – технология с использованием рудоугольных брикетов, рециклинга доменного газа и генераторного газа

Рециклинг доменного газа осуществляется фирмой ООО «ГРИНСОЛ» (ранее «Гипрогазоочистка»). Имеет патент на отмывку восстановительного газа ($\text{CO} + \text{H}_2$) из доменного газа. Оборудование производится на предприятии химического машиностроения в г. Пензе. Промышленную апробацию рециклинг доменного газа прошел на заводе НПО «Тулачермет». На ее основе выплавлено 200,0 тыс. т чугуна. Научная разработка рассмотрена в 12 научных организациях, в том числе в двух Академиях наук: РАН и РАЕН. Результаты рассмотрения – положительные.

Капитальные затраты на реализацию энергосберегающих технологий составляют 4,8 млрд. руб. Экономический эффект – 2,5 млрд. руб., а с учетом господдержки – 4,9 млрд. руб. Срок окупаемости – менее года, т.е. проект самоокупаемый, без внешнего заимствования средств от Управляющей компании. Реализация энергосберегающих технологий в доменном производстве обеспечивает: экономический эффект в сумме 4,9 млрд. руб./год; сокращение выбросов парниковых газов в количестве 1,26 млрд. т CO_2 /год; рост производительности доменной печи на 17,4 %.

При этом получается новый вид твердого высококачественного чугуна - СИНТИКОМ (на чистой шихте, без примесей цветных металлов), который полностью заменяет стальной лом во всех сталеплавильных агрегатах (дешевле на 13 %), особенно в трубном и рельсовом производствах. Данный вид твердого чугуна «Синтиком» представляет собой шихтовую заготовку для электростали. За разработку технологии «Синтиком» Дорофеев Г.А. и Шевелев Л.Н. Получили премию Правительства РФ в 2002 году. Аналог шихтовой заготовки – технология «ОРИЕН» (таблицы 2 и 3).

Разница в затратах при производстве электростали по технологиям «Синтиком» и «Ориен» составляет около 1% и зависит от точности расчетов по статье «прочие энергозатраты» и их распределения по видам стали. В любом случае можно применять полностью или технологию «Синтиком», или технологию «Ориен», или их комбинацию с оптимизацией экономической, энергетической и экологической эффективности.

Более точные результаты можно получить на основе информационного обеспечения предприятия при создании совместной рабочей группы: «Предприятие (Инвестор) – Инициативная группа (Консорциум исследовательских организаций).

Важнейшим фактором привлекательности данных энергосберегающих технологий является возможность их реализации с привлечением господдержки путем применения налоговых льгот. Выполненные расчеты налоговых льгот показывают, что они обеспечивают получение прибыли (экономии) уже на 2ом году эксплуатации и полное погашение израсходованных капитальных вложений (инвестиционного налогового кредита – ИНК) за счет средств экономического эффекта. При этом используются для погашения ИНК налоговые льготы как федерального, так и регионального бюджетов. В целях стимулирования Предприятия и Консорциума за реализацию энергосберегающих технологий, экономический эффект за период эксплуатационной деятельности проекта (за 2 года) предлагается распределить между ними поровну, а за последующие 5 лет в рамках специнвестконтракта весь экономический эффект остается в распоряжении Предприятия (около 30 млрд. рублей). Бюджеты всех уровней (федеральной и региональной) распределяют налоговые платежи в 10 году эксплуатации проекта согласно налогового кодекса РФ (статьи 66,67): Предприятие/Бюджет = 78 % / 22 % (5,0/1,5 млрд. руб.). Для получения налоговых льгот сейчас готовятся документы по включению энергосберегающих технологий в «Перечень – 2019» и представляются в Минпромторг РФ с последующим представлением в Правительство РФ и утверждения их в порядке, установленном постановлением Правительства РФ от 17.06.2015 №600.

Таблица 2 - Определение себестоимости чугуна и стали в зависимости от технологии производства, включая балансы железа и углерода

№ п/п	Ресурсы	Баланс железа			Баланс углерода				Баланс производства		
		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
А.	Чугун	т/т	“Fe”, т/т	Итого, т/т	т/т	“С”, т/т	Итого, т/т	тCO ₂ /т	т/т	Цена, руб./ед.	Сумма, руб./т
1.	Железорудный концентрат (ЖРК)	1,538	0,650	1,000	-	-	-	-	1,538	3200	4922
2.	Некоксующийся уголь	0,124	-	-	0,124	0,700	0,087	-	0,124	3860	479
3.	Цемент	0,126	-	-	-	-	-	-	0,126	2000	252
4.	Затраты на брикетирование	-	-	-	-	-	-	-	-	-	700
5.	Итого р/у брикет	1,788	0,559	1,000	1,788	0,049	0,087	(0,323)	1,788	3554	6353
6.	Прочие энергозатраты										2466
7.	Итого чугун жидкий								1,000	8819	8819
Б.	Разливка чугуна										
1.	Чугун жидкий (70%)	0,700	0,559	0,391	0,700	0,043	0,030	(0,110)	0,700	8819	6173
2.	ЖРК (30%)	0,300	0,650	0,195	0,300	-	-		0,300	3200	960
3.	Итого чугун твердый	1,000	0,586	0,586	1,000		0,117	0,433	1,000	7133	7133
В.	Электросталь										
1.	Чугун твердый	1,000	0,586	0,586	1,000	0,030	0,030	0,110	1,000	7133	7133
2.	Электроэнергия								0,658	3000	1974
	Итого							0,543			9107

Таблица 3 - Сопоставление показателей конвертерной стали и электростали (по видам)

№ п/п	Ресурсы	Конвертерная сталь			Технология “Синтиком” (эл. ст.)			Технология “Ориен” (эл. ст.)		
		Ед./т	Цена, руб./ед.	Сумма, руб./т	Ед./т	Цена, руб./ед.	Сумма, руб./т	Ед./т	Цена, руб./ед.	Сумма, руб./т
1.	Чугун жидкий	0,900	8919	8027	0,700	8919	6173	-	-	-
2.	Лом/брикеты (ЖРК)	0,228	8000	1824	0,300	3200	960	1,788	3554	6353
3.	Прочие энергозатраты	-	-	-	-	-	-			493 ^{х)}
4.	Электроэнергия	0,040	5000	200	0,658	3000	1974	0,690	3000	2070
	Итого	0,9х0,7+0,228х0,011=0,633 тCO ₂ /т		10051	0,433+0,110=0,543 тCO ₂ /т		9107	0,323 тCO ₂ /т		8916

^{х)} 2466 х 0,2 = 493 руб./т; в конвертерной стали и электростали «Синтиком» затраты в сумме 2466 руб./т включены в себестоимость жидкого чугуна.

Расход электроэнергии: 0,440 : 1,140 = 0,386 х 1,706 = 0,658 тыс. квтч/т; 0,386 х 1,788 = 0,690 тыс. квтч/т.

0,440 тыс. квтч/т – базовый расход электроэнергии в электросталеплавильном производстве; 1,140 т/т – базовый расход металлошихты;

1,706 т/т – расход металлошихты при технологии «Синтиком»; 1,788 т/т – расход металлошихты при технологии «Ориен».

Вывод. Сокращение потребления энергии и минимизация выбросов в атмосферу парниковых газов, а также вредных веществ в черной металлургии России являются ключевыми факторами роста энергоэффективности производства, конкурентоспособности продукции и защиты окружающей среды.

Библиографический список

1. Рамм А.Н. Современный доменный процесс. М.: Металлургия, 1980, 304с.
2. Сосковец О.Н., Шевелев Л.Н., и др. Применение технологии «горячих восстановительных газов» для повышения энергоэффективности производства чугуна. Сталь №5, 2014, стр. 103-107.

З. Шевелев Л.Н., Бродов А.А. Оценка энергоэффективности черной металлургии России. Металлург №8, 2012, стр. 7-13.

УДК 669.162.266.2

АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ ВЫПУСКА ПРОДУКТОВ ПЛАВКИ

Пантелеев В.В., Половец М.В.

Уральский федеральный университет имени Первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, vpanteleev@urfu.ru, mvpolovets@urfu.ru

Аннотация. Важным показателем доменной плавки является отношение количества металла и шлака на выпуске из печи. В работе показано, что данный показатель в значительной степени определяется вязкостью оксидного расплава и межфазными свойствами на границе металл-шлак. Эти параметры могут значительно изменяться при наличии карбидообразующих процессов, характерных для доменной плавки титаномагнетитов.

Ключевые слова: Ванадийсодержащие титаномагнетиты, доменная плавка, вязкость шлака, титан, ванадий, карбидообразование.

ANALYSIS OF FEATURES OF PRODUCTION OF MELTING PRODUCTS

Panteleev V.V., Polovets M.V.

Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin Yekaterinburg, Russia, vpanteleev@urfu.ru, mvpolovets@urfu.ru

Abstract. An important indicator of blast furnace smelting is the ratio of the amount of metal and slag at the outlet of the furnace. It is shown in the work that this indicator is largely determined by the viscosity of the oxide melt and interfacial properties at the metal-slag interface. These parameters can vary significantly in the presence of carbide-forming processes characteristic of blast furnace smelting of titanomagnetites.

Keywords: Vanadium-containing titanomagnetites, blast-furnace smelting, slag viscosity, titanium, vanadium, carbide forming.

Целью исследования является определение факторов, которые влияют на характер выпуска чугуна и шлака из доменной печи.

Опыт работы доменных печей показывает, что многие показатели их работы зависят от свойств образующегося шлака. Например, отношение количеств металла и шлака на выпуске. Практика работы доменных печей АО «ЕВРАЗ НТМК» показывает, что отношение массы шлака к массе чугуна на выпуске изменяется от 150 до 700 кг/т, при среднем значении 350 кг/т.

В период совместного выпуска чугуна и шлака масса каждого из них определяется скоростями движения и долей сечения летки, которую занимает ответствующий расплав. При истечении чугуна и шлака они испытывают сопротивление, которое возникает при их входе в канал летки, а также за счет сил трения.

Примем, что истечение чугуна и шлака происходит в расслоенном режиме.

Потери напора на трение при движении расплава в канале летки определяются по уравнению:

$$\Delta P_{\text{тр}} = \frac{\lambda \cdot l}{d} \cdot \frac{\rho \cdot W^2}{2} \quad (1)$$

где W – скорость, м/сек;

l – длина канала, м;

d – эквивалентный диаметр канала, м;

λ – коэффициент, зависящий от числа Рейнольдса (Re);

ρ – плотность;

$$\lambda = \frac{64}{Re} \quad (2)$$

$$Re = \frac{d \cdot W}{\nu} \quad (3)$$

где ν – кинематическая вязкость.

Отсюда

$$\Delta P = \frac{64 \cdot \nu \cdot \rho \cdot W \cdot l}{d^2 \cdot 2} \quad (4)$$

Кроме того, потери напора на местное сопротивление – вхождение расплава из горна печи в канал чугунной летки определяется по уравнению:

$$\Delta P_{ex} = \zeta \cdot \frac{\rho \cdot W^2}{2} \quad (5)$$

здесь, ζ – коэффициент местного сопротивления (зависит от конфигурации входного канала).

Суммарные потери напора определяются как сумма $\Delta P_{mp} + \Delta P_{ex}$. С учетом зависимости λ от Re получим:

$$\Delta P = \frac{64 \cdot \nu \cdot \rho \cdot W \cdot l}{d^2 \cdot 2} + \zeta \cdot \frac{\rho \cdot W^2}{2} \quad (6)$$

Следует отметить, что с учетом более высокой скорости движения металлического расплава, чугун испытывает сопротивление трением не только о стенки летки, но и со стороны покрывающего его шлака, что вносит определенную погрешность в выполненные расчеты.

В результате решения уравнения (6) с учетом доли сечения, занятого различными фазами, рассчитали относительные потери давления при разной вязкости шлака. При этом точка пересечения кривых для чугуна и шлака определяет долю сечения летки, занятого расплавами при истечении. Результаты расчета представлены на рисунках 1 и 2.

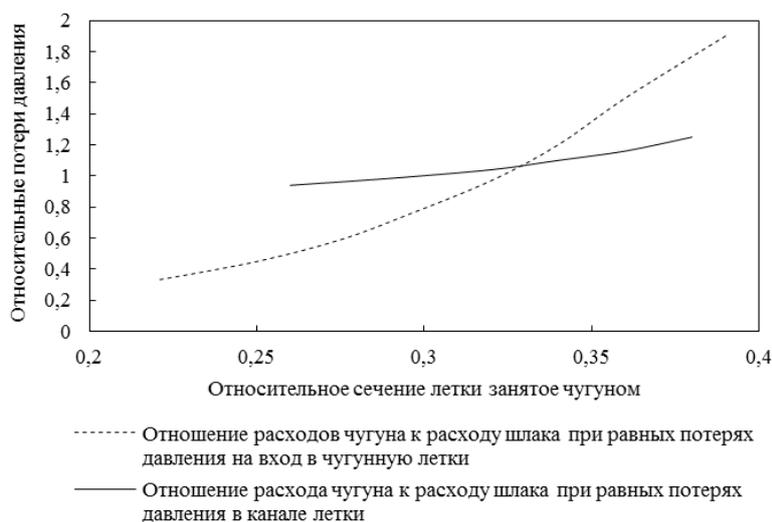


Рисунок 1 – Результаты расчета при вязкости шлака 0,25 Па · с

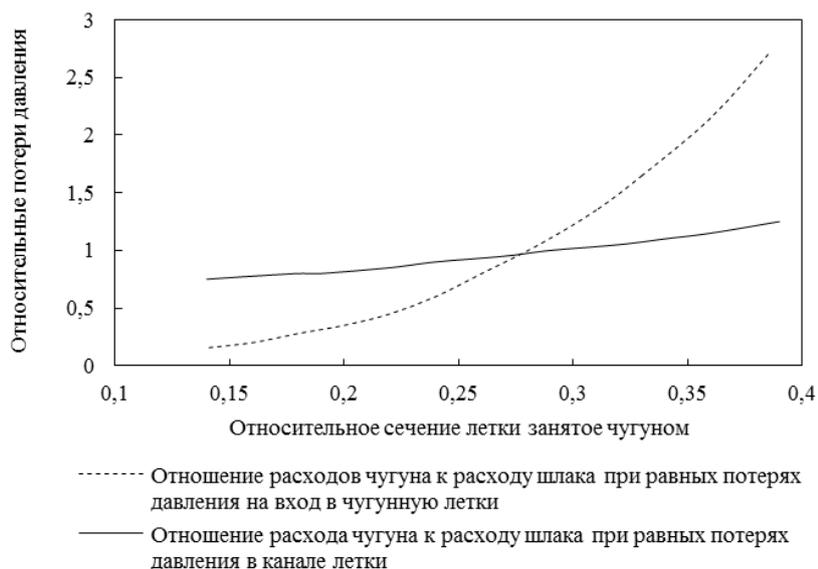


Рисунок 2 – Результаты расчета при вязкости шлака 0,35 Па·с

Полученные зависимости показывают, что равенство потерь давления на входе в канал чугунной летки и трение зависят от вязкости шлака. Увеличение последней приводит к снижению доли сечения, занятой чугуном и, соответственно, увеличивает отношение количеств шлака и чугуна в продуктах. В то же время, чем выше вязкость шлака, тем меньше скорость его движения по летке и ниже выход шлака при выпуске.

Известно, что кажущаяся вязкость шлака ($\eta_{\text{каж}}$) зависит от содержания твердых частиц ($\alpha_{\text{ТВ}}$) и выражается по формуле:

$$\eta_{\text{каж}} = \eta \cdot (1 + 2,5 \cdot \alpha_{\text{ТВ}}) \quad (7)$$

где $\eta_{\text{каж}}$ – кажущаяся вязкость, Па·с;

$\alpha_{\text{ТВ}}$ – объемная доля твердых частиц, %.

Роль твердых частиц могут играть оксикарбонитриды титана, образующиеся в процессе плавки титаномagnetитов, карбиды кальция, а также частицы MgO, если содержание последнего в шлаке превышает пределы растворимости. На содержание карбидных фаз влияет тепловое состояние нижней зоны доменной печи.

В условиях АО «ЕВРАЗ НТМК» ванадиевый чугун выплавляется из сырья Качканарского ГОКа, содержащего титан. Предельная растворимость титана в чугуне равна 0,09%. Значительная часть титана в продуктах плавки находится в виде карбидов и карбонитридов. Балансовые расчеты, показали, что от 45 до 80% титана остается с пленками шлака на поверхности углерода. Таким образом, на поверхности происходит концентрация титаносодержащих продуктов в виде карбонитридов и низших оксидов [1]. Это приводит к повышению кажущейся вязкости шлака и меняет отношение количеств чугуна и шлака на выпуске.

Кроме того, на отношение последних могут влиять межфазные свойства границы раздела металл – шлак. Ранее авторами [2] было показано что межфазное натяжение на границе сходного по составу шлака и чугуна, содержащего карбидообразующие элементы, заметно снижается с ростом температуры, что авторы объяснили увеличением карбидообразования в системе. Лабораторными исследованиями было также показано, что карбидные фазы располагаются на поверхности раздела металла и шлака. Резонно полагать, что снижение межфазного натяжения приводит к увеличению работы адгезии фаз, поэтому увеличивает взаимное трение между фазами. То есть увеличение содержания карбидов на границе металла и шлака способствует затормаживанию движения чугуна относительно шлака в летке и должно приводить к увеличению отношения количеств шлака и чугуна. Это подтверждается результатами доменных плавков.

Зависимость между массой чугуна и шлака на выпуске приведена на рисунке 3.

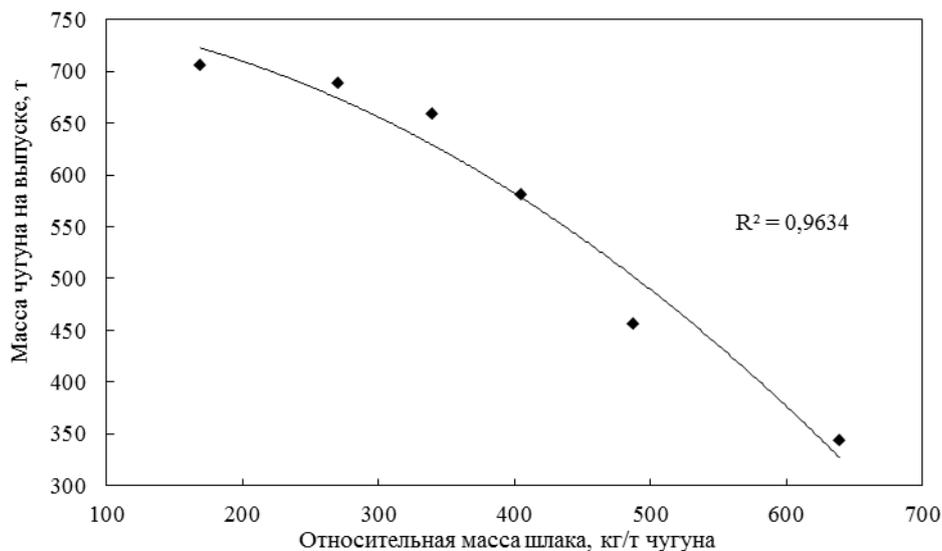


Рисунок 3 – Зависимость между массой чугуна на выпуске и относительным количеством шлака

Анализ работы печей ПАО «НЛМК» показал, что с ростом колебаний отношения снижается масса чугуна (рисунок 4).

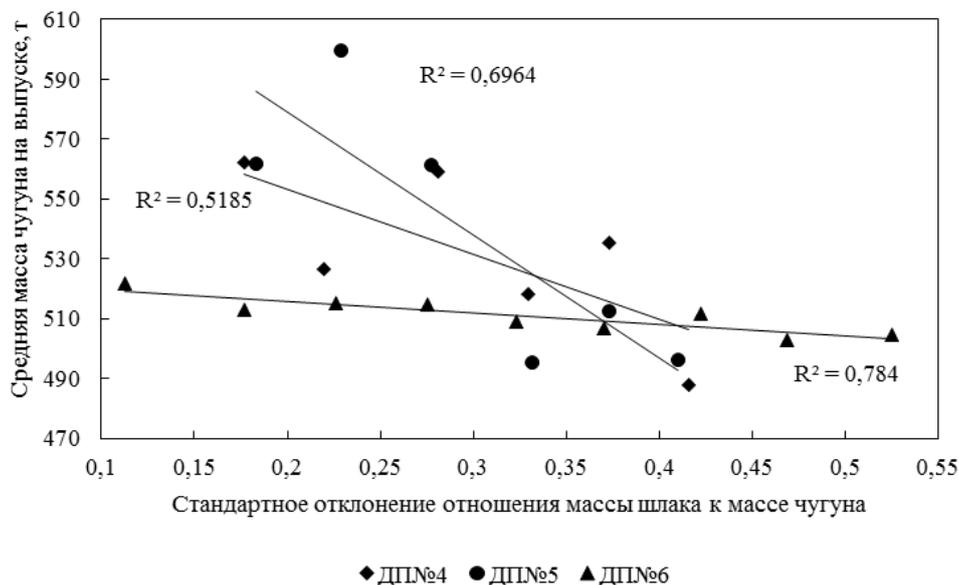


Рисунок 4 – Зависимость массы чугуна на выпуске от колебаний отношения массы шлака к массе чугуна от

Зависимости между относительной массой шлака на выпуске (рис. 5 и 6) и содержанием кремния и титана в чугуне, подтверждают это положение. В данном случае титан и кремний выступают в качестве карбидообразующих элементов. Их количество возрастает с температурой.

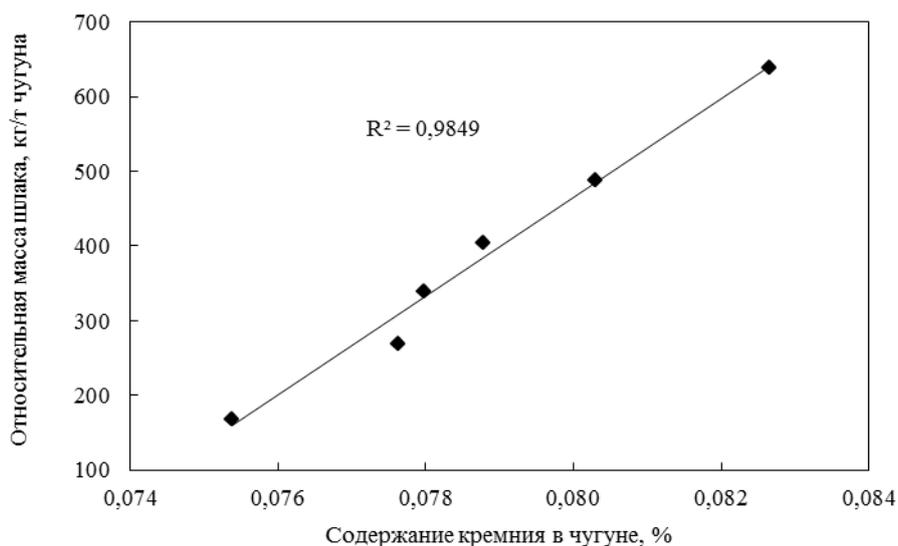


Рисунок 5 – Зависимость относительной массы шлака от содержания кремния в чугуна

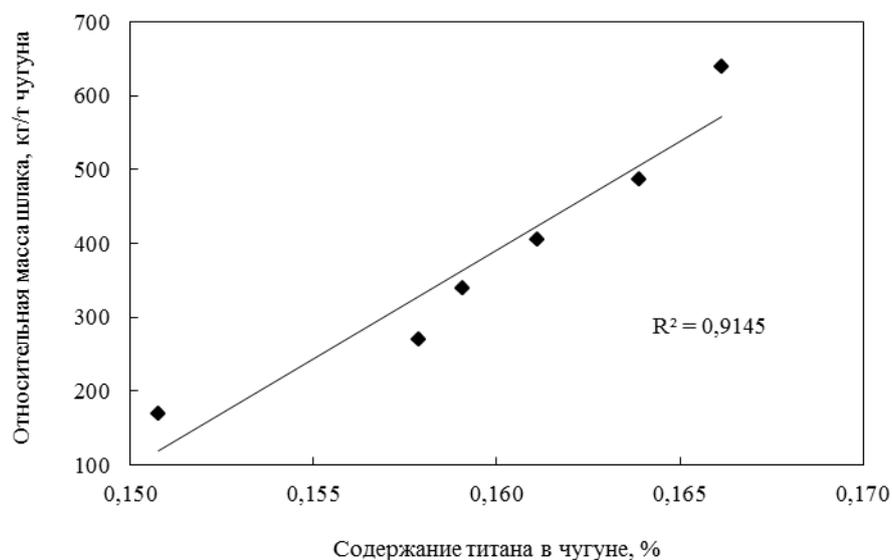


Рисунок 6 – Зависимость относительной массы шлака от содержания титана в чугуна

Заключение

Установлено, что на долю сечения летки, занимаемую чугуном, влияет вязкость шлака. В свою очередь, на кажущуюся вязкость шлака влияет количество образованных оксид-карбонитридов титана и карбидов кремния. Из чего можно сделать вывод, что для ускорения выпуска чугуна из доменной печи следует снизить количество карбидов кремния и оксид-карбонитридов титана в шлаке, тем самым уменьшив его вязкость.

Библиографический список

1. Смирнов, Л.А., Дерябин, Ю.А., Шаврин, С.В. *Металлургическая переработка ванадийсодержащих титаномагнетитов* / Л.А. Смирнов, Ю.А. Дерябин, С.В. Шаврин - Челябинск: Metallurgia, 1990. – 256 с.
2. *Поверхностные явления в расплавах* / С. И. Попель. -М. : Metallurgia, 1994. - 440 с.

**РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ И
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА
В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКЕ ОКСИДОВ**

Рощин В.Е.¹, Рощин А.В.²

¹*Южно-Уральский государственный университет (НИУ), г. Челябинск, Россия,
roshchinve@susu.ac.ru*

²*НПИЦ ERG,
г. Астана, Республика Казахстан, Anton.Roshin@erg.kz*

Аннотация: Обоснована общая физическая модель восстановления и окисления металлов, базирующаяся на универсальном принципе равенства числа элементарных носителей зарядов - электронов и протонов в любой фазе и сопряженности процессов массо- и электропереноса в ионной кристаллической решётке.

Ключевые слова: восстановление, окисление, кристаллическая решётка, ионные вакансии, ионный массоперенос, ионный электроперенос.

DEVELOPMENT OF THE THEORY CARBOTHERMIC REDUCTION AND HIGH-TEMPERATURE OXIDATION OF IRON OXIDES IN THE CRYSTAL LATTICE

Roshin Y.E., Roshin A.V.

¹*South Ural State University (NIU),
Chelyabinsk, Russia, roshchinve@susu.ac.ru*

²*NIITs ERG, Astana, Republic of Kazakhstan, Anton.Roshin@erg.kz*

Abstract: Substantiates the general physical model of reduction and oxidation of metals, based on the Universal Principles of equal number of elementary charge earners - electrons and protons in any phase conjugation processes and mass and electromigration in an ionic crystal lattice.

Key words: reduction, oxidation, crystal lattice, ion vacancies ion mass transfer, ion electromigration.

Развитие восстановительных технологии на протяжении 35 веков, начиная от костра неолита до современной доменной печи, происходило в основном путём совершенствования тепловой работы агрегата, использования более калорийного топлива, улучшения условий его сжигания, в частности за счёт дутья, а при недостатке химического тепла топлива - ещё и путём введения физического тепла дутья в доменные печи или электрической энергии - в руднотермические. Поэтому доменную печь часто рассматривают как доведённый до совершенства высокотемпературный тепловой агрегат. В то же время суть восстановительного процесса и в доменной и в ферросплавных печах остаётся неизменной как и в костре каменного века - кислород руды связывается углеродом топлива (дров, угля, кокса, газа).

Соответственно этому и теория восстановления, развивавшаяся преимущественно как обобщение опыта работы восстановительных агрегатов, в первую очередь доменных печей, направлена на описание химического взаимодействия углерода с оксидами металлов. Поскольку в химии до сих пор широко распространена точка зрения о невозможности реакций между твёрдыми телами с наблюдаемой на практике скоростью восстановления, то ещё в конце XIX века Л. Грюнером была предложена, а в середине XX века преимущественно отечественными учёными детально разработана теория так называемого косвенного восстановления. При этом роль реагента, непосредственно связывающего кислород руды, отводится газообразному монооксиду углерода CO. Участие же твёрдого углерода в процессе восста-

новления сводится к регенерации монооксида из продукта его окисления - диоксида CO_2 .

Следствием такого подхода является доминирование «молекулярных» (химических) принципов и представлений, соответствующих уровню науки середины XX века. Обобщенно их можно свести к трём базовым положениям, излагаемым во всех учебных изданиях, например [1]:

1. Принципу А.А. Байкова - принципу последовательного превращения высших оксидов в низшие, а затем в металл. При восстановлении последовательно образуются все возможные оксиды, причём появление металла невозможно без полного превращения каждого высшего оксида в низший, например, по схеме $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$.

2. Адсорбционно-автокаталитической теории Г.И. Чуфарова и сотр., согласно которой реакция проходит в три стадии: I - адсорбция молекул газа-восстановителя на активных центрах (зародышах металла), II - химическая реакция на поверхности реагирования, III - десорбция молекул газа (продукта реакции) с поверхности реагирования.

3. Диффузионно-кинетической теории С.Т. Ростовцева и сотр. Восстановление контролируется подводом реагентов к месту протекания химической реакции на поверхности оксида или (реже) твёрдого углерода.

Аналогичные представления, хотя и без конкретизации авторов этих теорий, излагаются и в современной зарубежной литературе, например [2].

Однако известно [3], что в рамки адсорбционно-автокаталитической теории не укладывается положительное влияние температуры на скорость восстановления, поскольку с повышением температуры адсорбция уменьшается, теория не объясняет восстановления ряда металлов (Ag, Cu, Mn и др.) при низких температурах, когда реакция газификации углерода не идёт, а также восстановления ряда активных металлов (Cr, Ti, Zr, Nb и др.), для которых СО является недостаточно сильным восстановителем. Для преодоления этих противоречий на роль ключевого реагента, отбирающего кислород у руды, некоторые авторы предлагают сажистый углерод, переносимый через газовую фазу, различные углеводородные радикалы, а иногда и вовсе экзотические соединения типа «недокси» углерода C_2O_3 [4].

По нашему мнению, главный недостаток и источник противоречий этих теорий заключается в свойственном химии «молекулярном» подходе. Ведь реакции между атомами и молекулами возможны лишь в газовой фазе. В конденсированных фазах, будь то металл, оксиды или другие соединения металлов, нет ни атомов металла, ни молекул соединений, а есть катионы металла и оторванные от них «валентные» электроны. В металлической фазе эта электроны обобществлены всеми катионами металла, связывая их в кристаллическую решётку металлической связью, в оксидах те же электроны локализованы у атомов кислорода, превращая их в анионы и связывая катионы и анионы в кристаллическую решётку преимущественно ионной связью. Таким образом, суть окисления и восстановления заключается в перераспределении части электронов металла между его катионами и атомами или анионами кислорода, а восстановитель является лишь посредником в этом перераспределении (рисунок 1).

Обширные экспериментальные исследования твёрдофазного восстановления разных металлов из чистых оксидов, а также из бедных и комплексных руд с использованием современного материаловедческого оборудования позволили нам выявить новые существенные детали процесса восстановления. Главным экспериментальным результатом является надёжно установленный факт выделения металлической фазы в бедных и комплексных рудах не только на поверхности реагирования восстановителя с оксидом, но и вдали от неё - в кристаллической решётке оксидов в окружении анионов кислорода. В совокупности с другими экспериментальными данными, в том числе, резком увеличении электропроводимости оксидов при температуре начала восстановления, изменении состава металлической фазы по мере роста металлических выделений в комплексных рудах, влиянии количества и состава примесных оксидов на распространение восстановительного процесса по объёму кусковых руд и другими, это позволило сформулировать принципы селективного восстановления металлов внутри решётки оксидов [5 - 7].

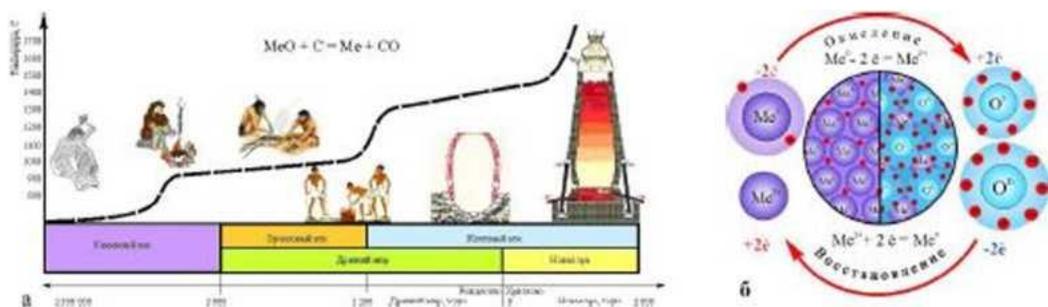


Рисунок 1 - Традиционные (а) и современные (б) предпосылки для развития теории восстановления.

В основе наших теоретических рассуждений лежат представления физики и химии твёрдого тела о несовершенных кристаллах [8] и два очевидных принципиальных положения, не учитываемых существующими теориями восстановления:

- при твёрдофазном восстановлении восстановитель взаимодействует не с молекулой оксида, а с кристаллами, образованными катионами и анионами;
- в любой системе и в любой её части всегда соблюдается равенство элементарных частиц - носителей зарядов, то есть число электронов всегда равно числу протонов.

Из этого следует, что в результате элементарного акта извлечения одного атома кислорода в решётке оксида образуется не атом металла, а анионная вакансия (Va) и появляются два связанных с вакансией «свободных» электрона. Естественно, что эти электроны под действием положительных зарядов катионов смешиваются и локализируются у ближайших катионов, понижая их заряд. Но электроны единичной анионной вакансии, окружённой катионами, никакому конкретному катиону не принадлежат и легко переходят от одного катиона к другому. Поэтому в результате единичного акта изъятия атома кислорода, строго говоря, ни металлический атом, ни, тем более, металлическая фаза не образуются - для этого требуется обобщение большого количества «свободных» электронов. Но уже первые «обобществлённые» ближайшими катионами электроны являются носителями признаков металлической связи и, по сути, являются «зародышами» металлической фазы. В восстановительных условиях, то есть без поступления дополнительных атомов окислителя, они не могут быть локализованы существующими анионами, поэтому уже такой «зародыш» металла является устойчивым. По мере накопления и слияния вакансий количество «свободных» и, следовательно, обобществляемых катионами электронов увеличивается, результатом чего является появление металлической связи между ближайшими катионами и формирование металлической фазы.

Таким образом, для появления металлической фазы необходимо слияние заряженных анионных вакансий, образующихся на поверхности взаимодействия восстановителя с оксидом. При восстановлении металла из чистого оксида слияние вакансий обычно происходит там, где они образуются, то есть на поверхности реагирования (рисунок 2, а). Это хорошо известный случай восстановления металлов, в частности железа, из монометалльных богатых руд. При восстановлении металлов из бедных или комплексных руд (сидеритовых, титаномагнетатовых, хромитовых), в которых восстанавливаемые катионы находятся в одной кристаллической решётке с другими трудно восстанавливаемыми катионами, например магния, алюминия, титана и другими, появление вакансий происходит менее интенсивно, а их концентрация меньше. В таких условиях и при развитом тепловом движении частиц вакансии могут не сливаться на поверхности, а рассеиваться в объёме кристаллической решётки. В этом случае их слияние происходит в местах стока на дефектах решётки или в местах повышенной концентрации восстанавливаемых катионов. В итоге металлическая фаза выделяется в объёме оксида и в окружении анионов кислорода (рисунок 2, б). Выделение металлов внутри оксидной фазы и в окружении анионов кислорода мы постоянно наблюдаем при восстановлении железа в комплексных и бедных рудах, а также в нерудных материалах, в частности, в оливине [9].

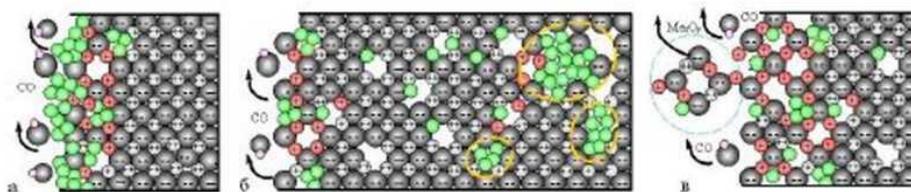


Рисунок 2 - Варианты выделения восстановленных металлов: на поверхности реагирования оксида с восстановителем (а), в объёме оксида (б), образование низших оксидов и их перенос на поверхность восстановителя (в).

В соответствии с требованием электронейтральности движение вакансий должно сопровождаться перемещением электронов от одного катиона к другому, что тождественно перемещению катионов пониженного заряда или даже атомов, однако без перемещения самих катионов и атомов. Но это возможно лишь при условии, что все катионы обладают одинаковой энергией связи с электронами. Если же на пути движения вакансии встречается катион с более сильным взаимодействием то между ним и электронами вакансии возникает более сильная связь, и вакансия увлекает («буксирует» [8]) такой катион. Движение вакансии в этом случае замедляется, её могут догонять другие вакансии, которые также могут буксировать аналогичные катионы, а при слиянии вакансий может образоваться металлическая фаза, образованная рассеянными в оксиде катионами с относительно высоким сродством к электрону. Происходит селективное восстановление катионов в соответствии с величиной их энергии связи с электронами.

При восстановлении многозарядных ($3^+ \dots 6^+$) катионов вследствие постепенного понижения зарядов и вызванного этим постепенного ослабления ионной связи под влиянием теплового движения может происходить отрыв от поверхности оксида фрагментов, соответствующих составу низших оксидов, и перенос их на поверхность восстановителя (рисунок 2, в). Так, например, в восстановительных условиях мы не только наблюдали отрыв от оксида алюминия Al_2O_3 фрагментов решётки, но уверенно идентифицировали в конденсате низшие оксиды $Al_2O_{(3-x)}$, Al_3O_4 , AlO и Al_2O [10-12].

В случае окисления металла, покрытого оксидной плёнкой, происходит внедрение атома кислорода в решётку оксида. При этом атом должен превратиться в анион, захватив два электрона. Поскольку свободных электронов в решётке оксида нет, превращение атома кислорода в анион может происходить только за счёт повышения степени ионизации уже существующих катионов. Итогом будет образование двух электронных дырок, связанных с недостающим катионом - катионной вакансией (Vk).

Катионные окислительные вакансии, как и анионные при восстановлении, рассеиваются в решётке оксида вместе с электронными дырками. Местом стока катионных вакансий может быть только поверхность металла, где вакансии заполняются катионами металла, а электронные дырки - электронами металлической связи (рисунок 3). Но переход электронных дырок от одного катиона к другому при движении катионных вакансий требует повышения степени ионизации катионов. Отрыв дополнительных электронов требует значительных затрат энергии, поэтому движение катионных вакансий происходит существенно труднее и медленнее анионных. Таким образом, несмотря на практически полную аналогию физической сути восстановления и окисления, при одних и тех же температурных условиях они протекают с разной скоростью - восстановление происходит несопоставимо быстрее.



Рисунок 3 - Схема выделения и растворения металла в объёме оксида.

Важными новыми выводами из изложенных положений, имеющими существенное значение, являются:

- Окисление и восстановления имеют одинаковую физическую основу - перераспределение валентных электронов между металлом, кислородом и восстановителем. Окисление и восстановление металла заключаются в потере или приобретении катионами электронов. Роли окислителя и восстановителя сводятся к связыванию электронов металлической связи окислителем с образованием ионной связи при окислении и возвращении электронов катионам с образованием металлической связи при восстановлении

- Внедрение атома кислорода в оксидную фазу при окислении или извлечение его из оксидной фазы при восстановлении могут быть пространственно отделены от мест растворения или выделения металла в оксиде. Связь между разделенными объёмами оксида осуществляется перемещением заряженных вакансий с появлением электронно-анионной или катионно-дырочной проводимостей оксидной фазы. В местах стока анионных вакансий происходит выделение, а в местах стока катионных - растворение металла в оксиде с образованием соответственно металлической или ионной связи.

- Образование металлической фазы при восстановлении не требует последовательной трансформации кристаллической решётки всего высшего оксида в решётку металла через промежуточные фазы низших оксидов. При восстановлении катионов из сложных оксидных растворов решётка металлической фазы возникает в наноразмерных пустотах анионной подрешётки исходного оксида в окружении анионов кислорода.

- Зародыш металлической фазы не испытывает энергетических затруднений образования, не имеет критических размеров, в восстановительных условиях устойчив при любых размерах и формируется не из атомов, а из катионов оксидной фазы путём перераспределения электронов и преобразования ионной связи в металлическую.

- Анионные вакансии могут перемещать (буксировать) катионы рассеянных в оксиде примесных металлов, обладающих более высокой энергией связи с электронами, и обеспечить на начальной стадии восстановления их селективное извлечение в металлическую фазу.

- Скорость процессов окисления-восстановления определяется условиями электро- и массо- переноса в оксидах, но не скоростью диффузии анионов или катионов, а скоростью перемещения заряженных анионных вакансий при восстановлении или заряженных катионных вакансий - при окислении. Восстановление происходит с более высокой скоростью по сравнению с окислением вследствие меньшей величины энергетических барьеров при движении электронов чем при движения электронных дырок. Перемещение катионных вакансий облегчается при наличии в оксидной фазе катионов с относительно небольшим потенциалом дальнейшей ионизации

- Выделение металлической фазы внутри оксидной исключает растворение в восстановленном металле углерода и серы из восстановителя, что позволяет использовать для восстановления вместо кокса низкокачественный энергетический уголь и получать вместо чугуна мягкое железо.

Библиографический список

1. Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н. Теория металлургических процессов. - М.: Металлургия, 1986. - 463 с.
2. Vignes A. Extractive Metallurgy 2. Metallurgical Fraction Processes. - London: ISTE Ltd 2011.-355 p.
3. Юсфин ЮС., Пашков Н.Ф. Металлургия железа. - М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. - 464 с.
4. Рябчиков И В., Мизин В.Г., Яровой К.И. Химизм восстановления железа и хрома из оксидов углеродом / Сталь. - 2013. -№ 6. - С. 30 - 33.
5. Роцин В.Е., Роцин А.В. Селективное восстановление металлов в решётке комплексных оксидов / Металлы. - 2013. - № 2. - С. 12 - 20.
6. Роцин В.Е., Роцин А.В. Физические основы селективного восстановления металлов в кристаллической решётке комплексных оксидов / Известия ВУЗов. Чёрная металлургия

- 2013. - №5. - С. 44-54.

7. Рошин В.Е., Рошин А.В. Физика химических реакций окисления и восстановления металлов в твердой фазе / Современные металлические материалы и технологии (СММТ'2013): труды международной научно-технической конференции. - СПб.: Изд-во Политехи. Ун-та. 2013.-С. 225-231.

8. Фистуль В.И. Физика и химия твердого тела. Т. II. - М.: Металлургия. 1995. - 450 с.

9. Рошин В.Е., Гойхенберг Ю.Н., Гашмов Д.М. Самородный металл Челябинского метеорита. Металлы. - 2014. - № 3. - С. 84 - 91.

10. Рошин В.Е., Поволопкий Д.Я., Речкалова А.В., Становнова Л.Б. Об образовании субокислов алюминия и кремния при раскислении расплавов железа. Известия АН СССР. Металлы. - 1974. - № 6.-С. 5-10.

11. Рошин В.Е., Рошин А.В. Термовосстановительные диссоциация и сублимация - этапы перестройки решетки оксидов в решетку металлов. Металлы. - 2006. - №1. - С. 3 -10.

12. Рошин В.Е., Рошин А.В., Бердников АА., Гойхенберг Ю.Н. Образование и сублимация промежуточных продуктов восстановления кремния из его диоксида. Металлы. - 2008. - № 4. - С. 14-18.

.СЕКЦИЯ 2: ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ, ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ: ЛИТЕЙНОЕ ПРОИЗВОДСТВО, ОБРАБОТКА ДАВЛЕНИЕМ, ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

УДК 621.771

УЧЕТ ОСНОВНЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛА ПРИ КОМПОНОВКЕ ОБОРУДОВАНИЯ НЕПРЕРЫВНОГО ШИРОКОПОЛОСНОГО СТАНА ГОРЯЧЕЙ ПРОКАТКИ

Алдунин А.В.

*Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
Москва, Россия, alav@bmstu.ru*

***Аннотация.** По результатам физического моделирования получена диаграмма рекристаллизации аустенита низкоуглеродистой стали, применимая к условиям непрерывного широкополосного стана. С использованием полученной диаграммы выполнен анализ условий протекания рекристаллизации при прокатке полос в чистой группе стана 2000. Недостатки компоновки современных непрерывных широкополосных станков, затрудняющие получение полос с качественной структурой, устраняются при использовании $\frac{3}{4}$ -непрерывного широкополосного стана.*

***Ключевые слова:** непрерывный широкополосный стан, низкоуглеродистая сталь, физическое моделирование, рекристаллизация.*

ACCOUNT OF THE MAIN REGULARITIES OF FORMATION OF METAL STRUCTURE IN THE LAYOUT OF EQUIPMENT CONTINUOUS BROADBAND HOT ROLLING MILL

Aldunin A.V.

*Bauman Moscow State Technical University,
Moscow, Russia, alav@bmstu.ru*

***Abstract.** According to the results of physical modeling, a diagram of recrystallization of austenite of low carbon steel, applicable to the conditions of a continuous wide-strip mill, was obtained. Using the obtained diagram, analysis of the conditions of recrystallization during the rolling of strips in the finishing group of the mill 2000 was performed. The drawbacks of the layout of modern continuous broadband mills, which make it difficult to obtain bands with a high-quality structure, are eliminated with the use of a $\frac{3}{4}$ -continuous broadband mill.*

***Key words:** continuous broadband mill, low carbon steel, physical modeling, recrystallization.*

Широколистовую горячекатаную сталь производят преимущественно на непрерывных широкополосных станах (НШС), годовая производительность которых достигает 7 млн. тонн в год. На сегодня резервы прокатываемого металла по структуре и физико-механическим свойствам используются недостаточно полно. Так, например, разнородность материала готовых полос и листов, и разброс их свойств еще достаточно велики. Известно, что основное влияние на конечную структуру и физико-механические свойства готовых полос оказывают условия их прокатки в непрерывной чистой группе клетей стана и последующего охлаждения [1]. Однако еще недостаточно исследованы процессы рекристаллизации стали внутри чистой группы НШС.

По результатам физического моделирования на лабораторном скоростном стане условий прокатки полос на НШС в спрямляющих координатах получена диаграмма рекристаллизации аустенита низкоуглеродистой стали Ст3сп [2]. Границы областей этой диаграммы для пределов изменения температуры прокатки $t = 880-1070^{\circ}\text{C}$, относительного обжатия $\varepsilon = 0,1-0,5$ и последеформационной паузы $\tau = 0,3-60$ с описаны уравнениями гиперплоскостей в виде:

$$\frac{1}{T} \cdot 10^4 = 0,6733 \cdot \lg \tau + 0,3914 \cdot \lg \varepsilon + 8,9202 \quad - \text{ для границы } A - B; \quad (1)$$

$$\frac{1}{T} \cdot 10^4 = 0,7728 \cdot \lg \tau + 0,7922 \cdot \lg \varepsilon + 8,6647 \quad - \text{ для границы } B - C; \quad (2)$$

$$\frac{1}{T} \cdot 10^4 = 0,6433 \cdot \lg \tau + 0,6710 \cdot \lg \varepsilon + 8,3123 \quad - \text{ для границы } C - D, \quad (3)$$

где T – температура, K ;

A – область инкубационного периода первичной рекристаллизации;

B – область первичной рекристаллизации;

C – область инкубационного периода собирательной рекристаллизации;

D – область собирательной рекристаллизации.

При серии обжатий с рекристаллизацией между ними размер рекристаллизованного зерна аустенита \bar{d}_p может быть рассчитан по ходу прокатки, если известны размер исходного зерна \bar{d}_0 и коэффициенты измельчения зерна после каждого обжатия $k = \bar{d}_0 / \bar{d}_p$.

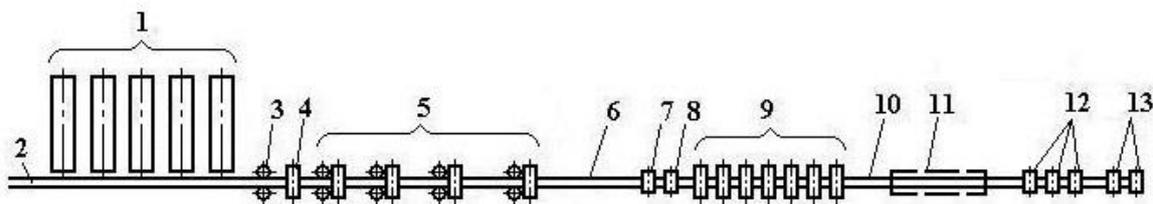
Для n циклов «деформация – рекристаллизация» коэффициент измельчения будет:

$$k = k(\varepsilon_1) \cdot k(\varepsilon_2) \cdot \dots \cdot k(\varepsilon_n). \quad (4)$$

В результате статистической обработки опытных данных получена зависимость коэффициента измельчения зерна аустенита от относительного обжатия:

$$k = 4,286 \cdot \varepsilon^{2/3}. \quad (5)$$

С использованием уравнения (2) был выполнен анализ условий протекания рекристаллизации в межклетевых промежутках чистовой группы НШС 2000 НЛМК (рис.1) при прокатке полос из низкоуглеродистой стали Ст3сп.



- 1 – нагревательные методические печи; 2 – приемный рольганг; 3 – вертикальный окалиноломатель; 4 – клеть Дуо; 5 – черновая группа универсальных клеток; 6 – промежуточный рольганг; 7 – летучие ножницы; 8 – чистовой окалиноломатель Дуо; 9 – непрерывная чистовая группа клеток кварто; 10 – отводящий рольганг; 11 – душирующая установка; 12 – моталки для тонких полос; 13 – моталки для толстых полос.

Рисунок 1 - Схема НШС 2000 НЛМК

В таблице приведены результаты расчета времени протекания первичной рекристаллизации τ и соответствующего ему необходимого расстояния l за каждой клетью чистовой группы стана при относительных обжатиях $\varepsilon = 0,2-0,4$ для прокатываемой полосы толщиной 6,0 мм. При этом использован ранее рассчитанный температурно-скоростной режим прокатки полосы. Из полученных результатов (таблица 1) видно, что при $\varepsilon = 0,2-0,4$ за клетями 6-9 величина τ составляет 0,17-1,41 с и, соответственно, $l = 0,20-4,09$ м. Таким образом, за время междеформационных пауз успевает пройти не только первичная, но и частично

собираетельная рекристаллизация. За 10-ой клетью - $\tau = 1,22-2,25$ с и $l = 4,51-8,32$ м. Здесь при $\varepsilon < 0,3$ первичная рекристаллизация не успевает пройти полностью, и образовавшаяся разнотельная структура подвергается в 11-ой клетке пластическому деформированию. За 11-ой клетью рекристаллизация не протекает полностью. Завершающее обжатие в 12-ой клетке чистой группы стана усугубляет разнотельность структуры прокатываемой полосы. При прокатке полосы толщиной 6,0 мм со скоростью $V_{12} = 5,1$ м/с ее ускоренное охлаждение может быть начато с первой душирующей секции.

Таблица 1 - Зависимость параметров τ и l от температурно-деформационных и скоростных условий прокатки полосы из стали СтЗсп в чистой группе НШСГП 2000

Номер клетки	Температура полосы на входе в клетку $t_0, ^\circ\text{C}$	Скорость прокатки $V, \text{ м/с}$	Время $\tau, \text{ с}$	Расстояние $l, \text{ м}$
Толщина полосы $h = 6,0$ мм				
6	1010	1,2	0,30/0,21/0,17	0,36/0,25/0,20
7	985	1,6	0,51/0,36/0,28	0,82/0,58/0,45
8	961	2,1	1,16/0,60/0,47	2,44/1,26/0,99
9	939	2,9	1,41/0,99/0,77	4,09/2,87/2,23
10	919	3,7	2,25/1,57/1,22	8,32/5,81/4,51
11	899	4,3	3,64/2,54/1,98	15,65/10,92/8,51
12	878	5,1	6,14/4,30/3,34	31,31/21,93/17,03
Толщина полосы $h = 1,5$ мм				
6	950	4,0	1,10/0,77/0,60	4,40/3,08/2,40
7	930	5,4	1,74/1,22/0,94	9,40/6,59/5,08
8	910	7,1	2,79/1,95/1,51	19,81/13,87/10,72
9	890	9,7	4,54/3,18/2,47	44,04/30,85/23,96
10	870	12,3	7,54/5,27/4,09	92,74/64,82/50,31
11	850	14,5	12,73/8,91/6,91	184,59/129,20/100,20
12	830	17,0	21,91/15,33/11,90	372,47/260,61/202,30

Примечание. Через косую черту даны значения параметров при $\varepsilon = 0,2, 0,3$ и $0,4$ соответственно.

При прокатке тонких полос ($h = 1,2-2,0$ мм), когда температура конца прокатки $t_{к.п.} = 800-830^\circ\text{C}$ и скорость $V_{12} = 16-19$ м/с, условия для формирования однородной структуры полос еще более усложняются. В таблице также приведены результаты расчетов параметров τ и l для условий прокатки полос толщиной 1,5 мм. Из анализа полученных данных следует, что за 6-ой клетью первичная рекристаллизация успевает пройти полностью, а за 7-ой при $\varepsilon \leq 0,3$ она не успевает завершиться. За клетями 8-11 при $\varepsilon = 0,2-0,4$ междеформационной паузы не хватает для полного протекания процесса рекристаллизации. После выхода полосы из 12-ой клетки чистой группы при $\varepsilon_{12} = 0,2-0,4$ для протекания первичной рекристаллизации необходимо время 11,9-21,9 с, для чего при скорости $V_{12} = 17$ м/с требуется отводящий рольганг длиной 202,3-372,5 м.

Расстояние от последней клетки чистой группы до первой секции душирующей установки при прокатке толстых полос должно быть равно 14 м, а при прокатке тонких – 37 м. Длина душирующей установки соответственно равна 124 и 194-230 м. Минимальная длина душирующей установки (194 м) при производстве тонких полос соответствует суммарному обжатию в 12-ой клетке $\varepsilon_{\Sigma} = 0,337$ (при $\varepsilon_{11} = 0,116$ и $\varepsilon_{12} = 0,25$), а максимальная (230 м) – $\varepsilon_{\Sigma} = 0,275$ (при $\varepsilon_{11} = 0,116$ и $\varepsilon_{12} = 0,18$).

Выполненный с использованием диаграммы рекристаллизации аустенита низкоуглеродистой стали СтЗсп анализ действующей компоновки технологического оборудования на участке «чистовая группа – моталки» НШС 2000 НЛМК показал, что данная компоновка за-

трудняет получение полос с качественной структурой.

Недостатки современных широкополосных станов горячей прокатки заключаются в следующем.

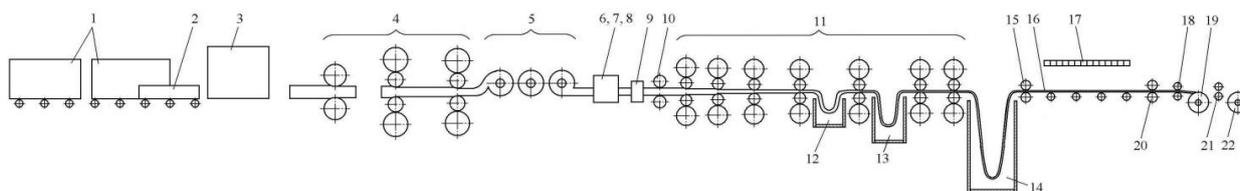
Непрерывная чистовая группа состоит из равноотстоящих друг от друга клетей. В связи с этим при высоких значениях температуры прокатки (980-1000°C) в первых клетях за время последеформационных пауз (3-6 с) успевает пройти не только первичная, но и частично собирательная рекристаллизация низкоуглеродистой стали – зерно после измельчения начинает расти.

При понижении температуры в последних клетях от 960 до 850-880°C первичная рекристаллизация проходит лишь частично, что приводит к увеличению разнотерности материала полосы.

Для компенсации перепада температуры по длине раската при входе в чистовую группу клетей (100-150°C) прокатку производят с ускорением, а значит условия формирования структуры по длине прокатываемой полосы меняются.

Кроме того, при скоростях прокатки в последней клетке чистовой группы 15-31 м/с длины отводящего рольганга недостаточно для завершения первичной рекристаллизации перед ускоренным охлаждением полосы. Преждевременное же начало ускоренного охлаждения, до момента окончания первичной рекристаллизации, усугубляет разнотерность низкоуглеродистой стали.

Указанные недостатки устраняются при использовании $\frac{3}{4}$ -непрерывного широкополосного стана с бесконечной прокаткой (рисунок 2).



- 1 – нагревательные печи, 2 – сляб, 3 – пресс для редуцирования ширины сляба,
 4 – черновая группа клетей, 5 – промежуточное перемоточное устройство,
 6, 7, 8 – ножницы для обрезки концов, машина для соединения и сварки раскатов,
 гратосниматель, 9 – устройство подогрева кромок, 10 – устройство удаления окалины,
 11 – непрерывная чистовая группа клетей, 12, 13, 14 – петлевые карманы с
 тепловыми экранами, 15 – тянущие ролики, 16 – полоса, 17 – система охлаждения полос,
 18 – прижимы, 19 – моталка, 20 – делительные ножницы, 21 – прижимы, 22 – моталка

Рисунок 2 - Схема размещения оборудования $\frac{3}{4}$ -непрерывного широкополосного стана [3]

Нагретый в одной из печей 1 сляб 2 подвергают редуцированию его ширины на прессе 3 и прокатывают в черновой группе клетей 4. Полученную заготовку предварительно сматывают в рулон с помощью промежуточного перемоточного устройства 5, а затем начинают ее разматывать и, обрезав передний конец ножницами 6, подают через машину для соединения и сварки раскатов 7, гратосниматель 8, устройство подогрева кромок 9 и устройство удаления окалины 10 в непрерывную чистовую группу клетей 11, где после последовательной прокатки в первых клетях раскат поступает в предпоследние клетки через петлевые карманы с тепловыми экранами 12 и 13. Величина первых межклетевых промежутков, а также запас петли в карманах предпоследних промежутков может быть определен по выражению:

$$L_i \geq V_i \cdot \tau_p, \text{ м}, \quad (6)$$

где V_i - скорость прокатки в i -ой клетке, м/с;

τ_p - время протекания первичной рекристаллизации, с.

За счет последовательного увеличения первых межклетевых промежутков, а также запаса раската в петлевых карманах предпоследних промежутков каждое последующее обжа-

тие раската начинается после завершения первичной рекристаллизации.

Величина последнего межклетевого промежутка непрерывной чистовой группы определяется согласно зависимости:

$$L_n \leq V_{n-1} \cdot \tau_u, \text{ м}, \quad (7)$$

где V_{n-1} - скорость прокатки в предпоследней ($n-1$)-ой клетки, м/с;

τ_u - время инкубационного периода начала первичной рекристаллизации, с.

Уменьшение последнего межклетевого промежутка обеспечивает суммарный деформационный наклеп в последней клетки $\varepsilon_\Sigma = \varepsilon_{n-1} + \varepsilon_n - \varepsilon_{n-1} \cdot \varepsilon_n$.

Запас петли в кармане с тепловыми экранами 14 за непрерывной чистовой группой клеток, поддерживаемый тянущими роликами 15, может быть определен по выражению:

$$L_k \geq V_n \cdot \tau_p, \text{ м}, \quad (8)$$

где V_n - скорость прокатки в n -ой клетки, м/с.

Необходимый запас петли в кармане с тепловыми экранами за непрерывной чистовой группой клеток обеспечивает полное протекание первичной рекристаллизации перед началом ускоренного охлаждения полосы.

Полосу 16 охлаждают с применением системы охлаждения 17 и, используя прижимы 18, производят смотку полосы на моталку 19. При завершении формирования рулона полосу разрезают делительными ножницами 20 и, применяя прижимы 21, начинают ее смотку на моталку 22.

Далее, при завершении размотки рулонной заготовки, с помощью ножниц 6 обрезают, в машине 7 соединяют и сваривают задний конец первой и передний конец следующей полосовых заготовок, гратоснимателем 8 снимают грат, подают заготовку через устройство подогрева кромок 9 и устройство удаления окалины 10 и прокатка продолжается. Описанный процесс работы стана повторяется до бесконечности.

Таким образом, недостатки компоновки современных НШС, затрудняющие получение полос с качественной структурой, устраняются при использовании $\frac{3}{4}$ -непрерывного широкополосного стана.

Библиографический список

1. Коцарь С.Л., Белянский А.Д., Мухин Ю.А. Технология листопрокатного производства. – М.: Металлургия, 1997. – 272 с.
2. Алдунин А.В., Русаков А.Д., Трайно А.И. Исследование и разработка технологий производства стальных полос. – Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014. – 170 с.
3. Пат. 2483815 Россия, МПК (2006) В 21 В 1/26. $\frac{3}{4}$ -непрерывный широкополосный стан с бесконечной горячей прокаткой тонких полос низкоуглеродистой стали / Алдунин А.В. – № 20121044774/02; заявл. 13.02.2012; опубл. 10.06.2013., Бюл. № 16.

УДК.621.74

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА КОКИЛЬНОГО ЛИТЬЯ

Воеводина М.А., Пузакова Н.В.

*Хакасский технический институт – филиал Сибирского федерального университета,
г. Абакан, Россия, v.m.a@list.ru*

Аннотация. Исследованы причины дефекта отливок, изготавливаемых из бронзового сплава литьем в кокиль. При заполнении кокиля неметаллические включения попадают в расплав

и нарушают сплошность отливки. Для получения бездефектных отливок предложена конструкция литниковой воронки, позволяющая управлять процессом заполнения полости кокиля.

Ключевые слова. Бронза, кокиль, неметаллические включения, механическая обработка, теплоотвод.

OPTIMIZATION OF THE COCKTAIL PROCESSING PROCESS

Voevodina M.A., Puzakova N.V.

*Khakass Technical Institute - a branch of the Siberian Federal University,
Abakan, Russia, v.m.a@list.ru*

Annotation. *The causes of the defect of castings made of bronze alloy by chill casting are investigated. When filling the chill mold, non-metallic inclusions fall into the melt and disrupt the continuity of the casting. To obtain defect-free castings, a gating funnel design is proposed that allows controlling the process of filling the chill cavity.*

Keywords. *Bronze, chill mold, non-metallic inclusions, machining, heat sink.*

Введение.

Бронзовый век охватывает примерно III и II тысячелетие до н.э. Именно в это время был разработан и реализован полный металлургический цикл производства бронзы: добыча, подготовка, выжиг угля, выплавка и рафинирование. С тех пор изменилось оборудование, стали использовать другие способы разработки руды, однако основные этапы технологии совершенно не изменились. В древности значение меди сложно было переоценить. Этот сплав обладал прочностью, антикоррозийной стойкостью, долговечностью и прекрасной ковкостью, что делало его незаменимым при изготовлении посуды, утвари, оружия, произведений искусства, украшений и даже денег. С появлением железа значение бронзы как стратегического материала заметно уменьшилось, однако далеко не исчезло.

Медные сплавы используют для разнообразного водоснабжающего оборудования, для машин, работающих во взрывоопасных условиях, для аппаратуры, эксплуатирующейся в коррозионных средах – морская вода, химическая лаборатория, и так далее. Кроме того, алюминиевая бронза имеет красивый золотистый цвет, поэтому подлежит применению при изготовлении элементов декора, а также бижутерии и даже монет [1]. Шихтой при плавке медных сплавов являются стандартные чушковые бронзы и латунь, чистые металлы (медь, цинк, олово и др.), отходы собственного производства (литники, прибыли, брак), вторичные сплавы, получаемые из отходов производства. Для введения в сплав отдельных компонентов кроме чистых металлов используют лигатуры, являющиеся сплавами двух (реже трех) чистых металлов и имеющие температуру плавления ниже температуры плавления входящих в их состав компонентов. В процессе плавки медные расплавы активно окисляются, образуя трудноудаляемые мелкодисперсные оксиды, загрязняющие расплав, и насыщаются водородом, что приводит к образованию пористости, ухудшается плотность и герметичность отливок. Для защиты медных сплавов от окисления плавку их проводят под флюсами, в качестве которых используют соду, буру, поваренную соль, бой стекла, криолит и древесный уголь. Чтобы предупредить образование нерастворимых мелкодисперсных оксидов, медь раскисляют перед введением легирующих компонентов. Наиболее распространенным раскислителем является фосфор в виде фосфористой меди. Чтобы удалить взвешенные неметаллические включения и снизить содержание газов, медные сплавы перед разливкой рафинируют продувкой расплава инертными газами, вводя хлористый марганец (0,1-0,2 %), обрабатывая расплав рафинирующими фторидными флюсами или фильтрованием [2].

Температура заливки медных сплавов составляет 1000-1200 °С [3]. В условиях АО «Черногорский ремонтно-механический завод» (СУЭК-ХАКАСИЯ) производят отливки из бронзы БрА9ЖЗЛ. После механической обработки получают детали, используемые для карьерной техники. Детали – втулки имеют форму тел вращения, поэтому получают их литьем в

кокиль (рисунок 1).



Рисунок 1 - Конструкция кокиля

При литье в кокиль формирование отливки происходит при интенсивном отводе теплоты от расплавленного металла, от затвердевающей и охлаждающейся отливки к массивному металлическому кокилю, что обеспечивает более высокую плотность металла и механические свойства, чем у отливок, полученных в песчаных формах. Перед заливкой на рабочую поверхность формы наносят слой огнеупорного покрытия, который предохраняет форму от резкого теплового удара при заливке и от опасности схватывания металла с формой.

К недостаткам технологии относятся: высокая стоимость металлической формы, плохая заполняемость формы при получении тонкостенных отливок с поднутрениями, опасность возникновения трещин на отливках. Для массивных отливок недостатком является сложность формирования литниковой системы. Подвод расплава снизу является трудоемким и ограничен имеющейся свободной поверхностью для установки элементов литниковой системы.

В связи с этим заливку расплава осуществляют сверху через отверстие в форме. При этом не обеспечивается плавное заполнение полости формы. Другим существенным недостатком является попадание в полость отливки неметаллических шлаковых включений, загрязняющих расплав и вызывающих снижение механических характеристик. Причем шлаковые включения располагаются преимущественно в верхней части кокиля (по заливке), что можно объяснить флотацией включений до начала кристаллизации сплава.

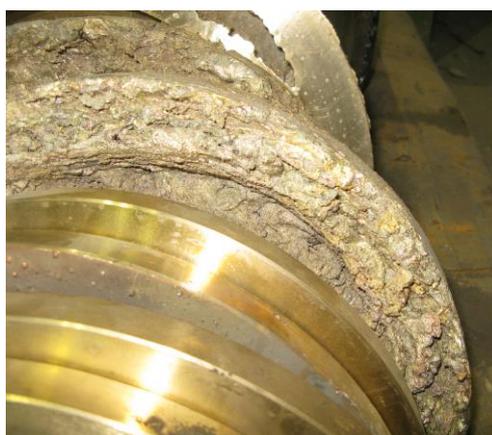


Рисунок 2 - Дефекты на отливке

Особенности технологии получения бронзы в условиях АО «ЧРМЗ» не позволяют производить специальные способы внепечного рафинирования расплава.

При заполнении кокиля открытой струей происходит более сильное окисление расплава, т.к. имеется большая свободная поверхность. Свободная струя расплава начинает разбиваться на отдельные капли. Это происходит под действием пульсации напора от колебаний расплава,

а также вследствие трения расплава о воздух и под действием поверхностных сил [4].

Под струей на дне формы из-за мгновенного уменьшения скорости до нуля развивается давление. Это давление вызывает течение жидкости уже в горизонтальном направлении. Опасен первый момент падения струи на горизонтальную поверхность. Скорость движения расплава в горизонтальном направлении становится большой и начинается разбрызгивание. Когда же на дне формы образовался некоторый слой металла, часть энергии затрачивается на образование вихревого движения под струей и перемешивание расплава. Течение в горизонтальном направлении идет уже в слое металла определенной толщины, поэтому линейная скорость значительно уменьшается, и, следовательно, уменьшается опасность разбрызгивания. На поверхности расплава всегда имеются частицы шлака, окисные пленки, газовые пузыри, которые захватываются вихрями, образующимися под падающей струей, и увлекаются внутрь отливки.

В связи с этим была разработана литниковая воронка, позволяющая обеспечить направленное течение расплава при заполнении полости кокиля. (рис. 3)

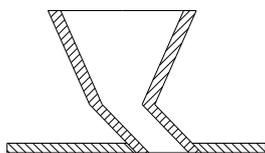


Рисунок 3 - Конструкция воронки

При течении расплава через указанную воронку обеспечивается ламинарный режим течения расплава. При этом режиме силы вязкости соизмеримы с силами инерции, отсутствует обмен частиц между слоями (перемешивание жидкости по сечению потока). Это отношение выражается в виде числа Рейнольдса (Re), которое можно записать

$$Re = \frac{\text{инерционные силы}}{\text{вязкие силы}}$$

При этом обеспечивается установившееся движение, при котором скорость и давление в любой точке движущейся жидкости не изменяются во времени, а зависят только от местонахождения точки в пространстве

$$v = f_1(x, y, z); \quad p = f_2(x, y, z);$$

При турбулентном режиме силы инерции преобладают над силами вязкости и происходит интенсивный обмен частиц между слоями. В этом случае скорость и давление изменяются с течением времени, т.е. являются функциями координат и времени.

Для изучения закономерностей течения расплава при заполнении кокиля использовали метод Л. Эйлера, согласно которому движение отдельных частиц жидкости и потока рассматривается относительно неподвижных точек пространства. Для схематизации явления движения расплава рассмотрим элементарную линию тока. Пусть в любой точке потока скорость меняется по величине и направлению (рисунок 4).

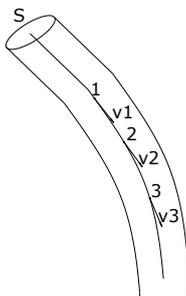


Рисунок 4 – Схема движения расплава

Построим в точке 1 вектор, показывающий величину и направление скорости движе-

ния v_1 в этой точке в данный момент времени (S – площадь сечения струи). Затем выберем т. 2 и т. д. В пределе получим кривую, касательные к которой в каждой точке совпадают с направлением вектора скорости в данный момент времени. Любой поток жидкости можно рассматривать как совокупность большого количества элементарных линий тока. Для случая установившегося движения элементарная струйка имеет следующие свойства:

- 1) форма элементарной струйки остается неизменной с течением времени;
- 2) боковая поверхность элементарной струйки непроницаема для частиц жидкости движущихся как вне, так и внутри ее;
- 3) вследствие малости поперечного сечения элементарной струйки скорость и гидродинамическое давление во всех точках ее поперечного сечения одинаковы.

Теоретически докажем возможность всплывания шлаковых включений при заполнении кокиля с использованием литниковой воронки.

Течение расплава в каналах литниковой системы описывается уравнением Д. Бернулли

$$Z_1 + \frac{v_1^2}{2 \cdot g} + \frac{P_1}{\rho \cdot g} = Z_2 + \frac{v_2^2}{2 \cdot g} + \frac{P_2}{\rho \cdot g} + \Delta Z_{1-2}$$

где Z – высота распределения сечения канала от произвольного уровня, м;

v – линейная скорость движения расплава, м/с;

P – давление, Па;

ρ – плотность расплава, кг/м³;

g – земное ускорение, м/с².

1 и 2 – индексы, двух произвольно взятых сечений;

ΔZ_{1-2} – потери напора при течении расплава от сечения 1 до сечения 2.

Отсюда видно, что для случая установившегося движения гидродинамический напор остается постоянным во всех сечениях струйки расплава.

При течении расплава открытой струей и попаданием этой струи на зеркало расплава рассчитаем мощность струи по формуле

$$N_{СТР} = \frac{M \cdot v_{Л}^2}{2 \cdot \tau}$$

где M – масса струи, кг;

$v_{Л}$ – средняя линейная скорость струи, м/с;

τ – время падения струи, с.

Так как использование литниковой воронки позволяет регулировать массу заливаемого расплава и скорость, соответственно снижается время падения струи. При этом мощность струи при использовании воронки снижается 1,5-2 раза.

Теоретически докажем всплывание включений при заполнении кокиля.

Предельную скорость всплывания шлаковых частиц ($v_{Ш.МАХ}$) можно определить по формуле Б.В. Рабиновича (м/с)

$$v_{Ш.МАХ} = 2 \sqrt{\frac{d_{Ш}}{3 \cdot C} \cdot \frac{\rho_M - \rho_{Ш}}{\rho_M} \cdot g} \quad (*)$$

где $d_{Ш}$ – диаметр шлаковой частицы ($d_{Ш} \geq 1$ мм), м;

$\rho_M, \rho_{Ш}$ – плотность жидкого металла и шлака, 8 г/см³ и 3 г/см³ соответственно;

C – коэффициент сопротивления, являющийся функцией критерия Re ; при $\frac{d_K}{d_{Ш}} = 10$ (где

d_K – максимальный размер отверстия литниковой воронки, $C=1$).

Одновременно с всплыванием происходит горизонтальное перемещение шлаковых частиц со скоростью $v_{Ш}$, которая зависит от скорости движения расплава в кокиле.

Чтобы шлаковая частица успела всплыть на поверхность расплава продолжительность

ее горизонтального движения должна быть не меньше продолжительности перемещения по вертикали. С учетом сказанного, было получено уравнение

$$L_n = h_k \frac{v_{ш}}{v_{ш.МАХ.}}$$

где h_k – толщина струи расплава, м;

$v_{ш.с}$ – относительная скорость перемещения частицы в литниковом канале, м/с;

$v_{ш.МАХ.}$ – максимальная скорость всплывания шлаковых частиц, определяемая по выражению, м/с. (*)

Удаление шлаковых включений позволило повысить механические свойства деталей, улучшить обработку резанием. Механические свойства бронзы БрА9ЖЗЛ приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Механические свойства бронзы БрА9ЖЗЛ

Вид получение отливки	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %
С использованием воронки	400-450	6-8
Без использования воронки	250-280	12-14

Заключение. Таким образом, использование литниковой воронки позволило обеспечить ламинарный режим заполнения полости кокиля. При этом неметаллические включения сосредоточились в верхней (прибыльной части) отливки. Рабочая часть отливки оказалась без шлаковых включений, что позволило исключить операции исправления этих дефектов и повысить механические характеристики деталей (рисунок 5).



Рисунок 5 - Бездефектная отливка

Библиографический список

1. Юдкин В. С. Производство и литье сплавов цветных металлов. М.: Металлургия, 1967. Т. 1. 383 с.
2. Крушенко Г.Г., Воеводина М.А. Повышение качества отливок из ЧШГ фильтрационным рафинированием. Литейное производство. №5. 2011. с. 2-5.
3. Производство отливок из сплавов цветных металлов. Учебник для вузов / А. В. Курдюмов, М. В. Пикун, В. М. Чурсин, Е. Л. Бибииков. М.: Металлургия, 1986. 416 с.
4. Самойлович Ю.А., Крулевецкий С.А., Горяинов В.А., Кабаков З.К. Тепловые процессы при непрерывном литье стали. М.: Металлургия, 1982. 152 с.

АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ НОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОКАТКИ С МАКРОСДВИГОМ

Найзабеков А.Б., Лежнев С.Н., Панин Е.А.

*Рудненский индустриальный институт,
Рудный, Казахстан, sergey_legnev@mail.ru*

Аннотация. В работе на основе компьютерного моделирования проведен сравнительный анализ технологии прокатки толстолистовой заготовки, включающей в себя прокатку в рельефных валках с последующей прокаткой в валках с гладкой бочкой до нужного типоразмера, по сравнению с существующей технологией прокатки. Результаты сравнения схем деформирования с помощью коэффициента Лоде-Надаи свидетельствуют о преимуществе предлагаемой технологии по сравнению с действующей технологией.

Ключевые слова: прокатка, сдвиговая деформация, моделирование, рельефные валки, напряженно-деформированное состояние.

ANALYSIS OF THE EFFECTIVENESS OF NEW ROLLING TECHNOLOGY WITH MACROSHIFT

Naizabekov A.B., Lezhnev S.N., Panin E.A.

*Rudny industrial Institute,
Rudny, Kazakhstan, sergey_legnev@mail.ru*

Abstract. In the work on the basis of computer modeling, a comparative analysis of the rolling technology of a plate billet, which includes rolling in relief rolls with subsequent rolling in rolls with a smooth barrel to the desired size, compared with the existing rolling technology was performed. The results of comparison of deformation schemes using the Lode-Nadai coefficient indicate the advantage of the proposed technology compared with the current rolling technology.

Keywords: rolling, shear deformation, modeling, relief rolls, stress-strain state.

Качество листопрокатной продукции напрямую зависит от механических свойств материала, а, следовательно, равномерности распределения и дисперсности зерновой структуры. В работах [1-2] было отмечено, что структура проката, сформированная после черновой прокатки, в значительной степени определяет дальнейшие процессы структурообразования и формирования конечной структуры толстого листа. На этом этапе управление процессами структурообразования преследует две основных цели: получить мелкое зерно аустенита и не допускать формирования смешанной структуры частичной рекристаллизации. При этом из работ [3-4] известно, что при обжатии толстых литых слитков имеет место значительная неравномерность деформации в объеме деформируемого тела – больше деформируются поверхностные слои, в то время как, в центральную зону полосы деформация практически не проникает, а это может привести к формированию неоднородной структуры. При этом, известно, что образование структуры разнотельного аустенита после черновой прокатки обуславливает формирование разнотельностой ферритной структуры и не может быть исправлена в ходе чистовой прокатки [4].

Так же известно, что полного устранения неравномерности деформации при монотонном характере течения металла невозможно, вследствие чего при прокатке высоких полос в осевой зоне сляба литая структура недостаточно прорабатывается, неметаллические включения и ликваты имеют строчечное расположение в металле вдоль оси проката, что снижает требуемый уровень физико-механических свойств изделий.

Перспективным решением данной проблемы является разработка новых схем деформации заготовки, позволяющих создавать при прокатке дополнительные потоки течения металла, т.е. осуществлять интенсификацию развитых сдвиговых деформаций не только в продольном, но и в поперечном направлении. Интенсивные макросдвиги могут быть обеспечены разнообразными технологическими и конструктивными способами. Наиболее известными и перспективными среди них можно назвать следующие: асимметричная прокатка [5]; применение скрещенных валков [6]; применение валков и заготовок с рифленой или волнистой поверхностью [7-8]; применение валков с выступами на поверхности [9]. Все вышеперечисленные способы связывает то, что при их использовании интенсивные макросдвиги достигаются в результате локального деформационного воздействия, на прокатываемый металл.

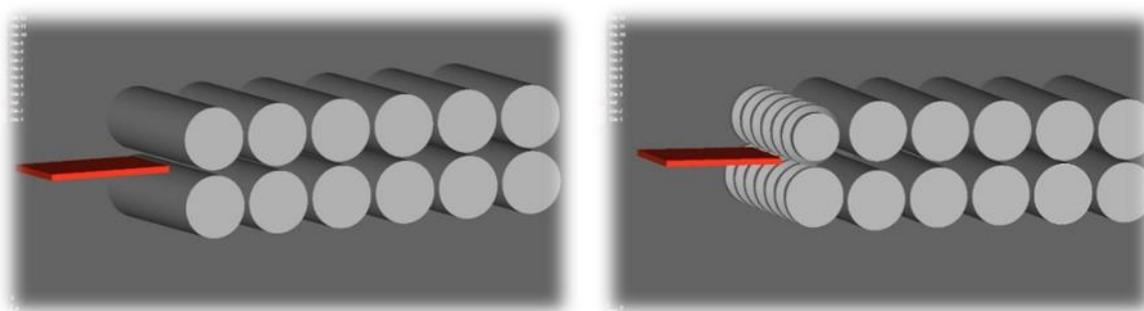
Одной из таких технологий является технология прокатки толстолистовой заготовки, включающая в себя прокатку в валках с рельефной поверхностью [10] с последующей прокаткой уже рельефной заготовки в валках с гладкой бочкой до нужного типоразмера. При этом поверхность рельефных валков выполнена в виде кольцевых проточек, образующих выступы и впадины трапециевидной формы по всей длине бочки валка и расположенных под углом 90° градусов к оси прокатки. При прокатке в валках с рельефной поверхностью происходит внедрение трапециевидных сегментов выступов в тело заготовки и за счет особенностей своей формы происходит вытеснение части металла в углубления впадин. В результате этого осуществляется интенсификация сдвиговой деформации по сечению заготовки с образованием на поверхности заготовки чередующихся выступов и впадин в виде сегментов трапециевидной формы. При последующей прокатке заготовки в гладких валках создаются условия для обеспечения знакопеременного течения металла при выравнивании поверхности раската с сохранением исходной геометрии заготовки.

Целью данной работы является проведение с помощью компьютерного моделирования анализа эффективности (выявление характерных отличий, преимуществ и недостатков) предложенной технологии прокатки толстолистовой заготовки по сравнению с действующей технологией прокатки в валках с гладкой бочкой.

Для сравнительного анализа были созданы две модели и осуществлено моделирование с помощью программного комплекса Simufact forming. В качестве действующей технологии была выбрана применяемая в настоящее время технология производства толстого листа из медных сплавов на Балхашском заводе обработки цветных металлов. Модель действующей технологии прокатки толстолистовой заготовки включает в себя 6 проходов в клети ДУО-100 с валками с гладкой бочкой. В нашем случае для удобства моделирования 6-ть проходов заготовки через клеть ДУО-100 было заменено прокаткой в последовательно расположенных друг за другом 6-тью клетях с валками с гладкой бочкой (рисунок 1а). Модель предлагаемой технологии включает в себя клеть с рельефными валками в виде кольцевых проточек по всей длине валка и 5 последовательно установленных клетей с валками с гладкой бочкой (рисунок 1б).

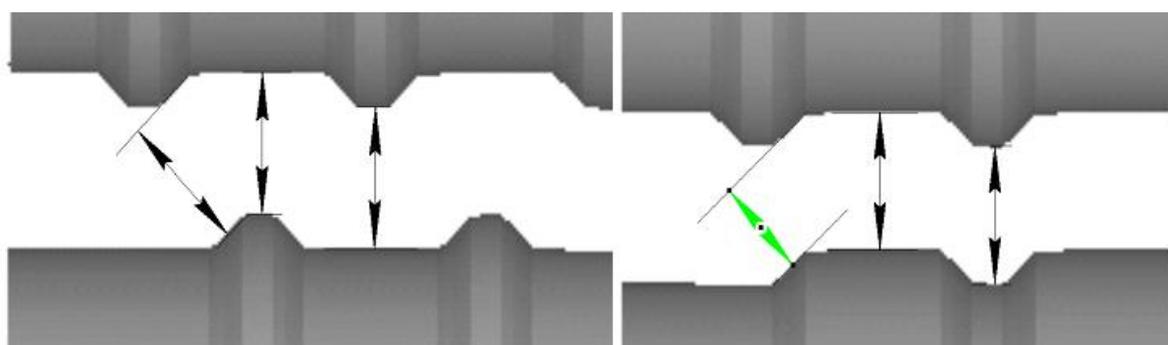
Исходя из ранее проведенных исследований [10], при моделировании новой технологической схемы прокатки, включающей прокатку в рельефных валках, было принято решение об использовании в ней рельефных валков с неравным отношением выступа к впадине, обеспечивающих одинаковые значения межвалкового зазора в различных точках (рисунок 2а). Использование таких валков позволяет при прокатке реализовать схему простого сдвига, что наиболее благоприятно влияет на сохранение исходных размеров заготовки, чем использование валков с равным отношением выступа к впадине (рисунок 2б), где помимо сдвига осуществляется и обжатие на наклонных участках валков.

Для чистоты эксперимента обе модели были помещены в одинаковые условия таблица 1. В качестве исходной заготовки был выбран лист прямоугольной формы с размерами $h \times b \times l = 10 \times 140 \times 200$ мм из латуни марки Л63.



а) б)
а – существующая технология; б – предлагаемая технология

Рисунок 1 – Внешний вид построенных моделей



а – неравное отношение выступа к впадине; б – равное отношение выступа к впадине

Рисунок 2 – Варианты отношений выступа к впадине рельефного вала

Таблица 1 – Начальные условия

Параметр	Предлагаемая технология	Существующая технология
Температура окружающей среды, °С	20	
Температура заготовки перед прокаткой, °С	600	
Коэффициент теплопроводности составляет, Вт/(м ² ·°С);	7000	
Модель трения	по Зибелю	
Коэффициент трения	0,7	
Начальный размер зерна, мкм	60	

Окружная скорость прокатки по клетям рассчитывалась из условия постоянства секундных объемов с целью натяжения полосы и горизонтального прохождения заготовки через клетки, а также для исключения петлеобразования по ходу прокатки. Окружная скорость прокатки по клетям представлена в таблице 2.

Таблица 2– Окружная скорость прокатки по клетям

Технология	1 клеть	2 клеть	3 клеть	4 клеть	5 клеть	6 клеть
существующая	30 об/мин	35,42 об/мин	40,48 об/мин	43,97 об/мин	47,2 об/мин	51 об/мин
предлагаемая	30 об/мин	40 об/мин	45 об/мин	60 об/мин	81,8 об/мин	90 об/мин

Известно, что температура заготовки является очень важным технологическим параметром. Результаты расчетов изменения температуры заготовки в каждом проходе в каждой из сравниваемых моделей представлены на рисунке 3.

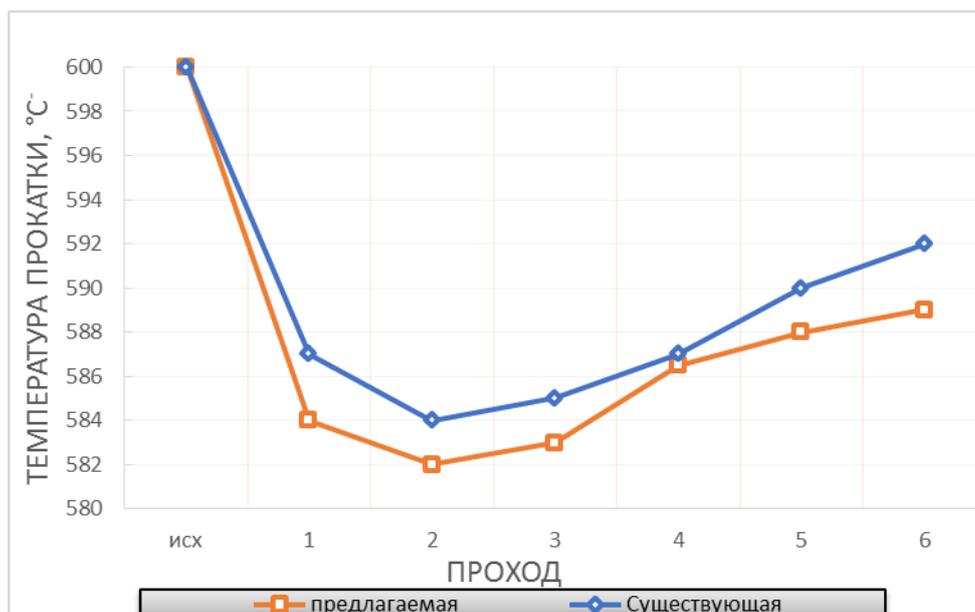


Рисунок 3 – График изменения температуры заготовки по проходам

Из данного графика следует, что заготовка, прокатываемая по предложенной технологии, остывает больше чем по существующей технологии. Это связано с тем, что по новой технологии в первых трех клетях не осуществляется существенного обжатия заготовки, а происходит только формоизменение и разглаживание заготовки. В трех последних клетях в обеих моделях наблюдается повышение температуры. Данное явление объясняется увеличением скорости прокатки, а также увеличением степени обжатия.

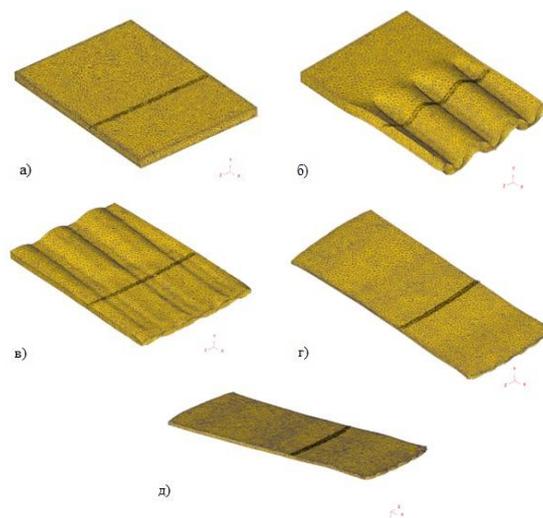
При изучении напряженно-деформированного состояния появляется возможность не только оценить значения возникающих напряжений и деформации в деформируемой заготовке, но и определить общий тип деформирования в конкретной точке. В результате данного анализа можно судить, какой тип деформации преобладает в деформированном металле – растяжение, сжатие или сдвиг. В качестве критерия оценки схемы деформации был использован коэффициент Лоде-Надаи.

Расчет коэффициента Лоде-Надаи проводился по формуле:

$$\mu = 2 \cdot \frac{\sigma_2 - \sigma_3}{\sigma_1 - \sigma_3} - 1,$$

где $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ – главные напряжения, МПа, на всех трех этапах прокатки.

Главные напряжения были взяты из результатов компьютерного моделирования процесса прокатки. Для расчета были взяты значения максимальных, средних и минимальных главных напряжений в 70 точках по всей длине поперечного сечения. Было исследовано перемещение указанных точек в заготовке и ее формоизменение после ключевых моментов прокатки (рисунке 4). Ключевыми моментами были выбраны: прокатка в клети рельефными валками; прокатка в последней паре валков с гладкой бочкой; прокатка в последней клети. Такой выбор можно объяснить кардинальным отличием формоизменения заготовки от существующей технологии, где происходит традиционная прокатка.



а – исходная заготовка; б – после прокатки в рельефных валках; в – после прокатки в третьей паре валков с гладкой бочкой по предлагаемой технологии; г – заготовка после прокатки в последней паре валков (с гладкой бочкой) по предлагаемой технологии; д – заготовка после прокатки в последней паре валков с гладкой бочкой по действующей технологии

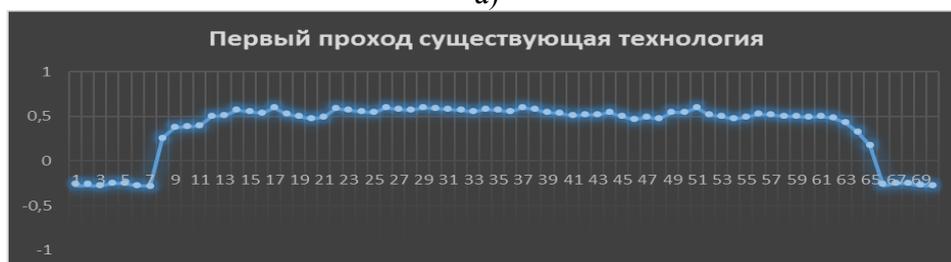
Рисунок 4 – Формоизменение заготовок после ключевых моментов прокатки

Результаты, полученные в ходе анализа коэффициента Лоде-Надаи, для наглядного представления приведены в виде графиков (рисунки 5 и 6).

Из данных графиков на рисунке 5 следует, что при прокатке в первой клетке с рельефными валками в очаге деформации преобладают сжимающие напряжения. Значения коэффициента Лоде-Надаи стремятся к 1 по всей длине поперечного сечения, это можно объяснить тем, что заготовка приобретает трапецевидные выступы и впадины, идентичные форме валков, без высотной деформации. При прокатке на гладкой бочке, практически на всей ширине полосы также преобладают сжимающие напряжения, но при этом, на участках боковых торцов наблюдается растяжение, что связано с уширением полосы.



а)



б)

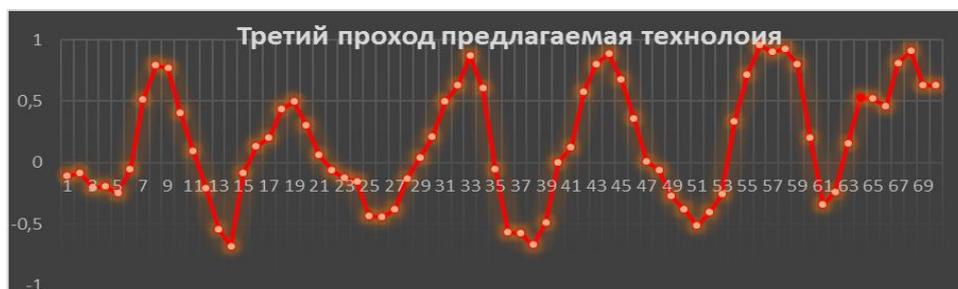
а – предлагаемая технология; б – действующая технология

Рисунок 5 – Графики коэффициента Лоде-Надаи после прокатки в первой клетке

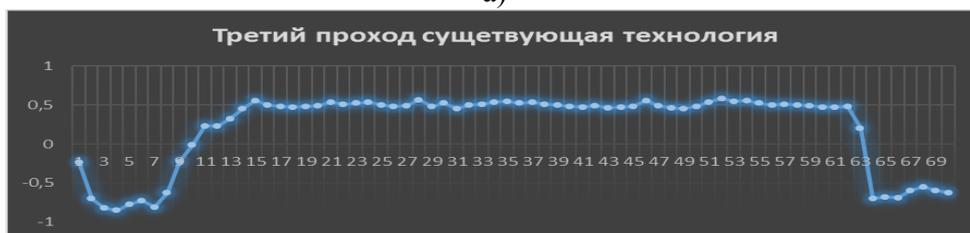
Из данных графика на рисунке 6а видно, что при прокатке заготовки по предлагаемой технологии в третьей клетке деформирование носит знакопеременный характер. Это объясняется наличием дополнительных потоков течения металла и сдвиговой деформации, за счет происходящего выравнивания рельефной заготовки в валках с гладкой бочкой. Сдвиговая деформация преобладает в пригребневой зоне. Значение сжимающих напряжений в заготовке

обладает высокой амплитудой, что благотворно должно влиять на измельчение фракции зерна. При прокатке по существующей технологии после третьего прохода в центральной части заготовки преобладают сжимающие напряжения (рисунок 6б), а на краевых участках заготовки зафиксировано растягивающее напряжение. Это связано с передним натяжением полосы, возникающим вследствие разностей скоростей по ходу прокатки. Также из-за натяжения возрастает опережение прокатки. На кромках листа опережение выше, чем в центре, так как кромки полосы имеют возможность уширяться. Именно поэтому средняя часть полосы принудительно растягивает кромки.

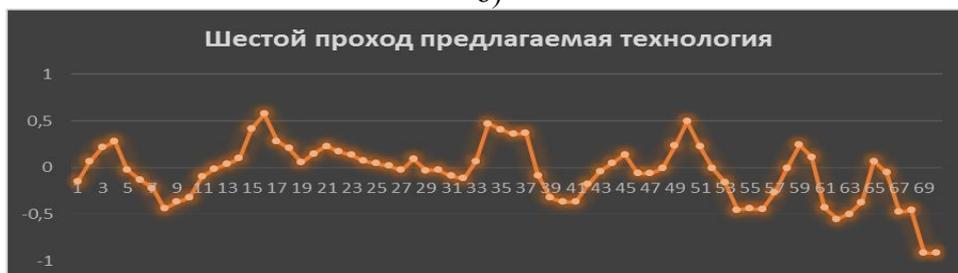
После прокатки в шестой клетке в обеих моделях наблюдаются рост растягивающих напряжений (рисунок 6в, г), способствующих уширению заготовки. При этом в заготовке, прокатанной по предлагаемой технологии, по сравнению с действующей технологией, так же сохраняется знакопеременный характер деформирования. Данное явление благоприятно сказывается на проработке заготовки по всему объему, что напрямую влияет на измельчение зерна и соответственно на механические характеристики материала.



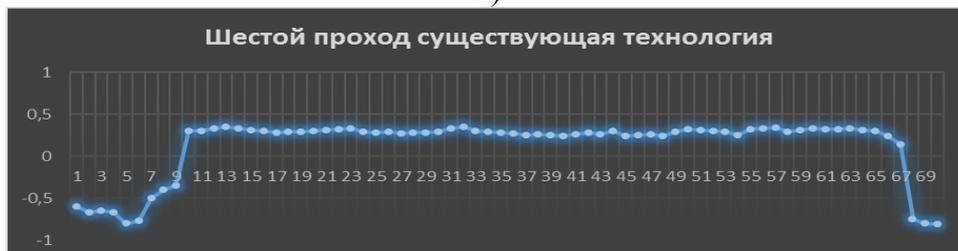
а)



б)



в)



г)

а – предлагаемая технология (3-я клеть); б – существующая технология (3-я клеть);
в – предлагаемая технология (6-я клеть); г – существующая технология (6-я клеть);

Рисунок 6 – Графики коэффициента Лоде-Надай после прокатки в третьей и шестой клетях

Вывод: Проведенный сравнительный анализ двух схем деформирования: предлагае-

мой, включающей в себя прокатку в валках с рельефной поверхностью с последующей прокаткой рельефной заготовки в валках с гладкой бочкой, и действующей (прокатка только в валках с гладкой бочкой), свидетельствует о преимуществе предлагаемой схемы деформирования по сравнению с действующей. Так использование по предлагаемой схеме деформирования в первой клетке рельефных валков способствует реализации сдвиговой и знакопеременной деформации по ходу прокатки во всех шести клетях, что позволяет нам прогнозировать более равномерную и интенсивную проработку микроструктуры по всему объему толстолистовой заготовки.

Библиографический список

1. Tanaka T., Tabata N., Hatomura T., Shiga C. Three Stages of Controlled Rolling Process// Microalloying'75. Proc. Intern. Symp. Union Carbide Corp. N.Y. 1977. P. 88–99.
2. Irvine K.J., Pickering F.B., Gladman J.J. Controlled Rolling of Structural Steel // JISI. 1970. Vol. 208, № 8. P. 717–726.
3. Погоржельский В.И. Контролируемая прокатка непрерывнолитого металла. - М.: Металлургия, 1986. - 151 с.
4. Эфрон Л.И. Металловедение в «большой» металлургии. Трубные стали. - М.: Металлургиздат, 2012. - 696 с.
5. Piesin A.M., Salganik V. M., Dyja H., Chikishev D.N., Pustovoitov D.O., Kawalek A.: Asymmetric rolling: Theory and technology// Hutnik Wiadomości Hutnicze. 2012. № 5. P. 358-362.
6. Бринза В.В., Одинаев Б.Н. Исследование шгенсивности проработки осевой зоны высоких полос, прокатываемых в скрещенных валках // Изв. вузов. Черная металлургия. 2000. №7. С. 42-44.
7. Бринза В.В., Демчук Н.Н., Ярмач Г.М. Исследование закономерностей пластического формоизменения раскатов со сложной конфигурацией поперечного сечени // Изв. вуз. Черная металлургия. 1996, №11. С. 29-33.
8. Долженков Ф. Е., Суляев А. В., Остапенко А. Л.4. и др. Опыт применения валков с кольцевыми проточками на толстолистовом стане // Сталь. 1984. № 3. С. 33-37.
9. Богатов А.А., Нухов Д.Ш., Пьянков К.П. Конечно-элементное моделирование процесса толстолистовой прокатки // Металлург. 2015. № 2. С.14-16.
10. Найзабеков А.Б., Лежнев С.Н., Ашкеев Ж.А. Исследование процесса прокатки в рельефных валках// Известия ВУЗов. Черная металлургия. 2001, №2. С. 25-26.

УДК 621.981

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОНТУРНОЙ ЛАЗЕРНОЙ РЕЗКИ ЛИСТОВОГО МЕТАЛЛОПРОКАТА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ХОЛОДНОЙ ПРОКАТКИ

Кокорин В.Н., Подмарев Д.Р., Мишов Н.В., Шиллер Н.П.

*Ульяновский государственный технический университет,
Ульяновск, Россия, vnkokorin@mail.ru, dtcidamir@gmail.com,
nikolaimishov@gmail.com, nik.shiller.97@inbox.ru*

***Аннотация.** Актуальность и цели. В рамках импортозамещения в настоящее время выделяется большое внимание разработке новых, инновационных технологий контурной лазерной резки листового металлопроката. Цель данного исследования – разработка основных технических и технологических мероприятий в рамках технологии контурной лазерной резки при использовании механической активации металлопроката.*

***Ключевые слова:** лазерная резка, механическая активация, упрочнение, металлопрокат.*

INVESTIGATION OF THE PROCESS OF CONTOUR LASER CUTTING

OF SHEET METAL ROLLING USING PRE-COLD ROLLING

Kokorin V.N., Podmore D.R., Mishov N.V., Shiller N.P.

*Ulyanovsk State Technical University,
Ulyanovsk, Russia, vnkokorin@mail.ru, dtcidamir@gmail.com,
nikolaimishov@gmail.com, nik.shiller.97@inbox.*

Abstract. *Relevance and objectives. Within the framework of import substitution, great attention is currently paid to the development of new, innovative technologies for contour laser cutting of sheet metal. The purpose of this study – the development of basic technical and technological measures in the framework of contour laser cutting technology using mechanical activation of metal.*

Key words: *laser cutting, mechanical activation, hardening, metal rolling.*

При выборе метода производства заготовки для получения конкретной детали необходимо ориентироваться, в первую очередь, на материал заготовки и требования к детали, при этом, прежде всего, следует определить наиболее целесообразный метод получения заготовки.

Выбор способа производства заготовок определяется следующими факторами: 1) технологическими свойствами материалов, его пластичностью; 2) конструктивными формами и размерами детали; 3) требуемой точностью размеров и качеством ее поверхности (шероховатость, остаточные напряжения и т.д.); 4) величиной программного задания, то есть объемом продукции или типом производства; 5) производственными возможностями оборудования; 6) временем, затрачиваемым на подготовку производства (изготовление моделей, штампов, пресс-форм и т.д.); 7) гибкостью производства, то есть возможностью быстрой переналадки оборудования и оснастки в условиях автоматизированного производства.

Широкое применение в промышленности получили высокоэнергетические методы обработки листовых материалов и, прежде всего, контурная лазерная резка листового металлопроката.

Простота, скорость резки, качество поверхности реза, стоимость оборудования – именно это и позволило технологии лазерной резки получить такое широкое распространение практически во всех отраслях современной промышленности.

Для повышения качества лазерной резки рекомендуется уменьшать тепловое воздействие на металл заготовки с целью уменьшения теплопроводности. В результате пластической деформации увеличивается плотность дефектов кристаллической решетки (дислокаций, точечных дефектов, двойниковых границ и т.д.). При этом 10% энергии, затрачиваемой на пластическую деформацию, может аккумулироваться в металле в виде таких дефектов, а остальная энергия выделяется в виде тепла. В результате пластической деформации меняются свойства металла: повышаются прочностные свойства, электросопротивление, возрастает скорость диффузионных процессов, снижается пластичность, коррозионная стойкость, уменьшается теплопроводность и т.д. Это явление обуславливается деформационным упрочнением металла (процесс механической активации) и может быть использовано для изменения свойств металлических материалов в требуемом направлении [1-3].

С целью повышения эффективности разделительных операций листовой штамповки на кафедре «Материаловедение и обработка металлов давлением» Ульяновского государственного технического университета предложен новый способ лазерной контурной резки при механической активации металлопроката, позволяющий существенно повысить технологические возможности разделительных операций. Для подтверждения эффективности нового способа были проведены экспериментальные исследования с заготовками из следующих материалов: Сталь 45, 12Х18Н10Т, АМцМ.

На рисунке 1-2 представлены зависимости отклонения размеров Δ и неплоскостности \square от материала и габаритного диапазона заготовки.

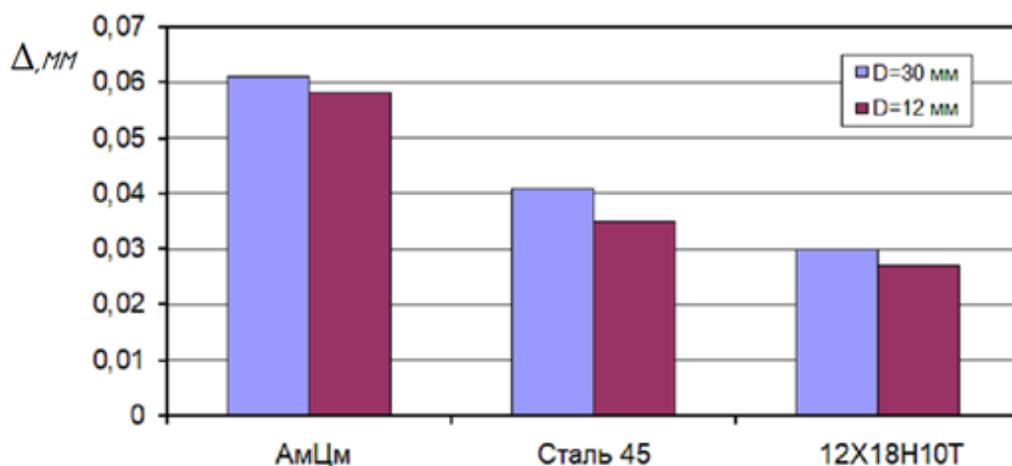


Рисунок 1 - Зависимость отклонения размеров Δ от материала и габаритного диапазона заготовки

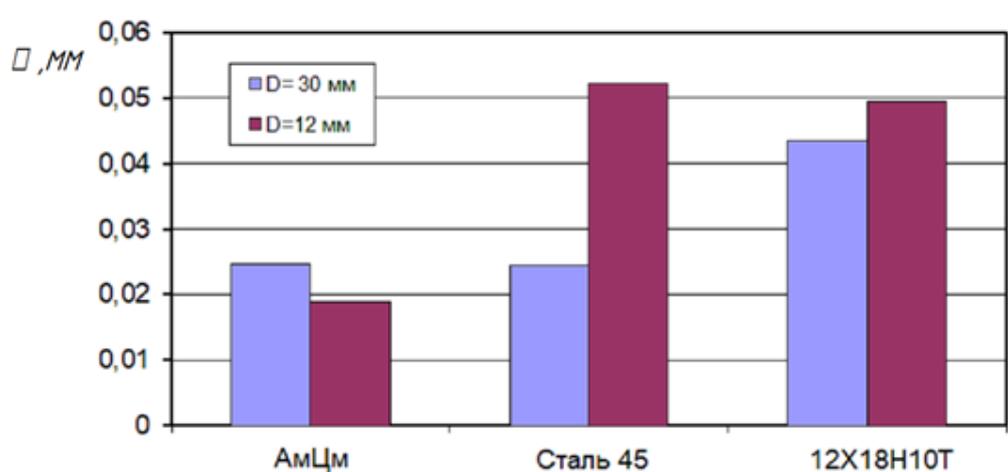


Рисунок 2 - Зависимость неплоскостности \square от материала и габаритного диапазона заготовки

Дальнейшее исследование функциональных связей установило ряд зависимостей отклонения размеров и неплоскостности (Δ и \square) от предела прочности (σ_B) и степени деформации (ϵ) при различных соотношениях D/S.

На рисунках 3-6 представлены зависимости отклонения размеров и неплоскостности (Δ и \square) от предела прочности (σ_B) при различных соотношениях D/S.

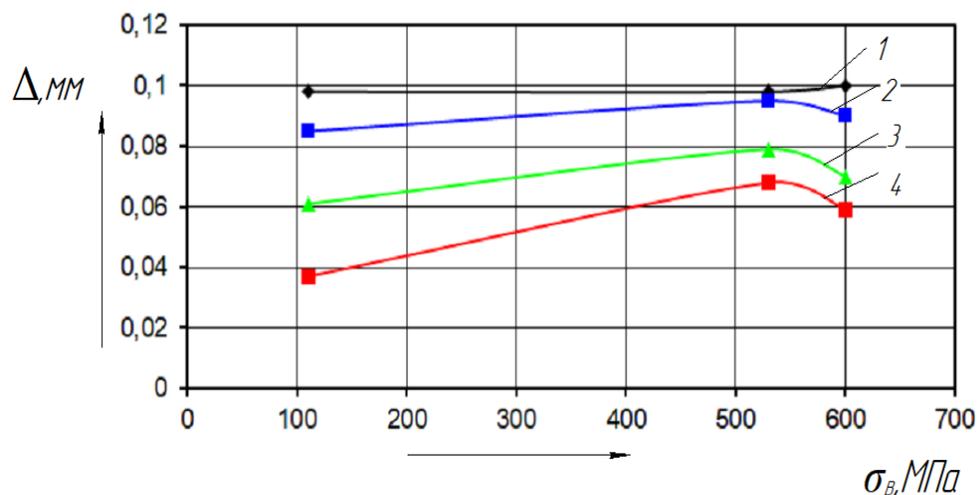


Рисунок 3 - Зависимость отклонения размеров Δ от предела прочности σ_B материала заготовки при D=30 мм: 1- $\epsilon=0\%$; 2- $\epsilon=25\%$; 3- $\epsilon=50\%$; 4- $\epsilon=75\%$

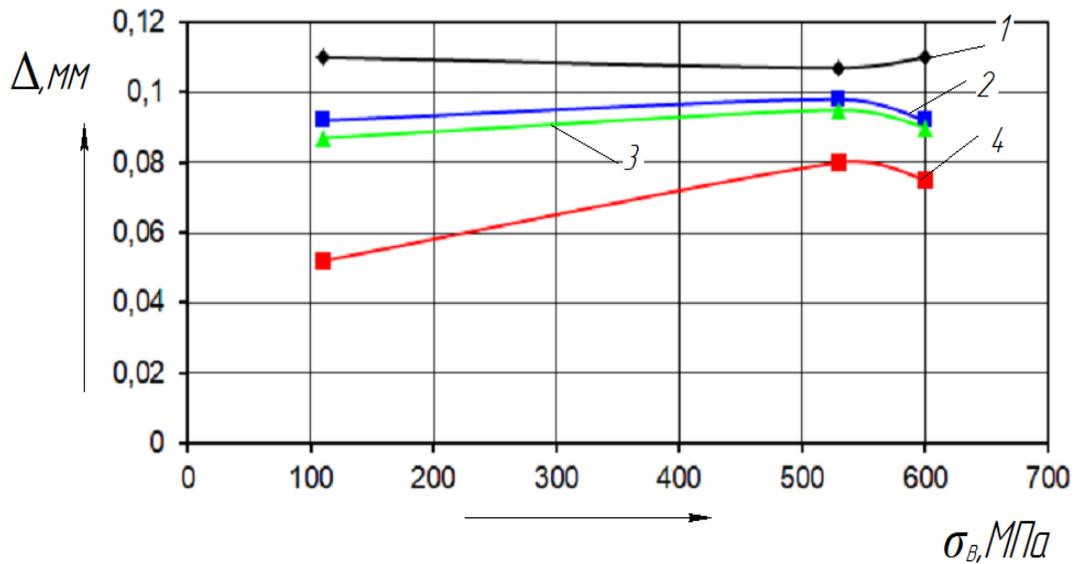


Рисунок 4 - Зависимость отклонения размеров Δ от предела прочности σ_B материала заготовки при $D=12$ мм: 1- $\epsilon=0\%$; 2- $\epsilon=25\%$; 3- $\epsilon=50\%$; 4- $\epsilon=75\%$

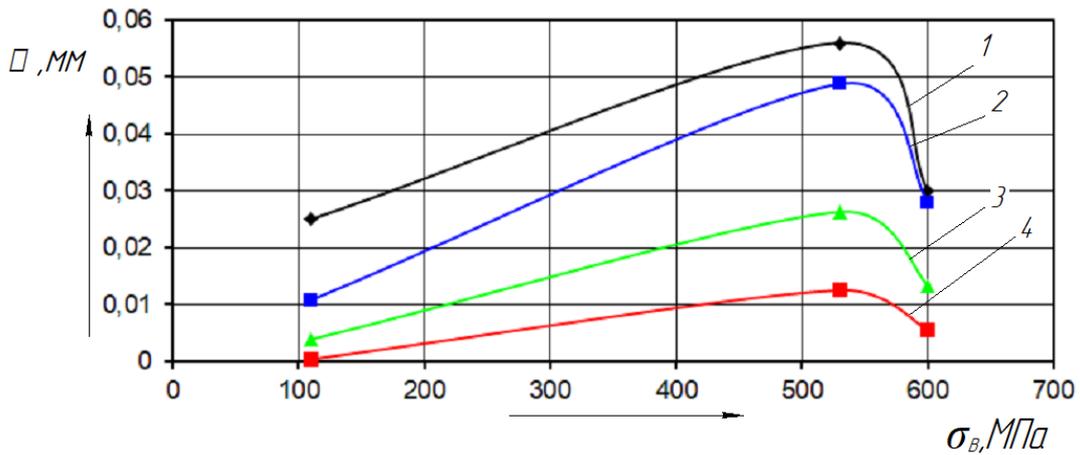


Рисунок 5 - Зависимость неплоскостности \square от предела прочности σ_B материала заготовки при $D=30$ мм: 1- $\epsilon=0\%$; 2- $\epsilon=25\%$; 3- $\epsilon=50\%$; 4- $\epsilon=75\%$

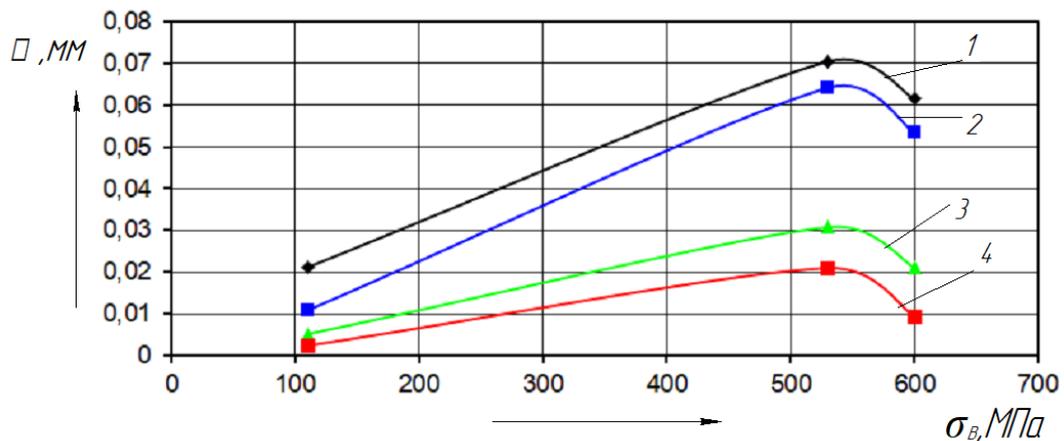


Рисунок 6 - Зависимость неплоскостности \square от предела прочности σ_B материала заготовки при $D=12$ мм: 1- $\epsilon=0\%$; 2- $\epsilon=25\%$; 3- $\epsilon=50\%$; 4- $\epsilon=75\%$

На рисунках 7-10 представлены зависимости отклонения размеров и неплоскостности (Δ и \square) от степени деформации (ϵ) при различных соотношениях D/S и марок материалов:

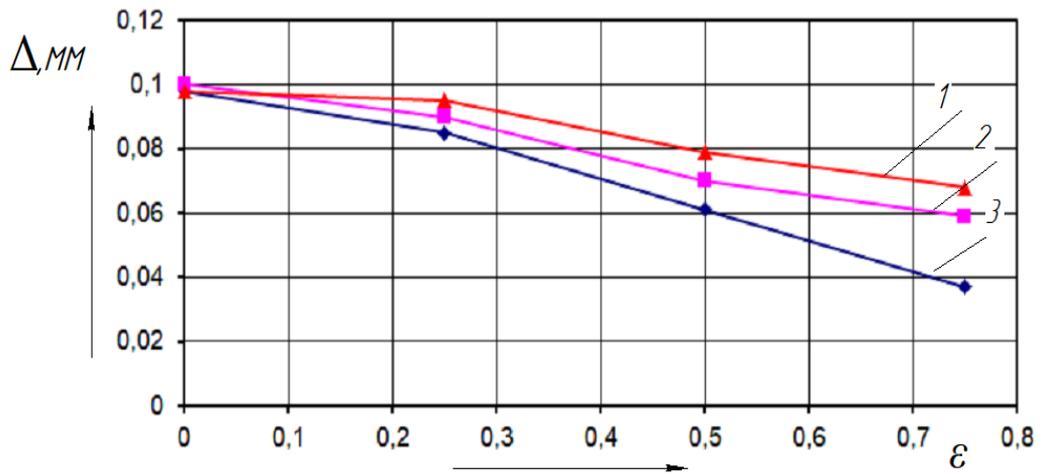


Рисунок 7 - Зависимость отклонения размеров Δ от степени деформации ϵ заготовки при $D=30$ мм: 1- 12X18H10T; 2- Сталь 45; 3- АМцМ

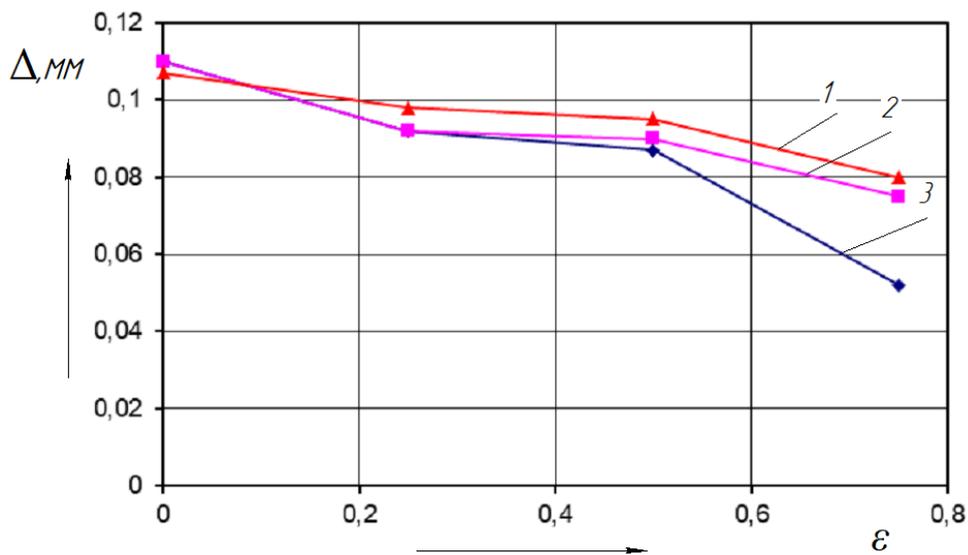


Рисунок 8 - Зависимость отклонения размеров Δ от степени деформации ϵ заготовки при $D=12$ мм: 1- 12X18H10T; 2- Сталь 45; 3- АМцМ

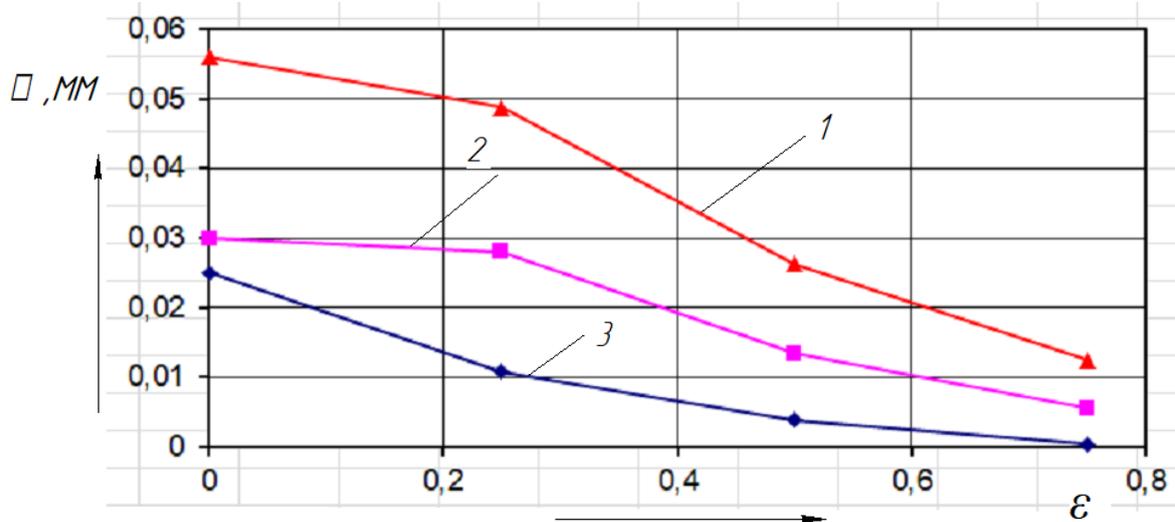


Рисунок 9 - Зависимость неплоскостности \square от степени деформации ϵ заготовки при $D=30$ мм: 1- 12X18H10T; 2- Сталь 45; 3- АМцМ

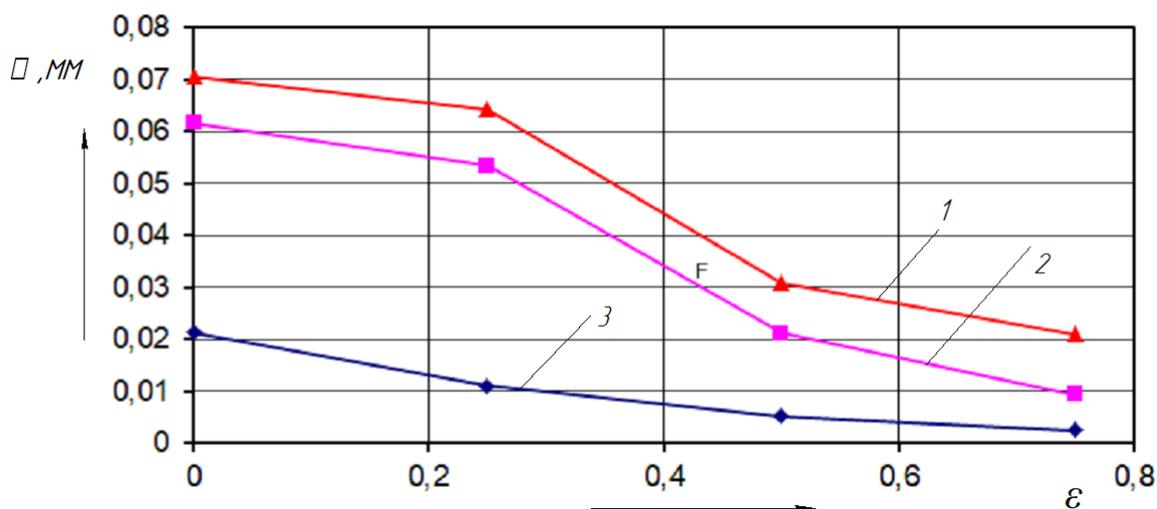


Рисунок 10 - Зависимость неплоскостности Δ от степени деформации ϵ заготовки при $D=12$ мм: 1- 12X18H10T; 2- Сталь 45; 3- АМцМ

По результатам выполненных исследований можно сделать следующие выводы:

- Наименьшие отклонения по плоскости имеют заготовки из цветных металлов в сравнении с заготовками из черных металлов;
- С увеличением степени деформации отклонение размеров у заготовки из цветных металлов меньше, чем у заготовки из черных металлов;
- С увеличением степени деформации неплоскостность у заготовки из цветных металлов меньше, чем у заготовки из черных металлов;
- С уменьшением отношения D/S наблюдается увеличение отклонения размеров и отклонения по плоскости заготовок при различной степени деформации;
- С уменьшением интенсивности упрочнения металлов наблюдается уменьшение величины отклонения размеров и неплоскостности заготовок.

Библиографический список

1. Панченко В.Я., Голубев В.С., Васильцов В.В. и др. Лазерные технологии обработки материалов: современные проблемы фундаментальных исследований и прикладных разработок / Под ред. В. Я. Панченко. М.: Физматлит. 2009. – 664 стр.
2. М.В.Кокорин, Д.Р.Подмарев, К.С.Левушкин, В.Н.Кокорин. Лазерный технологический комплекс для контурного раскроя листовых материалов «ТЕГРА-500Р». 49 НТК «Вузовская наука в современных условиях». – Ульяновск.: УлГТУ, 2015. – С.113–117.
3. Кокорин В.Н., Шанченко Н.И., Мищенко О.В., Кокорин М.В., Левушкин К.С. Моделирование процесса контурной лазерной резки с механической активацией листового металлопроката// Упрочняющие технологии и покрытия.–2015.–№11.–стр.42– 49.
4. Кокорин В.Н., Алёшин А.С. Исследование процессов контурной лазерной резки при механической активации листового металлопроката. // Пятый Ульяновский молодежный инновационный форум– 2016г.
5. Электронны ресурс.- Режим доступа:<https://ru.wikipedia.org/wiki/LS-DYNA>.
6. Холодная объемная штамповка. Справочник. Под ред. д-ра техн. наук, проф. Г. А. Навроцкого. М., «Машиностроение», 1973, 496 стр.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТИТАНОВОГО СТЕРЖНЯ И СТАЛЬНОЙ МИШЕНИ В РЕЗУЛЬТАТЕ УДАРНОГО ТЕСТА ТЕЙЛОРА

Руденя Е.А., Иванов И.В.

*Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, Россия, katya.rudenya@mail.ru*

Аннотация. В работе были исследованы механические свойства титанового стержня при его ударной пластической деформации. Было показано, что напряженное состояние и уровень пластической деформации в образце Тейлора неоднородны. Также была исследована стальная мишень после испытания и выявлено повышение микротвердости в зоне ударной деформации, что соответствует полученным изображениям микроструктуры.

Ключевые слова: титан, механические свойства, микротвердость, высокоскоростная деформация, тест Тейлора.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF TITANIUM ROD AND STEEL TARGET AS A RESULT OF TAYLOR IMPACT TEST

Rudenyа E.A., Ivanov I.V.

*Novosibirsk State Technical University
Novosibirsk, Russia, katya.rudenyа@mail.ru*

Abstract. The mechanical properties of titanium rod under its impact plastic deformation were investigated. It was shown that the stress state and the level of plastic deformation in the Taylor sample are inhomogeneous. The steel target was also investigated after the test and an increase of microhardness in the impact deformation zone was revealed, which corresponds to the obtained microstructure images.

Key words: titanium, mechanical properties, microhardness, high-rate deformation, Taylor test.

Введение

Титан является одним из самых распространенных материалов. В последние годы значительно увеличилось применение титана и его сплавов в химическом, транспортном, пищевом машиностроении, судостроении, оборудовании для нефтегазовой промышленности, медицине, строительстве. Его обширное применение обусловлено особенными механическими свойствами, такими как высокая коррозионная стойкость, умеренный вес, высокая пластичность и высокая прочность [1].

Известно, что многие свойства зависят от структуры материала. Огромный интерес вызывают технологии обработки металла, основанные на создании ультрамелкозернистой структуры. Формирующиеся структуры трудно предсказуемы и обладают уникальным набором свойств. Металлы и сплавы с размером зерен 100-200 нм характеризуются более высоким пределом прочности и текучести, более высоким сопротивлением износу по сравнению с их объемными аналогами [2].

Большое количество исследований направлены на моделирование реакции титана и его сплавов на деформацию при одноосных квазистатических нагрузках. Однако исследования поведения титана при высокоскоростных деформациях гораздо меньше [3]. Исследование формирования структур при больших высокоскоростных деформациях имеет важное значение как для технологических процессов, так и для развития теории пластической деформации. Накопление экспериментальных результатов позволит установить общие закономерности и механизмы деформирования [4].

Метод Тейлора используется в качестве простого и удобного метода определения прочностных свойств материала в условиях высокоскоростного деформирования. Этот метод основан на предположении об одномерности распространения упругопластических волн в цилиндрическом образце при его соударении с жесткой преградой. Испытания позволяют достичь высоких скоростей деформации (100 – 300 м/с) [5].

Целью данной работы являлось исследование механических свойств титанового стержня и стальной мишени в результате ударной пластической деформации.

Материалы и методы исследований

Тест Тейлора проводили на пороховой пушке. Испытание состоит из запуска цилиндрического образца с высокой скоростью в неподвижную мишень. Поверхности мишени и цилиндра полируются для уменьшения влияния трения. Скорость удара составила около 200 м/с.

Исходным образцом являлся цилиндр из технически чистого титана. Длина образца составляла 80 мм, диаметр – 10 мм. Мишень была выполнена из стали марки SS400 (аналог в России – Ст4пс).

Микротвердость образцов измеряли с использованием полуавтоматического микротвердомера Wolpert Group 402MVD. В качестве индентора использовали четырехгранную алмазную пирамиду. Нагрузка на индентор составляла 0,1 НВ, время нагружения – 10 с.

Микроструктуру исследовали при помощи оптического микроскопа Carl Zeiss AxioObersver Z1m.

Результаты исследований

Подобно эксперименту на одноосное сжатие, образец после теста Тейлора пластически деформируется, сжимаясь в осевом направлении и расширяясь в радиальном. На рисунке 1 представлен образец после динамического испытания.



Рисунок 1 – Образец после динамического испытания

После проведения теста Тейлора цилиндр был разрезан и были изготовлены два микрошлифа. Далее проводилась шлифовка и полировка. Образцы шлифовались на наждачной бумаге с зернистостью 320Р и 1000Р, затем полировались с использованием суспензии Al_2O_3 . Окончательная полировка проводилась с использованием раствора SiO_2 + раствор Кролла (5% HF, 10% HNO_3 , 85% H_2O). Для определения изменения механических свойств проводилось картирование микротвердости по сечению образца. Предполагая, что материал изотропен и деформирован симметрично относительно оси, измерения проводились на одной половине образца относительно центральной оси. Для наиболее корректного построения распределения микротвердости было проведено 1737 измерений. Шаг между измерениями составил 300 мкм. На рисунке 2 представлены карта микротвердости и среднее значение микротвердости.

Напряженное состояние и уровень пластической деформации в образце Тейлора неоднородны. Наибольший уровень деформации наблюдается на ударной поверхности, а наименьший – на задней поверхности. Это можно объяснить различием уровня пластической деформации в объеме образца. Помимо этого, в результате проведения ударного теста Тейлора возможно прохождение процессов рекристаллизации, вызванных повышением температуры при пластической деформации. Также оказывает влияние формирование дефектной структуры, что способствует изменению внутренней энергии. Известно, что на ранних стадиях пластической деформации возможно появление двойников, влияющих на механические свойства материала. При динамических нагружениях двойники в титане представляют собой практически такие же барьеры, как границы зерен [6].

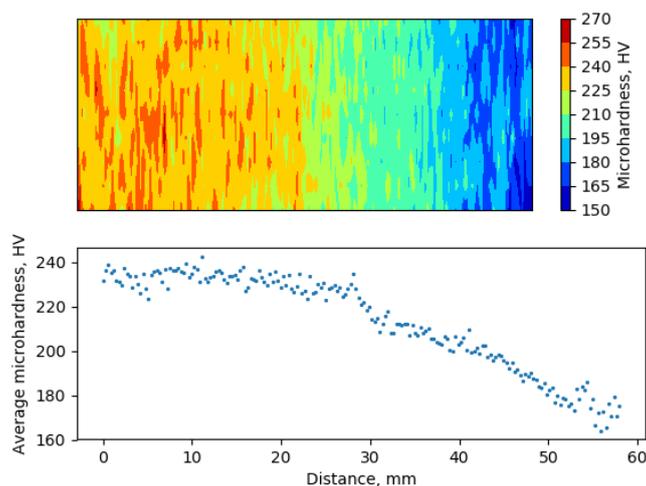


Рисунок 2 – Карта микротвердости и среднее значение микротвердости титанового цилиндра

На рисунке 3 представлена микроструктура стальной мишени в сечении в зоне ударной деформации. Наблюдается уменьшение размера зерен и наличие большого количества двойников по сравнению с недеформированной зоной (рисунок 4). Уменьшение размера зерен приводит к повышению микротвердости образца. На рисунке 5 представлена карта микротвердости. Полученные значения коррелируют с изображением микроструктуры. Важным условием теста Тейлора является наличие жесткой мишени, которая не будет деформироваться в процессе ударного воздействия. Из полученных данных можно сделать вывод, что выбор стали марки Ст4пс не является оптимальным для проведения данного испытания.

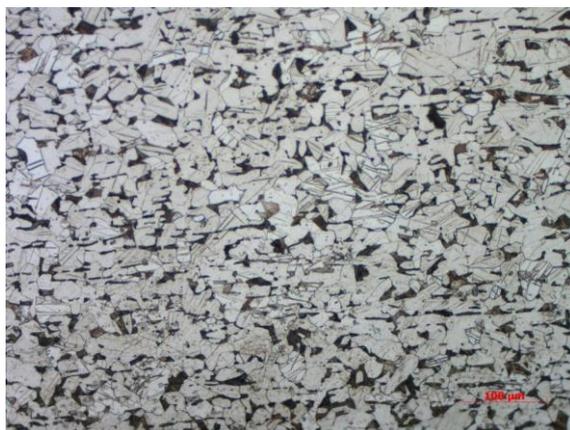


Рисунок 3 – Микроструктура мишени в зоне деформации

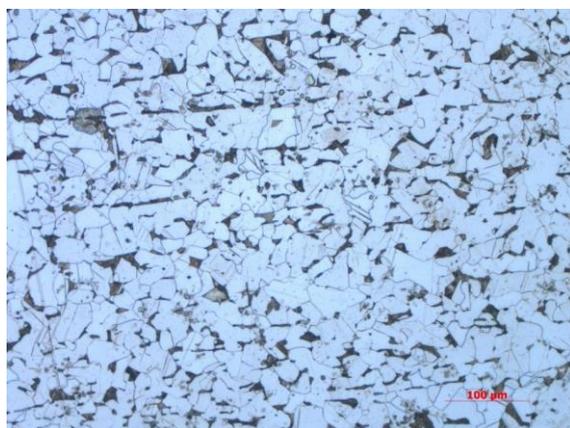


Рисунок 4 – Микроструктура мишени в недеформированной зоне

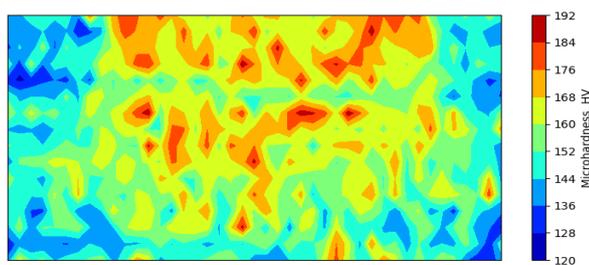


Рисунок 5 – Карта микротвердости стальной мишени

Выводы:

1. Ударная пластическая деформация титана приводит к существенным изменениям его механических свойств.
2. Распределение микротвердости по сечению стержня не одномерно. Параметр микротвердости уменьшается от зоны ударного воздействия до конца стержня. Максимальное и минимальные значения микротвердости стержня составляют 270 и 150 HV_{0,1}, соответственно.
3. В свою очередь микротвердость подложки распределяется относительно зоны удара титанового стержня. Глубина упрочненного материала составила около 5 мм. Максимальное и минимальные значения микротвердости подложки составляют 192 и 110 HV_{0,1}, соответственно.
4. Использование стали марки Ст4пс в качестве подложки не является оптимальным для проведения теста Тейлора, т.к. в результате испытания происходит ее пластическая деформация в зоне ударного воздействия.

Библиографический список

1. Моисеев В. Н. Титан в России //Металловедение и термическая обработка металлов. – 2005. – №. 8. – С. 23-29.
2. Васильев М. А., Прокопенко Г. И., Филатова В. С. Нанокристаллизация металлических поверхностей методами интенсивной пластической деформации (обзор) //Успехи физики металлов. – 2004.
3. Revil-Baudard B. et al. Plastic deformation of high-purity α -titanium: model development and validation using the Taylor cylinder impact test //Mechanics of Materials. – 2015. – Т. 80. – С. 264-275.
4. Бондарь М. П., Первухина О. Л. Зависимость структуры титана, формирующейся при высокоскоростном нагружении, от его исходного состояния //Физика горения и взрыва. – 2000. – Т. 36. – №. 2. – С. 110-121.
5. Брагов А. М., Ломунов А. К. Использование метода Кольского для исследования процессов высокоскоростного деформирования материалов различной физической природы //Н. Новгород: Изд-во ННГУ. – 2017.
6. Полухин П. И., Горелик С. С., Воронцов В. К. Физические основы пластической деформации. – М.: Металлургия, 1982. – 584 с.

УДК 669.245

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ЦИРКОНИЕМ, ПОЛУЧЕННОГО SPS-МЕТОДОМ

Немолочнов Д.А., Шевцова Л.И., Скороход К.А., Зимоглядова Т.А., Черкасова Н.Ю.

*Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, Россия, drakon13chik@mail.ru*

Аннотация. В данной работе были изучены структура и свойства Ni₃Al, полученного с использованием технологии электроискрового плазменного спекания, с различным содер-

жанием циркония. По результатам металлографических исследований установлено, что структура полученных материалов преимущественно однородная. Микротвердость исследуемых материалов находится в диапазоне 6550-6900 МПа. Наибольшей прочностью при изгибе (930 МПа) обладает алюминид никеля, легированный 1 % (масс.) циркония.

Ключевые слова: интерметаллид, электроискровое плазменное спекание, механическая активация, механические свойства, алюминид никеля, легирование, цирконий.

STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE NICKEL ALUMINIDE WITH ZIRCONIUM ADDITION OBTAINED BY THE SPS METHOD

Nemolochnov D.A., Shevtsova L.I., Skorohod K.A., Zimoglyadova T.A., Cherkasova N.Yu.

*Novosibirsk State Technical University,
Novosibirsk, Russia, drakon13chik@mail.ru*

Abstract. *In this work, the structure and properties of materials based on the Ni_3Al intermetallic compound obtained using the technology of spark plasma sintering with various zirconium contents were investigated. The results of the investigation of structure of sintered materials by the methods of optical electron microscopy it was established that the structure is predominantly homogeneous. Microhardness of the materials under study is in the range of 6550-6900 MPa. The nickel aluminide with 1 % (wt.) zirconium addition has the highest ultimate bending strength (930 MPa).*

Keywords: *intermetallic, spark plasma sintering, mechanical activation, mechanical properties, nickel aluminide, alloying, zirconium.*

Введение

Сплавы на основе упорядоченных матриц интерметаллических фаз относятся к современным инженерным материалам со специфическими свойствами, потенциально полезными для использования в различных отраслях промышленности. Среди них сплав на основе интерметаллида Ni_3Al показывает, по сравнению с никелевыми суперсплавами, широко используемыми в настоящее время, аномальное повышение предела текучести при повышении температуры, хорошую стойкость к различным формам трибологического износа и стойкость к окислению и другим типам коррозии. Однако для поликристаллического Ni_3Al характерно отсутствие пластичности при комнатной температуре и низкое сопротивление ползучести при повышенной температуре, что препятствует его широкому практическому использованию в качестве самостоятельного материала [1-4].

С момента открытия способа повышения пластичности при комнатной температуре, за счет микролегирования алюминида никеля бором, было проведено большое количество исследований поликристаллического Ni_3Al с высоким содержанием Ni . Но проблема хрупкости алюминида никеля при комнатной температуре и низкого сопротивления ползучести при повышенной все еще остается. Анализ результатов литературных исследований показал, что цирконий (Zr) является эффективным элементом с точки зрения повышения сопротивления ползучести алюминида никеля. Хотя существовали разные точки зрения на влияние микролегирования Zr на пластичность Ni_3Al , большинство исследователей придерживаются мнения, что можно улучшить пластичность путем легирования Zr без добавления бора [4, 5].

В работе [4], материал был получен в виде слитков, которые плавил в среде аргона в вакуумной печи, а затем подвергали гомогенизации при температуре 1430 K, в течение 48 часов, и отжигали при температуре 1223 K, в течение 24 часов. Структурные исследования сплава Ni_3AlBZr в зависимости от содержания Zr (0,3-1,5 ат. %), проведенные с использованием световой микроскопии, показали, что добавление циркония к алюминиду никеля приводит к уменьшению среднего размера зерна по отношению к исходному состоянию. Для исследуемых сплавов наблюдалось увеличение предела текучести и твердости при увеличении добавок циркония. Однако увеличение содержания циркония в сплаве приводит к уменьшению предела прочности

при растяжении. Авторы установили, что для бинарного соединения Ni_3Al характерным является наличие слабой границы зерен. На основе данных, полученных при проведении механических испытаний, исследователями был сделан вывод о том, что повышение свойств Ni_3Al за счет легирования Zr базируется на следующих этапах: укрепление границ зерен, формирование ловушек водорода, а также увеличение связи и прочности между атомами.

Чиба и др. [5] считают, что основная роль Zr заключается в подавлении сегрегации S на границе зерен, тем самым повышая прочность границ зерен и улучшая пластичность. Чуанг и др. [6] исследовали сплав $Ni_{77}Al_{22}Zr$ и обнаружили, что Zr имеет явную сегрегацию на границе зерна. Авторы полагают, что Zr не оказывает очевидного влияния на пластичность сплава.

В работе [7] определено, что предел текучести при комнатной температуре Ni_3Al , легированного цирконием, повышается при увеличении его концентрации до 0,7 (ат.) %, а при дальнейшем увеличении содержания циркония до 1,2 (ат.) % влияние на пластичность сплава снижается. Характер излома материала изменяется с преимущественно интеркристаллитного на смешанный (транскристаллитное и интеркристаллитное). Эти результаты показывают, что основная роль циркония может заключаться в повышении когезии на границах зерен.

В работе [8] исходными материалами для эксперимента были порошки Ni , Al и Zr высокой чистоты, с номинальным составом: 77 % Ni – 22,4% Al – 0,6 % Zr (ат.). По результатам данной статьи можно сказать, что надлежащая температура термообработки позволяет сплаву $Ni_3Al(Zr)$ без содержания бора получать повышенные значения прочности при растяжении при комнатной температуре, предела текучести и пластичности, соответственно равных 1370 МПа, 780 МПа и 14,5 %; по мере увеличения температуры термообработки размер рекристаллизованного зерна тоже растет. Пластификация циркония связана с величиной его сегрегации на границе зерна: чем больше Zr сегрегировано, тем выше пластичность сплава.

Одним из эффективных методов получения бездефектных заготовок из интерметаллидов является электроискровое плазменное спекание (*SPS*). Метод *SPS* является наиболее эффективным методом спекания порошковых материалов при более низких температурах и в течение коротких периодов времени, чем при использовании традиционных процессов спекания. Использование данного метода позволяет получать материалы, в том числе интерметаллиды системы никель-алюминий, с плотностями близкими к теоретическому значению, и размеру зерен близкому к размеру зерен частиц исходного порошка. Этому способствует сокращение длительности самого процесса спекания, а также возможность точного контроля и управления параметрами спекания: температурой спекания, временем изотермической выдержки, скоростью нагрева, давлением и т.д. [9, 10].

Целью работы является исследование структурных преобразований, происходящих при спекании сплава системы $Ni-Al-Zr$ с использованием технологии искрового плазменного спекания при предварительном проведении механоактивации и процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, и выявлении влияния увеличения массового процента циркония.

Материалы и методы исследования

Исходными материалами являлись порошки никеля, алюминия и циркония, из которых для последующего спекания подготавливались смеси двух составов: « $Ni_3Al + 0,1$ масс. % Zr » и « $Ni_3Al + 1$ масс. % Zr ». Для получения механокомпозитов смеси предварительно подвергались трехминутной механической активации (МА) в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с центробежным ускорением шаров, равным 400 м/с^2 . Диаметр мелющих шаров составлял 8 мм. Формирование монофазного соединения Ni_3Al осуществляли в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) по режиму, описанному в работе [2].

На установке *Labox-1575* (производство Япония) проводилось электроискровое плазменное спекание механокомпозитов двух составов, полученных в результате механоактивации. В токопроводящую пресс-форму с внутренним диаметром 30 мм положили графитовую бумагу толщиной 0,2 мм (для облегчения извлечения получаемого образца), затем засыпали порошковую смесь. Максимальная температура нагрева порошковой смеси, время выдержки,

давление прессования и скорость нагрева были постоянными и составляли 1100 °С, 5 минут, 40 МПа и 100 °С/мин соответственно. Более подробно о выборе режимов спекания и проведении подготовки порошковых смесей представлено в ранее опубликованной работе [2].

Для проведения металлографических исследований были подготовлены микрошлифы по стандартной технологии. Заготовки вырезались на электроэрозионном станке *Sodick AG400L*. Исследуемая поверхность подвергалась шлифованию с использованием абразивной бумаги и дальнейшему полированию. Для проведения металлографических исследований был использован оптический микроскоп *Axio Observer Alm* с увеличением в диапазоне $\times 25 \dots \times 1500$. Съемка изображений осуществлялась камерой *AxioCamMRC5*. Плотность материалов определяли гидростатическим методом.

ДюрOMETрические испытания образцов проводили по методу Виккерса с использованием полуавтоматического микротвердомера *Wolpert Group 402MVD*, в качестве индентора использовалась четырехгранная алмазная пирамида (136° при вершине). Нагрузка на индентор составляла 0,98 Н. На один образец наносилось не менее 15 отпечатков для определения среднего значения микротвердости.

Испытания на трёхточечный изгиб проводили при комнатной температуре на установке *Instron 3369*. Для проведения испытания использовали образцы размерами $3 \times 4 \times 30 \text{ мм}^3$, которые были вырезаны на установке электроэрозионной резки *SodickAG400L*. Скорость перемещения траверсы составляла 0,5 мм/мин.

Результаты исследований

На рисунке 1 представлена структура материалов на основе алюминиды никеля с различным содержанием циркония, полученных по технологии электроискрового плазменного спекания. По данным снимкам можно сделать вывод, что структура спеченных материалов преимущественно однородная как в продольном, так и в поперечном сечениях. Относительная плотность всех спеченных материалов составила около 97 %. В качестве теоретической плотности интерметаллида Ni_3Al было принято значение $7,5 \text{ г/см}^3$.

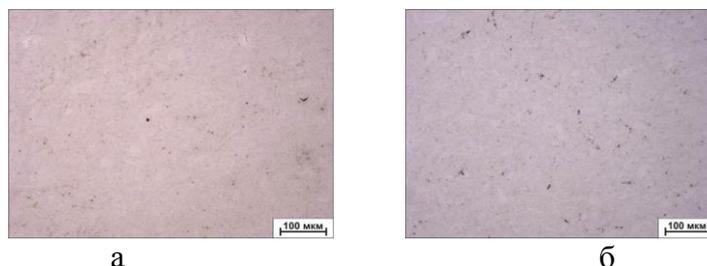


Рисунок 1 – Структура спеченного материала на основе алюминиды никеля, зафиксированная на оптическом микроскопе, с добавлением 0,1 (а) и 1 (б) % (масс.) циркония

В таблице 1 отражены результаты дюрOMETрических испытаний материалов, полученных *SPS* – спеканием с различным содержанием циркония. Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что экспериментальные значения микротвердости исследуемых образцов существенно не отличаются друг от друга, и составляют 6550-6900 МПа. Полученные значения превосходят уровень микротвердости алюминиды никеля, полученного традиционными методами (3300-3600 МПа), однако, соответствуют значениям микротвердости Ni_3Al , полученного методом *SPS* с предварительной механической активацией [2]. Результаты испытаний на трехточечный изгиб показали, что наибольшей прочностью при изгибе (930 МПа) обладает материал с содержанием 1 % (масс.) циркония.

Таблица 1 – Прочность на изгиб и микротвердость материалов на основе Ni_3Al , легированных цирконием

Основа	Содержание Zr, % (масс.)	Микротвердость, МПа	Прочность при изгибе, МПа
Ni_3Al	0,1	6890±120	760
	1	6550±220	930

Выводы

Анализ структуры интерметаллида Ni_3Al с добавлением 0,1 и 1 % (масс.) циркония, полученного методом *SPS*, свидетельствует о том, что она является преимущественно однородной. Микротвердость спеченных материалов с различным содержанием циркония существенно не отличается друг от друга и находится в диапазоне 6550-6900 МПа. Максимальное значение предела прочности при изгибе (930 МПа) соответствует материалу, полученному в результате спекания механоактивированной смеси состава « $Ni_3Al + 1$ масс. % *Zr*». Это значение в 1,2 раза превосходит уровень прочности Ni_3Al без добавления циркония, полученного аналогичным способом.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00436.

Библиографический список

1. Каблов Е. Н., Оспенникова О. Г., Базылева О. А. Материалы для высоко теплонагруженных деталей газотурбинных двигателей // Вестник Московского государственного технического университета им. Н. Э. Баумана. «Машиностроение». Металлургия. 2011. № SP2. С. 13-19.
2. Шевцова Л. И. Структура и механические свойства интерметаллида Ni_3Al , полученного по технологии искрового плазменного спекания механически активированной порошковой смеси « $Ni-Al$ » // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2014. № 3. С. 13-19.
3. Мильман Ю. В., Чугунова С. И., Гончарук В. А., Ефимов Н. А., Куприн В. В., Гончарова И. В., Голубенко А. А., Мордовец Н. М. Структура и механические свойства быстро закаленного интерметаллида Ni_3Al // Электронная микроскопия и прочность материалов: Сб. научн. тр. – К.: ИПМ НАН Украины, 2013. № 19. С. 78-85.
4. Hyjek P. Ductilization of Ni_3Al by alloying with boron and zirconium / P. Hyjek, I. Sulima, S. Wierzbiński // Archives of Materials Science and Engineering. 2009. Vol. 40. № 2. pp. 69-74.
5. Chiba A., Hanada S., Watanabe S. Ductility of recrystallized Zr-doped Ni_3Al alloys fabricated by isothermal hot-forging // Materials Transactions, JIM. 1994. Vol. 35. № 4. pp. 286-290.
6. Chuang T. H. The mutual effects of boron, zirconium and aluminium on grain boundary segregation in Ni_3Al intermetallic compounds // Materials Science and Engineering. 1991. pp 169-178.
7. Li D., Gu Y., Guo J. Effect of zirconium on mechanical properties and grain boundary chemistry in Ni_3Al alloys // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1995. Vol. 364. pp. 885-890.
8. Li Y., Guo J., Zhou L., Ye H. Tensile properties of $Ni_3Al(Zr)$ alloy at room temperature and the mechanism of ductility through Zr improving // Rare Metal Mat. Eng. 2004. Vol. 33. № 10. pp. 1061-1064.
9. Shevtsova L. I. The effect of preliminary mechanical activation on the structure and mechanical properties of Ni_3Al+B material obtained by SPS / L. I. Shevtsova, A. A. Bataev, V. I. Mali, M. A. Esikov, V. V. Sun Shin Yan, D. A. Nemolochnov, T. A. Zimoglyadova // Key Engineering Materials. 2017. Vol. 743. pp. 19-24.
10. Saheb N. Spark plasma sintering of metals and metal matrix / N. Saheb, Z. Iqbal, A. Khalil, A. S. Hakeem, N. Aqeeli, T. Laoui, A. Al-Qutub, R. Kirchner // Nanocomposites: A Review, Journal of Nanomaterials. 2012. pp. 1-13.

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ПЕРВИЧНЫХ ЛИТЕЙНЫХ СИЛУМИНОВ

Немчинова Н.В., Кузьмин М.П., Тимофеев А.А.

*Иркутский национальный исследовательский технический университет,
г. Иркутск, Россия, ninavn@yandex.ru, mike12008@yandex.ru,
atimofeev1997@gmail.com*

Аннотация. В настоящее время производители алюминия уделяют все более пристальное внимание качеству выпускаемой продукции. Это необходимо для удержания конкурентных позиций на мировом рынке. Одним из таких показателей является наличие в алюминии и его сплавах неметаллических включений и газов. Целью работы является изучение металлографическим методом исследования микро- и макроструктуры исследуемых образцов сплавов $AlSi7MgSr$ и $AlSi7Mg$, получаемых в филиале ПАО «РУСАЛ Братск» в г. Шелехове, с целью повышения качества алюминиевых сплавов.

Ключевые слова: Производство алюминия, силумины, неметаллические включения и газы, качество, макро- и микроструктура.

INCREASING QUALITY OF PRIMARY CASTING SILUMINS

Nemchinova N.V., Kuz'min M.P., Timofeev A.A.

*National Research Irkutsk State Technical University
Irkutsk, Russia, ninavn@yandex.ru, mike12008@yandex.ru, atimofeev1997@gmail.com*

Abstract. Currently, aluminum producers are paying increasing attention to the quality of their products. This is necessary to maintain a competitive position in the global market. One of such indicators is the presence of non-metallic inclusions and gases in aluminum and its alloys. The aim of the work is to study using metallographic method the micro- and macrostructure of the investigated samples of $AlSi7MgSr$ and $AlSi7Mg$ alloys obtained at the RUSAL Bratsk branch in Shelekhov in order to improve the quality of aluminum alloys.

Keywords: Aluminium production, silumins, non-metallic inclusions and gases, quality, macro- and microstructure

Алюминиевая промышленность является наиболее крупной отраслью цветной металлургии [1]. Объем производства алюминия намного опережает выпуск всех остальных цветных металлов и уступает только производству стали. Получение алюминия электролизом криолит-глиноземных расплавов неуклонно развивается за счет совершенствования технологических процессов производства глинозема и первичного алюминия [2–4], снижения расхода электроэнергии [5], улучшения экологических показателей производства [6–8], производства сплавов с улучшенными свойствами [9, 10]. Высокие темпы прироста производства алюминия обусловлены его уникальными физико-химическими свойствами, благодаря которым он нашел широкое применение в электротехнике, авиа- и автостроении, транспорте, производстве бытовой техники, строительстве, упаковке пищевых продуктов и пр. [11].

Целью работы является повышение качества алюминиевых сплавов за счет снижения газонасыщенности и минимизации усадочных дефектов. Рассмотрим существующие способы дегазации и рафинирования металла от неметаллических включений и газов.

Дегазация алюминиевого расплава применяется для удаления из него водорода [2]. По принципу реализации процесса дегазации выделяется три основных метода:

- 1) продувка расплава инертными газами (Ar, N);
- 2) ультразвуковая обработка расплава;

3) вакуумирование расплава.

Наиболее распространенным методом удаления из расплава водорода является его продувка инертными или малоактивными газами – аргоном или азотом. Применение данных методов обусловлено простотой их технической реализации, а также высокой эффективностью. Для необходимости обеспечения более высокой чистоты металла по содержанию водорода применяется вакуумная обработка. И вакуумирование и продувка металла инертными газами для повышения их эффективности могут реализовываться совместно с ультразвуковой обработкой.

По технологическому оформлению способы дегазации подразделяют на обработку алюминиевого расплава в ковше (ТАС); в миксере; в желобе (рисунок 1).



Рисунок 1 - Способы дегазации

Повышение качества сплава по неметаллическим включениям и газам. К числу эффективных и распространённых методов рафинирования алюминиевых сплавов от неметаллических включений и газов относится рафинирование флюсами [12].

Рафинирующие флюсы предназначены для очистки жидкого алюминия от неметаллических и газовых включений, таких как водород, оксид алюминия, карбид алюминия, шпинель, нитрид алюминия, а также от примесей щелочных (ЩМ) и щелочноземельных металлов (ЩЗМ) – натрия, лития и кальция.

Действие рафинирующих флюсов основано на флотации (при очистке от неметаллических и газовых включений) и на химическом взаимодействии (при удалении из расплава ЩМ и ЩЗМ).

Несмотря на широкое разнообразие флюсов, как правило, основой флюсов являются хлориды ЩМ и ЩЗМ, которые дополняют добавками простых фторидов ЩМ и ЩЗМ, фтористого алюминия, натриевых и калиевых криолитов, кремнефтористого натрия, калия, а также фтористых солей некоторых переходных металлов. Технологические схемы производства флюсов отличаются в зависимости от компонентов, входящих в их состав, а также от вида и формы конечного продукта, применяемого в дальнейшем в конкретных технологических операциях [9].

Повышение качества сплава по усадочным дефектам. Конкуренция производителей алюминия, обострившаяся в последнее время, вызывает необходимость улучшать те показатели качества, которые ранее не учитывались или которым уделялось меньшее внимание. Поэтому было обращено внимание на внешний вид малогабаритных алюминиевых чушек, а именно, на глубокие усадочные раковины и сопутствующие им усадочные трещины. Наличие данных дефектов влияет на безопасность переработки продукции, так как при попадании влаги в трещины при переплавке чушек может происходить выброс металла. А стремительное увеличение производства литейных сплавов и освоение новых типов сплавов приводят к проблемам и нежелательным явлениям в виде образования ряда усадочных дефектов – раковин, пор и трещин. Поэтому предотвращение данных дефектов является важной и актуальной задачей алюминиевого производства.

Исследование макро- и микроструктуры сплавов $AlSi7MgSr$ $AlSi7Mg$

Одним из основных методов исследования качества сплавов является изучение их макро- и микроструктуры. Объектом исследования являлись чушки массой 10 кг доэвтекти-

ческих силуминов, модифицированных и немодифицированных стронцием (сплавов AlSi7MgSr, AlSi7Mg), отлитые на линии Бефеса в филиале ПАО «РУСАЛ Братск» в г. Шелехов (Иркутском алюминиевом заводе). Образцы отобраны из партий 326134-30 и 316143-25, соответственно.

Темплеты исследуемых сплавов представлены на рис. 2.

Шлифование и полировка образцов осуществлялась на шлифовально-полировальном станке «Tegramin-25» фирмы «Struers» (Дания), изучение структуры – с помощью инвертированного микроскопа OLYMPUS GX51 (Япония).

Шлифование и полировка образцов осуществлялась в несколько стадий:

1. грубая шлифовка, устранение крупных неровностей на образцах;
2. шлифовка крупностью 9 мкм, устранение мелких неровностей на образцах;
3. полировка крупностью 3 мкм, основная полировка, предназначенная для подготовки к завершающей;
4. полировка крупностью 1 мкм, конечная полировка, позволяющая перейти к стадии травления образцов.

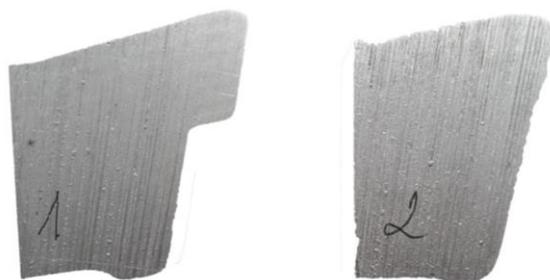


Рисунок 2 - Образцы сплавов для эксперимента: 1- AlSi7MgSr, 2- AlSi7Mg

Для выявления зёрненной макроструктуры осуществляли травление образцов с использованием реактива «ВАМИ»: травление должно обеспечить отчетливое выявление зёрненной структуры.

Для приготовления реактива «ВАМИ» 75 г CuSO₄ помещали в сосуд вместимостью 1 дм³, растворяли в 150 см³ воды дистиллированной, добавляли 110 см³ концентрированной HNO₃, затем приливали 200 см³ небольшими порциями концентрированную HCl и перемешивали.

После травления поверхность шлифа быстро промывали в проточной воде и осветляли в растворе HNO₃ (с массовой концентрацией не менее 250 г/дм³) до полного удаления темного налета, затем промывали в проточной воде и высушивали с помощью фильтровальной бумаги.

Результаты исследования макроструктуры представлены в таблице. Газовая пористость минимальная – в среднем 1 балл. Средний размер зерна – 0,88 мм. По сечению темплета структура однородная – максимальный размер зерна без учета литниковой зоны 1,59–2,14 мм, с учетом – 0,19–4,8 мм (таблица 1), что видно на рисунке 3, а, б. Средний размер зерна на немодифицированных сплавах AlSi7MgSr лишь немного больше (0,94 мм), но структура более неоднородная (имеется зона столбчатых кристаллов и более крупное зерно в литниковой зоне).

Таблица 1 - Результаты количественного анализа макроструктуры чушки

Номер образца	Размер зерна без учета литниковой зоны, мм		Литниковая зона (зона укрупненного зерна)		Зона столбчатых кристаллов, мм	Балл пористости	Площадь рыхлоты, мм ²
	величина зерна	max размер	размер зерна, мм	глубина зоны укрупненного зерна (усадки)			
1	0,91	1,59	0,19–4,9	18,5	0,15 – 1,4	1	527,8
2	0,85	2,14	0,2–4,8	16	–	0	164,7



Рисунок 3 - Макроструктура темплетов: а - AlSi7MgSr, б - AlSi7Mg

Результаты исследования микроструктуры представлены на рис. 4. Проведенный микроанализ показал наличие у сплава, модифицированного Sr, более мелких дендритных кристаллов. Расстояние между зернами значительно меньше, что указывает на более плотную и прочную структуру сплава.



Рисунок 4 - Микроструктура сплавов: а - AlSi7MgSr, б - AlSi7Mg

Микроструктура образца немодифицированного силумина состоит из дендритов α -твердого раствора алюминия и модифицированной эвтектики Al+Si. На микроструктуре доэвтектического силумина, модифицированного стронцием, также присутствуют выделения интерметаллидной фазы Al_2Si_2Sr .

Таким образом, был проведен анализ характеристик исследуемых образцов: пористость, средний размер зерна, структура по сечению темплета, максимальный размер зерна и расстояние между зернами, используемых для оценки чистоты сплавов, получаемых на Иркутском алюминиевом заводе. Установлено, что наиболее сложными с точки зрения постоянства качества является сплавы, модифицированные стронцием. В связи с этим следующим направлением исследований является изучение усадочных свойств доэвтектических и эвтектических сплавов, модифицированных стронцием, и их сравнение с немодифицированными.

Библиографический список

1. Кубалова З.В. Мои наилучшие пожелания, место отрасли цветной металлургии в экономике России горный информационно-аналитический бюллетень (Научно-технический журнал). – 2010. – № 9. – с. 63–65.
2. Бричкин В.Н., Васильев В. В., Нагорная Е.А., Гуменюк А.М. Повышение качества боксита путем селективного измельчения // Обогащение руд. – 2017. – № 3. – С 3–9.
3. Власов А.А., Сизяков В.М., Бажин В.Ю. Использование глинозема песчаного типа для производства алюминия // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2017. – Т. 21, № 6. – С. 111–118. DOI: 10.21285/1814-3520-2017-6-111-118
4. Aleksandrov A.V., Nemchinova N.V., Mineev G.G., Yakovleva A.A. Evaluation of the effect of nepheline the sinter on hydration activity during alumina production // Metallurgist. –

2018. – Vol. 61. – Nos. 11–12. – P. 1016–1022. DOI: 10.1007/s11015-018-0601-6

5. Mann V., Buzunov V., Pitertsev N., Chesnyak V., Polyakov P. Reduction in Power Consumption at UC RUSAL's Smelters 2012–2014 // Light Metals. – 2015. – P. 757–762. DOI: 10.1007/978-3-319-48248-4_128.

6. Виноградов А.М., Пинаев А.А., Виноградов Д.А., Пузин А.В., Шадрин В.Г., Зорько Н.В., Сомов В.В. Повышение эффективности укрытия электролизеров Содерберга // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2017. – № 1. – С. 19–30. DOI: <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2017-1-19-30>

7. Бурдонов А.Е., Зелинская Е.В., Гавриленко Л.В., Гавриленко А.А. Изучение вещественного состава глиноземсодержащего материала алюминиевых электролизеров для использования в технологии первичного алюминия // Цветные металлы. – 2018. – № 3. – С. 32–38.

8. Зенкин Е.Ю., Гавриленко А.А., Немчинова Н.В. О переработке отходов производства первичного алюминия ОАО «РУСАЛ Братск» // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2017. – Т. 21, № 3. – С. 123–132. DOI: 10.21285/1814-3520-2017-3-123-132.

9. Кузьмин П.Б., Кузьмина М.Ю. О производстве чушек первичных силуминов, модифицированных стронцием // Литейное производство. – 2014. – № 8. – С. 2–5.

10. Kuz'min M.P., Kondratiev V.V., Larionov L.M., Kuz'mina M.Yu., Ivanchik N.N. Possibility of Preparing Alloys of the Al–Si System Using Amorphous Microsilica // Metallurgist. – 2017. – Vol.61, Issue 1–2. – P. 86–91. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11015-017-0458-0>

11. Зельберг Б.И., Рагозин Л.В., Баранцев А.Г., Ясевич О.И., Григорьев В.Г., Баранов А.Н. Справочник металлурга. Производство алюминия и сплавов на его основе. – 2-е изд. испр. и перераб. – СПб.: Изд-во МАНЭБ. – 2013. – 676 с.

12. Тимофеев А.А., Кузьмин М.П. Виды флюсов и технологии их производства // Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов: материалы IX Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием (г. Иркутск, 24–26 апреля 2019 г.). – Иркутск, 2019. – С. 3–7.

УДК 669.13:621.753.5

ИНСТРУМЕНТ ИЗ ДОМЕННОГО ЧУГУНА БЕЗ ВЫДЕЛЕНИЙ ГРАФИТА

Афанасьев В.К.¹, Попова М.В.¹, Сагалакова М.М.², Черныш А.П.³

¹*Сибирский государственный индустриальный университет,
г. Новокузнецк, Россия, m.pорова@rdtc.ru*

²*Хакасский технический институт-филиал ФГАОУ ВО СФУ,
г. Абакан, Россия*

³*Кемеровский научно-исследовательский институт-филиал СФНЦА РАН,
г. Кемерово, Россия*

Аннотация. Разработаны способы обработки расплава доменного чугуна, позволяющие предотвратить появление выделений графита в нем и, тем самым, получить нелегированный белый чугун с высокой твердостью. Проведены экспериментальные исследования по влиянию различных режимов обработки расплава и термической обработки на твердость доменного чугуна без выделений графита. Показано, что термообработанные резцы из этого чугуна имеют твердость 64–66 HRC, что позволяет обрабатывать древесину, древесностружечные композиции, низкоуглеродистые стали.

Ключевые слова: доменный чугун, графит, обработка расплава, термическая обработка, инструмент, микроструктура, твердость.

BLAST FURNACE IRON TOOL NO GRAPHITE EMISSIONS

Afanasyev V.K.¹, Popova M.V.¹, Sagalakova M.M.², Chernysh A.P.³

Siberian State Industrial University,

¹ *Novokuznetsk, Russian Federation, m.popova@rdtc.ru*

² *Khakas Technical Institute-Branch of FSAOU VO SFU,
Abakan, Russia*

³ *Kemerovo Research Institute-Branch of SFNCA RAS,
Kemerovo, Russia*

Abstract. *Methods have been developed for processing the melt of blast furnace iron to prevent the release of graphite therein and thereby obtain unalloyed white iron with high hardness. Experimental studies were carried out on the effect of different melt and heat treatment modes on the hardness of blast iron without graphite release. It is shown that heat treated cutters from this cast iron have hardness of 64-66 HRC, which allows to treat wood, particle compositions, low-carbon steels.*

Keywords: *blast furnace iron, graphite, melt treatment, heat treatment, cutting tool, microstructure, hardness.*

Выделения графита существенно влияют на свойства доменного чугуна [1]. Они значительно ухудшают прочность, жаропрочность, износостойкость, коррозионную стойкость, жаростойкость и другие специальные свойства. О возможности удаления графита из чугуновых отливок упоминалось еще в 1898 году А. Ледебуром. Использование фтор-, кислород- и углеродсодержащих веществ с целью обработки расплава чугунов. Эти вещества эффективны в составе модификаторов для измельчения структурных составляющих и, следовательно, улучшения их механических свойств. Для получения специального высококачественного железоуглеродистого сплава может применяться и термоциклическая обработка расплава расплава [2, 3].

В условиях различных предприятий (ОАО «ЗСМК», Кузнецкий машиностроительный завод, Юргинский машиностроительный завод, ЗАО «Томский инструмент») были разработаны режимы высокотемпературной термоциклической обработки доменного чугуна [4, 5]. После такой обработки, при последующей кристаллизации с любой скоростью, графит в чугуне не образуется. Отливки из такого чугуна имеют следующие механические свойства: временное сопротивление $\sigma_B = 490$ МПа, предел текучести $\sigma_{0,2} = 408$ МПа, относительное удлинение $\delta = 0,7\%$, твердость 51-52 HRC.

В индукционных печах Кузнецкого машиностроительного завода была проведена дегазирующая термоциклическая обработка доменного чугуна производства ЗСМК. В отличие от обычного переplava чугуна при следующем составе, масс. %: углерод 3,7; кремний 1,65; марганец 0,44; фосфор 0,085; сера 0,075 имеет ледебуритную структуру без выделений графита. Методом литья по выплавляемым моделям из него были получены ножи для наборных фрез размером 15×20×50 мм. Твердость ножей до термической обработки составляла 36-38 HRC. Литые ножи подвергались закалке с 500-1000 °С после выдержки 3-60 мин в проточную воду.

Чугун с ледебуритной структурой имеет низкую теплопроводность и на ножах, закаленных с 550-1100°С, наблюдалось трещинообразование. Микроструктура после выдержки при нагреве в течение 3-5 мин практически не изменяется, однако твердость существенно возрастает. Наибольшие значения твердости определены у ножей для наборных фрез, закаленных с 800°С, и составляют 65-67 HRC. Закалка с температур ниже 700°С в меньшей степени повышает твердость. Для устранения закалочных трещин применялось охлаждение в масле. Твердость в этом случае повышалась до 52-55 HRC и сохранялась после отпуска при 250-400°С.

Также была проведена обработка расплава комплексным модификатором (оксидом кремния и шлаком, получающимся при выплавке синтетического силумина) в количестве 0,5; 1,0; 1,5 и 2% от веса расплава. После обработки 0,5 и 1%-ным модификатором получены резцы различных размеров. В микроструктуре отливок в этом случае не обнаруживаются выделения графита, а химический состав получен следующий, масс. %: углерод 4,28; крем-

ний 0,35; марганец 0,45; фосфор 0,16; сера 0,031. Твердость литых резцов после обработки расплава составляла:

Количество модификатора, %	Переплав	0,5	1,0	1,5	2,0
HRC	51,0	53,5	51,0	44,0	42,0

После закалки с 900°C ($\tau = 15$ мин) в холодной воде резцы имели твердость на уровне 62 HRC, а твердость остальных находилась в пределах 57-60 HRC, несмотря на существенные различия в микроструктуре [6]. Закалка в воду сопровождалась образованием глубоких трещин.

При изучении нового материала естественным является определение особенностей его поведения с изменением температуры нагрева. В связи с этим исследованы микроструктура и твердость резцов после нагрева в интервале 750-1000°C (время выдержки 15 мин, охлаждение в холодной воде). Обнаружено, что максимум твердости 64-66 HRC может быть получен после закалки с 850°C. Дальнейшее повышение температуры нецелесообразно, так как приводит к развитию пережога, выражающегося в появлении графита и развитии пористости. Ледебурит растворяется и после нагрева при 950 и 1000°C, в микроструктуре резцов наблюдаются лишь его «места».

Увеличение времени выдержки снижает температуру оптимального нагрева и повышает твердость. Так, после выдержки в течение 1,5 ч получена твердость 64,5-65,0 HRC у резцов из переплавленного чугуна и 62-63 HRC у чугуна, модифицированного 0,5% смеси. Закалка с 800°C после увеличения времени выдержки от 45 мин до 1,5 ч дает твердость 64,0-65,5 HRC и 65,0-66,5 HRC для резцов из переплавленного чугуна и модифицированного 0,5% смеси соответственно. Наконец, после закалки с 850°C максимальная твердость 64-66 HRC может быть получена за более короткое время выдержки (15-30 мин).

Максимальное значение твердости 62 HRC получено на резцах с 0,5% модификатора после закалки в кипящей воде.

Также было изучено влияние закалки в масле после нагрева в соляных ваннах и воздушной среде на твердость литых резцов. Для резцов из доменного чугуна с ледебуритной структурой проведен систематический поиск режимов нагрева и охлаждения с целью разработки технологии термической обработки нового материала (таблица 1).

Таблица 1 – Влияние нагрева в соляной ванне на твердость закаленных резцов

Температура нагрева, °C; время выдержки; среда охлаждения	HRC		Режим отпуска t, °C, 1ч, воздух	HRC	
	Режущая часть	Остальное		Режущая часть	Остальное
900, 3', вода	64-65	64-65	100	63-64	61-64
1000, 3', вода	64-67	64-66	150	63-66	61-64
1100, 2', закалка с 900, вода	64-66	64-66	200	64-65	64-65
1150, 2', закалка с 900, вода	65-66	65-66	250	64-66	63-65
1200, 2', закалка с 900, вода	65-66	65-66	300	64-67	61-63
Изотерм. отжиг 1050°, 1ч, закалка с 900, 1', вода	65-67	64-66	350	61-64	61-63
Изотерм. отжиг 1100°, 1ч, закалка с 900, 3', вода	65-67	64-66	400	58-59	57-58
Изотерм. отжиг 1150°, 1ч, закалка с 900, вода	63-66	61-65	450	52-53	52-56
900, 3', вода	64-65	61-63	500	50-52	50-52
900, 5', вода	63-66	61-66	600	45-47	46-48
900, 10', вода	64-66	58-62	700	42-47	43-46

Приведенные результаты подтверждают возможность получения высоких значений твердости с использованием воздушной печной атмосферы и более низких температур нагрева, равных или превышающих значения твердости высоколегированной быстрорежущей стали.

В условиях ЗАО «Томский инструмент» была получена партия слитков из термоциклированного доменного чугуна, из которой изготовлены сверла с помощью горячего прессования. Установлено, что под влиянием нагрева в соляной ванне до 800 °С чугун способен деформироваться с получением качественных сверл больших диаметров и длин.

Для изделий из доменного чугуна без выделений графита, содержащего 3,8-4,5 % углерода, важным является вопрос о закалочных средах. Анализ существующего опыта в практике термообработки сталей и легированных чугунов позволил подойти к начальному решению этого вопроса следующим образом. Недостаток известных закалочных сред состоит в том, что при закалке инструмента из чугуна происходит трещинообразование. Кроме того, закаливающая способность их падает с повышением температуры. Поэтому была поставлена задача разработать состав среды, которая бы при повышении ее температуры сохраняла закаливающую способность, за счет чего исключалось бы образование трещин при закалке инструмента из чугуна. Для этого в среду, содержащую медный купорос и воду, дополнительно вводили ледяную кислоту, хлористый натрий и нитрат натрия при следующем соотношении компонентов, масс. %: медный купорос 0,4-3,0; ледяная кислота 1-12; хлористый натрий 2,8-4,5; нитрат натрия 3,0-3,6; вода – остальное [7]. Водные растворы указанных компонентов ускоряют срыв паровой пленки на охлаждаемой поверхности закаливаемых изделий и способствуют быстрому отводу тела в интервале наименьшей устойчивости аустенита и более мягко охлаждают в интервале начала мартенситного превращения.

Проводили термическую обработку ножей дисковых фрез размером 42×26×14,6 мм из чугуна следующего химического состава, масс. %: углерод 3,94; кремний 0,22; марганец 0,3; сера 0,001. Закаливающую способность среды оценивали по твердости поверхности ножей и их сердцевины. После закалки ножи проверяли на наличие трещин на магнитном дефектоскопе. Результаты испытаний представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Влияние закалочной среды на твердость резцов из чугуна

Закалочная среда		Режим термообработки		Наличие трещин	Твердость, HRC	
Состав, мас. %	t, °С	t, °С	Выдержка, мин		Поверхность	Сердцевина
1	2	3	4	4	4	4
Медный купорос 0,4; ледяная кислота 1,0; хлористый натрий 2,8; нитрат натрия 3,0; вода остальное	18	850	15	нет	59	57
		900	15	нет	58	57
		1000	15	нет	60	57
Медный купорос 0,4; ледяная кислота 1,0; хлористый натрий 2,8; нитрат натрия 3,0; вода остальное	18	850	15	нет	59	56
		900	15	нет	59	57
		1000	15	нет	59	57
1	2	3	4	5	6	7
Медный купорос 0,4; ледяная кислота 1,0; хлористый натрий 2,8; нитрат натрия 3,0; вода остальное	80	850	15	нет	57	56
		900	15	нет	57	56
		1000	15	нет	57	56
Медный купорос 0,4; ледяная кислота 1,0; хлористый натрий 2,8; нитрат натрия 3,0; вода остальное	80	950	15	нет	57	56
		900	15	нет	58	57
		1000	15	нет	58	57

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	4	4	4
Медный купорос 0,4; ледяная кислота 1,0; хлористый натрий 2,8; нитрат натрия 3,0; вода остальное	95	850	15	нет	56	55
		900	15	нет	57	56
		1000	15	нет	56	55

Из приведенных данных следует, что разработанная закалочная среда может быть эффективно использована для качественной термической обработки различного инструмента из доменного чугуна с ледебуритной структурой [8].

Результаты работы позволяют считать возможным получение режущего инструмента из такого доступного и дешевого материала, как передельный чугун, имеющего после термической обработки высокую твердость и хорошие режущие свойства – не ниже, чем у инструмента из углеродистых сталей [9, 10]. Такой инструмент может быть использован для обработки пластмасс, дерева, цветных металлов и низкоуглеродистых сталей.

Библиографический список

1. Чугун: справ. изд. / под ред. А.Д. Шермана, А.А. Жукова. – Москва: Металлургия, 1991. – 576 с.
2. Афанасьев В.К. Прогрессивные способы повышения свойств доменного чугуна / Афанасьев В.К., Айзатулов Р.С., Кустов Б.А., Чибряков М.В. – Кемерово: Кузбассвузиздат, 1999. – 258 с.
3. Афанасьев В.К. Эффект обработки расплава линейного расширения чугуна / В.К. Афанасьев, О.В. Исаенко, М.М. Сагалакова, М.В. Чибряков, М.В. Попова // Литейное производство. – 2001. – № 9. – С. 8-9.
4. Афанасьев В.К. Доменный чугун – металл будущего / В.К. Афанасьев, С.А. Гладышев, Л.А. Годик, А.А. Золотовский, А.И. Катунин, В.Я. Келлер, Н.М. Кулагин, Б.А. Кустов, В.А. Моксинов, Л.М. Полторацкий, М.В. Попова, А.В. Сочнев, Ю.А. Селезнев, А.Н. Смирнов, В.Н. Толстогузов, М.А. Усов, В.Я. Целлермаер, М.В. Чибряков, В.И. Чичков. – Кемерово: Кузбассвузиздат, 2005. – 343 с.
5. Афанасьев В.К. Доменный чугун без выделений графита – новый материал многоцелевого назначения / В.К. Афанасьев, М.В. Попова, А.В. Кольба, М.М. Сагалакова, Г.Е. Громов, А.В. Сочнев // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2003. – № 2 (18). – С. 14-16.
6. Афанасьев В.К. О влиянии термической обработки на микроструктуру режущего инструмента из доменного чугуна без выделений графита (сообщение 2). / В.К. Афанасьев, А.В. Кольба, М.В. Чибряков // Инструмент Сибири. – 2001. – № 6. – С.20-21.
7. Патент РФ № 2130083, МКИ6 С21D1/60. Закалочная среда / В.К. Афанасьев, М.М. Сагалакова, М.В. Чибряков, М.К. Сарлин, М.В. Попова. – Заявл.08.06.98. – Оpubл. 10.05.99. – БИ №13.
8. Афанасьев В.К. О некоторых особенностях поведения чугунных ножей для фрез при термической обработке / В.К. Афанасьев, М.В. Чибряков, М.М. Сагалакова // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1999. – № 6. – С.33.
9. Афанасьев В.К. Чугунный инструмент. Часть I. Инструмент для неметаллов: учебное пособие / В.К. Афанасьев, А.В. Кольба, М.В. Попова, С.М. Никитенко, А.А. Загородний, С.Ю. Евсеев, С.В. Долгова, Н.Б. Лаврова. – Санкт-Петербург: Изд-во Политехнического университета, 2011. – 319 с.
10. Afanasyev V.K. Restoration of agricultural machines surfaces by white cast iron with the formation of technological repair units / V.K. Afanasyev, S.V. Dolgova, A.P. Chernysh // Materials Science Forum. – 2018. – V. 927 MSF. – P. 43-47.

ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ, ОТЖИГ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ 10

Прудников А.Н., Прудников В.А.

*Сибирский государственный индустриальный университет,
г. Новокузнецк, Россия, a.prudnikov@mail.ru*

Аннотация. Приведены результаты влияния термоциклическойковки и отжига в интервале 100÷900°С на микроструктуру, коэрцитивную силу и линейное расширение стали 10. Использование предварительной термоциклической деформации повышает коэрцитивную силу не более чем на 8 %. Показана возможность снижения коэрцитивной силы листовой стали, изготовленной с использованием термоциклическойковки, почти в 3 раза по сравнению с исходным необработанным состоянием за счет последующего отжига при 900°С в течение 10 ч. Кроме того, данный режим отжига снижает температурный коэффициент линейного расширения листовой стали в среднем на 6 % в интервале температур испытания 50-450 °С.

Ключевые слова: сталь, структура, термоциклическая ковка, коэрцитивная сила, температурный коэффициент линейного расширения.

THERMOCYCLIC DEFORMATION, ANNEALING AND PHYSICAL PROPERTIES OF LOW CARBON STEEL 10

Prudnikov A.N., Prudnikov V.A.

*Siberian State Industrial University
Novokuznetsk, Russia, a.prudnikov@mail.ru*

Abstract. The results of the influence of thermocyclic forging and annealing in the range of 100 ÷ 900 ° C on the microstructure, coercive force and linear expansion of steel 10. The use of preliminary thermocyclic deformation increases the coercive force by no more than 8%. The possibility of reducing the coercive force of sheet steel made using thermocyclic forging is shown to be almost 3 times lower than the initial untreated state due to subsequent annealing at 900 ° C for 10 hours. In addition, this annealing mode reduces the average linear expansion temperature coefficient of sheet steel by 6% in the temperature range of the test 50-450 °C.

keywords: steel, structure, thermocyclic forging, coercive force, linear expansion temperature coefficient.

Введение

В большинстве отраслей промышленности подавляющая часть заготовок, деталей и конструктивных элементов изделий из различных материалов используется после упрочняющих технологий – деформационных, термических или поверхностных химико-термических обработок. Однако, все более ужесточающиеся требования к материалам, используемым в современной технике, привели к появлению комплексных технологий, включающих совместное применение различных способов и приемов формирования и управления структурой и, следовательно, свойствами этих материалов. К таким технологиям относятся термомеханическая, механотермическая и более сложный вид – деформационная термоциклическая обработка (ДТЦО). Технологические режимы этих обработок совмещают различные виды холодной и горячей деформации с нагревами, выдержками при фиксированных температурах и охлаждением в широком диапазоне скоростей (в воде, на воздухе или с печью). ДТЦО – отличается повторяемостью циклов обработки. Причем количество циклов обработки и его параметры (температура нагрева и охлаждения; температурный интервал деформирования;

вид и степень деформации в цикле; общая степень деформации и др.). В литературе довольно широко освещается ДТЦО как технология, применяемая для упрочнения черных и цветных металлов и сплавов, в том числе сталей, чугунов и алюминиевых сплавов [1-7]. Гораздо меньше внимания уделено проблеме улучшения электрических, магнитных, тепловых и других физических свойств различных материалов. К таким публикациям можно отнести работы авторов [1,8-10]. Одним из перспективных направлений использования ДТЦО может быть придание конструкционной низкоуглеродистой стали свойств, приближающихся к свойствам некоторых групп магнитно-мягких материалов, в частности технически чистого железа и электротехнической стали, сочетающихся с повышенными механическими и технологическими свойствами. Кроме того, дополнительным резервом улучшения свойств низкоуглеродистой стали, может послужить последующая термическая обработка, оказывающая влияние на ее структуру и наиболее важные свойства. Для магнитно-мягких материалов такими свойствами могут являться электрические, магнитные и тепловые (удельное электрическое сопротивление, электрическая проводимость, потери на перемагничивание при различных частотах, коэрцитивная сила, коэффициент теплового расширения и др.). Поэтому целью работы явилось исследование воздействия предварительной термоциклическойковки и последующего отжига на физические свойства, в частности коэрцитивную силу и линейное расширение, листовой горячекатаной стали 10.

Материалы и методика исследований

В качестве материала исследования была взята низкоуглеродистая качественная сталь 10сп. Сталь была выплавлена в ОАО «НКМК» (г. Новокузнецк). Химический состав опытной стали приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав опытной листовой стали 10

Марка стали	Компоненты стали, вес. %									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	As	Fe
10сп	0,13	0,22	0,42	0,014	0,018	0,05	0,04-	0,20	0,06	ост.

Сляб из опытной стали размером 900×700×500 мм подвергали горячей циклической ковке. Схемаковки – однопроходная протяжка плоскими бойками с кантовкой заготовки. Деформацию слябов проводили в кузнечно-термическом цехе ОАО ЗСМК (г. Новокузнецк) на гидравлическом ковочном прессе усилием 20 МН. Технология предварительной термоциклическойковки описана в работе [10], а ее основные параметры и режим приведены ниже. Температура нагрева под ковку составляла 1250 °С, время выдержки сляба в печи перед ковкой – 2 ч (без учета времени прогрева заготовки). Для нагрева заготовок под деформацию использовали методическую газовую печь. Охлаждение поковок проводили на воздухе до 200-300°С. Количество цикловковки – 10, степень деформации в каждом цикле составляла 6÷8 %. Суммарная степень деформации равнялась 65÷68 % при величине общего коэффициента укочки ~ 1,90. Высота заготовки послековки составляла 300÷310 мм при ширине 490÷500 мм. В дальнейшем заготовки были перевезены в ОАО «НМЗ» им. А.Н. Кузьмина (г. Новосибирск) и прокатаны на лист толщиной 3 мм на полунепрерывном прокатном стане 810 по промышленной технологии изготовления горячекатаного листа из стали 10. Перед прокаткой заготовки нагревали в газовой печи. Температура нагрева заготовок под прокатку составляла 1120÷1250 °С, время выдержки – 2÷2,5 ч. Температура конца прокатки для листа толщиной 3 мм составляла 800÷860°С. Более подробно технологический режим изготовления листа из стали 10 приведен в работе [2].

Отжиг образцов, вырезанных из листа, проводили в печах сопротивления типа СНОЛ 2.2,5.2/12,5-И1 и электрических сушильных шкафах СНОЛ 3,5.3,5.3,5/3,5-И2. Для исследования микроструктуры стали использовали оптический микроскоп OLYMPUS GX-51F. Для определения истинного и среднего температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) стальных образцов при различных температурах использовали высокотемпературный дилатометр DIL 402С с цифровой обработкой данных и погрешностью изме-

рения $0,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Определение коэрцитивной силы проводили на коэрцитиметре КИФМ-1 с феррозондовым датчиком (ток размагничивания магнитопровода $8 \cdot 10^{-3} \text{ A}$) на листовых образцах прямоугольной формы толщиной 3 мм и размером 90×120 мм. Погрешность измерения составила 4 А/м.

Результаты и обсуждение

Одним из важнейших свойств магнитно-мягких материалов является коэрцитивная сила, определяющая потери энергии на перемагничивание элементов магнитных цепей. В первую очередь, это относится к сердечникам магнитопроводов, имеющих сложную конфигурацию, статоров и роторов высокочастотных машин, дросселей, трансформаторов и других конструктивных элементов [11]. В связи с этим была определена величина коэрцитивной силы для горячекатаной стали 10, изготовленной по промышленному режиму прокатки и с использованием предварительной ДТЦО. В первом случае она составила 214 А/м, а в случае использования термоциклической ковки – 232 А/м. Такое повышение коэрцитивной силы за счет использования режимов предварительной термоциклической ковки при изготовлении листовой горячекатаной стали 10 можно объяснить изменениями, происходящими в ее микроструктуре. Это, прежде всего, измельчение зерен феррита и перлитных колоний, ориентированных вдоль направления прокатки, что согласуется с результатами металлографических исследований, проведенных в работе [2]. Такое измельчение структурных составляющих и, следовательно, увеличение протяженности межфазных границ зерен, являющихся местами скопления дефектов кристаллического строения (дислокаций, вакансий и др.), в структуре листовой стали 10, изготовленной с использованием ДТЦО, является причиной повышения величины ее коэрцитивной силы.

Довольно часто в специальных областях промышленности магнитные элементы работают при повышенных и пониженных температурах, в том числе широко распространенные пластинчатые наборные сердечники с электроизоляционным покрытием, герметизированные магнитные контакты (герконы) и другие подобного рода изделия. Поэтому для магнитно-мягких материалов, из которых изготавливают такие изделия, одной из важных характеристик является характеристика теплового расширения – температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР). Проведенные исследования по воздействию режима термоциклической ковки на линейное расширение стали 10 показали, что использование ДТЦО практически не оказывает влияния на истинный температурный коэффициент линейного расширения. Величина его изменения после циклической ковки и прокатки на лист не превышает 5 % (рисунок 1). Однако можно отметить тенденцию превышения коэффициента в области низких температур испытания (до 300 °С) на 5 % по сравнению с коэффициентом горячекатаной стали промышленного изготовления и противоположное изменение значений ТКЛР для более высоких температур испытаний (300-450 °С).

В дальнейшем исследовали влияние последующего отжига в течение 10 ч на физические свойства листовой стали 10 (толщина 3 мм), подвергнутой ДТЦО. Установлено, что увеличение температуры отжига от 100 до 900 °С с шагом 100 °С приводит к последовательному снижению величины коэрцитивной силы стали (рисунок 2). Ее интенсивное снижение отмечено при более высоких температурах отжига начиная от 600 °С. Минимальное значение коэрцитивной силы соответствует отжигу при температуре 900 °С и составляет 83 А/м, что почти в 3 раза ниже, чем у образцов без термической обработки. По-видимому, снижение величины коэрцитивной силы листовой стали, изготовленной с использованием ДТЦО, с увеличением температуры отжига объясняется общим снижением уровня напряжений и дефектов кристаллического строения (вакансий, дислокаций и др.), формирующегося в металле в результате, используемых режимов деформации и охлаждения, а также значительным ростом зерна феррита и некоторым уменьшением объемной доли перлитных колоний.

Кривые температурной зависимости линейного расширения стали 10, изготовленной с использованием термоциклической ковки от температуры испытаний после отжига в течение 10 ч при 600, 700, 800 и 900 °С и без термической обработки приведены на рисунке 3.

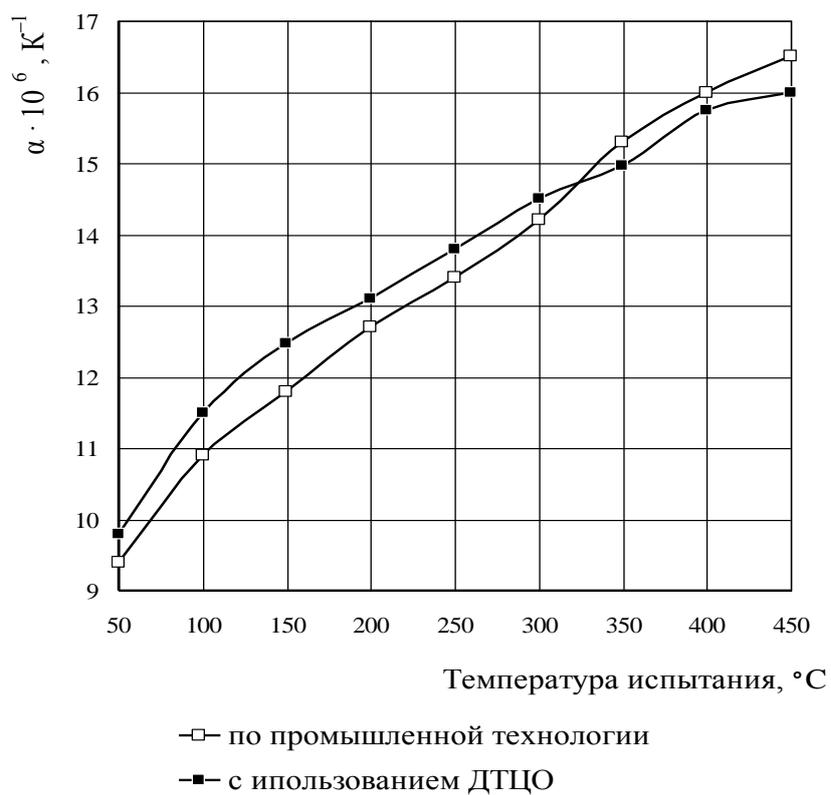
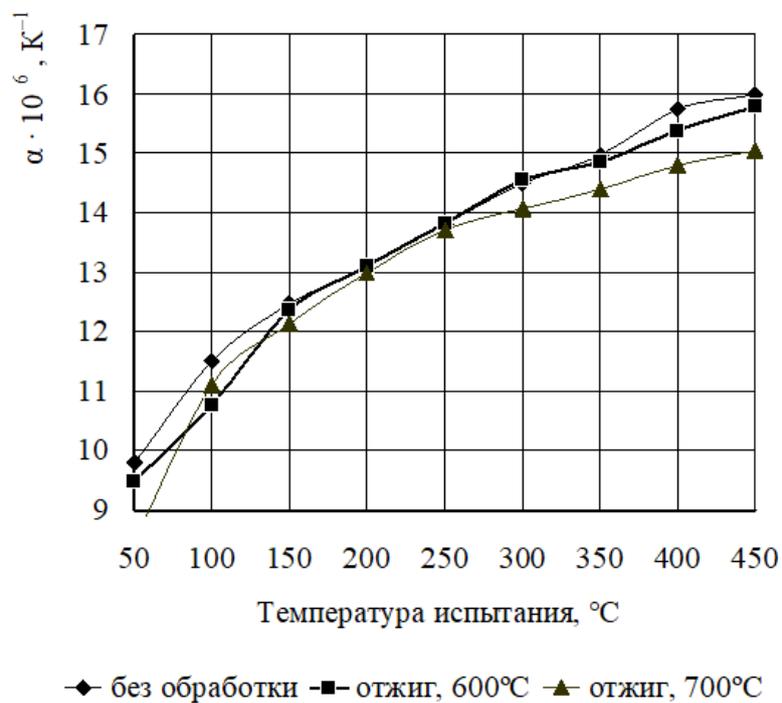


Рисунок 1 – Влияние термоциклической ковки на линейное расширение листовой горячекатаной стали 10 (толщина листа 3 мм)

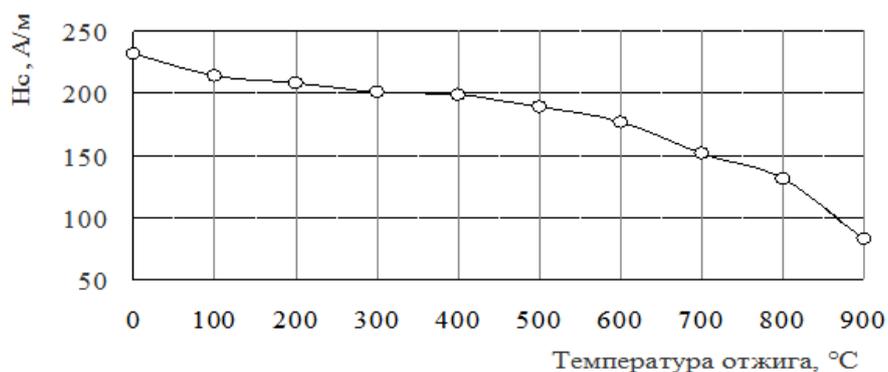
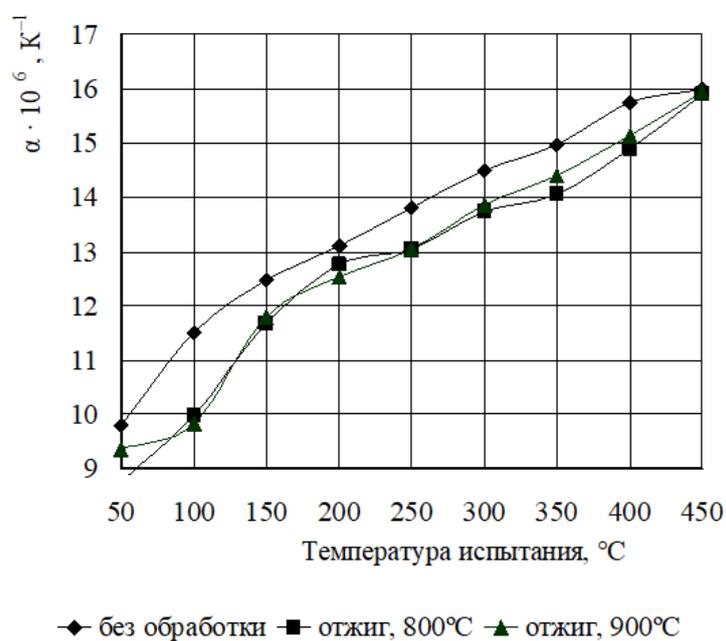


Рисунок 2 – Влияние температуры нагрева с охлаждением в печи на коэрцитивную силу стали 10, изготовленной с использованием ДТЦО

а



б

Рисунок 3 – Влияние температуры отжига при 600, 700 °C (а) и 800, 900 °C (б) при времени выдержки 10 ч на линейное расширение листовой горячекатаной стали 10, изготовленной с использованием ДТЦО

На основании анализа кривых температурной зависимости истинного коэффициента термического расширения стали 10, изготовленной с использованием предварительной термоциклическойковки, после отжига в течение 10 ч при 600, 700, 800 и 900 °C построены графические зависимости среднего коэффициента по интервалам температур испытания от температуры отжига (рисунок 4).

Полученные зависимости $\alpha - T_{исп}$ и $\alpha_{ср} - T_{исп}$ позволяют сделать вывод о снижении способности стали 10 к термическому расширению после отжига при всех исследуемых температурах. Причем отжиг стали при 800 и 900 °C снижает температурный коэффициент линейного расширения более значительно. Это снижение составляет в среднем более 6 % во всем температурном интервале испытаний (до 450 °C). Кроме того, наиболее значительно отжиг при 800 и 900 °C уменьшает величину среднего ТКЛР в области низких температур 50-100 и 50-200 °C. Так, после отжига при 800°C это уменьшение составляет 8 и 12 %, а после отжига при 900 °C – 7 и 12 % соответственно по сравнению с термически необработанными образцами.

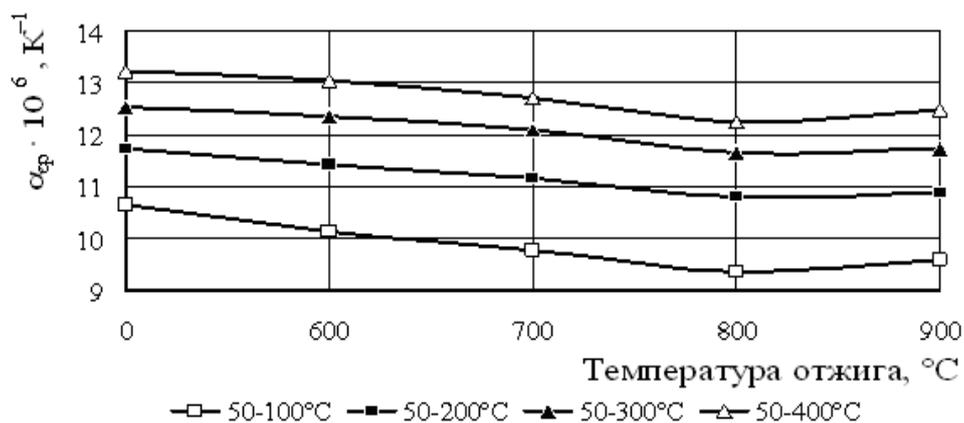


Рисунок 4 – Влияние температуры отжига на средний ТКЛР в различных интервалах температур испытания листовой горячекатаной стали 10, изготовленной с использованием ДТЦО

Выводы

1. Использование термоциклической ковки для изготовления листа из стали 10сп (толщина 3 мм) повышает величину ее коэрцитивной силы не более чем на 8 % по сравнению с промышленным режимом и не оказывает существенного влияния на термическое расширение.

2. Последующий высокий отжиг (900 °C) в течение 10 ч листовой стали 10, изготовленной с использованием термоциклической ковки, позволяет снизить ее коэрцитивную силу почти в 3 раза по сравнению с термически необработанной сталью, а также уменьшить истинные значения ТКЛР в среднем более чем на 6 % в интервале до 450 °C

3. Наибольшее снижение среднего коэффициента термического расширения стали 10 после данного режима отжига для различных температур испытаний наблюдается в низкотемпературной области (от 50 до 200 °C) и составляет 7-10 % по сравнению с ее исходным состоянием.

Библиографический список

1. Федюкин В.К. Термоциклическая обработка металлов и деталей машин/ В.К. Федюкин, М.Е. Смагоринский – Ленинград : Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1989.– 255 с.
2. Prudnikov A.N. Influence of Thermal-Cyclic Deformation and Hardening Heat Treatment on the Structure and Properties of Steel 10 // A.N. Prudnikov, V.A. Prudnikov // Applied Mechanics and Materials. – Vol. 788. – pp. 187 - 193.
3. Прудников А.Н. Структурно-технологические основы разработки прецизионных силуминов с регламентированным содержанием водорода / Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук: 05.16.09 / НГТУ, Новосибирск, 2013.– 40 с.
4. Патент 20130084 РФ Способ термоциклической обработки чугуна / В.К. Афанасьев, Н.В. Чибряков, А.Н. Прудников, М.К. Сарлин. – Заявл. 07.07.1998. – Опубл. 10.05.1999. – Б. И. № 13. – С. 455.
5. Prudnikov, A. Production, structure and properties of engine pistons made from transeutectic deformable silumin // Steel in Translations – 2009 –v. 39.– pp. 391-393.
6. Прудников А.Н. Комплексное воздействие отжигов и термоциклической ковки на структуру и свойства заэвтектических силуминов // Деформация и разрушение материалов.– 2014.– № 2.– С. 14 - 20.
7. Прудников А.Н. Использование термоциклической деформации для получения полуфабрикатов из заэвтектических силуминов / А.Н. Прудников, В.А. Прудников / В сборнике материалов 19-й Межд. научно-практической конф. «Металлургия: технологии, инновации, качество», 15-16 ноября 2015 г., г. Новокузнецк.– Новокузнецк, СибГИУ, 2015.–С. 15-18.
8. Furuya Y. Thermal cyclic deformation and degradation of shape memory effect in Ti-Ni alloy

// Y. Furuya, Y. C. Park // Nondestructive testing and evaluation. – 1992 – Vol. 8(1). – pp. 541-554/.

9. Беллавин А.Д. Влияние термоциклической обработки на физические свойства спеченных алюминиевых сплавов / А.Д. Беллавин, М.Е. Смагоринский, И.Ф. Шилов // Новые материалы и упрочняющие технологии на основе методов термической и химико-термической обработки. – М.:1986. – С. 86-87.

10. Прудников А.Н. Оценка структуры, свойств и загрязненности неметаллическими включениями деформационно-термоциклически обработанной стали 10 / А.Н. Прудников, В.А. Прудников, Е.В. Богонос / Сб. материалов XIX Межд. научн.-практ. конф. «Металлургия: технология, инновации, качество» – 15-16 ноября 2015 г. – Новокузнецк, изд-во СибГИУ, 2015. – С. 35 - 39.

11. Кекало И.Б. Физическое металловедение прецизионных сплавов. Сплавы с особыми магнитными свойствами / И.Б. Кекало, Б.А. Самарин. – М. : Металлургия, 1989. – 496 с.

УДК 621.74.002.6:681.3

ПРОГРАММНО-АППАРАТНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ АСУ КАЧЕСТВОМ ОТЛИВОК

Князев С.В., Усольцев А.А., Скопич Д.В., Соколов Б.М., Ознобихина Н.В.

*Сибирский государственный индустриальный университет,
г. Новокузнецк, Россия, krookia@mail.ru*

Аннотация. Внедрение «Автоматизированной системы пооперационного контроля производства отливок (АС ПКПО)» является первым этапом и основой комплексной автоматизированной системы управления производством. Она выполняет три основные задачи: контроля и учета (хода производства, изделий, материалов и пр.), повышения качества литья и оперативно-го управления технологическими процессами. Второй этап основан на математической обработке и анализе данных, поступающих от АС ПКПО, позволяет определить оптимальные диапазоны параметров технологических процессов - «Автоматизированная система оптимизации и анализа хода производства (АС ОАХП)». АС ОАХП состоит из двух подсистем: анализа качества (ПАК) и управления технологией (ПУТ). Первая решает задачи анализа данных и моделирования, вторая – расчета в реальном времени оптимальных параметров процессов и прогнозирования. Задачи первого и второго этапов конкурируют за доступ к разным аппаратным ресурсам. Наиболее критичным параметром для АС ПКПО является производительность дисковых массивов сервера, для АС ОАХП - производительность процессора. В том и другом случае масштабирование системы эффективно решается за счет распараллеливания операций по разным серверам, образующим кластер, и по разным процессорам (ядрам) на одном сервере.

Ключевые слова: отливка, процесс, дефекты, контроль, автоматизация, прогнозирование, моделирование, управление.

SOFTWARE-HARDWARE COMPLEX AU FOR QUALITY ANALYSIS OF CASTS

Knyazev S.V., Usoltsev A.A., Skopich D.V., Sokolov B.M., Oznobikhina N.V.

*Siberian State industrial University,
Novokuznetsk, Russia, krookia@mail.ru*

Abstract. The introduction of "stage-by-stage automated system controls the production of castings (CPC)" is the first step and the Foundation of integrated automated control system of production. It performs three main tasks: monitoring and accounting (proceedings, products, materials, etc.), improving the quality of castings and the operational control of technological processes. The second stage is based on the mathematical processing and analysing data from AU CPC to de-

termine optimal ranges of parameters of technological processes-"automated system optimization and analysis of production (AU OAHN). AU OAHN consists of two subsystems: quality analysis (PAC) and the management of technology (ITB). The first tasks of data analysis and modeling, the second calculation in real time for optimal parameters of processes and forecasting. The first and second phases are competing for access to different hardware resources. The most critical parameter for AU CPC is the performance of the server disk arrays for AU OAHN-processor performance. In either case, the scaling system effectively solved due to parallelization of operations on different servers, forming a cluster, and on different processors (cores) on a single server.

Keywords: casting, process defects, control, automation, forecasting, modeling, management.

Для сбора данных о поверхностных дефектах отливок разработана формализованная методика, которая существенно упрощает процесс технического контроля и позволяет организовывать ввод результатов в ЭВМ в режиме диалога. При этом решается задача практически исключая влияние субъективного восприятия оператора-контролера на оценку признаков литейно-технологических дефектов, как на качественном, так и на количественном уровнях [1, 3-9].

Для неразрушающего контроля внутренних литейно-технологических дефектов наиболее информативным на наш взгляд является радиационный сканирующий интроскоп – томограф [2]. Путём предварительных экспериментов были подобраны режим и геометрия просвечивания (рисунки 1 и 2).

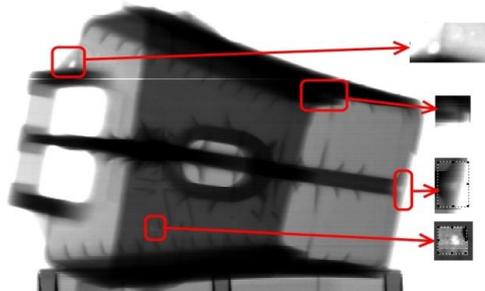


Рисунок 1 - Фрагмент надрессорной балки

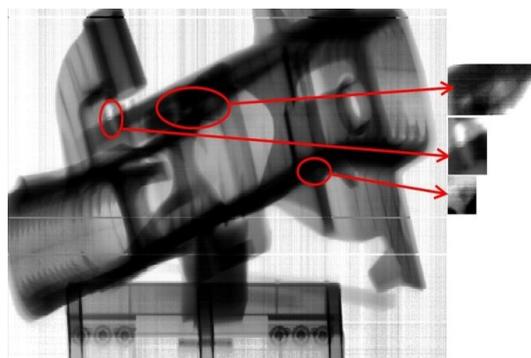


Рисунок 2 - Фрагмент боковой рамы

Контроль сложного литья с помощью радиационных интроскопов сканирующего типа легче других поддается автоматизации. В Томском политехническом университете есть опыт разработки подобного оборудования и программного обеспечения к нему.

Внедрение «Автоматизированной системы пооперационного контроля производства отливок (АС ПКПО)» в Рубцовском филиале АО «Алтайвагон» показал, что данная система позволила на порядок снизить брак отливок и себестоимость продукции производства крупного вагонного литья. В основном, это было обусловлено полным оперативным контролем хода производства и соблюдения персоналом технологических инструкций, а также снижением влияния человеческого фактора [1,4,8,9].

АС ПКПО является первым этапом и основой комплексной автоматизированной си-

стемы управления производством (АСУП). Вторым этапом в построении эффективной АСУП решаются задачи стабилизации качества продукции при изменении внешних условий, например, качества материалов, и оптимизации производства (изменение технологии с целью снижения себестоимости при неизменном или более высоком качестве продукции). Второй этап основан на математической обработке и анализе данных, поступающих от АС ПКПО, позволяет определить оптимальные диапазоны параметров технологических процессов - «Автоматизированная система оптимизации и анализа хода производства (АС ОАХП)».

АС ОАХП состоит из двух подсистем: анализа качества (ПАК) и управления технологией (ПУТ). Первая решает задачи анализа данных и моделирования, вторая – расчета в реальном времени оптимальных параметров процессов и прогнозирования.

Задачи первого и второго этапов конкурируют за доступ к разным аппаратным ресурсам. Наиболее критичным параметром для АС ПКПО является производительность дисковых массивов сервера, для АС ОАХП - производительность процессора. В том и другом случае масштабирование системы эффективно решается за счет распараллеливания операций по разным серверам, образующим кластер, и по разным процессорам (ядрам) на одном сервере.

Построение кластерных систем и выполнение параллельных вычислений требует соответствующего программного и аппаратного обеспечения, а также особых подходов к обработке и хранению распределенных данных.

Для обработки изображений дефектов и получения причинно-следственных характеристик можно воспользоваться программным пакетом OpenCV, который представляет собой библиотеку компьютерного зрения с открытым исходным кодом. Ниже показан пример обработки такого изображения (рисунки 3 - 6). В процессе обработки использовались оператор Собеля, фильтр Гаусса и бинаризация.

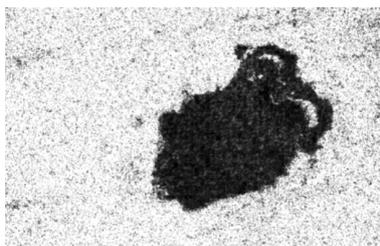


Рисунок 3 - Обработка оператором Собеля



Рисунок 4 - Наложение фильтра Гаусса

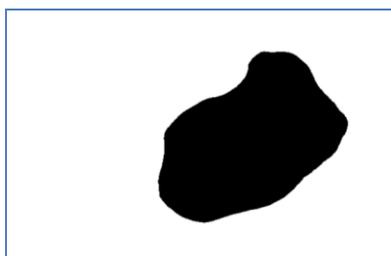


Рисунок 5 - Бинаризация изображения

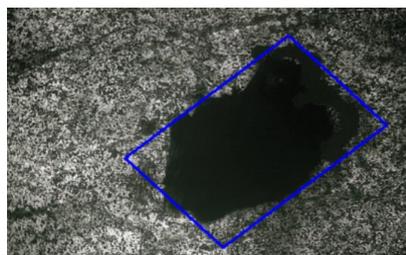


Рисунок 6 - Наложение контура на дефект

По найденному контуру можно произвести расчет необходимых параметров дефекта. Например, длину граней и диагонали прямоугольной области, по которым можно определить форму и размер газовой раковины. Далее, имея решающее дерево причинно-следственных связей можно в первом приближении определить причину дефекта.

На наличие дефектов в структуре отливок может влиять множество различных факторов, которые выявляются на основе статистического анализа данных. АС ПКПО хранит историю, значение таких факторов и дефектность по каждому изделию и группе изделий одной плавки. Одним из способов определения причины дефекта является кластеризация данных АС ПКПО и определение принадлежности дефекта тому или иному кластеру на основе алгоритмов распознавания образов, используя, например, расстояния Евклида.

Задача кластеризации сводится к определению экспертным способом или с использованием различных математических алгоритмов принадлежности дефектов по совокупности значений зависимых факторов к определенному кластеру (блоку данных). Таким образом формируются блоки данных по критерию причины дефекта.

Вычисление блока данных, к которому принадлежит дефект изделия, может оказаться весьма ресурсоемкой операцией. Для повышения эффективности систем распознавания образов и распараллеливания операций поиска имеет смысл размещение кластеров данных на разных серверах.

Современные сети связи основаны на асинхронных запросах, поэтому остается выбирать между согласованностью и доступностью данных, по большому счету это выбор между реляционными и NoSQL СУБД. Популярность NoSQL - решений растет. Основное преимущество таких систем в более высокой скорости и гибкости работы с данными, за счет обхода механизма согласованности и SQL синтаксиса.

СУБД ApacheCassandra позволяет определять стратегию распределения данных по узлам кластера на основе ключей. Первая стратегия распределения – случайный разметчик, распределяет данные на основе хэш-значения ключа; вторая – порядковый разметчик, распределяет данные по диапазонам битовых значений ключа. Таким образом, можно гибко распределять различные блоки данных по узлам кластера системы, обеспечивая высокую их доступность.

Создание АС УАХП на основе многоузлового кластера с установленной СУБД ApacheCassandra и использование на каждом узле видеокарт компании Nvidia, поддерживающих технологию CUDA, будет являться наиболее дешевым и эффективным решением. Видеокарты выбираются исходя из необходимого количества графических процессоров на узле.

Библиографический список

1. Knyazev S.V., Usoltsev A.A., Skopich D.V., Fatyanova E.A., Dolgoplov A.E. Automated system of control and diagnostics of cast-steel defects in the mass production//IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2016. Vol. 150. P. 1 -5 (012039).
2. Cheprasov A.I., Knyazev S.V., Usoltsev A.A., Dolgoplov A.E., Mam e d ov R.O. Detection of cold cracks in the cast-steels by the methods of ultrasonic and eddy-current infrared thermography//IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2016. Vol. 150. P. 1 -5 (012026).
3. Antipenko V.I., Knyazev S.V. Diagnostics of steel castings production with the aid of technological pilot samples. Soviet Castings Technology (English Translation of LiteinoeProizvodstvo), 1987, no. 7, p. 34.
4. Knyazev S.V., Skopich D.V., Fat'yanova E.A., Usol'tsev A.A., Kutsenko A.I. Key indica-

tors of steel quality of cast products for railway transport. Izvestiya Visshikh Uchebnykh Zavedenii. Chernaya Metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2017;60(2):128-132. (In Russ.) DOI:10.17073/0368-0797-2017-2-128-132

4. Князев С.В., Скопич Д.В., Фатьянова Е.А., Усольцев А.А., Чепрасов А.И. Программно-аппаратный комплекс системы анализа дефектности отливок// Прогрессивные технологии в современном машиностроении : сборник статей XII Международной научно-технической конференции. Под редакцией Е.А. Чуфистова. Пенза, 2017. С. 20-26.

5. Князев С.В., Скопич Д.В., Усольцев А.А., Фатьянова Е.А. Прогнозирование качественных характеристик стали марки 20ГФЛ// Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2015. № 2 (12). С. 31 -33.

6. Князев С.В. Алгоритм диагностики дефектности отливок и структура АСУ их качеством/Князев С.В., Антипенко В.И., Марчуков В.А., Усольцев А.А.// Литейное производство. -1992. -№ 4. -с.26-27.

7. Князев С.В., Усольцев А.А., Скопич Д.В., Фатьянова Е.А. Опыт разработки и внедрения автоматизированной системы пооперационного контроля производства отливок// Современные технологии в машиностроении: сборник статей XVII международной научно-технической конференции, 2013. -Пенза, ПДЗ -С. 111 -117.

8. Ключевые показатели качества стали литых изделий для железнодорожного транспорта / С. В. Князев, Д. В. Скопич, Е. А. Фатьянова, А. А. Усольцев, А. И. Куценко // Известия вузов. Черная металлургия. – 2017. – Т. 60, № 2. - С. 128-132. – Библиогр.: с. 131 (20 назв.). – Режим доступа: <http://library.sibsiiu.ru>

УДК 669.13:621.753.5

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ БЕЛОГО НЕЛЕГИРОВАННОГО ДОМЕННОГО ЧУГУНА

Афанасьев В.К.¹, Попова М.В.¹, Черныш А.П.²,
Сагалакова М.М.³, Прудников А.Н.¹

¹Сибирский государственный индустриальный университет,
г. Новокузнецк, Россия, m.popova@rdtc.ru

² Кемеровский научно-исследовательский институт-филиал СФНЦА РАН,
г. Кемерово, Россия

³ Хакасский технический институт-филиал ФГАОУ ВО СФУ,
г. Абакан, Россия

Аннотация. В работе исследована коррозионная стойкость белого нелегированного чугуна без выделений графита. Испытания проводили в водных растворах серной, азотной и соляной кислот в течение 24 и 240 часов. Коррозионную стойкость оценивали гравиметрическим методом. Установлено, что коррозионная стойкость белого чугуна в растворах кислот в 2-3 раза выше, чем коррозионная стойкость серого чугуна. Повышение коррозионной стойкости объясняется отсутствием выделений графита в структуре белого нелегированного чугуна.

Ключевые слова: доменный чугун, коррозионная стойкость, растворы кислот, микроструктура, графит, ледебурит.

CORROSION RESISTANCE OF WHITE UNALLOYED BLAST IRON

Afanasyev V.K.¹, Popova M.V.¹, Chernysh A.P.², Sagalakova M.M.³, Prudnikov A.N.¹

Siberian State Industrial University
¹Novokuznetsk, Russia, m.popova@rdtc.ru

² *Kemerovo Research Institute-Branch of SFNCA RAS,
Kemerovo, Russia*

³ *Khakas Technical Institute-Branch of FSAOU VO SFU,
Abakan, Russia*

Abstract. The article examined the corrosion resistance of white unalloyed cast iron without graphite emissions. The tests were carried out in aqueous solutions of sulfuric, nitric and hydrochloric acids for 24 and 240 hours. Corrosion resistance was evaluated by gravimetric method. It has been found that the corrosion resistance of white cast iron in acid solutions is 2-3 times higher than that of grey cast iron. The increase in corrosion resistance is due to the absence of graphite emissions in the structure of white unalloyed cast iron.

Keywords: blast furnace iron, corrosion resistance, acid solutions, microstructure, graphite, ledeburit.

Развитие науки и техники привело к тому, что металлы и сплавы зачастую эксплуатируются в крайне жёстких условиях, многие из которых ускоряют процесс коррозии [1]. Повышение коррозионной стойкости чугуна для работы в различных агрессивных средах идет по пути все более полного использования легирующих элементов. Общепринятым в мировой практике в этом случае является легирование чугуна различными элементами, вплоть до драгоценных (родий) [2, 3]. Происходит это потому, что анодом при воздействии любой агрессивной среды в чугуне является графит. Следовательно, для повышения коррозионной стойкости чугуна необходимо исключить присутствие графита в его структуре [4, 5].

Разработанный нами белый чугун (БЧ) чугун не содержит дорогостоящих легирующих элементов и не имеет в структуре выделений графита [6, 7]. В связи с этим представляет большой интерес проведение коррозионных испытаний его в различных агрессивных средах в сравнении с серым чугуном (СЧ), имеющим выделения графита [8].

Коррозионную стойкость исследуемого чугуна оценивали в растворах серной, соляной и азотной кислот при комнатной температуре. Выбор кислот был обусловлен их наиболее активным воздействием на чугуны. Для подбора наиболее активной концентрации серной кислоты было проведено исследование коррозионной стойкости БЧ в 10, 20, 25, 40, 50, 75, 100 % H_2SO_4 . В результате был выбран 25%-й раствор H_2SO_4 , и все дальнейшие испытания были проведены в нем. То же было сделано для соляной и азотной кислот. Соляная кислота, поставляемая по ГОСТ 3118-77, имела исходную массовую долю 36 %. (рисунок 1).

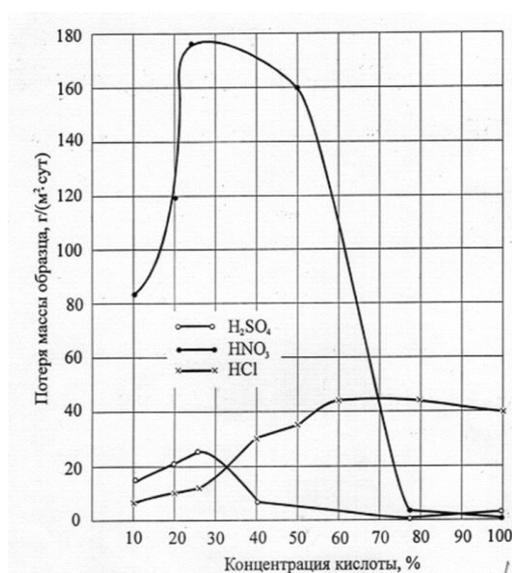


Рисунок 1 – Влияние концентрации серной, азотной и соляной кислот на коррозионную стойкость доменного чугуна с ледебуритной структурой

Коррозионные испытания проводились путем погружения образцов в спокойный, неперемешиваемый раствор. Время испытания в кислотах составляло 24 и 240 ч.

Коррозионная стойкость образцов оценивалась гравиметрическим методом, то есть по потере массы образцов с единицы поверхности (ГОСТ 6032-89). Расчет показателя коррозии проводился по формуле:

$$K = \frac{m_0 - m_1}{S \cdot \tau}$$

где m_0 – масса образцов до коррозионного испытания, г;

m_1 – масса образцов после коррозионного испытания, г;

S – площадь поверхности образцов, m^2 ;

τ – время коррозионного испытания, ч.

На рисунках 2 – 4 приведены результаты по определению скорости коррозии СЧ и БЧ. Они также наглядно показывают преимущества чугуна без выделений графита. Это не является неожиданным заключением, поскольку создание коррозионностойких и жаростойких чугунов традиционно предусматривает устранение выделений графита с помощью применения больших количеств легирующих элементов (до 50 %), удаляющих водород из чугуна либо связывающих его в устойчивые соединения.

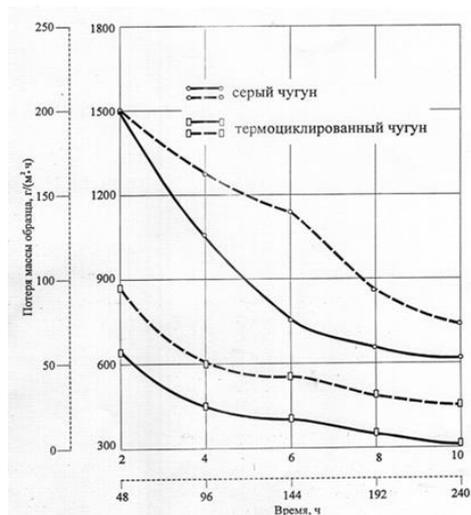


Рисунок 2 – Влияние времени выдержки в 25-ной HNO_3 на скорость коррозии СЧ и БЧ

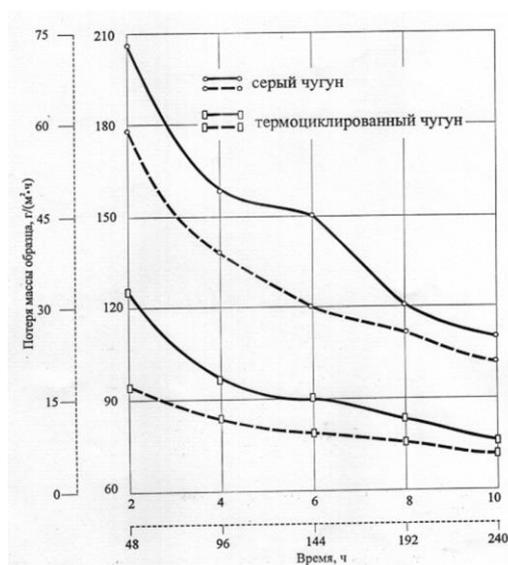


Рисунок 3 – Влияние времени выдержки в 25-ной H_2SO_4 на скорость коррозии СЧ и БЧ

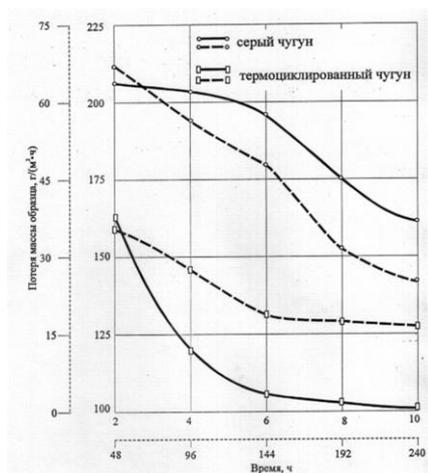


Рисунок 4 – Влияние времени выдержки в 25-ной HCl на скорость коррозии СЧ и БЧ

В данном случае удаление водорода и выделений графита с помощью обработки расплава передельного чугуна производства ЗСМК привело к тому, что анодными участками стали участки металлической основы. Цементит же, представляющий собой области твердого раствора с прочно связанными в химическое соединение водородом, азотом, кислородом и углеродом, становится катодом. Поэтому выдержки в весьма агрессивных средах (водные растворы кислот) приводят к глубокому растравливанию основы и участков с графитом в сером чугуне и только основы – в чугуне с ледебуритной структурой [9].

Следует отметить, что наряду с традиционным представлением о коррозии можно сделать важный вывод о том, что она с увеличением времени выдержки значительно падает. Это очень существенное обстоятельство, которое поможет в последующем для выбора режимов химико-термической обработки с целью повышения режущих свойств чугунного инструмента [10].

Замедление коррозии СЧ и БЧ происходит в связи с особым изменением микроструктуры. На рисунке 5 в качестве примера показана очистка от темной составляющей (графит+перлит) доменного передельного чугуна с выделениями графита после выдержки в соляной кислоте (рисунки 5 а, б, в). Такая же, но менее четко выраженная микроструктура образуется под действием других кислот.

Белый чугун с ледебуритной структурой (БЧ) тоже имеет темную структурную составляющую – перлит. Соляная кислота и в этом случае «осветляет» структуру (рисунки 5 г, д, е).

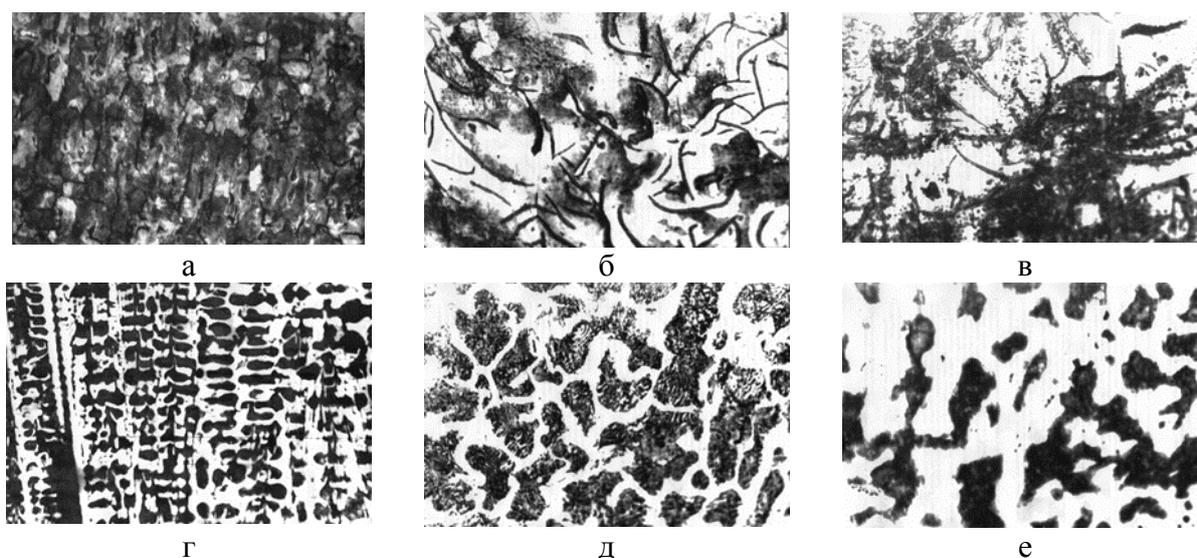


Рисунок 5 – Микроструктура СЧ (а, б, в) и БЧ (г, д, е) после выдержки в 25 % растворе HCl: а, г – до травления; б, д – время выдержки 24 ч; в, е – время выдержки 240 ч x110

Направление, основанное на новых представлениях о механизме формирования выделений графита [11], является весьма перспективным, так как позволяет получить новый материал, не имеющий себе равных по себестоимости. Более того, свойства такого материала являются совершенно неизученными, и поэтому в дальнейшем требуется постановка систематических исследований, которые позволят выявить его многие замечательные качества.

Библиографический список

1. Ангал Р. Коррозия и защита от коррозии: пер. с англ.; 2-е изд. / Р. Ангал. – Долгопрудный: Интеллект, 2014. – 344 с.
2. Чугун: справ. изд. / под ред. А.Д. Шермана, А.А. Жукова. – Москва: Металлургия, 1991. – 576 с.
3. А.с. 1663041 СССР, МКИ² С 22 С 37/06. Коррозионностойкий чугун. / П.Б. Кузьмин, М.Ю. Кузьмина (СССР). – № 4658989/02. – Заявл. 06.03.89. – Оpubл. 15.07.91. – Бюл. № 26. – С. 103.
4. Прогрессивные способы повышения свойств доменного чугуна / Афанасьев В.К., Айзатулов Р.С., Кустов Б.А., Чибряков М.В. – Кемерово: Кузбассвуиздат, 1999. – 258 с.
5. Афанасьев В.К. О формировании структуры доменного чугуна / В.К. Афанасьев, С.В. Долгова, А.П. Черныш, О.В. Санкина, М.М. Сагалакова, А.С. Санкин // Металлургия машиностроения. – 2016. – № 3. – С. 9-14.
6. Афанасьев В.К. Доменный чугун – металл будущего / В.К. Афанасьев, С.А. Гладышев, Л.А. Годик, А.А. Золотовский, А.И. Катунин, В.Я. Келлер, Н.М. Кулагин, Б.А. Кустов, В.А. Моксинов, Л.М. Полторацкий, М.В. Попова, А.В. Сочнев, Ю.А. Селезнев, А.Н. Смирнов, В.Н. Толстогузов, М.А. Усов, В.Я. Целлермаер, М.В. Чибряков, В.И. Чичков. – Кемерово: Кузбассвуиздат, 2005. – 343 с.
7. Афанасьев В.К. Доменный чугун без выделений графита – новый материал многоцелевого назначения / В.К. Афанасьев, М.В. Попова, А.В. Кольба, М.М. Сагалакова, Г.Е. Громов, А.В. Сочнев // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2003. – № 2 (18). – С. 14-16.
8. Афанасьев В.К. О влиянии обработки расплава доменного чугуна на его коррозионную стойкость / В.К. Афанасьев, М.М. Сагалакова, М.В. Чибряков // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. – 1998. – № 6. – С. 35.
9. Афанасьев В.К. Металлография чугуна / В.К. Афанасьев, С.В. Долгова, М.В. Попова, М.М. Сагалакова, А.О. Токарев, В.Н. Толстогузов, В.В. Герцен, А.П. Черныш. – под научн. ред. проф. Афанасьева В.К. – Санкт-Петербург: Изд-во Политехн. ун-та, 2016. – 482 с.
10. Афанасьев В.К. Быстрорежущая сталь и инструментальный чугун / В.К. Афанасьев, С.В. Долгова, М.В. Попова, С.В. Магазов, А.В. Кольба, А.П. Черныш. – под научн. ред. проф. Афанасьева В.К. – Санкт-Петербург: Изд-во Политехн. ун-та, 2017. – 630 с.
11. Афанасьев В.К. Водородный механизм образования выделений графита в чугуне / В.К. Афанасьев // Литейное производство. – 2014. – № 1. – С.

УДК 669.71.017

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ И ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al-Si-Cu

Афанасьев В. К., Попова М.В., Малюх М.А.

*Сибирский государственный индустриальный университет,
г. Новокузнецк, Россия, starostina_ma1976@mail.ru*

Аннотация. Представлены результаты исследований влияния легирования медью на микроструктуру и температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) высоколегированных алюминиевых сплавов специального назначения на основе системы Al-

(20÷30)%Si. Установлено, что легирование сплава Al – 20 % Si медью в больших количествах устраняет аномалию линейного расширения, характерную для двойного сплава и приводит к значительному снижению ТКЛР во всем температурном интервале испытаний. Показано, что сплавы Al–30%Si–20÷40%Cu имеют стабильные значения ТКЛР в низкотемпературном интервале испытаний. Металлографический анализ высоколегированных сплавов установил, что медь, введенная в количествах более 20 %, способствует изменению морфологии кремнистой фазы и тройной эвтектики.

Ключевые слова: высоколегированные сплавы, легирование, микроструктура, температурный коэффициент линейного расширения.

PECULIARITIES OF STRUCTURIZATION AND THERMAL EXPANSION HIGH-ALLOYED ALLOYS OF THE SYSTEM Al-Si-Cu

Afanasyev V.K., Popova M.V., Malyuh M.A.

Siberian State Industrial University
Novokuznetsk, Russia, starostina_ma1976@mail.ru

Abstract. The results of studies of the effect of copper doping on the microstructure and temperature coefficient of linear expansion (TCLE) of high-alloy aluminum alloys for special purposes based on the system Al – (20÷30)%Si. It is established that alloying of Al – 20% Si alloy with copper in large quantities eliminates the linear expansion anomaly characteristic of the double alloy and leads to a significant decrease in TCLE in the entire temperature range of tests. It is shown that Al – 30% Si–20÷40% Cu alloys have stable TCLE values in the low-temperature test range. Metallographic analysis of high-alloy alloys found that copper, introduced in quantities of more than 20 %, contributes to changes in the morphology of the siliceous phase and triple eutectic.

Keywords: high-alloy alloys, alloying, microstructure, temperature coefficient of linear expansion.

Разработка и реализация «прорывных» технических проектов в современных отраслях приборостроения определяется, прежде всего, возможностями материалов. Лучшим достижением, на сегодняшний день, в области легких сплавов являются спеченные алюминиевые сплавы (САС), разработанные сотрудниками ВИАМа и ВИЛСа, содержащие 25÷30 % легирующих элементов, таких как Si, Ni, Fe. Производство сплавов типа САС весьма дорогостоящий процесс, предусматривающий применение сверхвысоких скоростей кристаллизации ($v_{\text{крист.}} \geq 10^4 \text{ }^\circ\text{C/c}$), брикетирование порошков и горячее прессование заготовок [1].

Высоколегированные сплавы системы Al–(20÷30) %Si относятся к сплавам специального назначения, т.к. имеют низкие значения ТКЛР. Для повышения механических свойств и дальнейшего более значительного снижения ТКЛР в двойные сплавы Al–Si вводят дополнительные легирующие элементы, как правило, имеющие ТКЛР ниже, чем у алюминия [2, 3].

Среди легирующих элементов, снижающих ТКЛР сплавов Al–Si, важное место занимает медь. Исследования особенностей теплового расширения двойных сплавов Al–Si и Al–Cu, показывают, что они могут иметь широкий спектр значений ТКЛР, величина которого, в первую очередь, определяется степенью легированности сплавов [4, 5]. И кремний, и медь снижают ТКЛР алюминиевых сплавов, когда их содержание значительно превышает предельную растворимость в алюминии [6, 7].

Согласно равновесной диаграмме состояния, в системе Al – Si – Cu медь до 5% может находиться в твердом растворе. В промышленных сплавах на основе алюминия содержание меди не превышает 6 % для деформируемых и 10 % для литейных сплавов. Но в литературе встречается весьма мало сведений о влиянии высокого содержания меди на теплофизические свойства сплавов Al – Si. Известно, что увеличение содержания меди до 8 – 10% увеличивает прочность при высоких температурах и снижает скорость ползучести алюминия, хотя до сих пор не существует единого мнения о том, когда медь более эффективна – если она связана в

фазе CuAl_2 или если находится в твёрдом растворе [8, 9]. Поэтому представляет интерес изучение теплового расширения высоколегированных сплавов Al – Si – Cu с содержанием меди, значительно превышающим предел растворимости.

Что касается фазового состава сплавов Al – Si – Cu, в данной системе не образуются тройные соединения. Здесь в равновесии с алюминиевым твердым раствором находятся фаза CuAl_2 и кремнистая фаза [10]. Фаза CuAl_2 кристаллизуется непосредственно из расплава при содержании меди 53,3 % при температуре 591 °С. Согласно фазовой диаграмме состояния Al-Si она имеет ограниченный интервал существования 52,5 – 53,9 % Cu, который не достигает стехиометрического содержания меди (54,2 %), что обусловлено дефектностью кристаллической решетки. Фаза CuAl_2 имеет тетрагональную решетку, ее ТКЛР составляет $\alpha_{27+127} = 15,9 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ и $\alpha_{27+527} = 17,2 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ [11]. В тройной системе Al – Si – Cu в равновесном состоянии при температуре 525 °С и концентрациях легирующих элементов 27% Cu и 5% Si происходит тройная эвтектическая реакция $\text{Ж} \rightarrow (\alpha) + \text{Si} + \text{CuAl}_2$ [12].

В случае неравновесной кристаллизации Si-фаза и фаза CuAl_2 обнаруживаются при значительно меньших концентрациях меди и кремния по сравнению с диаграммой состояния. Выявлено [13], что обычно в литом состоянии в результате вырождения эвтектики фаза CuAl_2 имеет вид прожилок, редко обнаруживаются колонии тройной эвтектики $(\alpha + \text{Si} + \text{CuAl}_2)$.

В качестве объекта исследования были выбраны тройные сплавы системы Al – Si – Cu при различном соотношении Si и Cu. Сплавы выплавляли в лабораторных условиях в печах с силитовыми нагревателями, с соблюдением всех правил подготовки шихты и ведения плавки. Шихтовый алюминий расплавляли, вводили в него кремний в количестве 20, 30 % и медь в количестве 20, 30, 40 %. Сплавы заливали в алюминиевый кокиль ($t_{\text{к}} = 20 \text{ °С}$). Температура заливки составляла 1100 – 1200 °С. Из полученных слитков изготавливали образцы для дилатометрического и металлографического исследований. ТКЛР определяли с помощью дифференциального оптического фоторегистрирующего дилатометра системы Шевенара, погрешность определения составляла $\pm 0,1 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. Металлографический анализ проводили на оптическом микроскопе *OLYMPUS GX-5*, при увеличениях 200 – 1000. Рентгеноспектральный микроанализ был проведен с помощью растрового электронного микроскопа *Zeiss EVO 50 XVP*³.

Металлографический анализ тройных сплавов Al – 20 % Si – Cu показал, что совместное введение кремния и меди способствует образованию более мелких первичных кристаллов кремнистой фазы, чем у двойного сплава, рисунок 1 (а, б). Видно, что между кристаллами кремнистой фазы располагается дисперсная эвтектика и дендриты твердого раствора. Следует отметить, что в тройном сплаве увеличивается размер дендритных ветвей и уменьшается расстояние между ними.

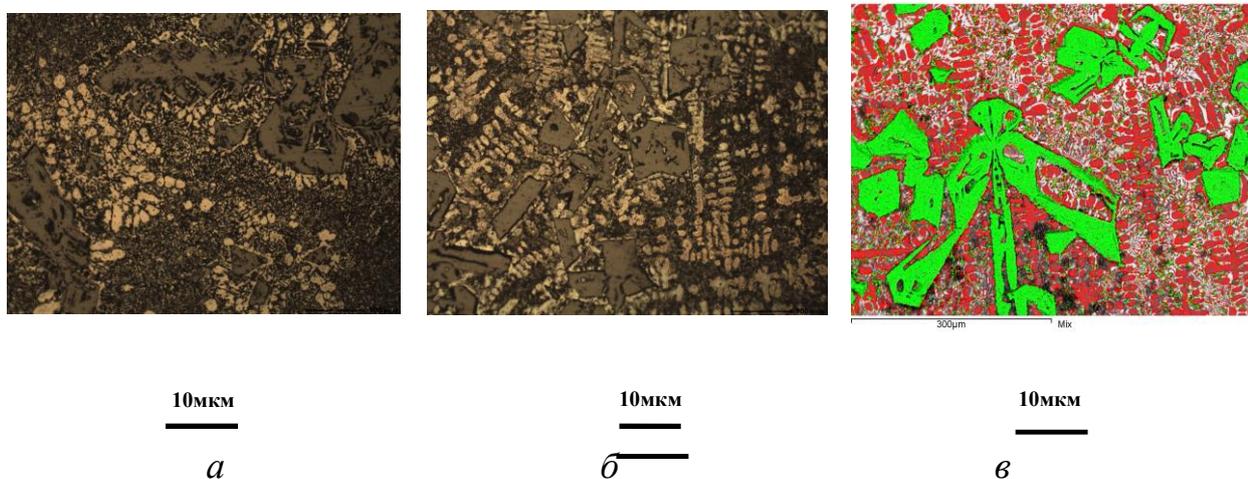


Рисунок 1 – Микроструктура сплава Al-20 % Si (а);

³ Исследования выполнены на оборудовании ЦКП ССМ НГТУ

Al-20 % Si-20 % Cu (б); Al-20 % Si-20 % Cu (в)

Микроструктура исследуемого сплава, полученная с высоким пространственным разрешением с помощью растрового электронного микроскопа, позволяет более детально изучить тонкое строение тройной эвтектики, располагающейся между первичными кристаллами кремнистой фазы (рисунок 1, в). Видно, что эвтектика имеет мелкоигльчатое строение со средним размером частиц эвтектического кремния не более 10 мкм. Кристаллы первичного кремния имеют преимущественно полиэдрическую форму, но приобретают сложную конфигурацию с полостями внутри. Участки α -твердого раствора имеют форму дендритов.

Результаты рентгеноспектрального микроанализа сплава Al-20 % Si -20 % Cu показали, что в отдельных участках эвтектики *наблюдается высокое* процентное соотношение Cu и Al (37 % и 52 %, а также 41 % и 47% соответственно), что подтверждает наличие в них частиц фазы CuAl_2 . Таким образом, кремний присутствует в составе тройной эвтектики (α +Si+ CuAl_2) в виде частиц игльчатой формы, а медь в основном входит в состав эвтектики в виде фазы CuAl_2 (рисунок 2).

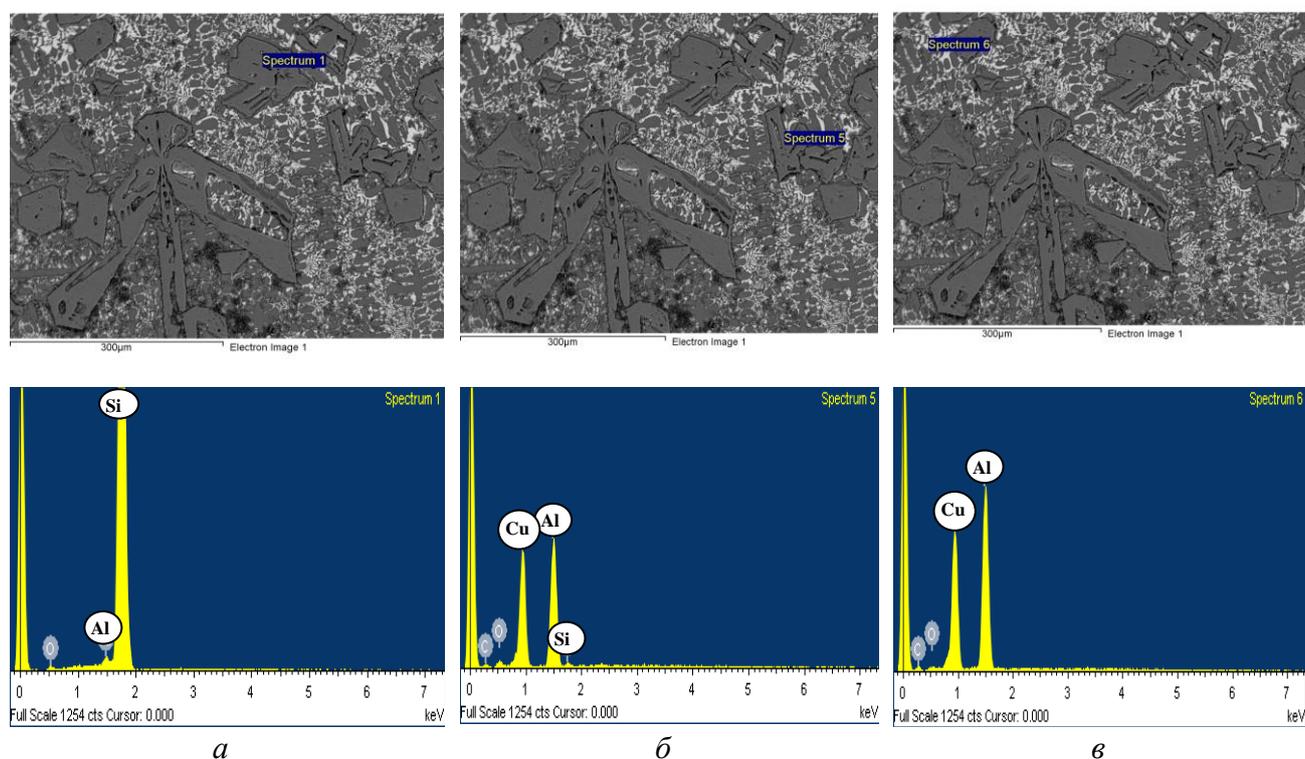


Рисунок 2 – Микроструктура и элементный состав сплава Al–20 % Si–20 % Cu в характерных участках образцов: кремнистая фаза (а); фаза CuAl_2 (б,в)

Было изучено влияние меди на микроструктуру сплавов Al – 30 % Si – Cu. Результаты металлографического анализа изучаемых сплавов представлены на рисунке 3. Установлено, что при введении в сплав 20 ÷ 30 % Cu наблюдается частичное размодифицирование эвтектики, кристаллы кремнистой фазы преимущественно имеют форму пластин. При введении 40 % Cu кристаллы кремнистой фазы приобретают неправильную форму с множеством участков повышенной травимости, между ее кристаллами видна размодифицированная эвтектика, но полностью отсутствуют дендриты α -твердого раствора.

Для выяснения особенностей структурообразования высоколегированных сплавов проводили металлографический анализ сплавов на основе Al – 30% Si с различным содержанием Cu, использовали РЭМ (рисунок 4). Введение меди в сплавы заэвтектического состава Al – 30 % Si, в микроструктуре которых помимо эвтектики изначально присутствуют частицы кремнистой фазы, способствует увеличению размеров этих частиц. Установлено, что легирование

таких сплавов медью в больших количествах (20–40% Cu) приводит к снижению предела растворимости кремния в алюминии, т.е. меняются условия структурообразования сплавов.

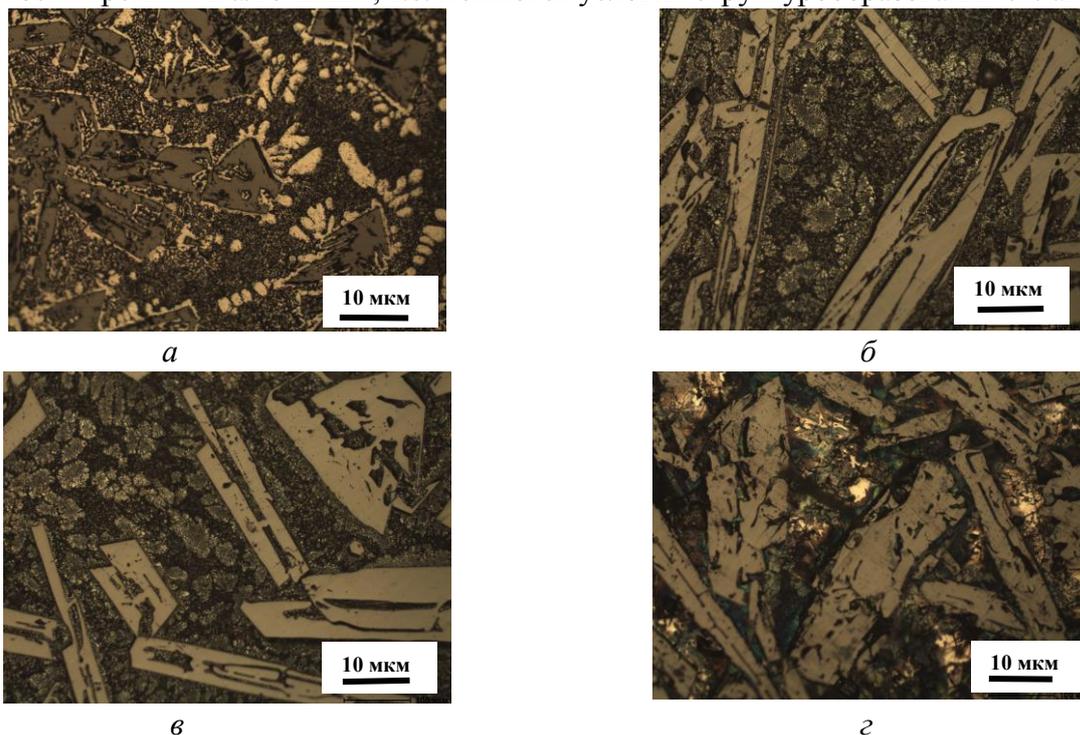


Рисунок 3 – Микроструктура сплавов на основе Al – 30% Si с различным содержанием Cu: без Cu (а), 20% Cu (б), 30% Cu (в), 40% Cu (г)

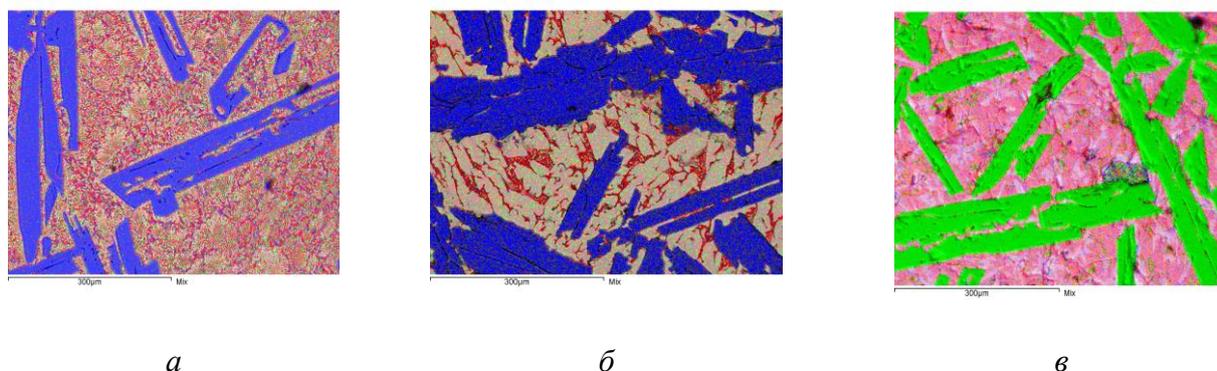


Рисунок 4 – Микроструктура сплавов на основе Al – 30% Si с различным содержанием Cu: 20% Cu (а), 30% Cu (б), 40% Cu (в)

Результаты рентгеноспектрального микроанализа сплавов Al-30%Si-20÷40%Cu показали, что в отдельных участках эвтектики *наблюдается высокое* процентное соотношение Cu и Al. На рисунке 5 видно, что между кристаллами кремнистой фазы встречаются участки твердого раствора на основе переменной растворимости легирующих элементов, участки твердого раствора Cu в Al и участки с повышенным содержанием меди (25 % Cu и 62% Al), которые представляют собой фазу CuAl_2 . Такие изменения в структуре приводят к значительному снижению ТКЛР со значений $12,4 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 6,0 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ в интервале 50...150°C (рисунок 6).

Изучалось влияние меди на тепловое расширение сплавов Al-20%Si-Cu и Al-30%Si-Cu. Установлено, что сплав Al-20%Si-20%Cu имеет стабильные значения ТКЛР *в низкотемпературном интервале* испытаний. Увеличение содержания меди от 20 до 50% способствует плавному снижению значений ТКЛР тройных сплавов во всем температурном интервале испытаний, что видно на рисунке 6, а. Необходимо отметить, что легирование сплава Al-20%Si

медью в больших количествах устраняет аномалию линейного расширения, характерную для двойного сплава и приводит к значительному снижению ТКЛР во всем температурном интервале испытаний. Так, средний ТКЛР сплава Al-20 %Si-20 %Cu в интервале 50-200 °С равен $\bar{\alpha}_{50-200} = 14,4 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, тогда как ТКЛР сплава Al-20 %Si-30 %Cu, составляет $\bar{\alpha}_{50-200} = 13,1 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. Для сплава Al-20%Si-40 %Cu установлено снижение ТКЛР до значений $\bar{\alpha}_{50-200} = 9,6 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. Наибольшее снижение значений ТКЛР наблюдается у сплава Al-20 %Si-50%Cu, здесь значения ТКЛР снижаются до $\bar{\alpha}_{50-200} = 6,0 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$.

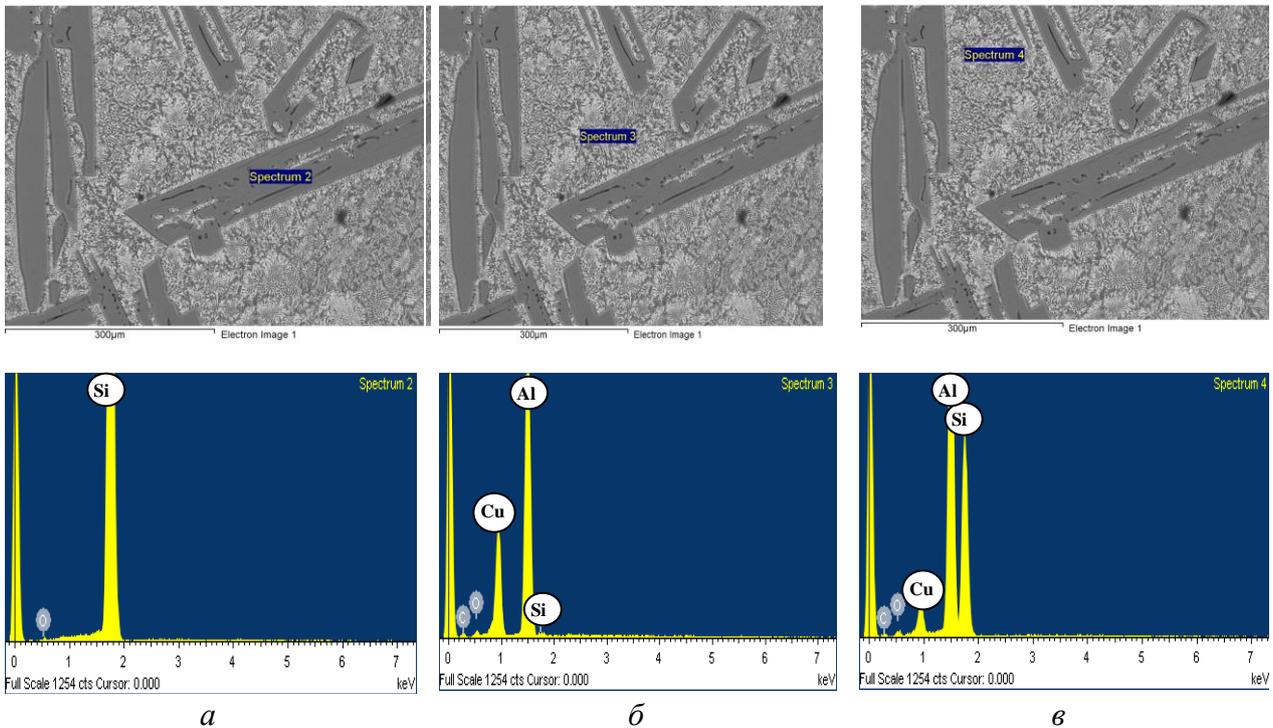


Рисунок 5 – Микроструктура и элементный состав сплавов Al-30 % Si-20% Cu в характерных участках образцов: кремнистая фаза (а); фаза CuAl₂ (б); твердый раствор на основе переменной растворимости легирующих элементов (в)

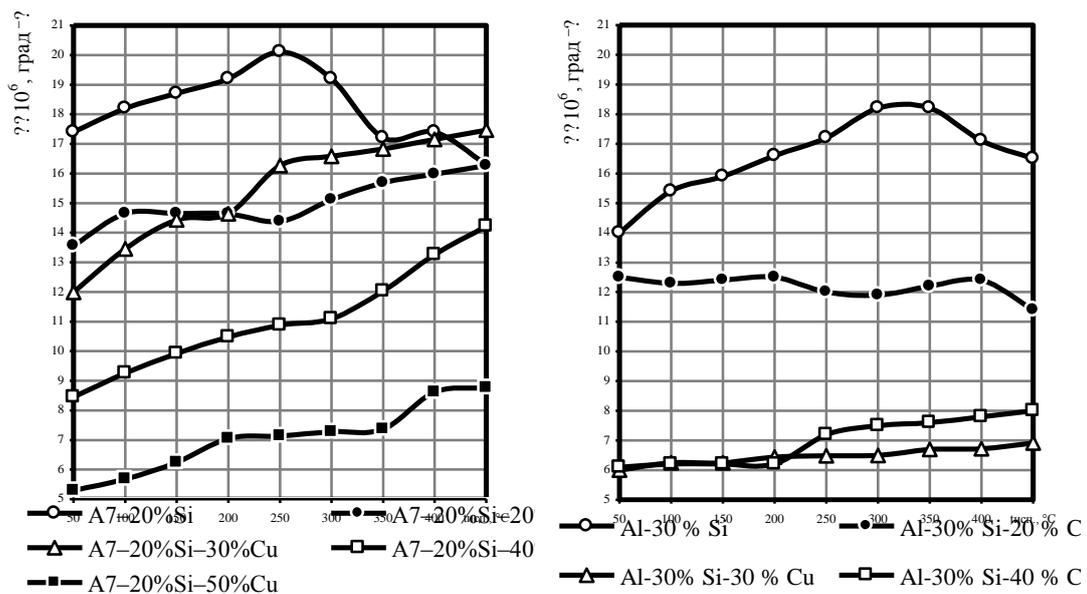


Рисунок 6 – Тепловое расширение сплавов Al – Si – Cu: Al – 20% Si – Cu (а), Al – 30% Si – Cu (б)

Наиболее ярко действие меди, стабилизирующее ТКЛР, проявляется у высококремнистых сплавов с содержанием 30÷50 % Si. На рисунке 6, б показано, что легирование двойного сплава Al – Si медью в количестве 20% приводит к получению слабо изменяющихся значений ТКЛР тройного сплава во всем температурном интервале испытаний $\alpha_{50\div 400} = 12,5\div 12,0 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹. Тогда как легирование кремнием и медью в равных концентрациях приводит к образованию тройного сплава Al–30%Si–30%Cu со слабо изменяющимся ТКЛР во всем температурном интервале испытаний от $\alpha_{50} = 6,0 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ до $\alpha_{450} = 6,8 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹.

Следует отметить, что для сплава Al – 30 % Si нецелесообразно введение меди более 30 %, т.к. увеличение содержания меди до 40% не только не приводит к дальнейшему снижению значений ТКЛР, но наблюдается его повышение в высокотемпературном интервале испытаний.

Выводы

При введении больших количеств меди меняются условия структурообразования заэвтектических сплавов Al – Si. Медь, введенная в количествах более 20 %, способствует изменению формы Si – фазы и тройной эвтектики. Дендритные ветви в сплавах Al-20%Si-Cu увеличиваются, а в сплавах Al-30%Si-Cu ветви дендритов исчезают.

Легирование сплавов Al – Si медью в количестве более 20% приводит к значительному снижению ТКЛР тройных сплавов во всем температурном интервале испытаний. Установлено, что сплав Al–30%Si–20%Cu имеет практически постоянные значения ТКЛР во всем температурном интервале испытаний $\bar{\alpha}_{50\div 400} = 12,5\div 12,0 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹, что характерно для сплавов инварного типа [14]. Это позволяет использовать такие сплавы при работе в паре со стальными изделиями.

Таким образом, совместное легирование алюминия кремнием и медью позволяет получить низкие и стабильные значения ТКЛР в низко- и среднетемпературном интервале испытаний: $\bar{\alpha}_{50\div 200} = 6,0 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ у сплава Al–30%Si–30%Cu и $\bar{\alpha}_{50\div 400} = 12,5\div 12,0 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ у сплава Al–30%Si–20%Cu.

Библиографический список

1. Гопиенко В.Г. Спеченные материалы из алюминиевых порошков / В.Г. Гопиенко, М.Е. Смагоринский, А.А. Григорьев. – М.: Металлургия, 1993. – 320 с.
2. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел / С.И. Новикова. – М.: Наука. – 1974. – 292 с.
3. Afanas'ev V.K. Effect of alloying on the thermal expansion of aluminum / V.K. Afanas'ev, M.V. Popova, A.A. Ruzhilo, V.F. Frolov. – Russian metallurgy (Metally). – 2002. – № 6. – P. 539-544.
4. Афанасьев В.К. О влиянии кремния на тепловое расширение алюминия А7 / В.К. Афанасьев, А.В. Горшенин, М.В. Попова, А.Н. Прудников, М.А. Старостина (М.А. Малюх) // Металлургия машиностроения. – 2010. – № 6. – С. 23-26.
5. Popova M.V. On linear expansion of alloyed aluminum alloys with silicon / M.V. Popova, V.F. Frolov, A.N. Lyubushkina. – Izvestiya Ferrous Metallurgy. – 2003. – № 2. – P.38–40.
6. Afanas'ev V.K. About anomaly of linear expansion of industrial silumins / V.K. Afanas'ev, A.A. Ruzhilo, A.N. Lyubushkina, M.V. Popova. – Izvestiya Ferrous Metallurgy – 2003. – №10. – P. 16–17.
7. Попова М.В. Некоторые пути получения алюминиевых инваров / М.В. Попова // Обработка металлов. – 2004. – № 3 (24). – С. 16–19.
8. Золотаревский В.С., Белов Н.А. Металловедение литейных алюминиевых сплавов. – М.: МИСиС, 2005. – 376 с.
9. Строганов Г.Б. Высокопрочные литейные алюминиевые сплавы / Г.Б. Строганов. – Металлургия, 1985. – 216 с.
10. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов: Пер. с англ. под ред. Ф.И. Квасова / Л.Ф. Мондольфо. – М.: Металлургия, 1979. – 639 с.
11. Таблицы физических величин: справочник / под ред. акад. И.К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1006 с.

12. Хэтч Дж. Е. Алюминий: свойства и физическое металловедение: Справочник: Пер. с англ. / Дж. Е. Хэтч. – М.: Металлургия, 1989. – 422 с.
13. Силумины. Атлас микроструктур и фрактограмм промышленных сплавов: Справ. изд./ Пригунова А.Г., Белов Н.А., Таран Ю.Н. и др. – М.: МИСИС, 1996. – 175 с.
14. Афанасьев В.К. Инвары: Учебное пособие / В.К. Афанасьев, М.В. Попова, С.А. Гладышев [и др.]. – Новокузнецк: СибГИУ, 2006. – 126 с.

УДК 621.373.826:530.1:681.9

ОБРАБОТКА СТАЛИ НАНОСЕКУНДНЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

Ноздрин О.В., Мельников А.Г., Зыков И.Ю., Ципилев В.П.

*Томский политехнический университет,
г. Томск, Россия, lobankovaov@gmail.com*

Аннотация. Проведена серия экспериментов по изучению изменений структуры стали и ее свойств при воздействии лазерного излучения на сталь. Использовался импульсный иттербиевый волоконный лазер. При длительности импульса 50-200 наносекунд наблюдается глубокая ванна расплавленного материала. При повторном облучении в одной и той же точке возникает лунка без зоны теплового воздействия. При повторном облучении лазерными импульсами с небольшим смещением (от 0,1% размера лазерного пятна) наблюдается более глубокое проникновение (до 400 мкм при диаметре лазерного пятна 50 мкм). Таким образом, можно модифицировать структуру материала, изменив его свойства с помощью импульсных волоконных лазерных комплексов с импульсами в сотни наносекунд.

Ключевые слова: стальная конструкция, лазерная гравировка, лазерная маркировка, модификация.

STEELS NANOSECOND LASER PULSES PROCESSING

Nozdrina O.V., Melnikov A.G., Zykov I.Yu., Tsipilev V.P.

*Tomsk Polytechnic University,
Tomsk, Russia, lobankovaov@gmail.com*

Abstract. A series of experiments was carried out to study changes in the structure of steel and its properties when exposed to laser radiation on steel. Pulsed ytterbium fiber laser was used. When pulse duration of 50-200 nanoseconds, a deep bath of molten material is observed. With repeated irradiation at the same point, a hole without thermal influence zone is occurred. With repeated irradiation to laser pulses with a small shift (from 0.1% of the size of the laser spot), a deeper penetration (up to 400 μm with a laser spot diameter of 50 μm) is observed. Thus, it is possible to change the structure of the material by changing its properties using pulsed fiber laser complexes with pulses of hundreds of nanoseconds.

Keywords: steel structure, laser engraving, laser marking, modification.

Введение

В настоящее время в металлургии широко распространено использование лазерных комплексов для закалки, сварки, резки, гравировки, маркировки продукции и так далее. Лазерные комплексы позволяют производить обработку локализованно, прецизионно, на большом расстоянии, при отсутствии контакта с материалом, в различных средах, с высокой повторяемостью, в труднодоступных местах, возможность автоматизации процессов обработки [0]. Одними из наиболее распространённых процессов лазерной обработки материалов являются лазерная гравировка и лазерная маркировка []. Лазерная гравировка – технологический

процесс, целью которого является получение определенного рельефа на поверхности материала в результате испарения материала с помощью лазерного излучения. Лазерная маркировка – технологический процесс, осуществляемый с целью нанесения информации на материал для распознавания изделий.

При многократном лазерном воздействии накладывающихся лазерных импульсов на поверхности материала образуется необходимый рельеф [6]. Для испарения материала используют лазерное излучение с плотностью мощности $\sim 10^7 \dots 10^9$ Вт/см² и длительностью импульсов $\sim 10^{-7} \dots 10^{-9}$ с [7].

Оборудование для лазерного воздействия

В качестве источника лазерного воздействия использовался лазерный комплекс, оснащенный иттербиевым импульсно-периодическим волоконным лазером с возможностью вариации параметров излучения. Изменялась частота следования импульсов, их мощность, длительность импульса, скорость перемещения лазерного излучения по поверхности образца (скорость сканирования). Таким образом можно менять количество импульсов воздействия, их наложение, а также количество накладывающихся слоев.

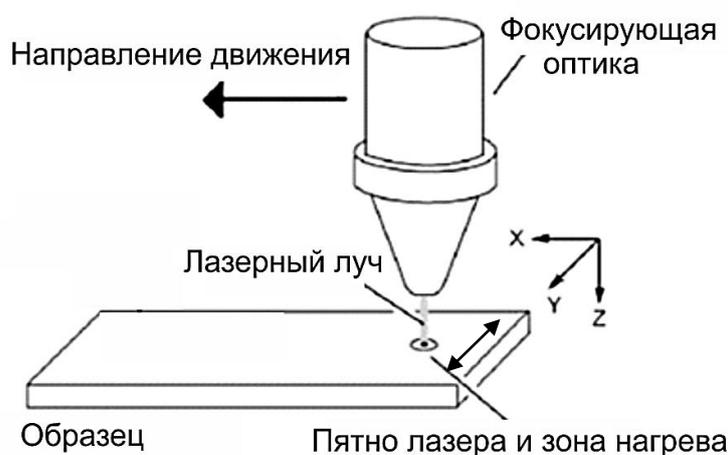


Рисунок 1 – Схема воздействия лазерного излучения на образец

Материал исследования

В качестве материалов для исследования выбраны стали марок 45, 40Х, Р6М5, 12Х18Н10Т. Данный набор марок сталей является одним из наиболее распространенных для производства деталей машин. Также для исследования влияния предварительной термической обработки материала некоторые образцы были подготовлены в отожженном, закаленном, закаленном и отпущенном состояниях.

Методика исследования

После лазерного воздействия материалы готовились к исследованиям микроструктуры и микротвердости с использованием шлифовальных и полировальных машин. Затем структура поверхности образцов проявлялась с помощью 4% раствора HNO₃ в этиловом спирте.

Анализ структуры выполняли с помощью исследовательского оптического микроскопа AxioObserver A1.m фирмы Carl Zeiss (Германия) в программном продукте AxioVision v.4.6.

Измерение микротвердости стали производилось на приборе ПМТЗ под нагрузкой 50-150 г, затем твердость рассчитывалась в микроскопически малых объемах.

Результаты и обсуждение

Была проведена серия экспериментов для исследования изменения структуры стали и ее свойств при воздействии лазерного излучения с различными параметрами (скорость перемещения лазерного излучения, длительность импульсов) в результате глубокой лазерной гравировки.

При исследовании влияния предварительной термической обработки на количество удаляемого материала обнаружено, что количество удаляемого материала не зависит от предварительной обработки металла (рисунок 2).

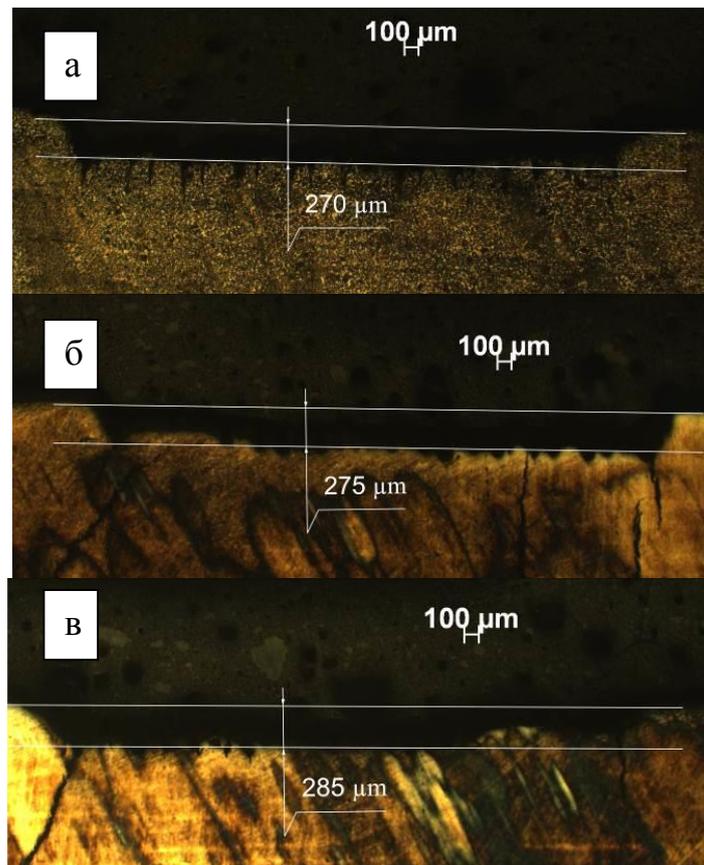


Рисунок 2 – Глубина испарения материала при длительности импульса 200 нс в образцах с разной термической обработкой: а – отожженный, б – закаленный, в – закаленный и отпущенный

При этом на границе испаренного материала и основного материала не наблюдается зоны модифицированного материала, подвергнутой термическому влиянию при лазерном воздействии (рисунок 3, 4).

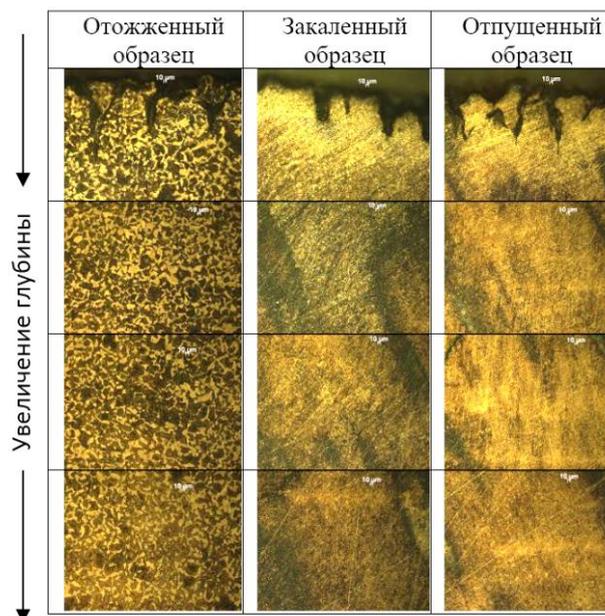


Рисунок 3 – Структура стали на различной глубине от зоны лазерного воздействия

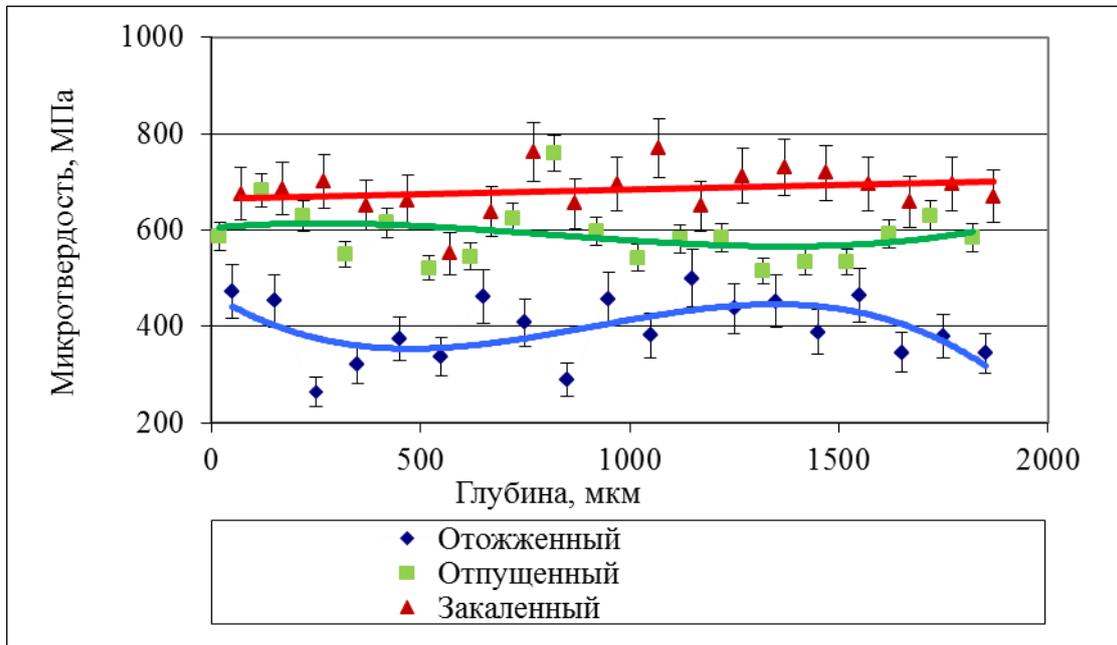


Рисунок 4 – Изменение микротвердости стали в отожжённом, закаленном, закаленном и отпущенном состояниях на различной глубине от зоны лазерного воздействия

Для исследования влияния единичных импульсов проведены теоретические оценки испаряемого слоя материала при однократном лазерном воздействии.

В простейшем случае при равномерном нагреве объема вещества глубины можно рассчитать, исходя из формулы баланса энергий [8]:

$$A \times W_0 = h \times (d_{\text{пл}} + 2\sqrt{\alpha\tau})^2 \times \rho \times [c \times (T_{\text{кип}} - T_{\text{пл}}) + c \times (T_{\text{пл}} - T_0) + H_{\text{исп}} + H_{\text{пл}}],$$

- где A – коэффициент поглощения лазерного излучения,
 W_0 – объемная энергия источника теплоты, [Дж/см³],
 h – глубина испаренного/проплавленного слоя, [см],
 $d_{\text{пл}}$ – диаметр лазерного пятна на поверхности образца, [см],
 α – температуропроводность материала, [см²/с],
 τ – длительность импульса лазерного воздействия, [с],
 ρ – плотность материала, [г/см³],
 c – удельная теплоемкость материала, [Дж/(г·К)],
 $T_{\text{кип}}$ – температура кипения материала, [°С],
 $T_{\text{пл}}$ – температура плавления материала, [°С],
 T_0 – начальная температура материала, [°С],
 $H_{\text{исп}}$ – скрытая теплота испарения материала, [Дж/г],
 $H_{\text{пл}}$ – скрытая теплота плавления материала, [Дж/г].

$$(d_{\text{пл}} + 2\sqrt{\alpha\tau})^2 = S_{\text{пл}} - \text{объем прогретого слоя, [см}^3\text{].}$$

$$\frac{W_0}{S_{\text{пл}}} = H - \text{энергия в лазерном импульсе, [Дж].}$$

Пусть $T_{\text{кип}}=3000$ °С, $T_{\text{пл}}=1400$ °С, $T_0=23$ °С, $A=1$, $\rho=8$ г/см³, $c=0,5$ Дж/(г·К), тогда глубина испарения $h_{\text{исп}} \approx 7$ мкм, глубина плавления $h_{\text{пл}} \approx 66$ мкм.

Однако, в формуле баланса энергий не учитывается длительность импульса воздействия лазерного излучения. Тогда можно проверить по скорости фронта V испарения/плавления:

$$V_{\text{исп/пл}} \approx \frac{A \times q_{\text{п}}}{\rho \times H_{\text{исп/пл}}},$$

где $q_{\text{п}}$ – плотность потока на поверхности образца, [Вт/см²].

$$h_{\text{исп/пл}} = V_{\text{исп/пл}} \times \tau_{\text{и}},$$

где $\tau_{\text{и}}$ – длительность импульса лазерного излучения.

Тогда получены глубина испарения $h_{\text{исп}} \approx 10$ мкм, глубина плавления $h_{\text{пл}} \approx 36$ мкм, что близко к значениям, полученным ранее расчетным путем.

Однако при проведении эксперимента (длительность импульса 50-200 наносекунд) наблюдается глубокая ванна расплава материала – кинжальное проплавление (рисунок 5). При дальнейшем воздействии лазерных импульсов в эту же точку расплавленный материал удаляется, образуется лунка. В результате такого воздействия можно получить лунку, краями которой служит основной материал – не наблюдается зоны термического влияния, что наблюдали и ранее – при проведении глубокой лазерной гравировки.



Рисунок 5 – Микроструктура стали при воздействии лазерного излучения с длительностью импульса 100 нс

При многократном воздействии лазерных импульсов с небольшим смещением (от 0,1% размера лазерного пятна) наблюдается более глубокое проплавление до 400 мкм при диаметре лазерного пятна 50 мкм (рисунок 6). Образованная область переплавленного материала имеет высокую твердость (от 720 HV у стали 45 до 1150 HV у стали 40X).



Рисунок 6 - Микроструктура материала в зоне лазерного излучения при перемещении луча со скоростью 1 мм/с (фото сделано поперек направления перемещения луча)

Вывод

Таким образом, при помощи импульсных волоконных лазерных комплексов с длительностью импульсов сотни наносекунд, возможно проводить как глубокую гравировку и маркировку поверхностей изделий без изменения свойств материала в зоне лазерной обработки, но также и влиять на структуру материала, изменяя его свойства.

Библиографический список

1. Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов. Справочник / Н. Н. Рыкалин, А. А. Углов, И. В. Зуев, А. Н. Кокора. – Москва: Москва, 1985. – 496 с.
2. Soveja, A. Modelling of laser beam texturing process: experimental and numerical approaches. – 2007. – P. 306 - 319.
3. Hamadi F., El-Hachemi L., Jean-Marie L., Cicala J., Kellou E. Contribution to laser marking parameters optimization. – 2014. – P. 306 - 319.
4. Brüning S. Laser Engraving Of Ceramic Anilox Rollers // Flexo & Gravure International. – 2007. – P. 88 - 89.
5. Behera R., Ravi S. Experimental investigations of nanosecond-pulsed Nd:YAG laser beam micromachining on 304 stainless steel. // Journal of Micromanufacturing.– 2018. – P. 306-319.
6. Валиулин А., Горный С., Гречко Ю., Патров М., Юдин К., Юревич В. Лазерная маркировка материалов // Фотоника. – М., 2007. – №3. – с. 16-22.
7. Григорьянц А. Г., Шиганов И. Н., Мисюров А. И. Технологические процессы лазерной обработки. – М.: Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2006. – 665 с.
8. Лосев В. Ф., Морозова Е. Ю., Ципилев В. П. Физические основы лазерной обработки материалов. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2011. – 199 с.

УДК 538.91+536.24+669.715

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ2.18 С ПРАЗЕОДИМОМ

Эсанов Н.Р.², Ганиев И.Н.², Хакимов А.Х.¹, Иброхимов Н.Ф.¹

¹*Таджикский технический университет им. М.С. Осими*

²*Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан,
г. Душанбе, Республика Таджикистан, nemat87_87@mail.ru, ganiev48@mail.ru*

Аннотация. В литературе отсутствуют сведения о влиянии редкоземельных металлов на теплофизические свойства и термодинамические функции алюминиевых сплавов с железом.

В данной работе в режиме “охлаждения” исследована температурная зависимость удельной теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18, легированного празеодимом в интервале температур 298,15 – 800 К.

Ключевые слова: алюминиевый сплав АЖ2.18, празеодим, теплоёмкость, коэффициент теплоотдачи, режим охлаждения, температурная зависимость.

THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF ALUMINUM ALLOY AJ2.18 WITH PRASODIM

Esanov N.R.¹, Ganiev I.N.², Khakimov A.H.¹, Ibrohimov N.F.¹

¹*Tadzhik Technical University named after M. Osimi*

²*Institute of Chemistry named after V. I. Nikitin, Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan, Dushanbe city, Republic of Tajikistan,*

Annotation. In the literature there is no information about the effect of rare-earth metals on

the thermophysical properties and thermodynamic functions of aluminum alloys with iron.

In this work, the temperature dependence of the specific heat capacity and changes in the thermodynamic functions of the АЖ2.18 aluminum alloy doped with praseodymium in the temperature range of 298.15 - 800 K was studied in the "cooling" mode.

Key words: *aluminum alloy АЖ2.18, praseodymium, heat capacity, heat transfer coefficient, cooling mode, temperature dependence.*

Изучалось влияние меди на тепловое расширение сплавов Al-20%Si-Cu и Al-30%Si-Cu. Установлено, что сплав Al-20%Si-20%Cu имеет стабильные значения ТКЛР в низкотемпературном интервале испытаний. Увеличение содержания меди от 20 до 50% способствует плавному снижению значений ТКЛР тройных сплавов во всем температурном интервале испытаний, что видно на рисунке 6, а. Необходимо отметить, что легирование сплава Al-20%Si медью в больших количествах устраняет аномалию линейного расширения, характерную для двойного сплава и приводит к значительному снижению ТКЛР во всем температурном интервале испытаний. Так, средний ТКЛР сплава Al-20 %Si-20 %Cu в интервале 50-200 °C равен $\bar{\alpha}_{50-200} = 14,4 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹, тогда как ТКЛР сплава Al-20 %Si-30 %Cu, составляет $\bar{\alpha}_{50-200} = 13,1 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹. Для сплава Al-20%Si-40 %Cu установлено снижение ТКЛР до значений $\bar{\alpha}_{50-200} = 9,6 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹. Наибольшее снижение значений ТКЛР наблюдается у сплава Al-20 %Si-50%Cu, здесь значения ТКЛР снижаются до $\bar{\alpha}_{50-200} = 6,0 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹.

В последнее время в качестве модифицирующих добавок к алюминиевым сплавам широко стали применять редкоземельные металлы (РЗМ). Изучение структуры и свойств отдельных РЗМ позволило открыть у них особые качества, необходимые для работы новейших физических приборов. Учитывая всесторонние преимущества этих уникальных металлов, в работе в качестве модифицирующей добавки к алюминиево-железовому сплаву АЖ2.18 использовали празеодим. [1-3]

Цель работы заключается в исследовании влияния малых добавок модифицирующего компонента празеодима на теплоёмкость и изменений термодинамических функций алюминиево-железового сплава АЖ2.18 эвтектического состава.

Сплавы для исследования получали в шахтных лабораторных печах сопротивления типа СШОЛ в интервале температур 750-850⁰C из алюминиево - железного сплава АЖ2.18 (2.18 мас.% Fe), которое непосредственно извлеклось из одного электролизных ванн Таджикской алюминиевой компании ГУП «ТАЛКо» и лигатуры на основе алюминия, содержащая до 10 мас.% празеодима. Там же в Центральном заводском лаборатории был проведен химический анализ сплавов на содержание железа, примесей и празеодима. Состав полученных сплавов контролировалось также взвешиванием образцов до и после сплавления. В дальнейшем исследованию подвергались сплавы, у которых разница в массе до и после сплавления не превышала 2% (отн.). Лигатуры предварительно синтезировались в вакуумной электрической печи сопротивления типа СНВЭ-1.3.1/16 И4. Из полученных сплавов в графитовую изложницу отливали образцы диаметром 16 мм и длиной 30 мм.

Передача тепла от более нагретого тела к менее нагретому - процесс, стремящийся к установлению термодинамического равновесия в системе, состоящей из огромного числа частиц, то есть это релаксационный процесс, который можно описать во времени экспонентой. В нашем случае нагретое тело передает свое тепло окружающей среде, т. е. телу с бесконечно большой теплоёмкостью. Поэтому температуру окружающей среды можно считать постоянной (T_0). Тогда закон изменения температуры тела от времени τ можно записать в виде $\Delta T = \Delta T_1 e^{-\tau/\tau_1}$, где ΔT - разность температур нагретого тела и окружающей среды; ΔT_1 - разность температур нагретого тела и окружающей среды при $\tau = 0$; τ_1 - постоянная охлаждения, численно равная времени, в течение которого разность температур между нагретым телом и окружающей средой уменьшается в e раз.

Измерение теплоемкости проводилось по методике, описанной в работах [4-10]. Для определения скорости охлаждения строят кривые охлаждения исследуемых образцов. Кри-

вая охлаждения представляет собой зависимость температуры образца от времени при охлаждении его в неподвижном воздухе (термограмма).

Экспериментально полученные термограммы образцов из сплава АЖ2.18, модифицированного празеодимом и скорости их охлаждения, от времени представлены на рис. 1 и 2 и описывается уравнением вида:

$$T = T_0 + \frac{1}{2} \left[(T_1 - T_0) e^{-\tau/\tau_1} + (T_2 - T_0) e^{-\tau/\tau_2} \right] \quad (1)$$

Интервал измерения температуры составлял 0,1 К.

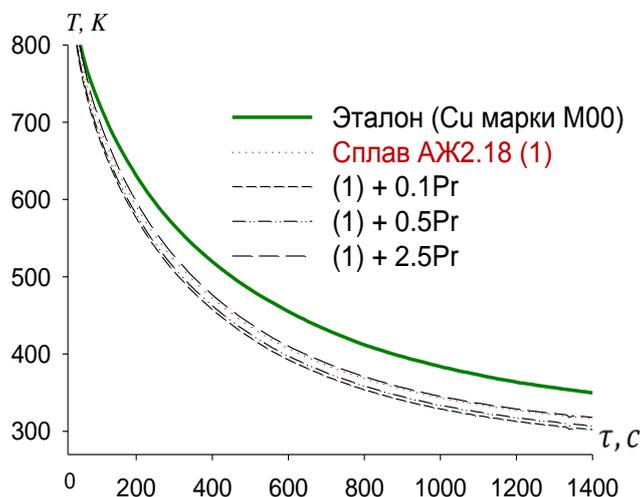


Рисунок 1 - График зависимости температуры образцов из сплава АЖ2.18 с празеодимом от времени охлаждения и эталона (Cu марки М00)

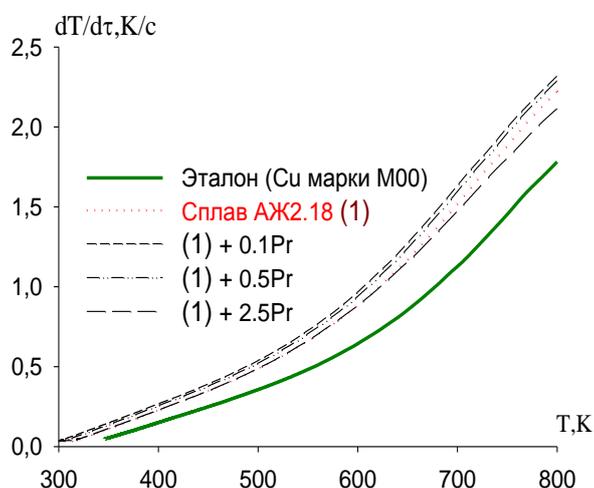


Рисунок 2 - Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из сплава АЖ2.18 с празеодимом и эталона (Cu марки М00)

Дифференцируя уравнение (1) по τ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения сплавов:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{2} \left[-\frac{(T_1 - T_0)}{\tau_1} e^{-\tau/\tau_1} - \frac{(T_2 - T_0)}{\tau_2} e^{-\tau/\tau_2} \right]. \quad (2)$$

В таблице 1 представлены значения коэффициентов ΔT_1 , τ_1 , ΔT_2 , τ_2 в уравнении (2) для сплава АЖ2.18 с празеодимом.

Таблица 1 – Значения коэффициентов ΔT_1 , τ_1 , ΔT_2 , τ_2 в уравнения (2) для сплава АЖ2.18 с празеодимом

Содержание празеодима в сплаве, мас. %	ΔT_1 , К	τ_1 , С	ΔT_2 , К	τ_2 , С	$\Delta T_1/\tau_1$, К/с	$\Delta T_2/\tau_2$, К/с	ΔT_0 , К
Сплав АЖ2.18 (1)	202.6748	85.4701	426.4349	439.6764	2.3713	0.9699	199.2503
(1) +0.1	202.6748	85.4701	426.4349	439.6764	2.3713	0.9699	284.4003
(1) +0.5	202.6748	85.4701	426.4349	439.6764	2.3713	0.9699	289.2503
(1) +2.5	208.9324	95.2381	424.3646	451.4877	2.1938	0.9399	298.4615
Эталон (Cu марки М00)	169.6379	91.7431	424.8275	516.2356	1.8491	0.8229	222.0934

Используя скорости охлаждения образцов и теплоемкость эталонного образца был определён удельная теплоемкость сплава АЖ2.18 с празеодимом в интервале температур 300-800К, которое представлено в табл. 2 и на рис.3.

Таблица 2 – Удельная теплоёмкость (кДж/кг·К) сплава АЖ2.18 с празеодимом в зависимости от температуры

Содержание празеодима в сплаве, мас. %	Т, К						Рост C_p^0 , %
	300	400	500	600	700	800	
Сплав АЖ2.18 (1)	0.8291	1.1298	1.3000	1.3910	1.4541	1.5407	85,82
(1) +0.1	0.8453	1.1470	1.3242	1.4682	1.4703	1.5619	84,77
(1) +0.5	0.8719	1.1566	1.3448	1.4978	1.4969	1.5815	81,38
(1) +2.5	0.9004	1.1860	1.3945	1.5124	1.5466	1.6231	80,26
Рост C_p^0 , %	8,59	4,97	7,26	8,72	6,36	5,34	
Эталон (Cu марки М00)	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	0.4336	11,2
* Данные теплоёмкости меди заимствованы из справочника [10].							

С помощью программы Sigma Plot обрабатывая полученные результаты эксперимента были определены коэффициенты уравнения температурной зависимости удельной теплоемкости для сплава АЖ2.18 с празеодимом, которые описываются общим уравнением вида (3):

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (3)$$

Значение коэффициентов уравнении (3) приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Значения коэффициентов a, b, c, d в уравнении (3) для эталона и сплава АЖ2.18 с празеодимом

Содержание празеодима в сплаве, мас. %	a, кДж/кг·К	b, кДж/кг·К ²	c·10 ⁻⁵ , кДж/кг·К ³	d·10 ⁻⁹ , кДж/кг·К ⁴	Коэффициент корреляции R, %
Сплав АЖ2.18 (1)	-1.3700	0.0116	-1.68	8.56	0.9964
(1) +0.1	-1.2008	0.0111	-1.65	8.56	0.9964
(1) +0.5	-1.2552	0.0113	-1.66	8.56	0.9964
(1) +2.5	-0.7868	8.15	-1.02	4.45	0.9982
Эталон (Cu марки М00)	0.3245	2.75	-0.028	0.142	1.00

Графическое изображение температурной зависимости удельной теплоемкости сплава АЖ2.18 с празеодимом показано на рисунке 3.

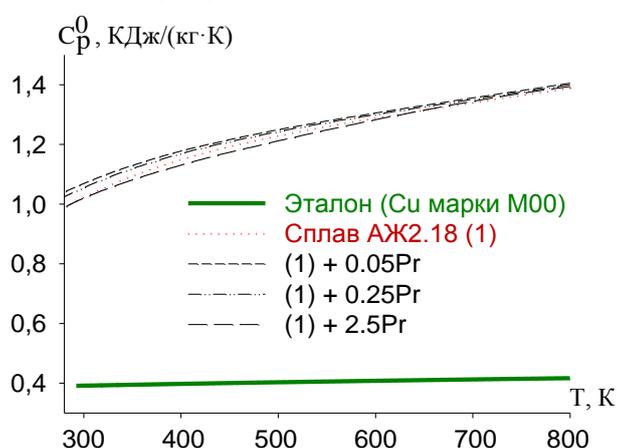


Рисунок 3- Температурная зависимость удельной теплоемкости сплава АЖ2.18 с празеодимом

Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи для сплава АЖ2.18, модифицированного празеодимом представлена на рис. 4.

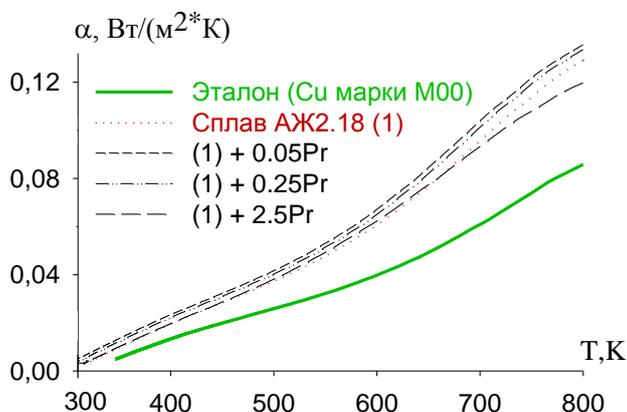


Рисунок 4 - Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплава АЖ2.18 с празеодимом

Таким образом установлено, что с ростом температуры и содержания празеодима в сплаве АЖ2.18 теплоемкость и коэффициента теплоотдачи увеличиваются.

Библиографический список

1. Белецкий В.М., Кривов Г.А. *Алюминиевые сплавы (Состав, свойства, технология, применение)*. Под ред. И.Н. Фридляндера. Справочник. К.: КОМИТЕХ, 2005. 365 с.
2. Мондольфо Л.Ф. *Структура и свойства алюминиевых сплавов*. М.: Металлургия, 1973. 639 с.
3. Красноярский В.В., Сайдалиев Н.Р. Коррозионно-электрохимические свойства сплавов алюминия с железом в нейтральных растворах. // *Защита от коррозии и окружающей среды*. М.1991. Вып. 3. С.14-19.
4. Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Одинаев Ф.Р., Кабутов К., Ботуров К. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функции алюминиевого сплава АЖ 4.5, легированного свинцом. // *Вестник СибГИУ*. -2018. №4 (26), С. 17-23.
5. Ганиев И. Н., Эсанов Н.Р., Хакимов А. Х., Ганиева Н.И. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АЖ2.18 с церием. // *Вестник СибГИУ*, 2019, № 2 (28), С. 25-30.
6. Ganiev I.N., Mulloeva N.M., Nizomov Z., Obidov F.U. Temperature dependence of the specific heat and thermodynamic functions of alloys of the Pb-Ca system. // *High temperature*, 2014, vol. 52. Iss. 1.P. 138-140.
7. Муллоева Н.М., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б., Махмадуллоев Х.А., Низомов З. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплавов системы Pb-Sr. // *Известия Самарского научного центра Российской Академии наук*. 2014.Т.6.№6.С38-42.
8. Иброхимов С.Ж., Эшов Б.Б., Ганиев И.Н., Иброхимов Н.Ф. Влияние скандия на физико-химические свойства сплава АМг4. // *Известия Самарского научного центра Российской Академии наук*. 2014. Т.16. №4. С.256-260.
9. Ганиев И.Н., Хакимов А.Х., Иброхимов Н.Ф. Эсанов Н.Р. Определения температурной зависимости теплоемкости алюминиевого сплава АЖ2.18 в режиме “охлаждения”. // *Материалы Республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы естественных наук»*, Филиал МГУ им. М. В. Ломоносова в г. Душанбе 2017, С.145-147.
10. Зиновьев В.Е. *Теплофизические свойства металлов при высоких температурах*. М.: Металлургия, 1989. С. 384.

УДК 66.094:669.715'797

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК СВИНЦА НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВА АЖ4.5, В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

Ганиев И.Н.¹, Сафаров А.Г.², Одинаев Ф.Р.², Якубов У.Ш.¹, Ганиева Н.И.³

¹*Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан*

²*Физико-технический институт им. С.У. Умарова АН Республики Таджикистан*

³*Таджикский технический университет им. М.С. Осими*

г. Душанбе, Республика Таджикистан, ganiev48@mail.ru, amirsho71@mail.ru, yakubovumarali@gmail.com, n.ganieva1977@mail.ru

Аннотация. Приведены результаты исследования кинетики окисления алюминиево-железowego сплава АЖ4.5, легированного свинцом. Показано, что добавки свинца к сплаву АЖ4.5 увеличивают скорость его окисления, что сопровождается уменьшением величины кажущейся энергии активации от 172.2 до 115.5 кДж/моль. Окисления сплавов подчиняется гиперболической зависимости.

Ключевые слова: алюминиево-железový сплав АЖ4.5, свинец, термогравиметрический метод, кинетика окисления, истинная скорость окисления, энергия активации окисления.

INFLUENCE OF LEAD ADDITIVES ON THE KINETICS AlFe4.5, IN SOLID CONDITION

Ganiev I.N.¹, Safarov A.G.², Odinaev F.R.², Yakubov U.S.¹, Ganieva N.I.³

¹*Institute of Chemistry named after V. I. Nikitin, AS of the Republic of Tajikistan*

²*Physical and Technical Institute named after S.U. Umarova, AS of the Republic of Tajikistan*

³*Tajik Technical University named after M.S. Osimi*

Dushanbe city, Republic of Tajikistan, ganiev48@mail.ru, amirsho71@mail.ru, yakubovumara-li@gmail.com, n.ganieva1977@mail.ru

Abstract. *The results of the study of the kinetics of oxidation of aluminum-iron alloy AJ4.5, doped with lead, are presented. It has been shown that lead additions to AlZn4.5 alloy increase its oxidation rate, which is accompanied by a decrease in the value of the apparent activation energy from 172.2 to 115.5 kJ/mol. Oxidation alloys obeys hyperbolic dependence.*

Keywords: *aluminum-iron AlFe4.5, lead, thermogravimetric method, oxidation kinetics, oxidation rate, oxidation activation energy.*

В различных отраслях промышленности в качестве материала для деталей машин и механизмов самых разных назначений – от бытовой техники до летательных аппаратов широко применяются алюминиевые сплавы. Однако многие машины и механизмы при этом подвержены значительным нагрузкам: удару, циклическому изменению температуры, вибрации и т.п. Учитывая вышесказанное, при конструировании деталей и механизмов необходимо всестороннее изучение свойств этих сплавов.

В последние годы интерес к созданию и внедрению принципиально новых конструкционных материалов, обладающих повышенными механическими и демпфирующими свойствами по сравнению с традиционными материалами, возрастает. Поэтому разработка и исследование новых алюминиевых сплавов с различными легирующими компонентами, устойчивых к агрессивным средам и способных к рассеиванию энергии колебаний, являются весьма актуальными.

Кинетику окисления сплава АЖ4.5 со свинцом, в твердом состоянии изучали термогравиметрическим методом. Сплавы для исследования были получены в печи сопротивления типа СШОЛ. Взвешивание шихты производили на аналитических весах АРВ-200 с точностью $0.1 \cdot 10^{-6}$ кг. Содержание свинца в сплавах составило от 0.05 до 1.0 мас. %.

Исследование проводили в атмосфере воздуха при температурах 773 К, 823 К и 873 К по методике описанной в работах [1-3]. Результаты исследования приведены на рисунках 1-5 и таблицах 1, 2. В таблице 1 обобщены кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АЖ4.5, легированного свинцом.

Кинетику окисления исходного сплава АЖ4.5, в твердом состоянии исследовали при температурах 773 К, 823 К и 873 К. Сформировавшаяся оксидная пленка в начальных стадиях процесса, по-видимому, не обладает достаточными защитными свойствами, о чем свидетельствует рост скорости окисления от температуры. Истинная скорость окисления изменяется от $1,62 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹ до $1,96 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹, соответственно при температурах 773 К, 823 К и 873 К. Кажущаяся энергия активации окисления, вычисленная по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg K - 1/T$ составляет 172,2 кДж/моль (таблица 1).

Процесс окисления сплава АЖ4.5, легированного 0.05 мас. % свинцом, заканчивается к 20-25 минутам (рисунок 1а). Значения истинной скорости окисления данного сплава при исследованных температурах изменяется от $1.80 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹ при 673 К до $2.29 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹ при 873 К. При этом значение кажущейся энергии активации составляет 157.8 кДж/моль. Влияние добавок 0.1 мас. % свинца на кинетику окисления сплава АЖ4.5, изучали при температурах 773 К, 823 К и 873 К (рисунок 1б). Максимальная величина $\Delta g/s$ при окислении равняется $20 \cdot 10^{-4}$ кг²/м⁴, минимальная $11 \cdot 10^{-4}$ кг²/м⁴. Значение кажущейся энергии активации окисления составляет 145.3 кДж/моль.

Таблица 1 – Влияние добавок свинца на кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава АЖ4.5

Содержание свинца в сплаве АЖ4.5, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	773	1.62	172.2
	823	1.81	
	873	1.96	
0.05	773	1.80	157.8
	823	2.01	
	873	2.29	
0.1	773	1.99	145.3
	823	2.22	
	873	2.40	
0.5	773	2.14	129.0
	823	2.46	
	873	2.67	
1.0	773	2.42	115.5
	823	2.69	
	873	2.88	

Было установлено, что в течение 10-20 минут кинетические кривые окисления сплава АЖ4.5, содержащего 0.5 мас.% свинца характеризуются значительным ростом скорости окисления (рисунок 2а). Значения истинной скорости данного сплава изменяется от $2.14 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ до $2.67 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ при температурах 773 К, 823К и 873 К с энергией активации 129.0 кДж/моль.

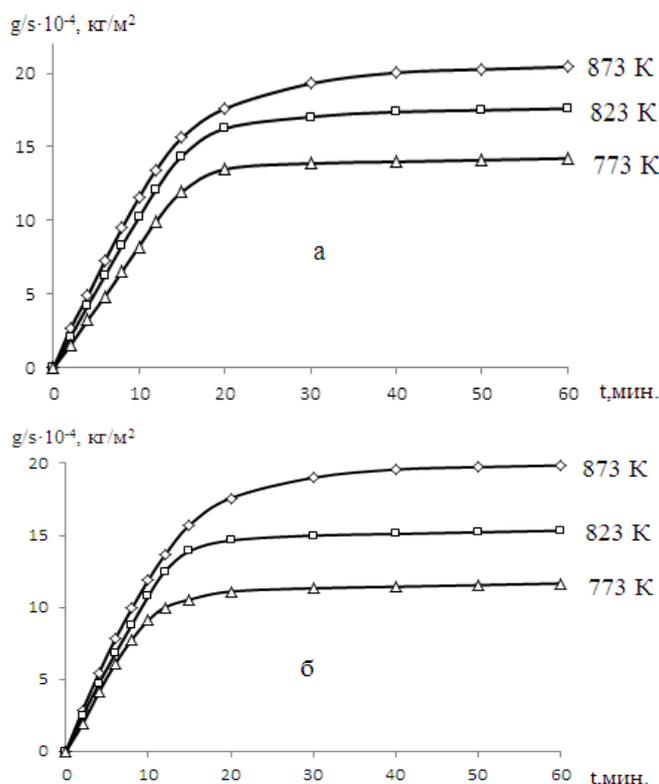


Рисунок 1 - Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 со свинцом, мас. %: 0.05(а); 0.1(б)

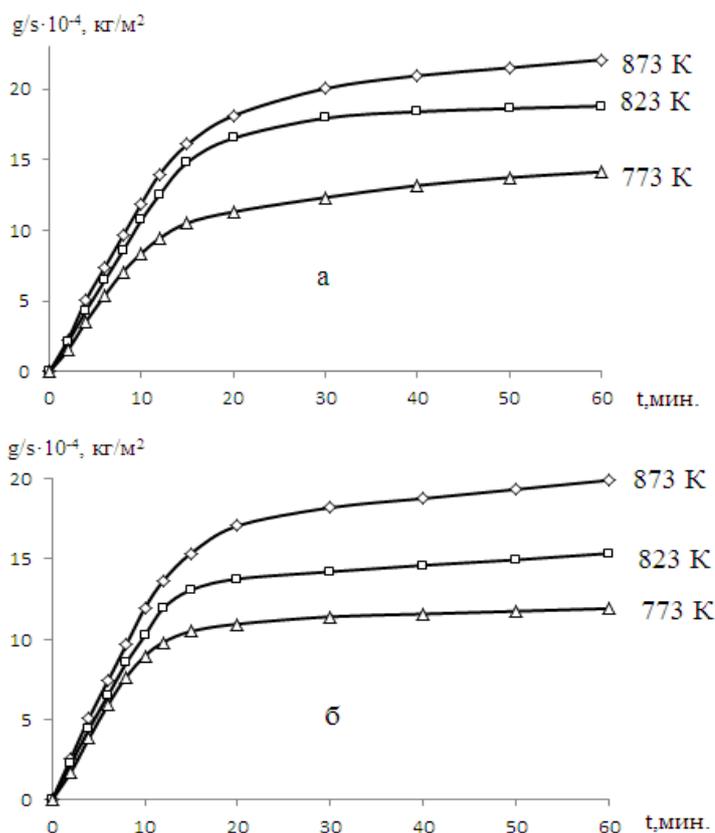


Рисунок 2. Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 со свинцом, мас. %: 0.5(а); 1.0(б)

Окисление сплава АЖ4.5, легированного 1.0 мас. % свинцом, исследовали при температурах 773 К, 823 К и 873 К (рисунок 2б). Скорость окисления нарастает медленно. Истинная скорость окисления изменяется в пределах от $2.42 \cdot 10^{-4}$ до $2.88 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹ и характеризуется значением энергии активации 115.5 кДж/моль (таблица 1).

Таблица 2 – Результаты математической обработки кривых окисления алюминиевого сплава АЖ4.5 с свинцом, в твёрдом состоянии

Содержание свинца в сплаве АЖ4.5, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии R ² , %
0.0	773	$y = 3E-05x^4 + 0,000x^3 - 0,059x^2 + 1,948x$	0,997
	823	$y = 4E-05x^4 + 0,000x^3 - 0,042x^2 + 1,362x$	0,992
	873	$y = 1E-05x^4 + 0,000x^3 - 0,049x^2 + 1,218x$	0,991
0.05	773	$y = -1E-06x^4 + 0,0004x^3 - 0,0387x^2 + 1,501x$	0,997
	823	$y = 8E-07x^4 + 0,0002x^3 - 0,0291x^2 + 1,3029x$	0,994
	873	$y = 2E-06x^4 - 1E-05x^3 - 0,0192x^2 + 1,0233x$	0,990
0.1	773	$y = -3E-06x^4 + 0,0006x^3 - 0,0481x^2 + 1,613x$	0,998
	823	$y = -4E-06x^4 + 0,0008x^3 - 0,0527x^2 + 1,5167x$	0,994
	873	$y = -6E-06x^4 + 0,001x^3 - 0,0559x^2 + 1,3428x$	0,995
0.5	773	$y = -7E-07x^4 + 0,0004x^3 - 0,0381x^2 + 1,5255x$	0,997
	823	$y = 5E-07x^4 + 0,0002x^3 - 0,0303x^2 + 1,3436x$	0,995
	873	$y = -4E-06x^4 + 0,0007x^3 - 0,0408x^2 + 1,1608x$	0,996
1.0	773	$y = -3E-06x^4 + 0,0006x^3 - 0,0486x^2 + 1,5926x$	0,996
	823	$y = -4E-06x^4 + 0,0008x^3 - 0,0521x^2 + 1,4537x$	0,998
	873	$y = -6E-06x^4 + 0,0009x^3 - 0,0525x^2 + 1,2968x$	0,995

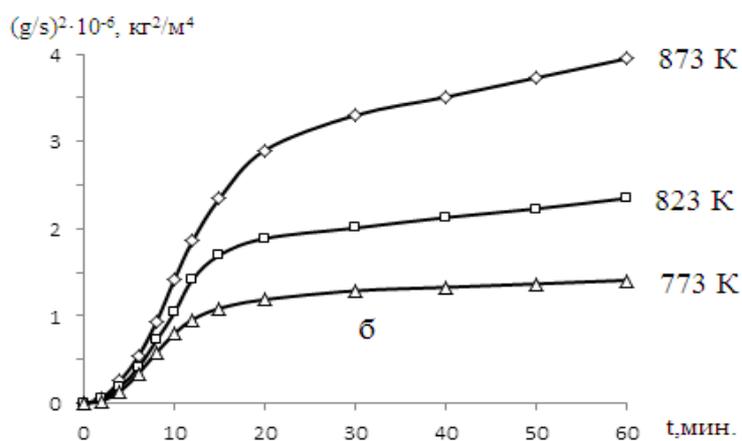
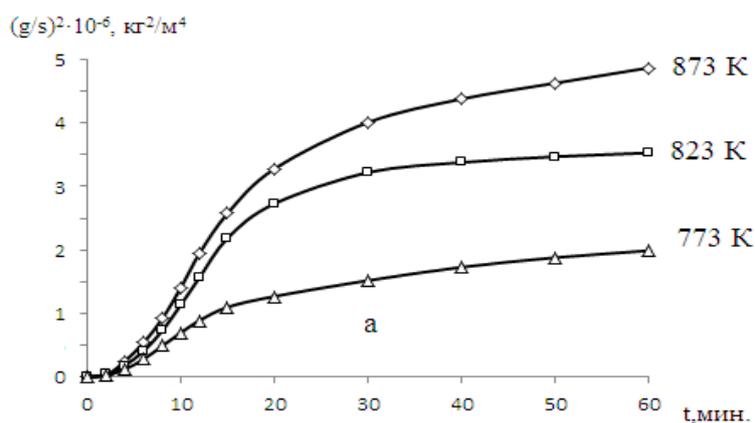


Рисунок 3 - Квадратические кривые окисления сплава Al+2.18%Fe, легированного свинцом, мас. %: 0.5(а); 1.0(б).

Судя по нелинейной зависимости $(g/s)^2$ - τ (рисунок 3) и данным таблицы 2, следует, что характер окисления сплавов подчиняется гиперболической зависимости.

На рисунке 4 изображена логарифмическая зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплава Al+4.5%Fe, содержащего 0.05; 0.1; 0.5; 1.0 мас. % свинца, которая имеет прямолинейный характер.

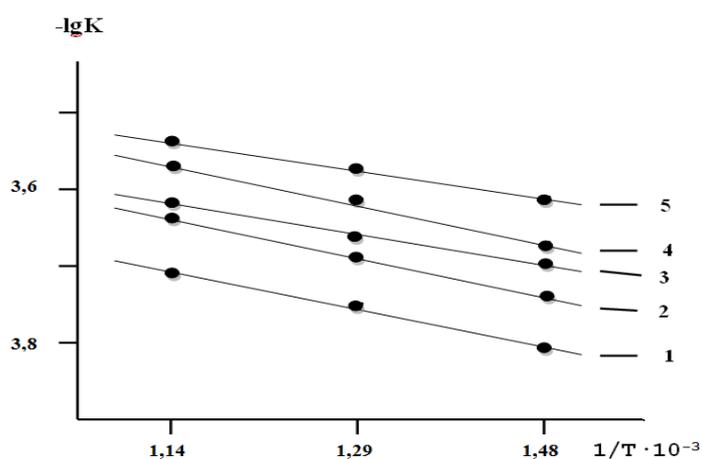


Рисунок 4 - Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для алюминиевого сплава АЖ4.5 (1), со свинцом, мас. %: 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5)

Изохронны окисления сплавов, легированных свинцом, представлены на рисунки 5. Видно, что с увеличением концентрации свинца скорость окисления сплавов увеличивается, что сопровождается уменьшением величины кажущейся энергии активации процесса окисления.

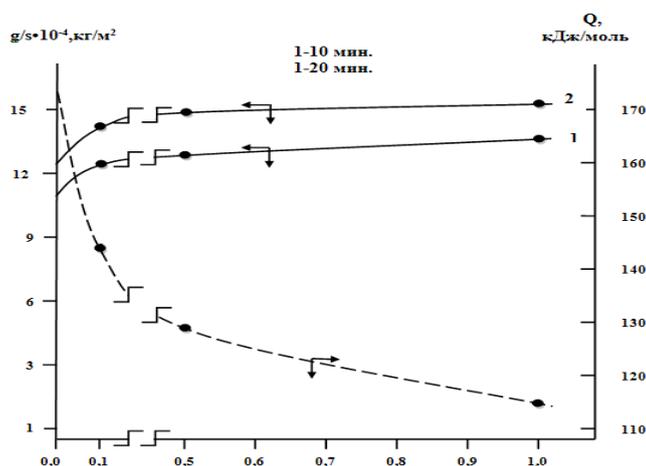


Рисунок 5 - Изохронны окисления сплава АЖ4.5 со свинцом при 873 К

Таким образом, методом термогравиметрии установлено, что легирование алюминиево-железового сплава АЖ4.5 свинцом увеличивает его скорость окисления.

Библиографический список

1. Назаров Ш.А., Ганиев И. Н., Irene Calliari., Бердиев А.Э., Ганиева Н.И. Кинетика окисления сплава Al+6%Li, модифицированного лантаном, в твердом состоянии // *Металлы*. – 2018. – №1. – С. 34-40.
2. Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б., Ганиева Н.И. Кинетика окисления сплава Al+6%Li, модифицированного церием // *Металлы*. – 2018. – №3. – С. 33-38.
3. Ганиев И.Н., Ганиева Н.И., Эшова Д.Б. Особенности окисления алюминиевых расплавов с редкоземельными металлами // *Металлы*. – 2018. – №3. – С. 39-47.

УДК 669. 027: 669.721:620.193

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ИТТРИЯ НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМОСТИ И ИЗМЕНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ МАРОК АМг2, АМг3 И АМг4

Ганиев И.Н.¹, Норова М.Т.², Иброхимов Н.Ф.³, Иброхимов С.Ж.³

¹*Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан*

²*Государственное научное учреждение «Центр исследования инновационных технологий при АН Республики Таджикистан»*

³*Таджикский технический университет им. М.С. Осими*

г. Душанбе, Республика Таджикистан, ganiev48@mail.ru, muattar_1975@mail.ru, nasimjontalim@mail.ru

Аннотация. В работе для измерения удельной теплоёмкости алюминиево-магниевого сплава использован метод «охлаждения», основанный на законе охлаждения Ньютона-Рихмана. Показано, что с ростом концентрации магния и температуры удельная теплоёмкость сплавов растёт, а от содержания иттрия – незначительно уменьшается. Добавки иттрия практически не влияют на изменения термодинамических функций сплавов.

Ключевые слова: алюминиево-магневые сплавы АМг2, АМг3, АМг4, иттрий, режим «охлаждения», теплоёмкость, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса.

INFLUENCE OF YTTRIUM ADDITIVES ON THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF HEAT CAPACITY AND CHANGES IN THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF ALUMINUM-MAGNESIUM ALLOYS AMG2, AMG3 AND AMG4 MARKS

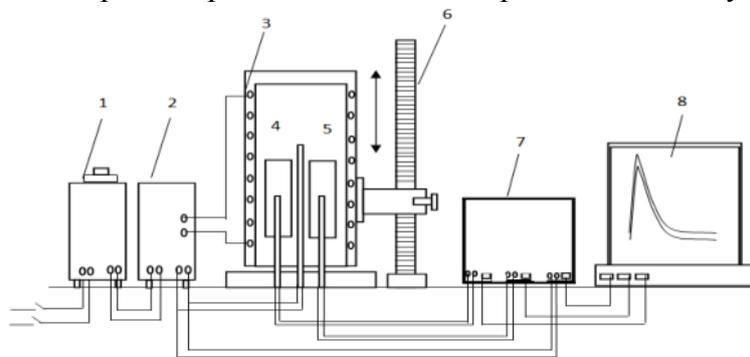
Annotation. In the work, the method of “cooling” based on the Newton-Richmann cooling law was used to measure the specific heat. It is shown that in aluminum-magnesium alloys, with increasing magnesium concentration and temperature, the specific heat capacity of the alloys increases, while it slightly decreases from the content of yttrium. The addition of yttrium has practically no effect on the change in the thermodynamic functions of the alloys.

Keywords: aluminum-magnesium alloys AMg2, AMg3 and AMg4, yttrium, “cooling” mode, heat capacity, enthalpy, entropy, Gibbs energy.

Алюминиево-магниевые сплавы известные как магналии обладают малой плотностью, хорошей обрабатываемостью резанием, высокой коррозионной стойкостью в атмосферных, морских условиях, в щелочных растворах, а также в агрессивных средах на основе азотной кислоты. Эти сплавы также отличаются повышенными механическими свойствами и высокими прочностными характеристиками [1-3]. Для улучшения свойств сплавы типа «магналий» подвергаются легированию различными компонентами. Также, следует отметить, что разработка состава новых сплавов на основе алюминия с заданными характеристиками возможна при наличии информации о термодинамических свойствах каждого отдельного компонента, составляющих систему в целом.

Изучение теплоёмкости является одним из основных методов исследования структурных и фазовых превращений в сплавах. Из температурной зависимости теплоёмкости можно определить другие физические характеристики твёрдого тела: температуру и тип фазового превращения, температуру Дебая, энергию образования вакансий, коэффициент электронной теплоёмкости и др [4].

Измерение теплоёмкости проводилось на установке, схема которой представлена на рисунке 1. Электропечь 3 смонтирована на скамье, по которой она может перемещаться вправо и влево. Образец 4 (тоже может перемещаться) представляет собой цилиндр высотой 30 мм и диаметром 16 мм с высверленным каналом с одного торца, в который вставлена термопара. Концы термопары подведены к измерителю Digital Multimeter UT71B 7, который осуществлял прямую фиксацию результатов измерений на компьютере 8 в виде таблицы. Используя табличные данные, были построены кривые охлаждения образцов из исследуемых сплавов.



1 – автотрансформатор; 2 – терморегулятор; 3 – электропечь; 4 – измеряемый образец; 5 – эталон; 6 – стойка электропечи; 7 – многоканальный цифровой термометр; 8 – регистрирующий прибор (компьютер)

Рисунок 1 - Схема установки для определения теплоёмкости твёрдых тел в режиме «охлаждения»

По методике описанной в работах [5-10] были сняты кривые зависимости скорости охлаждения образцов из сплавов АМг2, АМг3 и АМг4 с иттрием от времени, которые представлены на рисунке 2.

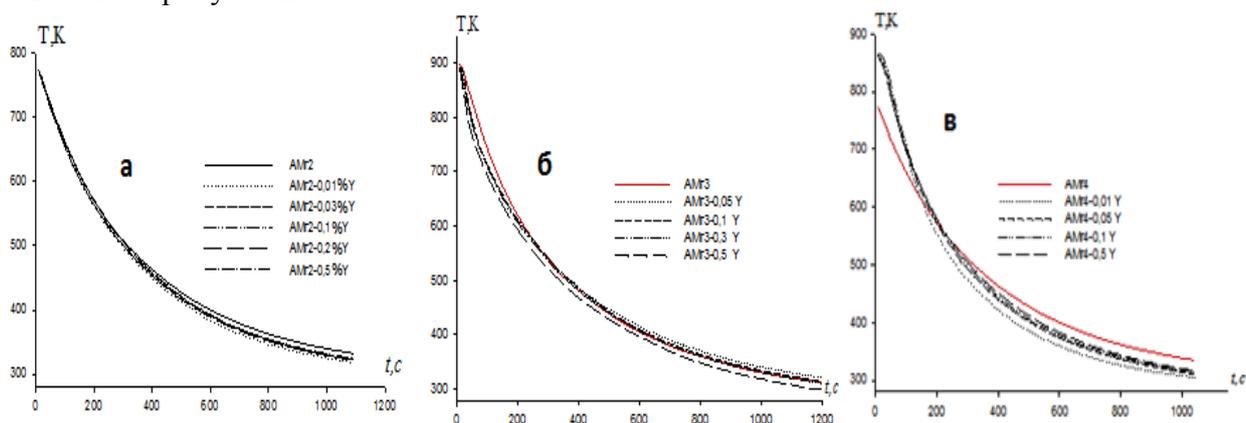


Рисунок 2 - Зависимость температуры образцов из сплавов АМг2, АМг3 и АМг4 с иттрием от времени охлаждения

Полученные зависимости температуры образцов из сплавов (рис. 1) описываются уравнением вида:

$$T = a \exp(-b\tau) + p \exp(-k\tau), \quad (1)$$

где a , b , p , k - постоянные для данного образца, τ - время охлаждения.

Зависимость скорости охлаждения сплавов от температуры в рамках данной методики измерения характеризуются тем, что добавки иттрия к алюминивно-магниевым сплавам значительного изменения в скорость охлаждения не вносят (рисунок 3).

Дифференцируя уравнение (1) по τ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения сплавов

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \quad (2)$$

Были рассчитаны значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (2), которые приведены в таблице 1.

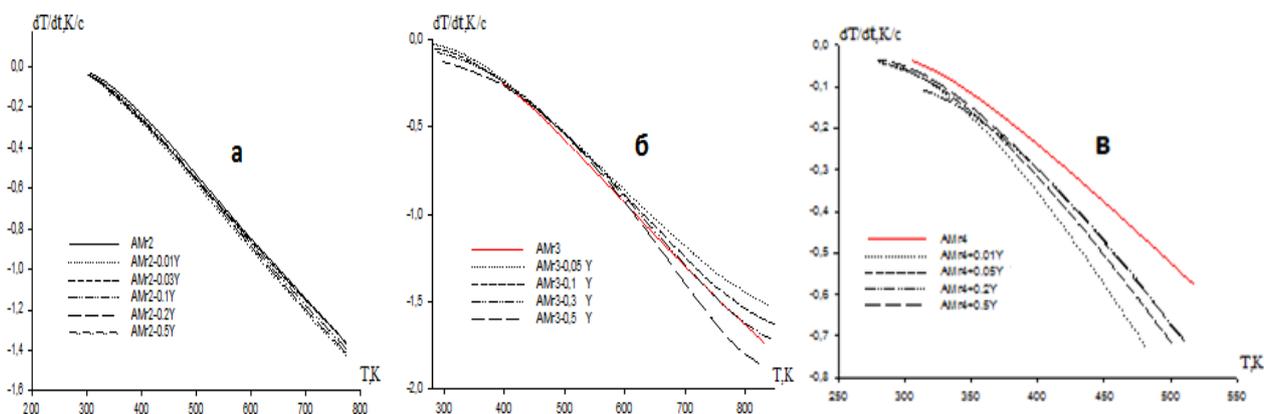


Рисунок 3 - Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из сплавов АМг2(а), АМг3(б) и АМг4(в) с иттрием

Таблица 1 - Значения коэффициентов a, b, p, k, ab, pk уравнении (2) для сплавов АМг2, АМг3 и АМг4 с иттрием

Содержание иттрия в сплавах, мас. %	a, К	b·10 ⁻³ , с ⁻¹	p, К	k·10 ⁻⁴ , с ⁻¹	ab, Кс ⁻¹	pk, Кс ⁻¹
АМг2(1)	460.97	3.19	353.50	0.899	1.47	0.03
(1)+0.01	441.18	3.28	341.06	0.977	1.44	0.02
(1)+0.03	443.31	3.11	340.42	0.903	1.70	0.03
(1)+0.1	494.91	3.85	395.05	1.16	1.90	0.04
(1)+0.2	431.55	3.28	349.85	1.06	1.41	0.03
(1)+0.5	442.84	3.09	340.56	0.907	1.36	0.03
АМг3(2)	523.02	3.83	397.57	2.08	2.00	0.08
(2)+0.05	511.14	3.18	356.44	1.08	1.62	0.03
(2)+0.1	500.87	3.48	381.71	1.72	1.74	0.06
(2)+0.3	460.80	3.92	421.53	2.58	1.81	0.10
(2)+0.5	386.64	4.92	488.34	4.32	1.90	0.21
АМг4(3)	427.96	3.1	353.12	0.982	1.32	0.03
(3)+0.01	550.88	4.72	353.17	1.47	2.64	0.05
(3)+0.05	533.26	4.23	360.15	1.54	2.25	0.05
(3)+0.1	492.28	4.92	422.42	3.03	2.42	0.12
(3)+0.5	530.96	3.87	351.38	1.24	2.05	0.04

Далее по рассчитанным значениям величин скорости охлаждения образцов из сплавов по уравнению (3) была вычислена их удельная теплоёмкость.

$$C_{P_1}^0 = C_{P_2}^0 \cdot \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}, \quad (3)$$

Получены полиномы, описывающие температурную зависимость удельной теплоёмкости сплавов АМг2, АМг3 и АМг4 с иттрием в виде общего уравнения:

$$C^0_P = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (4)$$

Результаты расчёта теплоёмкости сплавов по формуле (4) через 100 К представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Удельная теплоёмкость (Дж/(кг·К)) сплавов АМг2, АМг3 и АМг4 с иттрием при различных температурах

Содержание иттрия в сплавах, мас. %	T, К					
	300	400	500	600	700	800
АМг2(1)	753.49	868.24	970.88	1053.59	1108.53	1127.89
(1)+0.01	753.43	868.15	970.75	1053.40	1108.27	1127.54
(1)+0.03	753.35	868.07	970.68	1053.36	1108.29	1127.64
(1)+0.1	753.05	867.69	970.24	1052.87	1107.77	1127.13
(1)+0.5	751.22	865.21	967.41	1049.20	1103.82	1122.94
АМг3(2)	900.70	942.96	983.41	1025.53	1072.77	1128.62
(2)+0.05	900.29	942.54	982.97	1025.09	1072.26	1128.03
(2)+0.1	899.92	942.13	982.47	1024.63	1071.82	1127.52
(2)+0.3	899.34	941.75	982.08	1024.14	1071.37	1126.67
(2)+0.5	899.11	941.23	981.64	1023.76	1070.88	1126.10
АМг4(3)	910.94	953.62	994.48	1 036.99	1 084.62	1 140.86
(3)+0.01	910.84	953.53	994.41	1 036.90	1 084.50	1 140.79
(3)+0.05	910.72	953.40	994.23	1 036.72	1 084.32	1 140.51
(3)+0.1	910.60	953.22	994.02	1 036.48	1 084.10	1 140.33
(3)+0.5	909.21	951.70	992.44	1 034.74	1 082.24	1 138.30
Эталон (Cu марки М00)	384.99	397.66	408.00	416.87	425.10	433.56

Для расчёта температурной зависимости изменений удельных энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по (5)-(7) были использованы интегралы от удельной теплоёмкости, определенной по уравнению (4):

$$H^0(T) - H^0(T_0) = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4); \quad (5)$$

$$S^0(T) - S^0(T_0) = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3); \quad (6)$$

$$[G^0(T) - G^0(298.15)] = [H^0(T) - H^0(298.15)] - T[S^0(T) - S^0(298.15)]. \quad (7)$$

где $T_0 = 298,15\text{K}$.

Результаты расчета по уравнениям (5)-(7) изменений температурных зависимостей удельной энтальпии, энтропии и энергии Гиббса через 100 К для сплава АМг2 с иттрием представлены на рисунках 3, 4. Как видно из рисунков 3, 4 с ростом доли иттрия в сплаве АМг2 энтропия и энтальпия увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается.

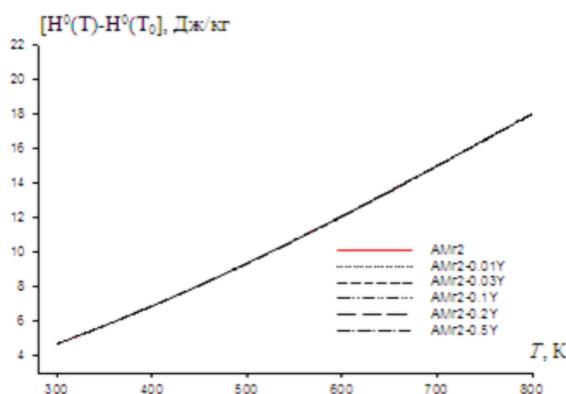


Рисунок 3- Температурная зависимость изменений удельной энтальпии для сплава АМг2 с иттрием

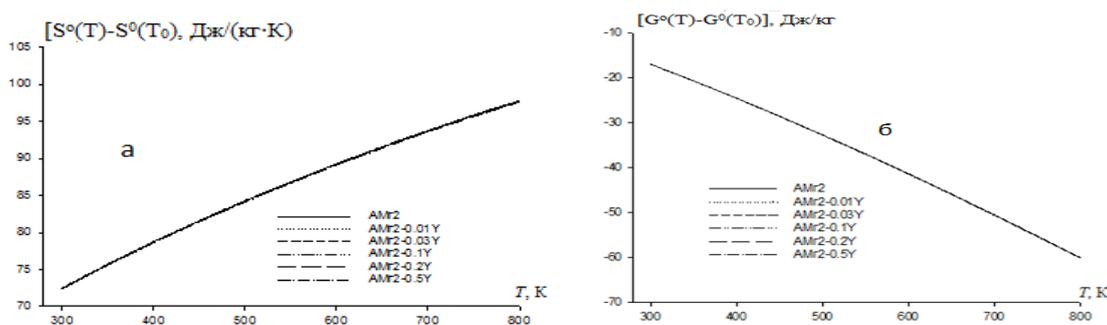


Рисунок 4- Температурная зависимость изменений удельной энтропии (а) и удельной энергии Гиббса (б) для сплава АМг2 с иттрием

Таким образом в режиме «охлаждения» установлена удельная теплоёмкость алюминиево-магниевого сплава АМг2, АМг3 и АМг4 с иттрием. Получены математические модели, описывающие температурную зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) сплавов в интервале температур 300 – 800 К. Также показано, что с ростом температуры удельные теплоёмкость, энтальпия, энтропия сплавов увеличиваются, а значение удельной энергии Гиббса уменьшается.

Библиографический список

1. Алюминий и его сплавы: Учебное пособие / Сост. А.Р.Луц, А.А. Суслина. – Самара:

Самар. гос. техн. ун-т, 2013. – 81 с.

2. Квасов, Ф.И. Алюминиевые сплавы типа дуралюмин [Текст]/ Ф.И. Квасов, И.Н. Фридляндер/ М.: Металлургия, 1984. 240 с.

3. Белецкий В.М., Кривов Г.А. Алюминиевые сплавы (Состав, свойства, технология, применение). /Под ред. И.Н. Фридляндера. Справочник. К.: КОМИТЕХ., 2005. 365 с.

4. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справ. изд. М.: Металлургия, 1989. 384 с.

5. Иброхимов Н.Ф., Ганиев И.Н., Низомов З., Ганиева Н.И., Иброхимов С.Ж. Влияние церия на теплофизические свойства сплава АМг4 // ФММ. 2016. Т. 117. № 1. С. 53-57.

6. Азимов Х.Х., Ганиев И.Н., Амонов И.Т., Иброхимов Н.Ф. Влияние лития на теплоемкость и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ2.18 // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. 2018. Т. 16. № 1. С. 37-44.

7. Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Одинаев Ф.Р., Якубов У.Ш., Кабутов К. Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функции сплава АЖ 4.5 с оловом // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2019. № 1. С. 50-28.

8. Ганиев И.Н., Якубов У.Ш., Сангов М.М., Сафаров А.Г. Влияния кальция на температурную зависимость удельной теплоемкости и изменение термодинамических функции алюминиевого сплава АЖ5К10 // Вестник Казанского технологического университета. 2018. Т.21. № 8. С. 11-15.

9. Якубов У.Ш., Ганиев И.Н., Махмадизода М.М., Сафаров А.Г., Ганиева Н.И. Влияние стронция на температурную зависимость удельной теплоемкости и изменений термодинамических функций сплава АЖ5К10 // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия естественных наук. 2018. № 3. С. 61-67.

10. Джайлоев Дж.Х., Ганиев И.Н., Хакимов А.Х., Иброхимов Н.Ф., Азимов Х.Х. Влияние бария на температурную зависимость удельной теплоемкости и изменений термодинамических функций сплава АЖ2.18 // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. 2018. № 4. С. 240-248.

УДК 669.193:669.2:536.4

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СПЛАВОВ СВИНЦА С БЕРИЛЛИЕМ, МАГНИЕМ И АЛЮМИНИЕМ

Ганиев И.Н.¹, Умаров М.А.², Махмадуллозода Х.¹, Муллоева Н.М.¹

¹Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан

²Таджикский технический университет им. М.С. Осими

г. Душанбе, Республика Таджикистан, ganiev48@mail.ru, mu2012@mail.ru

Аннотация. В работе представлены результаты исследования теплофизических свойств и термодинамических функций сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием в режиме «охлаждения». Показано, что теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов от температуры увеличиваются. При переходе от сплавов свинца с бериллием к сплавам с магнием и алюминием теплоемкость и термодинамические функции сплавов растут незначительно.

Ключевые слова: Свинец, бериллий, магний, алюминий, режим «охлаждения», теплоемкость, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса.

THERMOPHYSICAL PROPERTIES AND THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF LEAD ALLOYS WITH BERILLIUM, MAGNESIUM AND ALUMINUM

Ganiev I.N.¹, Umarov M.A.², Mahmaddullozoda X.¹, Mulloeva N.M.¹

¹Institute of Chemistry named after V.I. Nikitin, AS of the Republic of Tajikistan

Annotation. The paper presents the results of a study of the thermophysical properties and thermodynamic functions of lead alloys with beryllium, magnesium and aluminum in the "cooling" mode. It is shown that the heat capacity, enthalpy and entropy of alloys increase with temperature. In the transition from lead alloys with beryllium to alloys with magnesium and aluminum, the heat capacity and thermodynamic functions of the alloys grow insignificantly.

Keywords: Pigs, beryllium, magnesium, aluminum, "cooling" mode, heat capacity, enthalpy, entropy, Gibbs energy.

В литературе нет сведений о физико-химических свойствах сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием. В связи с этим, в данной работе представлены результаты изучения теплофизических и термодинамических свойств сплавов свинца с указанными металлами.

Зная удельную теплоемкость $C_{P_1}^0$, скорости охлаждения образцов $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1$, $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2$ и массы образцов m_1 и m_2 , можно вычислить скорость охлаждения другого образца и его теплоёмкость.

$$C_{P_1}^0 = C_{P_2}^0 \cdot \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}, \quad (1)$$

Здесь m_1 и m_2 , соответственно, массы эталона и образца. Обычно при использовании формулы (1) допускается, что $\alpha_1 = \alpha_2$.

Экспериментально полученные зависимости температуры образцов из сплавов от времени охлаждения описываются уравнением вида:

$$T = T_0 + \frac{1}{2} \left[(T_1 - T_0) e^{-\tau/\tau_1} + (T_2 - T_0) e^{-\tau/\tau_2} \right] \quad (2)$$

Дифференцируя уравнение (2) по τ , получаем уравнение для скорости охлаждения образцов:

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{1}{2} \left[-\left(\frac{T_1 - T_0}{\tau_1}\right) e^{-\tau/\tau_1} - \left(\frac{T_2 - T_0}{\tau_2}\right) e^{-\tau/\tau_2} \right]. \quad (3)$$

Температурную зависимость теплоемкости и термодинамических функции сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием изучали в режиме «охлаждения» в интервале температур 300-550 К.

Сплавы, для исследования получали из свинца марки С2, алюминия марки А995, бериллия марки БМ-1, магния металлического марки Мг90. Сплавы синтезировали в шахтных лабораторных печах типа СШОЛ. Шихтовку сплавов проводили с учётом угара свинца и легирующих добавок в электрических шахтных печах. Дальнейшим исследованиям подвергали сплавы, вес которых отличался от веса шихты не более чем на 1 мас. %. Из полученных сплавов, в графитовой изложнице отливали цилиндрические образцы диаметром 16 мм и длиной 30 мм для изучения теплоемкости и термодинамических функции сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием.

В качестве примера ниже приведены сведения о теплофизических свойствах и изменений термодинамических функций сплавов свинца с магнием. По уравнению (3) были рассчитаны скорости охлаждения образцов сплавов свинца с магнием по приведенным на рисунке 1 зависимостям $dT = d(\tau)$. В таблице 1 для исследованных сплавов представлены значения коэффициентов уравнении (3), т.е: $\Delta T_1, \tau_1, \Delta T_2, \tau_2$. Результаты обработаны по программе MS Excel, графики построены с помощью программы Sigma Plot. При этих значениях коэф-

коэффициент корреляции составлял не менее 0,99. Исследования теплоемкости сплавов проводились по методикам описанным в работах [1-10].

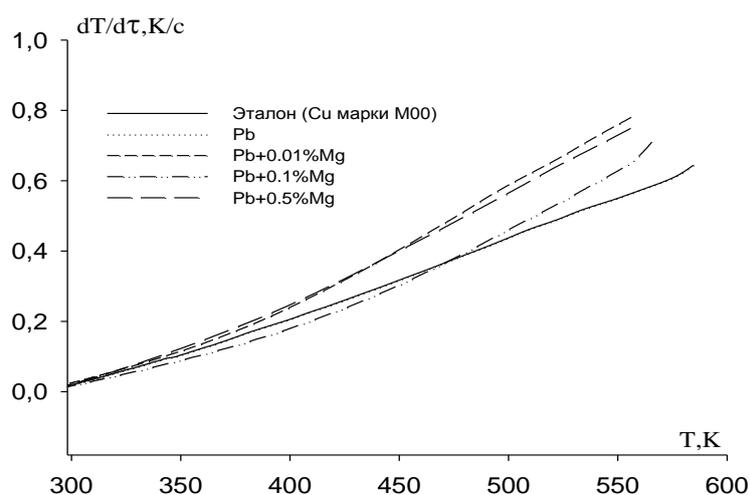


Рисунок. 1- Температурная зависимость скорости охлаждения эталона (Cu марки М00) и образцов из сплавов свинца с магнием

Таблица 1 - Значения коэффициентов уравнении (3) для сплавов свинца с магнием и эталона (Cu марки М00)

Содержание магния в свинце, мас. %	$\Delta T_1, K$	τ_1, C	$\Delta T_2, K$	τ_2, C	$\Delta T_1/\tau_1, K/c$	$\Delta T_2/\tau_2, K/c$	$\Delta T_0, K$
Pb	133.16	148.76	141.33	359.51	0.90	0.39	284.90
Pb+0.01Mg	117.10	92.59	182.96	317.22	1.26	0.58	284.07
Pb+0.1 Mg	66.39	80.00	214.04	288.18	0.83	0.74	288.14
Pb+0.5 Mg	79.05	86.965	213.28	254.44	0.91	0.84	290.59
Эталон (Cu марки М00)	134.64	156.98	128.74	418.04	0.86	0.31	281.99

Для вычисления удельной теплоемкости сплавов свинца с магнием использовали значения скорости охлаждения образцов из сплавов свинца с магнием и эталона (Cu марки М00). Применяв уравнение (1) с использованием значения скоростей охлаждения образцов из сплавов свинца с магнием и эталона (Cu марки М00) была рассчитана теплоемкость сплавов. Получены полиномы температурной зависимости удельной теплоёмкости сплавов свинца с магнием, которые описываются следующим уравнением:

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (4)$$

Значения коэффициентов в уравнение (4) представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Значения коэффициентов a, b, c, d в уравнении (4) для эталона (Cu марки М00) и сплавов свинца с магнием

Содержание магния в свинце, мас. %	a	b	c	d	Коэффициент корреляции R, %
Pb	338.83	-2,39	0.007	$-5.69 \cdot 10^{-6}$	0.9986
Pb+0.01Mg	338.86	-2.39	$6.96 \cdot 10^{-3}$	$-5.69 \cdot 10^{-6}$	0.9987
Pb+0.1 Mg	339.08	-2.39	$6.95 \cdot 10^{-3}$	$5.68 \cdot 10^{-6}$	0.9987
Pb+0.5 Mg	340.04	-2.37	$6.92 \cdot 10^{-3}$	$-5.66 \cdot 10^{-6}$	0.9987
Эталон (Cu марки М00)	324.454	0.2751	$-2.87 \cdot 10^{-4}$	$1.42 \cdot 10^{-7}$	1.00

Далее по экспериментально полученным величинам скорости охлаждения образцов из сплавов и по рассчитанным значениям теплоемкости сплавов свинца с магнием вычислили температурную зависимость коэффициента теплоотдачи (α , Вт/К·м²) сплавов по уравнению:

$$\alpha = \frac{C_{pm}^0 \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) \cdot S}, \quad (5)$$

Вычисленные значения коэффициента теплоотдачи сплавов свинца с магнием представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи (Вт/К·м²) сплавов свинца с магнием

T, К	Pb	Pb+0.01% Mg	Pb+0.1% Mg	Pb+0.5% Mg
298,15	0.19	0.24	0.20	0.25
350	0.98	1.19	1.08	1.25
400	2.06	2.51	2.34	2.50
450	3.32	3.86	3.83	3.84
500	4.55	4.94	5.21	4.90
550	5.45	5.71	6.03	5.71

Таблица 4 - Температурная зависимость удельной теплоёмкости сплавов свинца с бериллием, магнием, алюминием и эталона (Cu марки М00)

T, К	Эталон (Cu марки М00)	Pb	Pb+0.5%Be	Pb+0.5%Mg	Pb+0.5%Al
298,15	0.383(0.385*)	0.094(0.127*)(0.119**)	0.087	0.099	0.082
350	0.391	0.111(0.122**)	0.114	0.115	0.108
400	0.397(0.397*)	0.132(0.132*)(0.128**)	0.134	0.137	0.133
450	0.403	0.154(0.135**)	0.146	0.159	0.153
500	0.407(0.408*)	0.172(0.137*)(0.140**)	0.149	0.177	0.164
550	0.412	0.183	0.143	0.188	0.163

*В скобках приведены данные теплоемкости меди и свинца согласно литературным данным.

Таблица 5 - Температурная зависимость изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием

T, К	Эталон (Cu марки М00)	Pb	Pb+0.5%Be	Pb+0.5%Mg	Pb+0.5%Al
298,15	0.71	0.20	0.15	0.23	0.08
350	20.13	5.33	5.23	5.59	4.80
400	39.87	11.44	11.49	11.92	10.80
450	59.89	18.66	18.54	19.36	17.93
500	80.17	26.92	25.97	27.81	34.57
550	100.68	35.94	33.33	37.00	34.04
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/кг·К для сплавов					
298,15	0.002	0.0005	0.018	0.0005	0.0006
350	0.062	0.016	0.033	0.017	0.015
400	0.115	0.032	0.050	0.034	0.031

Продолжение таблицы 5

T, К	Эталон (Cu марки M00)	Pb	Pb+0.5%Be	Pb+0.5%Mg	Pb+0.5%Al
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)], \text{кДж/кг} \cdot \text{К}$ для сплавов					
450	0.162	0.049	0.067	0.051	0.048
500	0.205	0.066	0.082	0.069	0.065
550	0.244	0.083	0.096	0.086	0.081
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$ для сплавов					
298,15	-0.002	-0.006	-5.13	-0.09	-0.02
350	-1.651	-0.412	-6.40	-0.29	-0.35
400	-6.107	-1.621	-8.47	-1.49	-1.49
450	-6.107	-3.655	-11.39	-3.52	-3.45
500	-22.243	-6.540	-15.12	-6.41	-6.25
550	-33.475	-10.281	-19.59	-10.16	-9.87
* $T_0 = 298,15\text{К}$.					

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса сплавов свинца с магнием использовали интегралы от удельной теплоёмкости:

$$H^0(T) - H^0(T_0) = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4); \quad (6)$$

$$S^0(T) - S^0(T_0) = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3); \quad (7)$$

$$[G^0(T) - G^0(298.15)] = [H^0(T) - H^0(298.15)] - T[S^0(T) - S^0(298.15)]. \quad (8)$$

где $T_0 = 298,15\text{К}$.

Аналогичным образом были исследованы теплофизические свойства и изменений термодинамических функций сплавов свинца с бериллием и алюминием. Как видно из таблицы 4 и 5, для сплавов свинца с бериллием, магнием и алюминием с ростом температуры теплоёмкость сплавов увеличивается. Видно, что легирование повышает теплоёмкость сплавов, однако при переходе от сплавов с бериллием к сплавам с магнием теплоёмкость увеличивается, а к алюминию - уменьшается. В таблице 4 также приведены литературные данные теплоёмкости чистого свинца, которое на 99% совпадает с полученными нами данными (таблица 4).

При переходе от сплавов свинца с бериллием к сплавам с магнием энтальпия увеличивается, к сплавам с алюминием - уменьшается. Энтропия сплавов от бериллия к магнию, далее к алюминию - уменьшается. Значения энергии Гиббса в этом ряду растёт и от температуры уменьшается.

Библиографический список

1. Ганиев И.Н. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций сплава АКLM2, легированного празеодимом и неодимом / И.Н. Ганиев, Х.Х. Ниёзов, Б.Н. Гулов, З. Низомов, А.Э. Бердиев // Вестник СибГИУ. 2017. № 3 (21). С. 32-39.
2. Муллоева Н.М. Температурная зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функции сплавов системы Pb-Ba / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, М.С. Аминбекова // Вестник СПбГТИД. – 2018. – № 2. – С. 69-75.
3. Гулов С.С. Влияние добавок германия и олова на теплопроводность сплава АК7М2 в зависимости от температуры / С.С. Гулов, И.Н. Ганиев, М.М. Сафаров, Н.И. Ганиева // Доклады АН РТ. – 2016. – Т. 59. – № 3-4.- С. 142-145.

4. Ганиев И.Н. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функции сплава АЖ 4.5 с оловом / И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, Ф.Р. Одинаев, У.Ш. Якубов, К. Кабутов // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. – 2019. – № 1. – С. 50-58.

5. Ганиев И.Н. Влияния кальция на температурную зависимость удельной теплоемкости и изменение термодинамических функции алюминиевого сплава АЖ5К10 / И.Н. Ганиев, У.Ш. Якубов, М.М. Сангов, А.Г. Сафаров // Вестник Казанского технологического университета. – 2018. – Т.21. – № 8. – С. 11-15.

6. Якубов У.Ш. Влияние стронция на температурную зависимость удельной теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АЖ5К10 / У.Ш. Якубов, И.Н. Ганиев, М.М. Махмадизода, А.Г. Сафаров, Н.И. Ганиева // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия естественных наук. – 2018. – № 3. – С. 61-67.

7. Низомов З. Температурная зависимость теплоемкости сплава АКLM2, легированного редкоземельными металлами / З. Низомов, Б. Гулов, И.Н. Ганиев, Р.Х. Саидов, А.Э. Бердиев // Доклады АН РТ. – 2011. – Т. 54. – № 11. – С. 917-921.

8. Умаров М.А. Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций свинца марки С2 / М.А. Умаров, И.Н. Ганиев // Известия Самарского научного центра РАН. – 2018. – Т. 20. – № 1. – С. 23-29.

9. Зокиров Ф.Ш. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций сплава АК12М2, модифицированного стронцием / Ф.Ш. Зокиров, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев, Н.Ф. Иброхимов // Известия СПбГТИ (ТУ). – 2017. – № 41 (67). – С. 22-26.

10. Ганиев И.Н. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций сплава АКLM2, легированного празеодимом и неодимом / И.Н. Ганиев, Х.Х. Ниёзов, Б.Н. Гулов, З. Низомов, А.Э. Бердиев // Вестник СибГИУ. 2017. № 3 (21). С. 32-39.

УДК 66.094:669.715'797

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ5К10 С КАЛЬЦИЕМ

Якубов У.Ш.¹, Ганиев И.Н.¹, Хакимов А.Х.², Ганиева Н.И.², Джайлоев Дж.Х.¹

¹Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан

²Таджикский технический университет им. М.С. Осими

г. Душанбе, Республика Таджикистан, ganiev48@mail.ru, yakubovumarali@gmail.com, abduvohid.khakimov@mail.ru, n.ganieva1977@mail.ru, husenzod85@mail.ru

Аннотация. Приведены результаты исследования кинетики окисления алюминиево-железово-кремниевого сплава АЖ5К10, модифицированного кальцием. Показано, что добавки кальция к сплаву АЖ5К10 увеличивают скорость его окисления, что сопровождается уменьшением величины кажущейся энергии активации от 178.0 до 120.8 кДж/моль. Окисления сплавов подчиняется гиперболической зависимости.

Ключевые слова: алюминиево-железово-кремниевый сплав АЖ5К10, кальций, термогравиметрический метод, кинетика окисления, истинная скорость окисления, энергия активации окисления.

OXIDATION KINETICS OF ALUMINUM ALLOY AlFe5K10 WITH CALCIUM

I.N. Ganiev¹, U.S. Yakubov¹, O.H. Hakimov², N.I. Ganieva², J.H. Jayloev¹

¹Institute of Chemistry named after V. I. Nikitin, AS of the Republic of Tajikistan

²Tajik Technical University named after M.S. Osimi

Dushanbe city, Republic of Tajikistan, ganiev48@mail.ru, yakubovumarali@gmail.com, abduvohid.khakimov@mail.ru, n.ganieva1977@mail.ru, husenzod85@mail.ru

Annotation. The results of a study of the oxidation kinetics of aluminum-iron-silicon-silicon alloy AlFe5K10 modified with calcium are presented. It was shown that calcium additives to the AlFe5K10 alloy increase its oxidation rate, which is accompanied by a decrease in the apparent activation energy from 178.0 to 120.8 kJ/mol. Oxidation of alloys is subject to hyperbolic dependence.

Keywords: aluminum-iron-silicon alloy AlFe5K10, calcium, thermogravimetric method, oxidation kinetics, oxidation rate, oxidation activation energy.

Для изучения кинетики окисления сплавов использовали метод непрерывного взвешивания образца, применяемый обычно при изучении высокотемпературной коррозии твердых металлов [1-3].

Сплавы для исследования получали в шахтной печи сопротивления типа СШОЛ. Для этого использовали алюминий с повышенным содержанием железа (5 мас.%). Данный металл извлекался непосредственно из ванн одной алюминиевой компании ГУП «ТалКо». Затем в расплав при температуре 800-850 °С вводился кремний кристаллический из расчёта 10 мас.%. В результате получалось сплавов марки АЖ5К10. Расплав дегазировалось таблетками «дегайзера». Затем удалялось шлак. После этого данный сплав модифицировалась лигатурой алюминия с кальцием, содержащий 10 мас.% кальция. Предварительно лигатуру сплавляли в вакуумной печи сопротивления типа СНВ 1.3.1/16 под избыточной атмосферой гелия (0,5 мПа). Контроль содержания железа и кремния проводили в Центральной заводской лаборатории Алюминиевой компании ГУП «ТалКо» (г. Турсунзаде).

Нами изучена кинетика окисления сплава АЖ5К10 с кальцием, в количествах: 0.01; 0.05; 0.1; 0.5; 1.0 мас.%. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов приведены на рис. 1-4 и в табл. 1-2.

Таблица 1 – Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АЖ5К10 с кальцием, в твердом состоянии

Содержание кальция в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	773	1.42	178.0
	823	1.61	
	873	1.76	
0.01	773	1.72	170.3
	823	1.92	
	873	2.10	
0.05	773	1.90	159.7
	823	2.13	
	873	2.32	
0.1	773	2.07	142.2
	823	2.40	
	873	2.56	
0.5	773	2.28	136.5
	823	2.64	
	873	2.79	
1.0	773	2.54	120.8
	823	2.91	
	873	3.01	

Характер кинетических кривых окисления алюминиевого сплава АЖ5К10 показывает, что окисление в начальных стадиях протекает интенсивно, о чем свидетельствует рост величины удельной массы образцов. Истинная скорость окисления сплава АЖ5К10 в зависимости от температуры изменяется в пределах $1.42 \cdot 10^{-4}$ до $1.76 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ (рисунок 1а). Кажущаяся энергия активации процесса окисления, вычисленная по тангенсу угла наклона

прямой зависимости $\lg K-1/T$, для исходного составляет 178.0 кДж/моль (таблица 1).

Окисление сплава АЖ5К10, содержащего 0.01 мас.% кальций, в твёрдом состоянии, проводили при температурах 773К, 823К и 873К. Кинетические кривые окисления сплава приведены на рисунке 1б. Скорость окисления сплава в зависимости от времени и температуры незначительно увеличивается. Однако рост величины удельной массы образца к 20 минутам приобретает постоянное значение равное $2.10 \cdot 10^{-4}$ кг/м² при 873К. Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 170.3 кДж/моль (таблица 1).

Модифицирование алюминиевого сплав АЖ5К10 0.05 и 0.1 мас.% кальцием способствует некоторому увеличению истинной скорости окисления и соответственно уменьшению величины кажущейся энергии активации окисления по сравнению со сплавом, содержащим 0.01 мас.% кальция. Так, если при температурах 773 К и 873 К значение истинной скорости окисления сплава, содержащего 0.01 мас.% кальция, изменяется от $1.72 \cdot 10^{-4}$ до $2.10 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹ с энергией активации 170.3 кДж/моль, то при этих же температурах скорость окисления сплава АЖ5К10, содержащего 0.05 и 0.1 мас.% кальция, характеризуется величинами $1.90 \cdot 10^{-4}$; $2.32 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹ и $2.07 \cdot 10^{-4}$; $2.56 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹ и при этом значение кажущейся энергии активации составляет 159.7 и 142.2 кДж/моль (таблица 1).

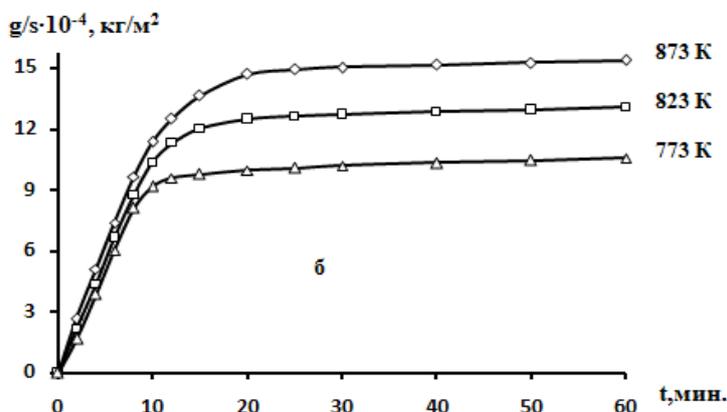
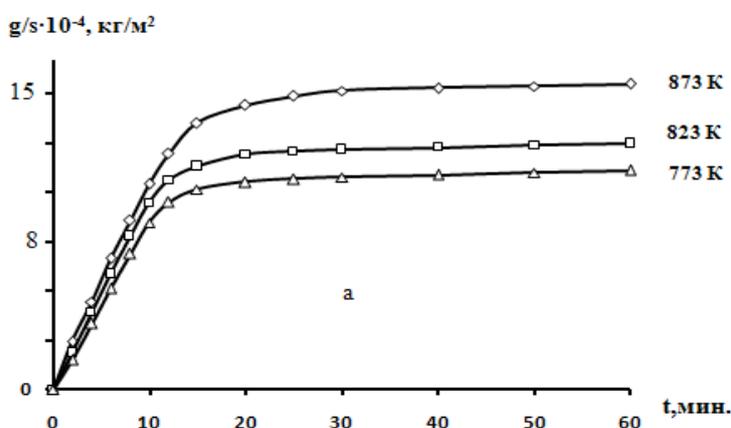


Рисунок 1 - Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ5К10(а) с 0.01мас.% (б)

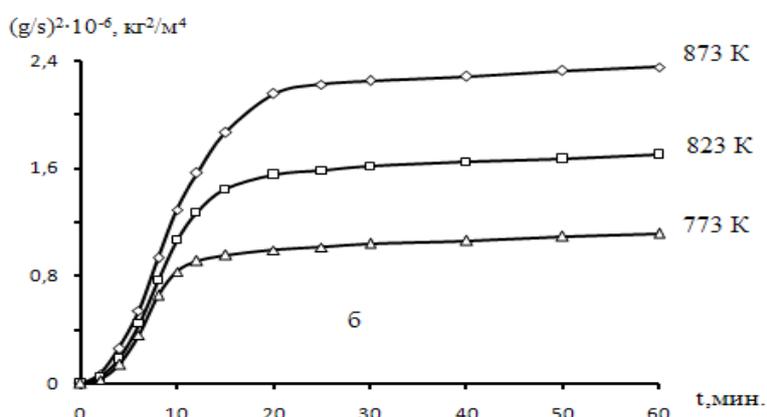
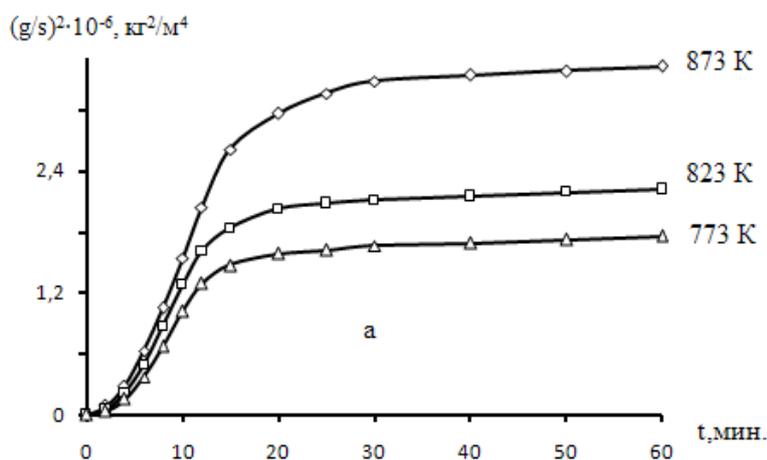


Рисунок 2 - Квадратические кривые окисления сплава АЖ5К10(а) с кальцием, мас. %: 0.01(б)

В таблице 2 приведены результаты обработки квадратичных кривых окисления сплавов в виде зависимости $(g/s)^2$ - t (рисунок 2) для алюминиевого сплава АЖ5К10 и сплава содержащего 1.0 мас. % кальция. Следует заключить, что характер окисления сплавов подчиняется гиперболической зависимости, т. к. в уравнение $y=kx^n$, значение n изменяется от 2 до 5 (таблица 2). В целом, по результатам исследования установлено, что добавки кальция в пределах изученной концентрации увеличивают окисляемость исходного сплава АЖ5К10.

Таблица 2 - Полиномы кривых окисления алюминиевого сплава АЖ5К10 с кальцием, в твёрдом состоянии

Содержание кальция в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии R, %
0.0	773	$y = 3E-05x^4 + 0,000x^3 - 0,054x^2 + 1,420x$	0,988
	823	$y = 0,001x^3 - 0,062x^2 + 1,609x$	0,991
	873	$y = 3E-05x^4 + 0,000x^3 - 0,059x^2 + 1,736x$	0,996
0.01	773	$y = -1E-05x^4 + 0,001x^3 - 0,064x^2 + 1,379x$	0,984
	823	$y = 0,001x^3 - 0,063x^2 + 1,509x$	0,992
	873	$y = 0,001x^3 - 0,064x^2 + 1,646x$	0,997
0.05	773	$y = 0,001x^3 - 0,061x^2 + 1,328x$	0,992
	823	$y = 0,000x^3 - 0,058x^2 + 1,755x$	0,990
	873	$y = 0,000x^3 - 0,059x^2 + 1,565x$	0,996

Продолжение таблицы 2

Содержание кальция в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии R, %
0.1	773	$y = 0,001x^3 - 0,060x^2 + 1,324x$	0,994
	823	$y = 0,001x^3 - 0,060x^2 + 1,574x$	0,995
	873	$y = 0,000x^3 - 0,061x^2 + 1,755x$	0,993
0.5	773	$y = 0,001x^3 - 0,060x^2 + 1,347x$	0,990
	823	$y = 0,001x^3 - 0,065x^2 + 1,575x$	0,992
	873	$y = 0,000x^3 - 0,062x^2 + 1,765x$	0,995
1.0	773	$y = 0,001x^3 - 0,057x^2 + 1,367x$	0,993
	823	$y = 0,001x^3 - 0,065x^2 + 1,582x$	0,995
	873	$y = 0,001x^3 - 0,057x^2 + 1,367x$	0,993

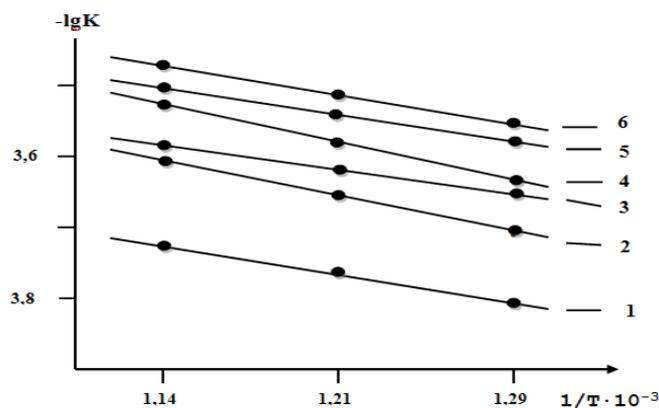


Рисунок 3 - Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплава АЖ5К10(1) с кальцием, мас. %: 0.01(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5); 1.0(6)

Приведенная на рисунке 3 зависимость $\lg K - 1/T$ для алюминиевого сплава АЖ5К10, модифицированного кальцием показывает, что с ростом температуры и содержания кальция скорость окисления растёт.

При окислении сплавов наблюдается медленное, но плавное нарастание толщины оксидной плёнки, которая при 20 минутах полностью предотвращает процесс окисления. По мере роста толщины оксидной плёнки скорость процесса окисления резко затормаживается, а с увеличением температуры растёт. Добавки кальция до 0.05 мас. % незначительно влияют на окисляемость алюминиевого сплава АЖ5К10. Дальнейшее увеличение концентрации кальция повышает окисляемость исходного сплава АЖ5К10 (рисунок 4).

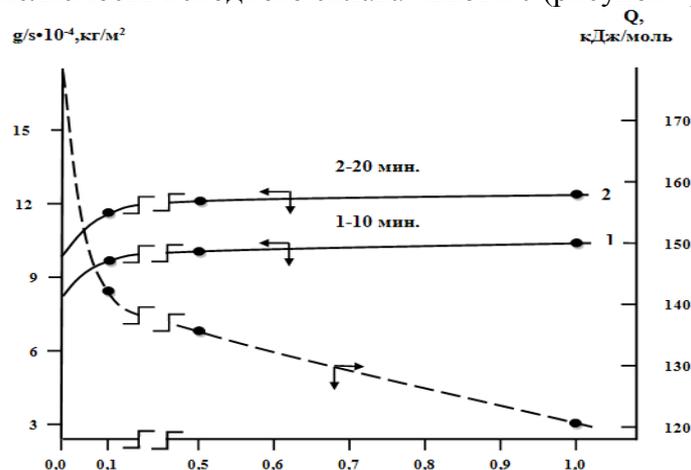


Рисунок 3 - Изохронны окисления сплава АЖ5К10 с кальцием при 773 К

Таким образом, методом термогравиметрии исследована зависимость скорости окисления сплава АЖ5К10 от содержания кальция и температуры. Показано, что скорость окисления сплавов с ростом температуры и концентрации кальция увеличивается. Получены полиномы кривых окисления сплавов и с их помощью установлена, что окисление протекает по гиперболическому механизму.

Библиографический список

1. Отаджонова С.Э., Ганиева И.Н., Махмудова М., Махмадизода М.М. Влияние стронция на кинетику окисления сплава АК1, в твердом состоянии // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. - 2018. -№4 (44). -С. 64-69.
2. Джайлоев Дж.Х., Ганиев И.Н., Хакимов А.Х., Азимов Х.Х. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с кальцием // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. - 2018. - №4. -С. 214-220.
3. Норова М.Т., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б. Кинетика окисления сплава АМг0.2 с лантаном, празеодимом и неодимом, в твёрдом состоянии // Известия Санкт-Петербургского государственного технического институт (технологического университета).- 2018.- №44 (70).- С. 35-39.
4. Ганиев И.Н., Ашурматов Дж.Т., Гулов С.С., Бердиев А.Э. Кинетика окисления сплава АК9М2, легированного скандием // Доклады АН Республики Таджикистан.- 2017.- Т.60.- №10.- С. 552-556.
5. Назаров Ш.А., Ганиев И. Н., Irene Calliari., Бердиев А.Э., Ганиева Н.И. Кинетика окисления сплава Al+6%Li, модифицированного лантаном в твердом состоянии // Металлы. -2018. -№1. -С. 34-40.
6. Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б., Ганиева Н.И. Кинетика окисления сплава Al+6%Li, модифицированного церием // Металлы. -2018. -№.3 -С. 33-38.

УДК 546.175:546.212

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СВИНЦОВОГО СПЛАВА ССу3 С КАЛЬЦИЕМ, В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

Ганиев И.Н.¹, Ниезов О.Х.², Муллоева Н.М.³, Якубов У.Ш.³

¹*Таджикский технический университет им. М.С. Осими*

²*Таджикский национальный университет*

³*Государственное научное учреждение «Центр исследования инновационных технологий при АН Республики Таджикистан»*

г. Душанбе, Республики Таджикистан, ganiev48@mail.ru, omadniezov86@mail.ru, yakubovumarali@gmail.com

Аннотация. Приведены результаты исследования кинетики окисления свинцового сплава ССу3 с кальцием. Показано, что добавки кальция к сплаву Ссу3 увеличивают скорость его окисления, что сопровождается уменьшением величины кажущейся энергии активации от 38.32 до 23.95 кДж/моль.

Ключевые слова: свинцового сплава ССу3, кальций, термогравиметрический метод, кинетика окисления, истинная скорость окисления, энергия активации окисления.

OXIDATION KINETICS OF LEAD ALLOY SSu3 WITH CALCIUM, IN SOLID STATE

Ganiev I.N.¹, Niezov O.H.², Mulloeva N.M.³, Yakubov U.Sh.³

¹*Tajik Technical University named after M.S. Osimi*

²*Tajik National University*

³*State Scientific Institution "Center for the Study of Innovative Technologies under the Academy*

Annotation. The results of a study of the kinetics of oxidation of a lead alloy of SSu3 with calcium are presented. It was shown that the addition of calcium to the CCU3 alloy increases its oxidation rate, which is accompanied by a decrease in the apparent activation energy from 38.32 to 23.95 kJ / mol.

Keywords: SSu3 lead alloy, calcium, thermogravimetric method, oxidation kinetics, true oxidation rate, oxidation activation energy.

Защита металлов и сплавов от окисления в современных условиях производства приобретает важное значение, поскольку ею определяются угар, степень загрязнения оксидными включениями, качество поверхности и т.д. Изучение процессов окисления сплавов необходимо также и для рационального использования раскислителей и комплексных лигатур [1].

Для определения скорости окисления чаще всего пользуются термогравиметрическим методом, который получил широкое применение при изучении кинетики окисления твёрдых и жидких металлов [2-8].

Кинетику окисления сплавов системы ССу3-Са изучали в твердом состоянии термогравиметрическим методом. Сплавы для исследования были получены в печи сопротивления прямым сплавлением компонентов. Взвешивание шихты производили на аналитических весах АРВ-200 с точностью $0.1 \cdot 10^{-6}$ кг.

Для исследования влияния кальция на кинетику окисления сплава ССу3, в твердом состоянии была синтезирована серия сплавов с содержанием кальция от 0.01 до 0.5 мас.%. Исследование проводили в атмосфере воздуха при температурах 473К, 523К и 573К. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов системы ССу3-Са, представлены в таблицах 1, 2 и на рисунках 1-4.

Таблица 1 – Кинетические и энергетические параметры окисления сплава ССу3 с кальцием, в твёрдом состоянии

Содержание кальция в сплаве ССу3, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль
0,0	473К	2,50	38,32
	523К	2,77	
	573К	3,25	
0,01	473К	2,66	35,48
	523К	3,06	
	573К	3,50	
0,05	473К	2,83	33,03
	523К	3,33	
	573К	3,75	
0,1	473К	3,16	29,47
	523К	3,50	
	573К	3,39	
0,5	473К	3,50	23,95
	523К	3,88	
	573К	4,25	

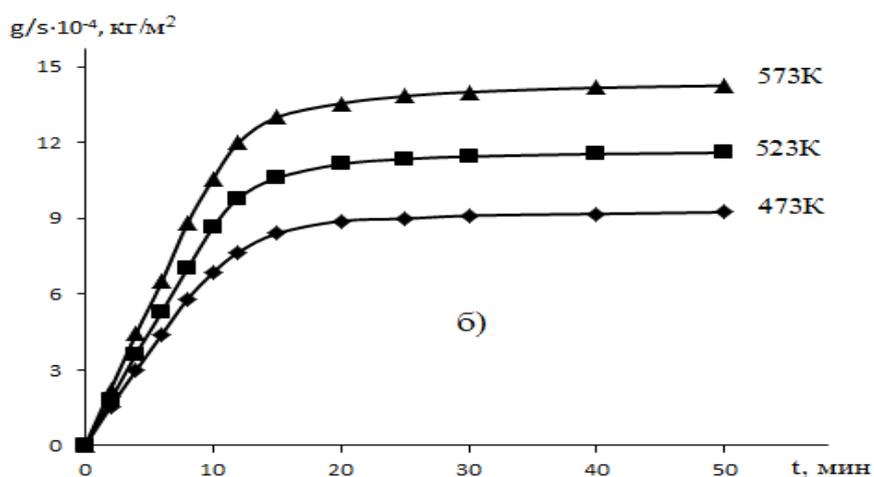
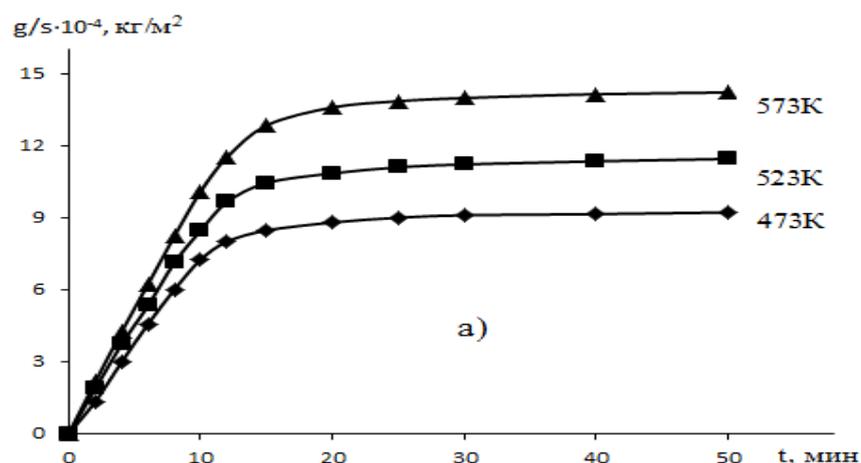


Рисунок 1 - Кинетические кривые окисления сплава ССу3 (а), содержащего 0.01мас.% (б) кальция, в твердом состоянии

Вычисление кажущейся энергии активация. процесса окисления сплавов показывает, что добавки кальция (до 0.5%) повышают скорость окисления сплавов, что сопровождается снижением величины кажущейся энергии активации окисления с 38,32 до 23,95 кДж/моль. (таблица 1).

Скорость окисления сплавов при исследованных температурах несколько больше для сплава ССу3, содержащего 0.01, 0.05, 0.1 и 0.5 мас.% кальция, чем для исходного сплава ССу3. Оксидные пленки, сформировавшиеся в начале процесса, не обладают защитными свойствами, что свидетельствует о росте скорости окисления сплавов от температуры. Скорость окисления, сплавов рассчитаны по касательным, проведённым от начала координаты к кривым окисления по формуле $K=g/s \cdot \Delta t$. Для сплава, содержащего 0.5% кальция к изменяется от $3,50 \cdot 10^{-4}$ до $4,25 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹, при 473, 523 и 573К. Энергия активации процесса окисления, рассчитали по углу наклона зависимости $\lg K-1/T$ для сплавов ССу3 с 0,5 мас.% кальцием, равна 23,95 кДж/моль (таблица 1).

Отмечается повышение скорости окисления образцов от температуры (рисунок 1). Окисление сплавов протекает по разным механизмам. Сплавы с 0.01, 0.05, 0.1 и 0.5 мас.% кальция первоначально окисляются интенсивно, и к 15 мин. процесс становится близким к нулю. При этом наблюдается проявление защитного оксидного слоя пленки.

Кинетические кривые окисления в координатах $(g/s)^2-t$ для сплава ССу3 с 0.01 и 0.5 мас.% кальция представлены на рисунке 2. Результаты математической обработки квадратных кривых окисления для сплавов системы ССу3–Са приведены в таблице 2. Полученные уравнения свидетельствуют о гиперболическом механизме окисления сплавов, т.к. значение n в уравнении в $y=x^{-n}$ составляет $n=2 \div 5$.

Таблица 2 – Результаты математической обработки кривых окисления сплава ССуЗ с кальцием, в твёрдом состоянии

Содержание кальция в сплаве ССуЗ, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии R, %
0,0	473К	$Y^* = -1E-05x^5 + 0,000x^4 - 0,012x^3 + 0,095x^2 + 0,522x^{**}$	0,999
	523К	$y = -7E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,009x^3 + 0,065x^2 + 0,779x$	0,999
	573К	$y = -6E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,009x^3 + 0,070x^2 + 0,899x$	0,999
0,01	473К	$y = -5E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,006x^3 + 0,042x^2 + 0,666x$	0,999
	523К	$y = -7E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,01x^3 + 0,081x^2 + 0,705x$	0,999
	573К	$y = -1E-05x^5 + 0,000x^4 - 0,013x^3 + 0,107x^2 + 0,849x$	0,999
0,05	473К	$y = -3E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,004x^3 + 0,019x^2 + 0,729x$	1,00
	523К	$y = -4E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,004x^3 + 0,009x^2 + 1,001x$	0,999
	573К	$y = -1E-06x^5 + 5E-05x^4 + 0,000x^3 - 0,064x^2 + 1,612x$	0,999
0,1	473К	$y = -5E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,006x^3 + 0,039x^2 + 0,728x$	0,999
	523К	$y = -4E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,004x^3 + 0,008x^2 + 1,097x$	0,999
	573К	$y = -3E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,002x^3 - 0,049x^2 + 1,715x$	0,999
0,5	473К	$y = -3E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,003x^3 + 0,016x^2 + 0,872x$	0,999
	523К	$y = -2E-06x^5 + 0,000x^4 - 0,002x^3 - 0,017x^2 + 1,251x$	0,999
	573К	$y = -2E-06x^5 + 8E-05x^4 - 0,000x^3 - 0,049x^2 + 1,707x$	0,999

* -привесъ сплавов; ** - продолжительность времени окисления.

Изохронны окисления сплавов при 10 и 20 минутах окисления и температуре 573К представлены на рисунке 4. Видно, что с ростом содержания кальция привес сплавов растёт, а значение кажущейся энергии активации уменьшается.

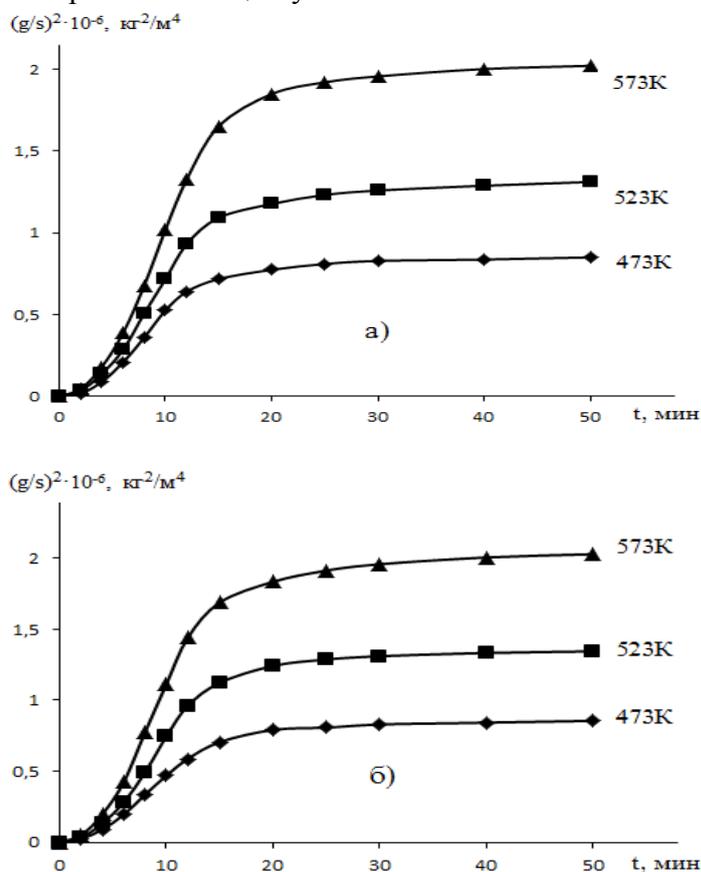


Рисунок 2 - Квадратичные кинетические кривые окисления сплава ССуЗ (а), содержащего 0.01мас. % (б) кальция, в твердом состоянии.

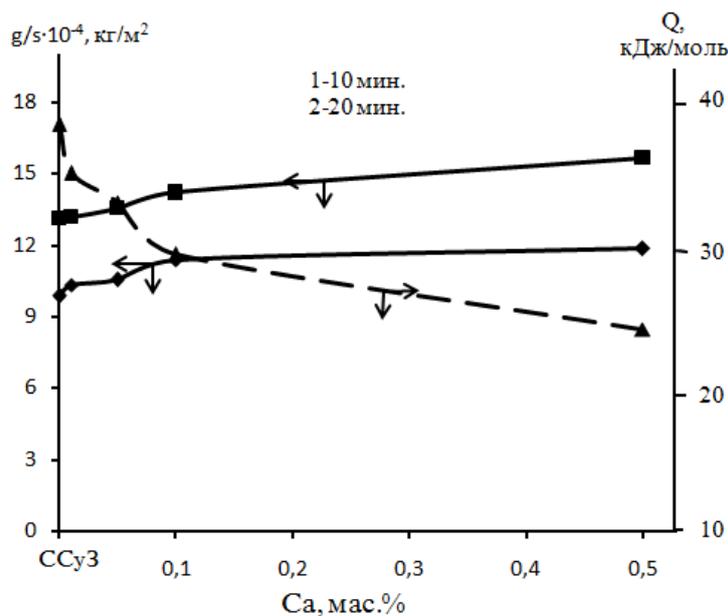


Рисунок 3 - Изохронны окисления сплава ССу3 с кальцием при температуре 573 К

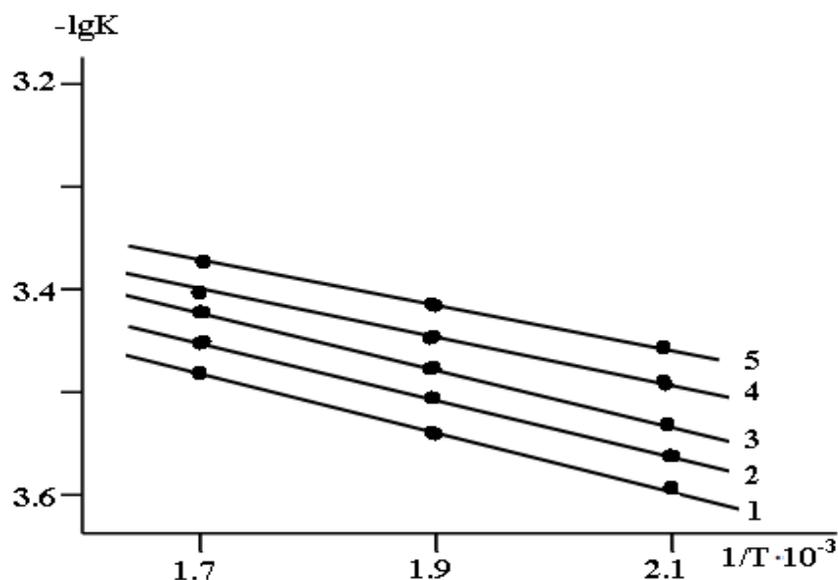


Рисунок 4 - Зависимость lgK от $1/T$ для сплава ССу3 (1) с кальцием мас. %: 0.01(2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5).

Приведенная на рисунке 3 зависимость lgK - $1/T$ для модифицированного кальцием сплава ССу3 показывает, что наименьшее значение энергии активации (23,95 кДж/моль) относится к сплаву, содержащему 0.5% кальция с максимальным значением скорости окисления равным $4.25 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Другим сплавам характерно меньшее значение скорости окисления, чем сплаву ССу3 с 0,5 мас.% кальция.

Библиографический список

1. Лепинских, Б.М. Об окислении жидких металлов и сплавов кислородом из газовой фазы / Б.М. Лепинских, В. Кисилёв // Изв. АН СССР. Металлы.- 1974.- № 5.- С. 51-54.
2. Ганиев И.Н., Ганиева Н.И., Эшова Д.Б. Особенности окисления алюминиевых расплавов с редкоземельными металлами // Металлы. -2018. -№3. -С. 39-47.
3. Норова М.Т., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б. Кинетика окисления сплава АМg0.2 с лантаном, празеодимом и неодимом в твёрдом состоянии // Известия Санкт-Петербургского государственного технического института (технологического университета).- 2018.- №44 (70).- С. 35-39.

4. Ганиев И.Н., Ашурматов Дж.Т., Гулов С.С., Бердиев А.Э. Кинетика окисления сплава АК9М2, легированного скандием // Доклады АН Республики Таджикистан.- 2017.- Т.60.- №10.- С. 552-556.
5. Одинаева Н.Б., Ганиев И.Н, Обидов З.Р., Сафарова Ф.Р. Высокотемпературное окисление сплава Zn+0.5% Al, легированного таллием, в твердом состоянии // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. - 2018. -№1 (41). -С. 113-119.
6. Отаджонова С.Э., Ганиева И.Н., Махмудова М., Махмадизода М.М. Влияние стронция на кинетику окисления сплава АК1, в твердом состоянии // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. - 2018. -№4 (44). -С. 64-69.
7. Джайлоев Дж.Х., Ганиев И.Н., Хакимов А.Х., Азимов Х.Х. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с кальцием // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. - 2018. - №4. -С. 214-220.
8. Норова М.Т., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б. Кинетика окисления сплава АМг0.2 с лантаном, празеодимом и неодимом, в твёрдом состоянии // Известия Санкт-Петербургского государственного технического институт (технологического университета).- 2018.- №44 (70).- С. 35-39.

СЕКЦИЯ 3: ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОЦЕССОВ СВАРКИ, ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ И ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ

УДК 661.665

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

Ширяева Л.С.¹, Галевский Г.В.¹, Саркенов Б.Б.², Гладких И.В.³

¹*Сибирский государственный индустриальный университет,
г. Новокузнецк, Россия, kafcmet@sibsiu.ru*

²*Карагандинский государственный технический университет,
г. Караганда, Республика Казахстан, sarkenovb@mail.ru*

³*Нижегородский государственный технический университет
им. Р.Е. Алексева, г. Нижний Новгород, Россия, nntu@nntu.ru*

Аннотация. В настоящей работе в качестве объекта исследования выбрана технология нанокристаллических соединений хрома карбидизацией хромсодержащего сырья углеводородами в плазменном потоке, генерируемом в трёхструйном прямоточном реакторе. Разработана компьютерная программа, реализующая комплексную многофакторную модель процесса плазменного синтеза и позволяющая осуществлять многовариантные инженерные и исследовательские расчёты параметров эффективной карбидизации хромсодержащего сырья.

Ключевые слова: моделирование, плазмометаллургический синтез, нанопорошки, композиционные покрытия, тугоплавкие соединения

MODELLING OF SYNTHESIS PROCESSES OF CHROME COMPOUNDS IN NANOCRYSTALLINE STATE

Shiryayeva L.S.¹, Galevsky G.V.¹, Sarkenov B.B.², Gladkih I.V.³

¹*Siberian state industrial university,
Novokuznetsk, Russia, kafcmet@sibsiu.ru*

²*Karaganda state technical university,
Karaganda, Republic of Kazakhstan, sarkenovb@mail.ru*

³*Nizhny Novgorod state technical university
of R.E. Alekseev, Nizhny Novgorod, Russia, nntu@nntu.ru*

Abstract. In this work, the technology of nanocrystalline chromium compounds by carbidization of chromiferous raw materials with hydrocarbons in a plasma stream generated in a three-flow straight-through reactor was chosen as the object of study. A computer program has been developed that implements a complex multifactor model of the plasma synthesis process and allows for multivariate engineering and research calculations of the parameters for the effective carbidization of chromium-containing raw materials.

Keywords: modeling, plasma-metal synthesis, nanopowders, composite coatings, refractory compounds.

Компьютерное моделирование – это один из самых эффективных инструментов познания, анализа и проектирования, которым располагают специалисты, ответственные за разработку и функционирование сложных химических и металлургических производств. Идея компьютерного моделирования проста и в то же время привлекательна, она даёт возможность исследователю экспериментировать с объектами в тех случаях, когда делать это на реальном объекте практически невозможно или нецелесообразно. Плазменный синтез представляет собой сложный для исследования металлургический процесс. Это обусловлено его быстротечностью, высокими температурами и малым объёмом зоны карбидообразования. В подобных условиях весьма перспективным представляется модельно-математический подход, предполагающий проведение термодинамического моделирования процессов синтеза, моделирования взаимодействия потоков хромосодержащего сырья и газа-теплоносителя, экспериментального исследования с привлечением метода планируемого эксперимента. Результаты исследований, представленные в работах [1-3], позволяют прогнозировать возможные технологические варианты, параметры и показатели синтеза карбида хрома (таблица 1).

Таблица 1 – Технологические варианты, параметры и показатели синтеза карбида хрома (прогноз)

Технологические параметры и показатели	Технологические варианты		
	карбидизация хрома	восстановление оксида хрома Cr ₂ O ₃	восстановление хлорида хрома CrCl ₃
Мощность реактора, кВт	150	150	150
Расход плазмообразующего газа (азота), кг/с	9·10 ⁻³	9·10 ⁻³	9·10 ⁻³
Начальная температура плазменного потока, К	5400	5400	5400
Температуры закалки, К	2000	2000	2000
Массовая расходная концентрация, кг сырья /кг азота	0,10	0,12	0,15
Степень превращения сырья в карбид	0,96	0,96	0,96
Выход карбида, % масс.	91,4	90,0	91,8
Производительность по карбиду хрома, кг/ч	3,42	2,79	1,69
Интенсивность производства, кг/ч·м ³	2011	1641	994
Расход хромосодержащего сырья, кг/кг	0,90	1,30	2,76
Расход метана, кг/кг	0,84	2,74	0,89
Расход газа – теплоносителя, кг/кг	9,47	11,6	19,70
Удельный расход эл. энергии, кВт·ч /кг	43,85	53,76	88,70
Расход охлаждающей воды, м ³ /кг	1,08	1,32	2,19

Сопоставление различных технологий получения порошков тугоплавких соединений свидетельствует о том, что для достижения наноуровня в первую очередь востребованы технологии, основанные на применении высококонцентрированных энергетических потоков для газификации сырья и формирования целевого продукта при объемной конденсации из газовой фазы. Среди подобных технологий плазменный способ отличается сравнительной простотой реализации и является наиболее изученным и конкурентоспособным [4-6]. Процессы плазменного синтеза условно можно подразделить на три стадии: 1) эволюция исходного сырья, включающая его движение в потоке газа-теплоносителя, нагрев и фазовые переходы; 2) химические реакции, т.е. сам синтез; 3) формирование дисперсного продукта (конденсация, коалесценция, кристаллизация, коагуляция). На завершенность первой стадии, являю-

щейся в случае использования дисперсного сырья лимитирующей и определяющей в связи с этим количественный выход целевого продукта, существенные ограничения накладывают высокие скорости движения реагирующих сред, составляющие в каналах трехструйных прямоточных реакторов в зависимости от рабочих параметров плазмотронов 30 – 60 м/с и тем самым способствующие сокращению времени пребывания сырья при температурах перехода его в паровую фазу (10^{-4} – 10^{-5} с). В связи с этим из всех факторов, влияющих на степень превращения исходного сырья, а именно: теплофизических и термодинамических свойств плазмы и сырья, соотношения массовых расходов плазмообразующего газа и сырья, начальной температуры плазмы, конструктивных особенностей реактора, удельных энергозатрат, организации процесса смешения дисперсного сырья с плазмой и др. – основным лимитирующим фактором является теплообмен высокотемпературного потока газа с движущимися в нем частицами обрабатываемого материала. Следовательно, высокие степени превращения сырья на первой стадии синтеза могут быть достигнуты при таких гидродинамических и энергетических параметрах реакторов, которые обеспечивают за весьма ограниченное время подвод от теплоносителя к дисперсному сырью количества энергии, достаточного для требуемых теплофизических и физико-химических превращений [7,8]. Однако экспериментальное исследование этой стадии синтеза затруднено ввиду её кратковременности и отсутствия надёжно работающих в подобных условиях средств диагностики и контроля и сводится в связи с этим, как правило, к модельно-математическому, позволяющему при определенной «идеализации» процесса выявить влияние на степень перехода сырья в газовую фазу температуры и скорости газового потока в зоне ввода сырья, расхода реагентов, условий ввода и размеров частиц сырья [1].

В настоящей работе в качестве объекта исследования выбрана технология производства карбида хрома карбидизацией хромсодержащего сырья углеводородами в плазменном потоке, генерируемом в трехструйном прямоточном реакторе.

Технологические варианты, параметры и показатели синтеза карбида хрома представлены в таблице 1. При расчёте учитывались возможные потери сырья в реакторе в количестве 4 % и потери продуктов синтеза в системе улавливания в количестве 5 %.

Анализ приведенных в таблице 1 данных показывает, что наиболее перспективным является технологический вариант получения карбида карбидизацией порошка хрома, технико-экономические показатели которого значительно превышают ожидаемые в других вариантах.

Экспериментальные исследования проводились с привлечением метода планируемого эксперимента, что позволило найти зависимости содержания в продуктах синтеза близкого по составу к карбиду карбонитрида хрома и сопутствующих ему примесей от определяющих факторов [1,3,9].

На основе результатов теоретических и экспериментальных исследований разработана компьютерная программа «Обобщённая модель карбидообразования при плазменном синтезе» [10], предназначенная для проведения многовариантных инженерных и исследовательских расчётов содержания в продуктах синтеза карбонитрида хрома и основных примесей, уровня их дисперсности в зависимости от основных технологических параметров. Изменяемыми параметрами синтеза являются: начальная температура плазменного потока, температура закалки продуктов синтеза, количество углеводорода для карбидизации хрома, концентрации водорода, атомарного азота в плазмообразующем газе. Результаты расчётов анализируются. По каждому варианту расчёта формируется отчёт. Структурный состав программы предусматривает: внутреннюю СУБД, интерфейс для ввода данных, вывод отчёта в Microsoft Excel.

Использование программного продукта позволяет осуществлять многовариантные инженерные и исследовательские расчёты по определению содержания карбонитрида хрома и основных примесей, уровня дисперсности, выявлению зависимости содержания от основных параметров. Для создания программного продукта проведён сбор необходимой информации по разработке и освоению технологии плазмометаллургического производства карбо-

нитрида хрома. Для хранения необходимых данных о технологическом процессе создана база данных. Данные из базы передаются в программу, где используются и обрабатываются.

Программа позволяет выполнить расчёт и представить графически результаты исследования зависимости содержания карбонитрида хрома в продуктах синтеза от начальной температуры плазменного потока, температуры закалки продуктов синтеза, количества углеводорода для карбидизации хрома, концентрации водорода и атомарного азота в плазмообразующем газе.

В основу программного продукта положен расчёт содержания карбонитрида хрома в продуктах синтеза, осуществляемый с использованием натурно-модельных данных. Полученные в процессе реализации технологии плазмометаллургического производства карбонитрида хрома натурно-модельные данные представляют собой значения следующих параметров синтеза: начальная температура плазменного потока, температура закалки продуктов синтеза, количество углеводорода для карбидизации хрома, концентрации водорода и атомарного азота в плазмообразующем газе. При проведении вычислительного процесса перечисленные параметры синтеза являются входными данными. Ввод данных осуществляется изменением текущего значения в пределах исследуемого диапазона под контролем преподавателя, за которым закреплены соответствующие дисциплины, что исключает ввод некорректных данных.

Содержание карбонитрида хрома в продуктах синтеза описывается уравнениями первого порядка. Результат проведённых вычислений представляет собой график, по которому определяется характер зависимости содержания карбонитрида хрома в продуктах синтеза и основных примесей от его условий. Затем проводится анализ полученных результатов. Использование программного продукта позволяет анализировать: выход карбонитрида хрома и сопутствующих ему фаз; уровень дисперсности карбонитрида хрома; влияние начальной температуры плазменного потока;

влияние количества углеводорода для карбидизации хрома; влияние концентрации водорода в плазмообразующем газе; влияние концентрации атомарного азота в плазмообразующем газе.

На основании проведённого анализа делаются следующие выводы:

– о прогнозировании содержания карбонитрида хрома и примесей в продуктах синтеза в зависимости от основных параметров (начальной температуры плазменного потока; температуры закалки продуктов синтеза; количества углеводорода для карбидизации хрома; концентраций водорода в и атомарного азота в плазмообразующем газе);

– об оптимальности условий синтеза и получения требуемого содержания карбонитрида хрома в его продуктах;

– о количественном прогнозировании дисперсности карбонитрида хрома.

По каждому варианту формируется отчёт.

Целью проведения многовариантных инженерных и исследовательских расчётов является оптимизация процесса образования карбонитрида хрома путём определения содержания карбонитрида хрома и основных примесей, уровня дисперсности, выявления зависимости содержания продуктов синтеза от его условий.

Основными задачами являются: обеспечение максимального выхода целевого продукта; определение факторов, влияющих на состав продукта; поиск эффективных управляющих воздействий для получения требуемого содержания карбонитрида хрома в продуктах синтеза; развитие у пользователей навыков работы с наиболее распространёнными приложениями; самостоятельное выполнение пользователем (студентом) работы и возможность контроля её преподавателем при обязательной регистрации пользователя.

В программе используются элементы объектно-ориентированного подхода и технология традиционного структурного проектирования. Алгоритм программы должен обеспечивать расчёт и графическое представление результатов исследования зависимости содержания карбонитрида хрома в продуктах синтеза от его параметров. Данное программное обеспечение устанавливается на компьютер при помощи установочного файла Setup.EXE. Основное

рабочее окно содержит все основные закладки, необходимые для дальнейшей работы пользователя, с помощью которых он осуществляет выбор хромсодержащего сырья и вариантов расчёта (рисунок 1).

Выберите вариант продукта синтеза, который Вы хотите изучить				
Вашему вниманию предлагается ряд вариантов продуктов плазмометаллургического синтеза карбонитрида хрома				
Выберите, пожалуйста, варианты продуктов синтеза, которые Вы хотите изучить				
$Cr_3(C,N)_2$	$[Cr_3(C,N)_2 - Cr_{своб}]$	$[Cr_3(C,N)_2 - C_{своб}]$	$[Cr_3(C,N)_2 - Cr_2O_3]$	$[Cr_3(C,N)_2 - N_{своб}]$
Карбонитрид хрома				
<input checked="" type="checkbox"/> Исследование зависимости содержания карбонитрида хрома от начальной температуры плазменного потока;			<input type="button" value="Выделить всё"/>	
<input checked="" type="checkbox"/> Исследование зависимости содержания карбонитрида хрома от концентрации водорода в плазмообразующем газе;				
<input checked="" type="checkbox"/> Исследование зависимости содержания карбонитрида хрома от количества атомарного азота в плазмообразующем газе;			<input type="button" value="Убрать выделение"/>	
<input checked="" type="checkbox"/> Исследование температурной зависимости среднего размера частиц карбонитрида хрома при их укрупнении в плазменном потоке.				
<input type="button" value="Сброс"/>		<input type="button" value="Далее"/>		

Рисунок 1 – Основное рабочее окно программы

Программный продукт позволяет создать шаблон отчёта в Microsoft Excel, в котором представляются результаты расчёта и полученные графические зависимости. Возможен альтернативный вывод полученной информации на экран, принтер или файл, расположенный на внешнем носителе. Далее представлена информация о содержании в продуктах плазмометаллургического синтеза карбонитрида хрома $Cr_{своб}$, $C_{своб}$, Cr_2O_3 , N_2 .

Таким образом, разработанная компьютерная программа представляет собой законченный программный продукт, который позволяет осуществлять оптимизацию параметров плазмометаллургического производства карбида хрома, а также проводить исследования по созданию новых высокоэффективных технологических процессов с использованием тугоплавких нанокарбидов, наноборидов и их композиций.

Библиографический список

1. Ноздрин И.В. Модельно-математическое исследование условий эффективной переработки хромсодержащего сырья в плазменном реакторе / И.В.Ноздрин, В.В.Руднева, Л.С.Ширяева, М.А.Терентьева // Изв. вузов. Чёрная металлургия.– 2012.–№2.– С. 13 – 18.
2. Ноздрин И.В. Термодинамический анализ процессов плазменного синтеза карбида хрома / И.В.Ноздрин // Изв. вузов. Чёрная металлургия.– 2011.–№10.– С. 3 – 7.
3. Ширяева Л.С. Экспериментальное исследование плазмометаллургического синтеза карбида хрома с привлечением метода планируемого эксперимента для различных видов хромсодержащего сырья / Л.С. Ширяева, Г.В. Галевский, И.В.Ноздрин, В.В.Руднева, //Вестник Иркутского Государственного Технического Университета. – 2017.–№ 10.– С. 177-188.
4. Цымбал В.П. Математическое моделирование сложных систем в металлургии : учебник для вузов / В.П. Цымбал. – Кемерово, М. : Издат. объединение «Российские университеты», Кузбассвузиздат. – АСТШ, 2006. – 431 с.
5. Tseluikin V.N. Composite electrochemical coatings: deposition, structure and operational properties. *Advances in Nanotechnology*. 2017. С. 67-90.
6. Shiryaeva L.S. Peculiarities of production of chromium carbonitride nanopowder and its physical-chemical certification / Shiryaeva L.S., Nozdrin I.V., Galevsky G.V.// IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 6. Сер. "6th International Scientific Practical Conference on Innovative Technologies and Economics in Engineering" 2015. С. 012004.

7. Plasma chemical reactor based on a low pressure pulsed arc discharge for synthesis of nanopowders / Карпов I.V., Ushakov A.V., Lepeshev A.A., Fedorov L.Y. // Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics. 2017. Т. 62. № 1. С. 168-173.

8. Моссэ А.Л. Обработка дисперсных материалов в плазменных реакторах / А.Л. Моссэ, И.С. Буров. – Минск : Наука и техника, 1980. – 208 с.

9. Rudneva V.V. Effective Processing of Disperse Raw Materials in a Plasma Reactor / V.V. Rudneva, G.V. Galevskii, E.K. Yurkova // Steel in Translation. – 2007. – Vol. 37. – № 2. – Pp. 115 – 118.

10. Свидетельство № 18396 о регистрации электронного ресурса «Программа «Обобщенная модель карбидообразования при плазменном синтезе» версия 1.0.2» в объединенном фонде электронных ре-сурсов «Наука и образование» РАО / Л.С. Ширяева, И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева. – М. : ИНИПИ, 2012.

УДК 661.665

КЛАССИФИКАЦИЯ И АНАЛИЗ СПОСОБОВ ПРОИЗВОДСТВА И СФЕР ПРИМЕНЕНИЯ ПОРОШКА МОЛИБДЕНА

Ширяева Л.С.¹, Галевский Г.В.¹, Саркенов Б.Б.², Гладких И.В.³

¹*Сибирский государственный индустриальный университет,
г. Новокузнецк, Россия, kafcmet@sibsiu.ru*

²*Карагандинский государственный технический университет,
г. Караганда, Республика Казахстан, sarkenovb@mail.ru*

³*Нижегородский государственный технический университет
им. Р.Е. Алексева, г. Нижний Новгород, Россия, nntu@nntu.ru*

Аннотация. Проведён анализ современного состояния производства и применения порошка молибдена. Молибден широко применяется в различных отраслях промышленности, что обусловлено его уникальными физико-химическими свойствами, такими как высокая прочность, коррозионная стойкость и температура плавления. Большинство жаростойких сплавов содержит молибден, он входит в состав наиболее кислотостойких сплавов, сопротивляющихся действию всех минеральных кислот, кроме плавиковой.

Ключевые слова: порошковая металлургия, молибден, плазменный синтез, реактор.

CLASSIFICATION AND ANALYSIS OF WAYS OF PRODUCTION AND SCOPES OF MOLYBDENUM POWDER

Shiryayeva L.S.¹, Galevsky G.V.¹, Sarkenov B.B.², Gladkih I.V.³

¹*Siberian state industrial university,
Novokuznetsk, Russia, kafcmet@sibsiu.ru*

²*Karaganda state technical university,
Karaganda, Republic of Kazakhstan, sarkenovb@mail.ru*

³*Nizhny Novgorod state technical university
of R.E. Alekseev, Nizhny Novgorod, Russia, nntu@nntu.ru*

Abstract. The analysis of the current state of production and use of molybdenum powder. Molybdenum is widely used in various industries, due to its unique physicochemical properties, such as high strength, corrosion resistance and melting point. Most heat-resistant alloys contain molybdenum, it is part of the most acid-resistant alloys that resist the action of all mineral acids, except hydrofluoric.

Keywords: powder metallurgy, molybdenum, plasma synthesis, reactor.

Научный и прикладной интерес к молибдену вызван тем, что он обладает такими свойствами как тугоплавкость, высокая жаропрочность, низкий коэффициент термического расширения, коррозионная стойкость, высокие упругие свойства. Большинство жаростойких сплавов содержит молибден, он входит в состав наиболее кислотостойких сплавов, сопротивляющихся действию всех минеральных кислот, кроме плавиковой [1].

Сведения о ведущих отечественных и зарубежных производителях молибдена позволяют представить следующую классификацию известных способов его получения и основных областей применения (рисунок 1).

Основной промышленный способ производства молибдена - восстановление чистого триоксида молибдена водородом, в результате которого получают порошкообразный металл, превращаемый потом в компактные заготовки методом порошковой металлургии или плавкой [2].

Триоксид молибдена восстанавливают водородом в многотрубных печах с непрерывным или периодическим передвижением лодочек с восстанавливаемым материалом вдоль трубы или в трубчатых вращающихся печах непрерывного действия. Сухой водород подают в печи противоточно движению материала. Процесс можно проводить в одну или две стадии. Предпочтение отдается двухстадийному восстановлению, в особенности в том случае, когда необходимо получить тонкодисперсный порошок определенной зернистости, предназначенный для превращения в компактный металл методом порошковой металлургии [2].

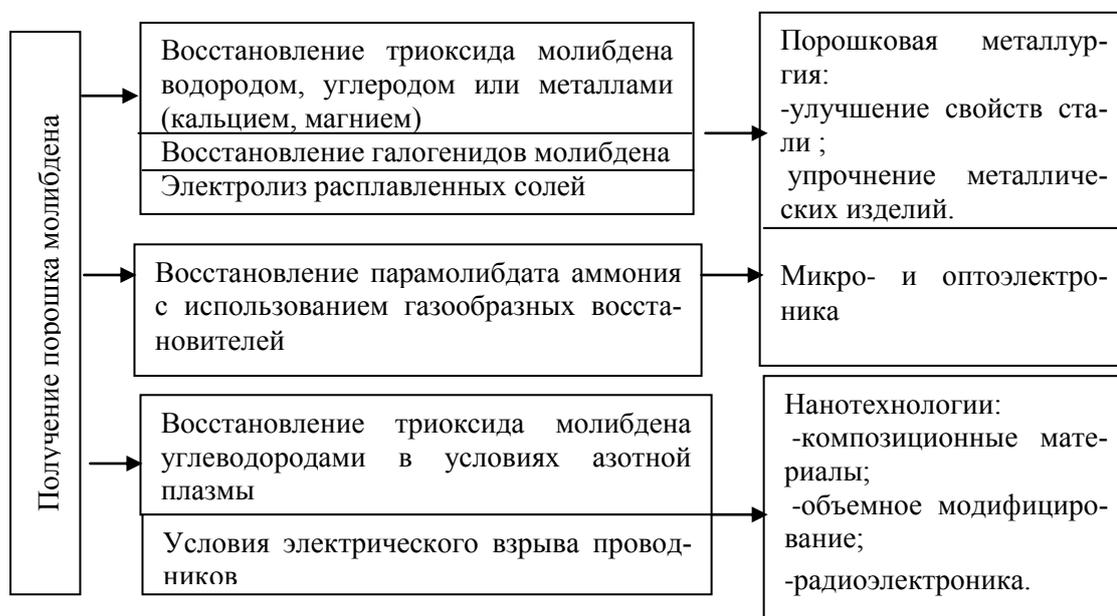


Рисунок 1 – Классификация способов получения и основных областей применения порошка молибдена

При одностадийном процессе получают грубозернистые порошки вследствие того, что водород, содержащий пары воды, в этом случае находится в длительном контакте с восстанавливаемыми оксидами молибдена. Это благоприятствует росту зерен. Кроме того, при одностадийном восстановлении низкая производительность печей обусловлена большим различием в насыпной массе триоксида молибдена (0,4 – 0,5 г/см) и молибденового порошка (2,5 г/см³).

Известны и другие промышленные способы получения молибдена: восстановление триоксида молибдена углеродом или металлами (кальцием, магнием); термическая диссоциация или восстановление галогенидов молибдена; электролиз расплавленных сред [3,4]. Прямая переработка рудных концентратов молибдена в среде ионных расплавов и получение целевых продуктов на стадии металлургического передела обеспечивает получение тонкодисперсного металлического порошка [5]. Процесс получения молибдена состоит из двух ступеней: высокотемпературного растворения исходных оксидов в расплавах солей щелочных металлов и восстановления полученного карбида молибдена путём введения металлического магния в солевые расплавы. Процесс ведется при температуре 1170 - 1270 К, а содер-

жание примесей в целевых продуктах не превышает 2 - 3 % мае.

Порошок молибдена традиционной гранулометрии, полученный промышленными способами производства, широко применяется для улучшения свойств стали и упрочнения металлических изделий.

Молибден существенно улучшает свойства стали, придавая ей однородную мелкокристаллическую структуру. Понижая температуру эвтектоидного распада стали, молибден расширяет температурный интервал закалки и отпуска и влияет на глубину прокаливаемости стали. Молибден повышает механические свойства стали – предел упругости, сопротивление износу и удару. Одно из наиболее ценных свойств молибдена – его способность устранять хрупкость при отпуске хромникелевой стали. Молибден применяют также для легирования чугуна. Введение в чугун 0,2-0,5 % молибдена уменьшает размер зерна серого чугуна, улучшает его свойства при высоких температурах и износоустойчивость. Из кремнемолибденового чугуна изготавливают кислотостойкую аппаратуру.

В настоящее время также существуют разработки получения высокочистого молибдена методом электронно - лучевой технологии. Отличительными чертами термических электронно-лучевых процессов являются достижение высоких температур в малых по размеру областях, отсутствие загрязнения, возможность быстрого перемещения луча. В работе [6] описан способ получения порошков молибдена восстановлением парамолибдата аммония с использованием газообразных восстановителей. Способ включает нагрев парамолибдата аммония сначала в атмосфере смеси водорода и азота, затем нагрев в атмосфере водорода. Нагрев в атмосфере смеси водорода и азота ведут равномерно до достижения температуры 723-923 К со скоростью 423-473 К/час при соотношении водорода и азота в смеси (0,3-0,7):(0,7-0,3) соответственно. Нагрев в атмосфере водорода ведут до температуры 1023-1173°C с выдержкой при данной температуре в течение 0,5-2,0 часов. Способ обеспечивает достижение суммы положительных характеристик готового материала, таких как чистота, дисперсность и однородность фракционного состава, насыпной вес. Эти характеристики позволяют существенно улучшить характеристики конечного продукта - приборов микро- и оптоэлектроники. Полученные порошки представляют собой частицы сфероидальной формы и минимальной поверхностью, размером частиц 0,5-1,0 мкм с однородным фракционным составом (содержание частиц размером 0,5-1,0 мкм составляет 90%), высоким насыпным весом (3,6-4,0 г/см³).

Разработка новых металлических материалов с высокими физическими свойствами по существу исчерпала все возможности существовавших до сих пор классических металлургических процессов. Настоящие и будущие требования относительно повышения прочности, коррозионной стойкости, магнитных и электрических свойств и других физических параметров могут быть выполнены путем применения новых нетрадиционных способов производства чистых металлов и сплавов. К таким способам относится плазмометаллургическое получение нанодисперсных порошков. Получаемый традиционным способом порошок молибдена не соответствует современным требованиям по дисперсности, поэтому в настоящее время существует устойчивый спрос на НДП (нанодисперсный порошок) молибдена, особенно на территории России, что обусловлено отсутствием его производителей [4]. Поэтому становится актуальной задача получения молибдена в наносостоянии.

Технология, описанная в работах [7-9], позволяет получать нанодисперсные порошки тугоплавких металлов и соединений. Для генерации плазменного потока используются три электродуговых плазмотрона ЭДП-104А, в качестве плазмообразующего газа используется азот [7]. Технологическая сущность заключается в следующем: триоксид молибдена и углеводород вводят в предварительно нагретый до 4273 – 5273К инертный газ (азот), процесс восстановления ведут при 2073 – 2773К с последующим охлаждением продукта со скоростью 10⁴ – 10⁵ К/с. м. Данный способ даёт возможность получать НДП молибдена с размером частиц 30 – 50 н.

Особенные свойства получаемых методами плазменного восстановления и синтеза порошков металлов и соединений дают основание прогнозировать их применение:

- в области основного химического синтеза неорганических и металлоорганических со-

единений, где следует ожидать: воздействия на кинетику и термодинамику химических реакций - упрощении технологии синтеза и осуществлении ранее не возможных прямых синтезов;

- в порошковой металлургии для улучшения качества изделий, ранее получаемых на основе крупных металлических порошков, например, трудноспекаемых; интенсификации процессов спекания и соединения разнородных материалов; получения материалов с особыми свойствами, например, постоянных магнитов с высокой коэрцитивной силой; использование порошков для дисперсионного упрочнения металлов и сплавов; применение порошков для создания высококачественных покрытий поверхностей изделий;

- в радиоэлектронике для получения магнитодиэлектриков и искусственных диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью, ферритов из высокодисперсных металлов, материалов с особыми полупроводниковыми свойствами. При применении нанодисперсных порошков возможно получение высокоплотных изделий без предварительного фракционирования частиц и при существенно меньшей плотности первичного брикета. Наряду с другими достоинствами нанодисперсные порошки должны иметь минимальное число объемных дефектов, что создает возможность получения материалов с плотностью, близкой к расчетной. Применение нанодисперсных порошков должно обеспечивать получение компактных металлов при температурах спекания существенно более низких, чем при использовании порошков стандартной гранулометрии.

Одним из наиболее характерных свойств НДП молибдена, вследствие избыточной свободной энергии поверхности и неравновесности, присущей нанодисперсным системам, является повышенная химическая активность, наиболее часто проявляющаяся в активной окисляемости порошков, которая при неприятии специальных мер приводит к самовозгоранию. Анализ свойств плазменных порошков молибдена свидетельствует, что чистая, то есть не содержащая сорбируемых газовых примесей, поверхность, как правило, пирофорна. Пирофорность может быть связана с наличием метастабильных кристаллических фаз.

Порошки молибдена, полученные плазмометаллургическим восстановлением его триоксида углеводородами в азотной плазме не пирофорны, что объясняется значительной пассивирующей способностью сорбированного оксида углерода.

НДП молибдена позволяет получать жаро- и кислотостойкие сплавы с повышенными коррозионными и физическими свойствами, которых не удастся достичь при использовании порошка молибдена, получаемого восстановлением его триоксида в атмосфере водорода, при этом требуется значительно меньшее его количество.

Другим шагом на пути создания новых технологий получения порошков молибдена стала разработка метода его получения в условиях электрического взрыва проводников. В вакууме или в инертном газе между двумя электродами создается высокое напряжение и подается проволока. При прохождении огромного тока проволока взрывается и формирует нанопорошок. В работе [10] описан способ получения НДП молибдена в условиях электрического взрыва проводников. Для получения нанопорошков взрывали молибденовые проводники диаметром 0,3 и 0,2 мм, длиной 0,07 и 0,06 м. Содержание примесей металлов в молибденовом проводнике составляло ~0,4 мас. %. Анализ полученных результатов показал, что продукты электровзрыва молибденовых проводников представляют собой порошки, частицы которых имеют сферическую форму. Среди частиц микрометрового диапазона имеются частицы, диаметр которых меньше, чем 100 нм.

Эксплуатационные характеристики твердых сплавов на основе молибдена существенно зависят от дисперсности порошка молибдена и улучшаются с ее повышением.

Сопоставление технологических возможностей различных методов показывает, что самый высокий уровень дисперсности достигается при формировании частиц из парогазовой смеси, в процессах электронно-лучевого, лазерного и плазмометаллургического восстановления, который характеризуется относительной простотой аппаратного оформления и высокой производительностью.

Библиографический список

1. Зеликман А.Н. *Металлургия редких металлов*/ А.Н. Зеликман, Б.Г. Коршунов – М: *Металлургия*, 1991. – 432 с.
2. Лыкасов А.А. *Металлургия вольфрама и молибдена: уч. Пособие* / А.А. Лыкасов, Г.М. Рысс, В.М. Жихарев. – Челябинск: ЮУрГУ, 2007 – 80 с.
3. Каренгин А.Г. *Плазменные процессы и технологии*/ А.Г. Каренгин; Томский Политехнический Университет. – Томск: ТПУ, 2009. – 144 с.
4. Каламазов Р.У. *Высокодисперсные порошки вольфрама и молибдена* / Р.У. Каламазов, Ю.В. Цветков, А.А. Кальков. - М: *Металлургия*, 1988.– 360 с.
5. Клименко Г.Л. *Применение метода ионного обмена в технологии получения вольфрама и молибдена высокой чистоты* / Г.Л. Клименко, А.А. Блохин [и др.] // *Металлы*. – 2001.– № 3.– с. 49.
6. Пат. РФ 2358030 МПК С22В34/34. *Получение молибдена с помощью газообразных восстановителей* / Воробьева М. В., Едренникова Е.Е., Иванов В.В., Левашов Е.А., Ракова Н. Н., ОАО "Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности "ГИРЕДМЕТ". – Заявл.16.07.2007.– Оpubл. 10.06.2009.
7. Ширяева Л.С. *Применение нанокарбонитрида хрома в композиционных гальванических покрытиях на основе никеля* / Л.С. Ширяева, И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // *Вестник Сибирского государственного индустриального университета*. – 2014. – № 3 (9).– С. 48-52.
8. Ноздрин И.В. *Исследование характеристик реактора для плазмометаллургического производства тугоплавких боридов и карбидов* / И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*.– 2011.– № 8.– С. 27-32.
9. Ширяева Л.С. *Особенности производства нанодисперсного порошка молибдена в плазмометаллургическом реакторе промышленного уровня мощности* / Л.С. Ширяева, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // *Вестник Магнитогорского Государственного Технического Университета*. – 2017.–№ 4.– С. 65 -73.
10. Ильин А.П. *Получение нанопорошков молибдена методом электрического взрыва проводников*/ А.П. Ильин, О.Б. Назаренко, Д.В. Тихонов, Л.О. Толбанова // *Известия Томского политехнического университета*. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 31–35.

УДК 621:624.011.78

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОЦЕССА ФОРМООБРАЗОВАНИЯ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ

Ким К.К.¹, Иванов С.Н.²

¹*Петербургский государственный университет путей
сообщения Императора Александра I»,
г. Санкт-Петербург, Россия, kimkk@inbox.ru*

²*Комсомольский-на-Амуре государственный университет,
г. Комсомольск-на-Амуре, Россия, snivanov57@mail.ru*

Аннотация. Разработка покрытий из композитных материалов привела к созданию специальных устройств, эффективно работающих в условиях одновременно действующих механических усилий и электрических нагрузок. Рассмотрены технологические вопросы обеспечения процесса формирования покрытий, обладающих высокими триботехническими и электрическими характеристиками. Показана реализация изоляционной системы статора асинхронного двигателя на основе композитного материала с антифрикционным модификатором.

Ключевые слова: Герметичный электропривод, полимерный композитный материал, изоляционное покрытие, триботехнические характеристики

THE TECHNOLOGY OF THE FORMING PROCESS OF THE MULTIFUNCTIONAL COMPOSITE COATINGS

Kim K.K.¹, Ivanov S.N.²

¹ *Sankt-Petersburg State Transport University Emperor Alexander I, St. Petersburg, Russia, kimkk@inbox.ru*

² *Komsomolsk-na-Amure State University, Komsomolsk-na-Amure, Russia, snivanov57@mail.ru*

Abstract. *The development of coatings made of composite materials has led to the creation of special devices that work effectively in conditions of simultaneous mechanical forces and electrical loads. The technological issues of providing the process of forming coatings with high tribotechnical and electrical characteristics are considered. Shows the implementation of the insulation system of the stator of the induction motor on the basis of a composite material with a friction modifier.*

Key words: *Sealed electric drive, polymer composite material, insulation coating, tribotechnical characteristics.*

Создание новых материалов с моделируемыми эксплуатационными свойствами является основой не только повышения эффективности технических систем, но и позволяет создавать новые устройства специального назначения. В частности, фирмой Siemens выпускается герметичный электропривод переменного тока компрессорной установки мощностью 20 МВт для добычи с большой глубины сопутствующих газов [1]. Другим примером является целый класс устройств для генерации и транспортирования тепловой энергии, использующих в качестве герметизирующего покрытия модифицированный изоляционный материал - это практически единственный реально работоспособный вариант устройства для тяжелых эксплуатационных условий [2-4]. Применение герметичных электроприводов целесообразно не только для компрессоров, но и технологических центрифуг, перемешивающих устройств, насосов, установок, обеспечивающих полное отсутствие утечек реагирующих и загрязняющих компонентов в окружающую среду, работу с огнеопасными компонентами, эксплуатацию при высоких и низких давлениях и температурах.

Практическая реализация таких установок связана с одним из перспективных научно-технических направлений, затрагивающих стратегические интересы всех промышленно развитых стран - разработкой и производством композитных материалов с заданными физико-химическими характеристиками. Очевидно, что повышение эффективности электротехнической установки обеспечивается герметизацией токоведущих частей за счет их капсулирования. Капсулирование состоит в том, что изоляция, например обмотки статора защищается от воздействия внешней среды посредством литой оболочки из композитного материала. Однако специальные исследования, показали, что на практике имеется возможность не только обеспечить более высокий класс электробезопасности установки, но и увеличить ресурс, упростить конструкцию, повысить ее структурную надежность, снизить затраты на техническое обслуживание и ремонт, расширить диапазон эксплуатационных режимов за счет синтеза композитного покрытия, в котором совмещены функции электроизоляционных и триботехнических систем [5].

Технологической основой создания герметичного покрытия, обладающего высокими механическими характеристиками, является разработка и внедрение специальных процессов, обеспечивающих создание композитных материалов с заданными эксплуатационными свойствами. При этом сам технологический процесс существенно влияет на физико-химические характеристики композитов, зависящих от количественного и качественного состава образующих их структуру элементов.

Интегральные характеристики композитного материала определяются его структурой и свойствами отдельных составляющих. В случае отсутствия точной математической модели объекта исследования, которым является композитный материал, обеспечение его требуемых свойств может быть реализовано методами имитационного моделирования. Имитационная модель может быть построена на основе физического представления об объекте исследования. При этом физическая модель композитного материала сводится к высокодисперсной структуре, в которой отдельные элементы находятся в агрегатном состоянии, причем коллоидные частицы имеют термодинамические свойства соответствующей фазы состояния. Капсулирующий материал после процесса полимеризации является гетерогенным, характеризуется относительной нерастворимостью компонент, имеющих детерминированные границы раздела в пределах исследуемого объекта. Определение топологии отдельных элементов в структуре материала, связано с решением уравнения Ван-дер-Ваальса, позволяющего учесть факторы межмолекулярного воздействия нехимического происхождения.

Следует отметить, что стоимость герметичных установок выше стоимости однотипного оборудования обычного исполнения на 30 %, однако это в ряде случаев не является определяющим фактором вследствие экономического эффекта, достигаемого улучшением показателей надежности, безопасности и долговечности установки. Капсулирование композитными материалами установок позволяет значительно увеличить интервалы технического обслуживания при одновременном увеличении времени наработки на отказ. По статистике компании HERMETIC-Pumpen GmbH среднее время наработки на отказ для циркуляционных насосов с капсулированными электродвигателями составляет 7,5 лет, а насосов с традиционными электродвигателями – 2 года. Электротехнические установки, использующие изоляционные композитные материалы, характеризуются более высокой электробезопасностью. Герметичное исполнение коробок выводов, кабельной проводки и других элементов не только исключает к ним доступ газа или жидкости, но и предотвращает выброс вредных веществ в атмосферу, что позволяет использовать их в пищевой или медицинской промышленности. Капсулирование позволяет обеспечить требуемый класс безопасности при работе в агрессивных или токсичных средах. Кроме этого, использование композитных материалов повышает устойчивость установки к механическим воздействиям и приводит к снижению уровня собственных вибраций и шума. Кроме этого, герметичные установки более компактны, что позволяет устанавливать их в труднодоступных местах.

Таким образом, эффективная работа целого класса специальных электротехнических устройств, предназначенных для эксплуатации в условиях перепада температур, повышенной влажности, давления, радиации, вибрации, зависит от степени защиты, может быть обеспечена применением изоляционных покрытий из полимерных композитных многослойных материалов (ПКМ) с заданными физико-химическими характеристиками.

Анализ существующих технологических подходов показывает, что реализация составных покрытий из полимерных материалов может быть осуществлена на основе процессов формообразования покрытий, основанные на различных операциях переработки композиционных материалов.

Цель исследования - разработка многофункционального покрытия привода на базе асинхронного двигателя с использованием термореактивных полимерных композитных материалов. Соответственно задача исследования - разработка технологического процесса формирования изоляционного покрытия, выполняющего функцию радиального и/или радиально-упорного подшипника скольжения.

Возможность одновременного использования изоляционного покрытия в качестве трибосопряжения следует из анализа работ [6,7], показывающих возможность его формирования и изготовления с использованием полимерных композиционных материалов. Технологической основой формирования покрытия являются способы радиальной намотки и центробежного литья изделий из полимерных композиционных материалов на основе эпоксидной смолы со специальными наполнителями. Основные технологические трудности с точки зрения автоматизации технологических операций формообразования литьевых эпоксидных ком-

паундов вызывают перемешивание смолы с наполнителями, дозирование и смешивание компаунда с отвердителем в заданных пропорциях и формирование и отверждение поверхности.

Для автоматизации процесса применяются различные виды оборудования: смесители, собирающие смесь со стенок и дна рабочего аппарата и дающие минимальное количество воздушных включений, установки непрерывного действия, содержащие подающие составные части композиции шестеренчатые насосы, весы с контролирующим процентное соотношение ингредиентов клапаном или регулирующей клапан в магистрали, обеспечивающий вязкость и давление смолы и др. Формирование поверхности включает такие технологические операции, как подготовка исходных компонентов смолы, модификаторов, отвердителя; смешивание эпоксидной смолы с наполнителями и получение композиции; дозирование композиции и отвердителя; смешивание и подача композита; формообразование полимерной поверхности; процессы отверждения, термообработки и механической обработки покрытия.

Основные компоненты установки для автоматического формообразования покрытия, разработанные в Тихоокеанском государственном университете (ТОГУ) [7], показаны на рисунках 1-3.



Рисунок 1 - Установка для автоматической намотки



Рисунок 2 - Дозирующе-смешивающий аппарат



Рисунок 3 – Смеситель

Проведенные исследования показали, что определяющими факторами, влияющими на структуру и свойства покрытия, являются параметры технологического процесса - температура и давление, обеспечивающие однородность структуры, минимальный уровень остаточных усадочных и термических напряжений, высокую степень завершенности процессов отверждения и кристаллизации. При формировании покрытия радиальной намоткой определяющей является степень уплотнения и равномерность пропитки армирующих волокнистых наполнителей. Методы и приемы уплотнения волокнистых наполнителей зависят от физико-механических свойств состава композиции и наполнителей, технологической оснастки и оборудования. Прочностные свойства волокнистых наполнителей являются важнейшими характеристиками и требуют внимательного изучения при разработке технологического и аппаратурного оформления процессов, контроля формирования изделий методом намотки.

Формование покрытия связано с пропиткой волокнистых наполнителей связующими. На скорость пропитки и производительность процесса формования в целом влияют многие факторы, в частности, проницаемость наполнителей. Проницаемость является технологической характеристикой любого наполнителя и зависит от типа волокон, их ориентации и степени уплотнения. Техническими характеристиками волокон являются разрывная нагрузка и плотность. В процессе намотки степень уплотнения наполнителя на оправке определяется его натяжением. При прямой радиальной намотке давление на цилиндрическую оправку связано с усилием натяжения и определяется радиусом оправки, шириной полосы для рулонных материалов или шагом намотки для нитей и жгутов, плотно упаковываемых в пределах слоя.

Повышенная прочность намотанных пластиков связана с созданием предварительного натяжения волокон в композиции, которое не должно превышать в среднем 30 % разрывной нагрузки волокнистого материала. При этом обеспечивается степень уплотнения армирующих наполнителей, например, в стеклопластиках до 95 % требуемой прочности. Особенно интенсивному давлению подвержена оправка в начальный период отверждения, когда действующие давления в 2-4 раза превосходят нагрузки от натяжения волокнистого наполнителя при намотке. К моменту окончания термообработки давление армированного композиционного полимерного материала на оправку снижается до 30-60 % от первоначального, а при небольшом исходном натяжении может стать равным нулю. При намотке на холодную оправку остаточное давление составляет не более 10 % начального натяжения, более того, возможно даже отслоение стенки изделия от оправки. В стеклопластиках малое натяжение приводит к более высокому уровню остаточных напряжений из-за термической усадки связующего. Поэтому для композиционных материалов, работающих в режиме узла трения, необходимо проведение специального исследования влияния натяжения армирующего по-

лотна и температурного режима отверждения на уровень напряжений в материале, т.к. наличие специальных наполнителей сказывается на характере процесса полимеризации. Отработка оптимальных технологических режимов для различных армирующих материалов позволяет улучшать их эксплуатационные свойства.

Экспериментально установлено, что формировать покрытия целесообразно методом намотки волокна, пропитанного эпоксидной смолой с порошковыми наполнителями (фторопласт, дисульфид молибдена) и алюмосиликатным модификатором с повышенным коэффициентом теплопроводности. Для обеспечения антифрикционных свойств изоляционному покрытию на внутреннюю поверхность армированной цилиндрической заготовки полимерный литевой состав наносится центробежным способом. Технология центробежного литья позволяет уменьшить суммарную трудоемкость процессов, сокращая время изготовления покрытия требуемых размеров и обеспечивая достаточную степень точности изделий, значительно уменьшает количество отходов при выполнении финишных операций, необходимых для достижения требуемых допусков размеров и чистоты рабочих поверхностей.

Параметры триботехнических характеристик сформированного покрытия исследованы в соответствии с ГОСТ 11262-2017 на базе машины физического трения в лаборатории композитных материалов ТОГУ. При осевом нагружении образцов измерялись размеры покрытия в зоне разрыва для определения площади поперечного сечения. Результаты измерений прочности на растяжение и сжатие представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Прочностные характеристики покрытия

Величины	Номер образца					Среднее значение
	1	2	3	4	5	
	Растяжение					
Сила F , Н	380	350	410	370	360	374
Площадь S , мм ²	10,41	6,54	11,87	10,76	7,31	9,378
Напряжение σ , МПа	36,5	53,51	34,54	34,38	49,42	41,63
Сжатие						
Сила F , Н	3470	3180	3260	2700	3750	3272
Площадь S , мм ²	38,7	35,76	38,90	32,70	41,38	37,488
Напряжение σ , МПа	89,7	88,9	83,8	82,6	90,6	88,1

Анализ результатов измерений прочности показывает, что для модифицированного покрытия средняя прочность на растяжение составляет около 42 МПа, а на сжатие – 88 МПа, прочность исходного материала матрицы на растяжение, отлитой при частоте вращения 5 с^{-1} , составляет в среднем около 30 МПа. В процессе испытаний покрытия с осевой нагрузкой в диапазоне изменяемых давлений 2,5...15 МПа и скоростей скольжения 2...6 м/с определены триботехнические характеристики ПКМ. В табл. 2 и 3 приведены зависимости коэффициента трения от номинального давления и скорости скольжения.

Таблица 2 - Зависимость коэффициента трения покрытия от давления при фиксированной скорости скольжения

Скорость скольжения 2 м/с					
Давление, МПа	4	6	8	10	12
Коэффициент трения	0,100	0,080	0,056	0,044	0,038
Скорость скольжения 4 м/с					
Давление, МПа	4	6	8	10	12
Коэффициент трения	0,120	0,080	0,060	0,042	0,030
Скорость скольжения 6 м/с					
Давление, МПа	4	6	8	10	12
Коэффициент трения	0,080	0,060	0,041	0,036	0,032

Таблица 3 - Зависимость коэффициента трения покрытия от скорости скольжения при номинальном давлении

Давление 5 МПа					
Скорость скольжения, м/с	2	3	4	5	6
Коэффициент трения	0,086	0,084	0,082	0,075	0,065
Давление 7,5 МПа					
Скорость скольжения, м/с	2	3	4	5	6
Коэффициент трения	0,058	0,060	0,064	0,057	0,050
Давление 10 МПа					
Скорость скольжения, м/с	2	3	4	5	6
Коэффициент трения	0,046	0,047	0,049	0,042	0,038
Давление 12 МПа					
Скорость скольжения, м/с	2	3	4	5	6
Коэффициент трения	0,040	0,038	0,036	0,032	0,028

Полученные результаты показали, что коэффициент трения в пределах давлений 2,5... 15 МПа и скоростей скольжения 2...6 м/с изменяется от 0,03 до 0,12. Из проектных параметров наиболее значимое влияние на коэффициент трения покрытия оказывает нагрузка. На рис.4 приведен образец статора асинхронного двигателя с покрытием, модифицированным полимерным композитным материалом, изготовленный в ТОГУ.



Рисунок 4 – Сформированное покрытие из композитного материала

Заключение. Покрытия на базе модифицированных полимерных композиционных материалов с использованием технологий центробежного литья и радиальной намотки обеспечивают возможность разработки специальных электротехнических устройств. Технологический подход к формообразованию и изготовлению изолирующего триботехнического покрытия одновременно обеспечивает низкое трение в элементах скольжения и высокий класс электробезопасности устройства при сохранении требуемого уровня надежности. Эффективность применения композитных материалов с использованием новых композиционных материалов позволяет снизить затраты на ремонт и восстановление, а в целом может рассматриваться как одно из мероприятий повышения их эффективности при инновационной модернизации технического оборудования.

Библиографический список

1. Дурыманов В. В. На суше и под водой: капсулированный компрессорный агрегат STC-ECO компании Siemens / В. В. Дурыманов, С. А. Леонтьев, В. В. Седов // Турбины и дизели – 2010. – № 2. – С. 10-15.
2. Электромеханические генераторы тепловой энергии [Электронный ресурс]: монография / К. К. Ким, С. Н. Иванов. - Электрон. дан. и прогр. (12 Мб). - Саратов: Ай Пи Эр Медиа, 2019. - 289 с.
3. Пат. № 150936 U1 Российская Федерация, МПК7 H02N. Теплогенерирующий электромеханический преобразователь / К.К. Ким, С.Н. Иванов, Т.С. Титова; заявитель и патентообладатель Петербургский гос. ун-т путей сообщения.- № 2014138671/1; заявл.

24.09.2014; опублик. 10.03.2015. Бюл. № 7. - 2 с.

4. Пат. № 2410852 РФ, МПК7 Н 05 В 6/10, F25B 29/00, B21D 5/012. Теплогенерирующий электромеханический преобразователь / К.К. Ким [и др.]; заявитель Комсомольский-на-Амуре гос. техн. ун-т.- № 2008115841/22; заявл. 05.11.2008; опублик. 27.01.11. Бюл. № 3.- 2 с.

5. Ivanov S. Kim K. The efficiency of the use of composite materials in electrotechnical equipment. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Volume 313 (2018) 012001 doi:10.1088/1757-899X/313/1/012001.

6. Иванов В.А. Прогрессивные самосмазывающиеся материалы на основе эпокси-дифторопластов для триботехнических систем/ В.А. Иванов, Хосен Ри.- Владивосток, Хабаровск : ДВО РАН, 2000. - 429 с.

7. Захарычев С. П. Основы технологии эпокси-дифторопластов для самосмазывающихся подшипников скольжения / С.П. Захарычев, В.А. Иванов. – Хабаровск: Изд-во Тихо-океан. гос. ун-та, 2012. - 318 с.

УДК 621.762.27

ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО РАЗРЯДА ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ПОЛУЧЕНИИ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА НИКЕЛЯ

Ким С.В.¹, Байкенов М.И.¹, Ибишев К.С.²

¹*Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова,
Караганда, Казахстан, vanquishV8@mail.ru*

²*Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева,
Караганда, Казахстан*

Аннотация. Изучено влияние электроимпульсного разряда на процесс получения ультрадисперсного порошка никеля электролизом. С помощью многофакторного планирования эксперимента проведена обработка экспериментальных данных и получена математическая модель процесса. Определены оптимальные условия проведения процесса электрохимического синтеза порошка никеля при электроимпульсном воздействии высоковольтного разряда в диапазоне 12–16 кВ.

Ключевые слова: электролиз, электроимпульсное воздействие, порошок никеля, многофакторное планирование, высоковольтный разряд.

THE ELECTROPULSE IMPACT OF HIGH-VOLTAGE DISCHARGE DURING THE ELECTROCHEMICAL PREPARATION OF ULTRAFINE NICKEL POWDER

¹Kim S.V., ¹Baikenov M.I., ²Ibishev K.S.

¹*The Karaganda State University of the name of academician E.A. Buketov
Karaganda, Kazakhstan, vanquishV8@mail.ru*

²*Abishev Chemical and Metallurgical Institute
Karaganda, Kazakhstan*

Abstract. The effect of electric pulse discharge on the process of obtaining ultrafine nickel powder by DC electrolysis has been studied. Experimental data processing was carried out and mathematical model of the process was obtained using mathematical experiment design. The optimum conditions for electrochemical synthesis of nickel powder under the action of high-voltage discharge in the range of 12-16 kV have been found.

Key words: electrolysis, electric pulse discharge, nickel powder, mathematical experiment design, high-voltage discharge.

Известно, что формирование наноструктур происходит при значительном отклонении от равновесных условий, при котором могут происходить фазовые переходы, химические реакции, процессы рекристаллизации, биологический синтез и т.д. [1-5]. Это влечет за собой усложнение аппаратного оформления установок и увеличение энергозатрат на производство. Одним из перспективных направлений является совершенствование существующих методов получения с применением разного рода высокоэнергетических воздействий.

Известно, что ультрадисперсный порошок никеля представляет интерес в качестве применения его в производстве многофункциональных присадок к смазочным материалам. При спекании порошковых материалов наночастицы никеля служат активными центрами спекания, позволяя ускорить процесс спекания и уменьшить температуру процесса на несколько сотен градусов. Благодаря большой удельной площади и высокой каталитической активности, нанопорошок никеля применяется при гидрогенизации непредельных органических соединений. Также большая удельная площадь поверхности наноразмерного порошка никеля обеспечивает высокую эффективность разрядки при электрических процессах, что позволяет применять порошок в производстве электродов, электропроводящих покрытий, конденсаторов и специальных высокопрочных сплавов [6, 7].

В данной работе представлены результаты изучения влияния электроимпульсного воздействия высоковольтного разряда на процесс получения ультрадисперсного порошка никеля электролизом на постоянном токе.

Синтез порошка никеля проводили в водном растворе электролита, содержащий сульфаты никеля, калия и аммония, а также хлорид натрия. В качестве анода был взят пруток никеля марки НП 3 (с содержанием никеля 99,3 %).

Реактор для синтеза был сконструирован, таким образом, чтобы при электрохимическом растворении никелевого анода, прикатодная область подвергалась электроимпульсному воздействию искрового разряда высокого напряжения. Схема установки представлена на рисунке 1.



1 – вольфрамовые аноды; 2 – катод из нержавеющей стали;
3 – растворимый никелевый анод

Рисунок 1 – Общая схема экспериментальной установки

Для подачи разряда высокого напряжения к катоду из нержавеющей стали были подведены два вольфрамовых анода по одному с каждой стороны на расстоянии 3 мм. Катод был подключен к источникам постоянного и высокого напряжений.

Таким образом, можно выделить основные параметры, оказывающие влияние на основной показатель процесса – выход по току (B , %): плотность тока (I_k , A/m^2), концентрация сульфата калия (C_1 (K_2SO_4), г/л), время проведения процесса (t , мин.), концентрация хлористого натрия (C_2 ($NaCl$), г/л), величина электроимпульсного разряда (Q , кВ) и концентрация сульфата аммония (C_3 ($(NH_4)_2SO_4$), г/л). Интервалы изменения значений этих параметров были установлены экспериментально.

Поскольку для синтеза никеля использовали многокомпонентный электролит, а процесс электролиза сопровождался электроимпульсным воздействием разрядов высокого напряжения, то в качестве методики проведения экспериментов был выбран вероятностно-детерминированный метод планирования эксперимента. Данный метод позволяет определять факторы, оказывающие влияние на физико-химические процессы и на основании математического описания частных зависимостей провести их статистическое обобщение [8].

Полученный ультрадисперсный порошок никеля отфильтровывали на вакуум фильтре в атмосфере аргона, затем просушивали в вакуумной сушилке.

Таким образом после группировки экспериментальных результатов можно вывести обобщенное многофакторное уравнение, которое имеет следующий вид:

$$B = 100 \times e^{(-7.764 \times 10^{21} \times 0.99^{I_k} \times C_1^{-0.564} \times t^{0.571} \times 1.002^{C_2} \times U^{-0.026} \times C_3^{-0.589})} \quad (1)$$

Результаты проведенных расчетов показали, что наибольший выход порошка никеля $W = 82,77\%$ достигается при плотности тока $D_k = 11000 \text{ A/m}^2$, концентрации сульфата калия $C_1 = 50 \text{ г/л}$, времени протекания процесса $t=70 \text{ мин}$, концентрации хлорида натрия в электролите $C_2=100 \text{ г/л}$, величине электроимпульсного разряда $Q=11 \text{ кВ}$, концентрации сульфата аммония $C_3 = 80 \text{ г/л}$.

Рентгенофазовый анализ показал, что содержание никеля в полученном порошке составило $99,8\%$.

Морфология полученного нанопорошка никеля была изучена с помощью электронно-микроскопического анализа. Снимки электронной микроскопии представлены на рисунке 2.

На снимке, представленном на рисунке 2, видно, что порошок образует агрегаты, состоящие из мелких частиц нанометрового уровня. Образование агрегатов возможно связано с тем, что наночастицы обладают высоким значением поверхностной энергии [9, 10].

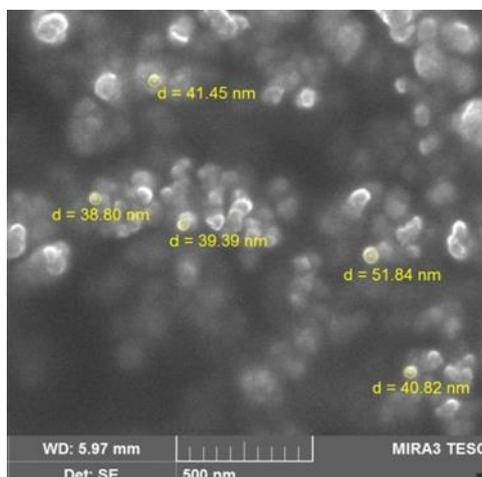


Рисунок 2 – Электронная микроскопия полученного порошка

Проведенные исследования показали, что электролизом на постоянном токе с дополнительным воздействием концентрированного электроимпульсного разряда на прикатодную область обеспечивает получение наноразмерных частиц никеля. При этом варьирование значений параметров позволяет подобрать оптимальные условия электрохимического синтеза по методке многофакторного планирования. Наибольший выход по току $82,77\%$ происходит при плотности постоянного тока 11000 A/m^2 и значении высоковольтного напряжения 16000 В . Содержание никеля в полученном порошке составило $99,8\%$.

Библиографический список

1. Tokushige M., Nishikiori T., Ito Y. Synthesis of Ni nanoparticles by plasma-induced cathodic discharge electrolysis // Journal of Applied Electrochemistry. - 2009. - Vol. 39. - P. 1665-1670.
2. Chuhyun Cho, Yoon-Cheol Ha, Chungil Kang, Yun-Sik Jin, Geun-Hie Rim. Preparation of a nickel nanopowder by wire explosion in liquid media // Journal of the Korean Physical Society. - 2010. - Vol. 57, №. 6. - P. 1807-1810.
3. Бардаханов С.П., Гафнер Ю.Я., Гафнер С.Л., Корчагин А.И., Лысенко В.И., Номоев А.В. Получение нанопорошка никеля испарением исходного крупнодисперсного вещества на ускорителе электронов // Физика твердого тела. - 2011. - Т. 53, вып. 4. - С.797-802.
4. Abdul Kareem T., Anu Kaliani A. Glow discharge plasma electrolysis for nanoparticles synthesis // Ionics. - 2012. - Vol. 18. - P. 315-327.

5. Егорова Е.М. Биохимический синтез наночастиц золота и цинка в обратных мицеллах // Журнал физической химии. - 2010. - Т. 84, № 4. - С. 713-720.
6. Рыжонков Д.И., Левина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы: учебное пособие. - Изд-во Москва: Изд-во БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. - 365 с.
7. Соколов Г.Н., Трошков А.С., Лысак В.И. и др. Влияние нанодисперсных карбидов WC и никеля на структуру и свойства наплавленного металла // Сварка и диагностика. - 2011. - № 3. - С. 36-38.
8. Малышев В. П. Вероятностно - детерминированное отображение / В.П. Малышев - Караганда: Изд-во Ғылым, 1994. - 374 с.
9. Ильин А.П., Назаренко О.Б., Коршунов А.В. Роот Л.О. Особенности физико-химических свойств нанопорошков и наноматериалов. - Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. - 196 с.
10. Blackman J. A. Metallic nanoparticles. Handbook of metal physics. Amsterdam: Elsevier, 2009. - 385 p.

УДК 546.271

О ВОЗМОЖНОСТИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ БЕСКИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМАХ B_4C-MeB_2 ($Me = Ti, V, Cr, Zr$)

Гудыма Т.С.¹, Крутский Ю.Л.¹, Уваров Н.Ф.², Крутская Т.М.³,
Дубровская М.В.¹, Саломатина А.А.¹

¹Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия

³Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет,
г. Новосибирск, Россия, gudymatan@mail.ru

Аннотация. Керамика на основе карбида бора является перспективной для ряда применений, например для эксплуатирующихся при высоких температурах износостойких изделий. Однако получение плотной керамики с повышенной трещиностойкостью из этого соединения затруднительно. Использование композиций B_4C-MeB_2 принципиально позволяет наряду с сохранением высоких эксплуатационных характеристик увеличить значение трещиностойкости.

Ключевые слова: карбид бора, керамика, дибориды переходных металлов, трещиностойкость, твердость.

ON THE POSSIBILITY OF MANUFACTURING CERAMICS ON THE BASIS OF REFRACTORY OXYGEN-FREE COMPOUNDS IN THE SYSTEMS OF B_4C-MeB_2 ($Me = Ti, V, Cr, Zr$)

Gudyma T.S.¹, Krutskii Yu.L.¹, Uvarov N.F.², Krutskaya T.M.³,
Dubrovskaya M.V.¹, Salomatina A.A.¹

¹Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia

²Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

³Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering, Novosibirsk, Russia

Abstracts. Boron carbide based ceramics are promising for a number of applications, for example, wear-resistant products operating at high temperatures. However, obtaining dense ceramics with enhanced crack resistance from this compound is difficult. The use of compositions B_4C-MeB_2 fundamentally allows, along with maintaining high performance characteristics, to increase the value of crack resistance.

Keywords: boron carbide, ceramics, transition metal diborides, crack resistance, hardness

Борсодержащие соединения – бориды некоторых переходных d-элементов и карбид бора B_4C – обладают помимо тугоплавкости и высокой твердости повышенной электропроводностью (TiB_2 , VB_2 , CrB_2 , ZrB_2) и улучшенными полупроводниковыми характеристиками (B_4C). Эти соединения лежат в основе получения большой группы спеченных материалов для широкого применения в технике – абразивов, конструкционной, функциональной, инструментальной керамики для машиностроения, атомной энергетики, электроники и других отраслей. Большой интерес представляют композиционные гетерофазные материалы на основе этих борсодержащих соединений [1]. В керамике B_4C - MeB_2 можно при ее спекании исключить аномальный рост зерен карбида бора и сформировать мелкозернистую структуру с высоким уровнем механических свойств. Такая керамика, даже при изготовлении относительно крупногабаритных изделий, имеет значительную прочность при изгибе, а ее твердость при высоких температурах (≥ 1000 °C) может превышать твердость алмаза. Бориды имеют более высокий линейный коэффициент термического расширения, чем карбид бора, и поэтому в композите зерна боридов и матрица карбида бора находятся в состоянии всестороннего растяжения и сжатия соответственно. Установлено, что материалы, содержащие до 30 об. % боридов, должны иметь повышенную трещиностойкость и прочность. Сведения по получению керамических материалов в системах B_4C - MeB_2 ($Me = Ti, V, Cr, Zr$) немногочисленны.

Композит TiB_2 - B_4C . Состав эвтектики, мол. %: 88 B_4C -12 TiB_2 ; температура плавления 2310 ± 20 °C [1]. Такой композит сочетает высокую твердость карбида бора и высокую трещиностойкость диборида титана. Кроме того, он является перспективным для разработки термоэлектрических материалов. В работе [2] проанализированы различные методы получения данной керамики: электроискровое плазменное спекание (spark plasma sintering), горячее прессование (hot pressing), спекание без приложения давления или безнапорное спекание (pressureless sintering). Исходными материалами служили: $B_4C + TiB_2$; $B + C + Ti$; $B_4C + TiO_2 + C$. При электроискровом плазменном спекании температура процесса составляла 1700-2000 °C, давление 60-100 МПа. Полученная керамика имела твердость 22-34 ГПа и трещиностойкость $2,5$ - $5,0$ МПа·м^{1/2}. При горячем прессовании температура процесса была выше (2050-2200 °C), давление 30-37 МПа. Полученная керамика имела твердость 24,5-29,5 ГПа и трещиностойкость 3,9-4,8 МПа·м^{1/2}. При безнапорном спекании предварительное прессование осуществлялось при высоком давлении (~ 200 МПа). Спекание осуществлялось при температурах 2100-2150 °C. Относительная плотность полученных образцов была сравнительно невысокой (90-96 %). Невысокими были также значения твердости (17-23 ГПа) и трещиностойкости (не более 4,6 МПа·м^{1/2}). Авторы работы [2] считают, что наличие TiB_2 предотвращает рост зерен B_4C , снижает температуру спекания, улучшает механические свойства образующегося композита.

Композит B_4C - VB_2 . В работе [3] для получения данного композита использовали карбид бора (ГОСТ 5744-85), оксид ванадия V_2O_5 (ТУ 6094093-78) и углерод в виде сажи (марка ПМ-15). В шихты, содержащие, масс. %: 5, 10, 15, 20, 25 и 30 оксида ванадия, вводили углерод по стехиометрии для реакции:



Горячее прессование проводили в графитовых пресс-формах без защитной среды со временем изотермической выдержки 15 минут в интервале температур 1800-2150 °C при давлении 20-25 МПа. Структуру изломов образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии. Плотность определяли гидростатическим взвешиванием. Измеряли прочность при трехточечном изгибе, твердость и трещиностойкость методом индентирования. По данным рентгенофазового анализа спеченные образцы содержали следующие фазы: B_4C , VB_2 и C, по структуре близкий к графиту ($d_{002} = 0,336$ нм). По данным микроскопического исследования и локального микроанализа в составе композитов присутствуют две фазы: карбид бора и диборид ванадия. Размеры частиц диборида ванадия находятся в интервале 0,2-3 мкм при среднем размере зерна 1,2 мкм. Зерна диборида ванадия располагаются пре-

имущественно по границам зерен карбида бора. Они также присутствуют в виде ограниченных (в том числе пластинчатых) включений в объеме рекристаллизованных зерен. На поверхностях излома фиксируются микротрещины отслоя на границах таких включений. Развитию микротрещин способствуют низкое сцепление с матрицей и радиальные напряжения растяжения на этих границах. Максимальный размер зерен карбида бора не превышает 6-7 мкм. Поры имели округлую или полиэдрическую форму, располагались как внутри зерен карбида бора, так и по их стыкам и были субмикронного размера при максимальном размере единичных пор 1-2 мкм. Значения твердости по Виккерсу и прочности на изгиб для спеченных образцов в зависимости от содержания в них диборида ванадия составили, МПа: 25-30 и 320-400 соответственно. Для сравнения, аналогичные показатели для спеченного в аналогичных условиях одного только карбида бора были ниже, МПа: 23-26 и 310-380 соответственно. Таким образом, введение диборида ванадия в керамику на основе карбида бора позволяет получить в режиме реакционного спекания при горячем прессовании плотную высокодисперсную керамику, содержащую остаточный углерод в виде графита, имеющую высокие показатели структурной однородности при пониженных температурах изотермической выдержки. Композиционная керамика в широком интервале концентраций диборида ванадия и при содержании графита порядка 3 масс. % обладает более высокими значениями твердости и прочности при изгибе, чем монофазная керамика из карбида бора.

Композит B_4C-CrB_2 . Состав эвтектики, мол. %: 30 B_4C -70 CrB_2 ; температура плавления 2150 ± 30 °C [1]. В публикации [4] сообщалось о получении керамики B_4C-CrB_2 из смеси порошков карбида бора (средний размер частиц 0,43 мкм) и диборида хрома (средний размер частиц 3,5 мкм). Порошки смешивались в планетарной шаровой мельнице в метаноле в течение 30 минут. Содержание диборида хрома в смеси варьировалось от 5 до 25 мол. %. Полученная смесь выдерживалась при 115 °C в течение 24 часов. Горячее прессование осуществлялось в печи сопротивления с углеродным нагревателем в течение 1 часа при температуре 2050 °C и давлении 5 МПа в среде аргона. Для сопоставления при аналогичных условиях были изготовлены образцы из одного только карбида бора. Фазовая идентификация выполнялась на дифрактометре с $CuK\alpha$ излучением. Прочность на изгиб определялась по четырехточечному методу. Определялась также трещиностойкость образцов, их относительная плотность, изучалась микроструктура. По данным рентгенофазового анализа образцы содержат фазы B_4C и CrB_2 ; обнаружены следы SiC – от намола мелющих тел. Значения прочности на изгиб и трещиностойкости с увеличением содержания диборида хрома возрастают. Для образца из одного только карбида бора они равны: 160 МПа и $1,8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Возможная причина – очень низкое давление горячего прессования (всего 5 МПа). При содержании диборида хрома 25 мол. % они равны 684 МПа и $3,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Увеличение прочности на изгиб вызвано, по мнению авторов, уплотнением, ведущим к снижению числа и размеров пор. Это в свою очередь уменьшает вероятность возникновения и роста трещин. Причиной уплотнения является образование жидкой фазы при спекании. Температура процесса горячего прессования (2050 °C) ниже температуры плавления эвтектики (~ 2150 °C). Авторы считают, что причина появления жидкой фазы в данном случае – наличие примесей в реагентах или отклонение от стехиометрии карбида бора. Для монофазных образцов из карбида бора с аналогичной относительной плотностью трещиностойкость составляла 2,5-2,8 $\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Также в работе показано, что электрическая проводимость образцов с увеличением содержания них диборида хрома возрастает. Это явно связано с тем, что диборид хрома в отличие от карбида бора относится к металлоподобным тугоплавким соединениям.

Композит B_4C-ZrB_2 . В работе [5] реагентами служили карбид бора ($D_{90} = 6$ мкм) и диборид циркония ($D_{90} = 4$ мкм). Содержание диборида циркония в смеси в одном случае составляло 3,7 масс. %, в другом 6,2 масс. %. Некоторые образцы изготавливались из одного только карбида бора. Порошковые смеси были смешаны в этиловом спирте, после чего суспензия подвергалась сушке в течение 16 часов при температуре 90-110 °C. Горячее прессование осуществлялось при температуре 2100-2140 °C и давлении 40 МПа. Для удаления термических напряжений и гомогенизации образцы были подвергнуты отжигу в вакууме (34 Па)

при температуре 1800 °С. По сравнению с образцами из одного только карбида бора в образце с добавлением 3,7 масс. % ZrB_2 на 10 % (с 5,0 до 4,5 мкм) снижен средний размер частиц этого соединения и на 8 % (с 2,56 до 2,76 МПа·м^{1/2}) увеличена величина трещиностойкости.

Анализ литературных данных позволил сделать следующие выводы. Керамика на основе тугоплавких бескислородных соединений в системах B_4C - MeB_2 ($Me = Ti, V, Cr, Zr$) является перспективным материалом. Сравнительно небольшие (до 20 масс. %) добавки диборидов титана, ванадия, хрома и циркония к карбиду бора увеличивают эксплуатационные характеристики керамики.

В связи с этим предполагается провести синтез порошковых композиционных материалов B_4C - MeB_2 карбидоборным восстановлением оксидов TiO_2 , V_2O_3 , Cr_2O_3 , ZrO_2 с использованием в качестве других реагентов нановолокнистого углерода с развитой удельной поверхностью (~ 150 м²/г) [6] и высокодисперсного карбида бора [7]. Содержание второй фазы (MeB_2) в композитах будет близким к эвтектическому [8]. Предполагается, что использование таких реагентов позволит снизить параметры процессов синтеза композиционных материалов и вследствие этого получить их в виде высокодисперсных порошков, причем продукты реакции будут иметь высокую степень гомогенности. Использование такой шихты предположительно позволит получить керамику с высокими физико-механическими характеристиками при сравнительно невысоком давлении прессования (30-35 МПа).

Библиографический список

1. Орданьян С.С. Физико-химический базис создания новой керамики с участием борсодержащих тугоплавких соединений и практика его реализации / С.С. Орданьян, В.И. Румянцев, Д.Д. Несмелов, Д.В. Кораблев // Новые огнеупоры. – 2012. – № 3. – С. 153–156.
2. Heydari M.S. Comparing the effect of different sintering methods for ceramics on the physical and mechanical properties of B_4C - TiB_2 nanocomposites / M.S. Heydari, H.R. Baharvandi // International Journal of Refractory Metals and Hard materials. – 2015. – V. 61. – P. 224–232.
3. Григорьев О.Н. Получение и физико-механические свойства композитов B_4C - VB_2 / О.Н. Григорьев, В.В. Ковальчук, О.И. Запорожец, Н.Д. Бега, Б.А. Галанов, Э.В. Прилуцкий, В.А. Котенко, Т.Н. Кутрань, Н.А. Дордиенко // Порошковая металлургия. – 2006. – № 1/2. – С. 59–72.
4. Yamada S. Mechanical and electrical properties of B_4C - CrB_2 ceramics fabricated by liquid phase sintering / S. Yamada, K. Hirao, Y. Yamauchi, S. Kanzaki // Ceramics International. – 2003. – V. 29. – P. 299–304.
5. Mestvirishvili Z. Thermal and mechanical properties of B_4C - ZrB_2 ceramic composite / Z. Mestvirishvili, I. Bairamashvili, V. Kvatchadze, N. Rekhviashvili // Journal of Material Science and Engineering B 5. – 2015. – V. 9-10. – P. 385–393.
6. Kuvshinov G.G. Mechanism of porous filamentous carbon granule formation on catalytic hydrocarbon decomposition / G.G. Kuvshinov, Yu.L. Mogilnykh, D.G. Kuvshinov, D.Yu. Yermakov, M.A. Yermakova, A.N. Salanov, N.A. Rudina // Carbon. – 1999. – V. 37. – P. 1239–1246.
7. Крутский Ю.Л. Синтез высокодисперсного карбида бора из нановолокнистого углерода / Ю.Л. Крутский, А.Г. Баннов, В.В. Соколов, К.Д. Дюкова, В.В. Шинкарев, А.В. Ухина, Е.А. Максимовский, А.Ю. Пичугин, Е.А. Соловьев, Т.М. Крутская, Г.Г. Кувшинов // Российские Нанотехнологии. – 2013. – Т. 8. – № 3-4. – С. 22–27.
8. Орданьян С.С. О закономерностях взаимодействия в системах B_4C - $Me^{IV-V}B_2$ / С.С. Орданьян // Огнеупоры, 1993. – № 5. – С. 15–17.

ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БРОНЗОВЫХ ПОКРЫТИЙ, НАНЕСЕННЫХ НА КОНСТРУКЦИОННУЮ СТАЛЬ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫМ ЛЕГИРОВАНИЕМ

Куксёнова Л.И., Козлов Д.А.

*Институт машиноведения им. А.А.Благонравова РАН,
Москва, Россия, lkukc@mail.ru*

Аннотация. Описана методика электроискрового легирования и приведены режимы нанесения покрытий из бронз марок БрАЖМц10-3-1,5 и БрМцФ3-6 на сталь 30ХГСН2А. Исследованные характеристики трения и износа показали, что данные бронзы могут быть использованы в качестве материала покрытий при нанесении на поверхности деталей, работающих в тяжело нагруженных узлах трения машин.

Ключевые слова: электроискровое легирование, бронза БрМцФ3-6, бронза БрАМЖМц10-3-1,5, трение, износостойкость

TRIBOTECHNICAL PROPERTIES OF BRONZE COATINGS, DESIGNED ON A STRUCTURED STEEL BY ELECTROSPARK ALLOYING

Kuksenova L.I., Kozlov D.A.

*IMASH RAN,
Moscow, Russia, lkukc@mail.ru*

Abstract. The technique of electrospark alloying is described and the modes of applying coatings made of the brands BraZhMts10-3-1.5 and BrMtsF3-6 on steel 30HGSN2A are given. The investigated characteristics of friction and wear showed that these bronzes can be used as a coating material when applied to the surfaces of parts working in heavily loaded friction units of machines.

Keywords: electrospark alloying, bronze BrMtsF3-6, bronze BrAMZHMts10-3-1,5, friction, wear resistance.

Введение. Эксплуатационные свойства различных узлов и механизмов часто являются одним из основных факторов, от которых зависит работоспособность технических изделий. Поэтому в настоящее время актуальной задачей является создание и разработка мероприятий, которые формируют свойства поверхности, отвечающие современным требованиям надежности и безотказности работы изделий. В связи с этим задачи по разработке новых технологических процессов, направленных на улучшение характеристик узлов трения, являются перспективными и востребованными. В настоящее время разработаны различные методы модификации поверхности с целью повышения ресурса работы различных узлов и агрегатов за счет целенаправленного изменения свойств поверхности. Среди существующих методов изменения свойств поверхности весьма значительную часть занимают методы нанесения покрытий.

Особое место среди методов нанесения покрытий отводится методам поверхностного легирования, формирующим на поверхности изделий покрытия с высокой степенью прочности сцепления легированного слоя с основой. Одним из таких методов является электроискровое легирование. Он позволяет получать высокую прочность сцепления покрытия с материалом основы, возможности нанесения на упрочняемую поверхность любых токопроводящих материалов, в том числе тугоплавких металлов и соединений. Преимуществами данного метода являются низкая энергоемкость процесса и относительная простота выполнения технологической операции [1].

Примерами эффективного применения метода электроискрового легирования могут

служить инструментальное производство, где метод ЭИЛ применяется для увеличения ресурса работы твердосплавного инструмента [2,3], кузнечно-штамповое производство, где на рабочие поверхности штампов наносят покрытия с целью их защиты и увеличения ресурса работы [4]. В последнее время методом электроискрового легирования наносят покрытия на поверхности деталей из конструкционных материалов с целью повышения их трибологических свойств. В конструкциях различных механизмов, как правило, первостепенное значение уделяют вопросам прочности и надежности узлов и агрегатов, поэтому применяют материалы, выдерживающие значительные нагрузки, но которые зачастую не отвечают в значительной мере требованиям по износостойкости [5]. Поэтому для повышения трибологических свойств таких материалов, как правило, применяют либо создание износостойких покрытий, либо применение специальных смазочных материалов, формирующих в зоне контакта антифрикционные вторичные структуры [6].

Одним из таких примеров является применение конструкционной стали 30ХГСН2А в шарнирных соединениях, несущих значительные контактные нагрузки, с нанесенным на поверхность покрытием из бронз марок БрАМЖМц10-3-1,5 и БрМцФ3-6, поэтому целью данной работы является изучение износостойкости и антифрикционных свойств покрытий из указанных бронз, нанесенных на сталь 30ХГСН2А методом электроискрового легирования.

Материалы и методики исследований. Для нанесения покрытия на образцы и детали из стали 30ХГСН2А электроискровым методом использовалась модифицированная установка ЕЛФА-512М. В состав установки ЕЛФА-512М входит генератор электроискровых импульсов и устройство, осуществляющее вращение детали, а также продольное перемещение электрода вибрационной головки относительно оси вращения [7].

Покрытие наносилось на внешнюю поверхность цилиндрических втулок из стали 30ХГСН2А диаметром 18 и длиной 20 мм. Образцы перед нанесением покрытия подвергали термической обработке, включающей нагрев до 900-910⁰С, охлаждение в масле и отпуск при температуре 210-215⁰С в течение 2-2,5 часов.

Для нанесения покрытий использовали компактные электроды из бронз марок БрАЖМц10-3-1,5 и БрМцФ3-6, изготавливаемыми по ТУ 1-92-76-82. Электрод выполнен из прутка диаметром 3мм и длиной 35мм. Рабочий конец электрода затачивали на конус с углом при вершине 60-65°. Электрод перед началом процесса нанесения бронзового покрытия размещали так, что его ось составляла с осью обрабатываемой втулки угол 30-33°.

Результаты исследований. При разработке режимов нанесения покрытий необходимо было решить две основные технологические задачи: сохранение количественного соотношения легирующих элементов в материале электрода и предотвратить эффект обратного массопереноса материала подложки в покрытие.

При нанесении покрытия величина рабочего тока импульса изменялась в пределах 0,7...1,3 А, а величина продольной подачи (продольное перемещение детали на один оборот) в пределах 0,5...1,8 мм/об. Остальные постоянные параметры процесса приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Параметры режима нанесения бронзового покрытия электроискровым методом

Число рабочих импульсов тока <i>имп/мин</i>	Ёмкость конденсаторов, <i>мкФ</i>	Скорость вращения детали, <i>об/мин</i>	Число слоев покрытия, <i>шт</i>
≈530	10	1,2	4

Спектральный анализ количественного содержания легирующих элементов в материале электродов и полученных покрытий показывает, что при использовании бронзы БрАЖМцФ10-3-1,5 при ЭИЛ на воздухе наблюдается незначительное и допустимое уменьшение концентрации основных легирующих элементов, а при легировании бронзой БрМцФ3-6 наблюдается значительное уменьшение элементов и, в первую очередь, фосфора (с 5,89% в электроде до 1,35% в покрытии) (таблица 2).

Таблица 2 - Содержание легирующих элементов в материале электродов и покрытий при ЭИЛ на воздухе

Образец		Химический состав, масс %						
		Al	Fe	Mn	P	Pb	Zn	Ni
БрАЖМц 10-3-1,5	электрод	10,2	3,4	1,60	–	0,03	0,50	–
	покрытие	10,1	3,3	1,55	–	0,01	0,45	–
БрМцФ3-6	электрод	–	–	2,70	5,89	0,03	0,5	0,50
	покрытие	–	–	2,40	1,35	0,02	0,1	0,25

Известно, что наличие фосфора в бронзе существенно улучшает её трибологические характеристики, в связи с чем не допускается снижение нижнего предела содержания фосфора в покрытии. Поэтому по аналогии с процессом дуговой сварки процесс осуществляли в атмосфере инертного газа – аргона. Для этого установку ЕЛФА-512М оснастили специальной насадкой для подачи аргона в зону нанесения покрытия [7]. Результаты локального спектрального анализа полученного покрытия представлены в табл.3.

Таблица 3 - Содержание легирующих элементов в бронзе марки БрМцФ3-6 и покрытий при ЭИЛ в среде аргона

Образец		Химический состав, масс %				
		Mn	P	Pb	Zn	Ni
БрМцФ3-6	электрод	2,70	5,89	0,03	0,5	0,50
	покрытие	2,59	5,73	0,03	0,5	0,49

Из полученных данных (таблица 3) видно, что легирование в защитной среде аргона стали 30ХГСН2А позволяет сохранить количественное соотношение легирующих элементов в покрытии из бронзы БрМцФ3-6.

Однако микроструктура покрытия из бронзы БрМцФ3-6 показывает, что при осуществлении процесса в среде аргона происходит явление обратного массопереноса частиц стали в покрытие. На рис.1. представлена фотография частиц стали в бронзовом покрытии.

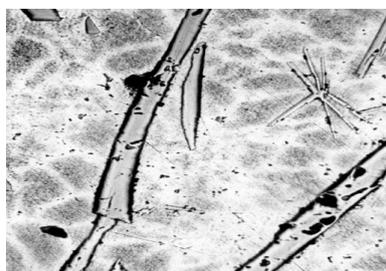


Рисунок 1 - Частицы стали в слое бронзового покрытия (x 300).

Появление частиц стали в покрытии указывает на ряд особенностей процесса электроискрового легирования. Дело в том, что введение аргона в зону электроискрового легирования и вытеснение воздуха сопровождается увеличением проводимости промежутка электрод – деталь из-за более высокой ионизационной способности аргона. В свою очередь это приводит к увеличению количества рабочих импульсов тока (импульсов с амплитудой больше определенного порогового значения для данного режима), а возрастание их числа в искровом разряде способно вызвать оплавление и отрыв частиц стали от подложки. Увеличение проводимости промежутка напрямую связано с величиной пробивного напряжения среды. Так, пробивное напряжение для воздуха составляет 32кВ, а для аргона 8кВ. При уменьшении пробивного напряжения происходит более полная разрядка ёмкости конденсаторов, приводя к повышению энергии каждого элементарного электрического импульса в аргоне на 75% по сравнению с воздухом [8]. Во многих работах по ЭИЛ показано, что при изменении энергии единичного искрового разряда меняется характер электрического и магнитного полей. Изменением величины электромагнитного поля можно менять характер массопереноса в

наносимом покрытии, а подбором режимов – исключить данное явление.

Для предотвращения явления обратного массопереноса и изучения влияния аргона на качество формирующихся покрытий была произведена оценка изменения амплитудного спектра импульсов в искровом разряде между электродом (бронза) и подложкой (сталь). Исследование амплитудного спектра проводилось на приборе МИКС-2, предназначенный для исследования быстропротекающих процессов при точечной контактной сварке.

В процессе экспериментов применяли электрод из бронзы БрМцФ3-6, (табл.1). При нанесении покрытия использовали следующий режим: емкость конденсатора 10 мкФ; число оборотов детали 3,6 об/мин; скорость подачи детали 2,9 мм/мин; число слоев покрытия 5; общая толщина покрытия 40-45 мкм; диапазон изменения силы тока в искровом разряде 0-2 кА. Измерение количества рабочих импульсов проводили на воздухе и при подаче в электроискровой промежуток аргона.

На рисунке 2 представлено количественное изменение спектра импульсов при легировании на воздухе и в среде аргона. Как видно из графика, при легировании в среде аргона происходит одновременное возрастание величины тока разряда свыше 1,5 кА, и увеличение общего количества импульсов разряда по сравнению с вариантом осуществления процесса на воздухе. При величинах тока разряда в импульсе свыше 1,75 кА происходит некоторое уменьшение количества импульсов разряда как на воздухе, так и в среде аргона. Исходя из представленного графика можно предположить, что одновременно возросшее число импульсов и увеличение силы тока является причиной эффекта обратного массопереноса частиц стали в покрытие. Следовательно, подбор оптимального количества импульсов в разряде позволит получить качественное покрытие. Также величину силы тока в электрическом разряде можно менять с помощью изменения тока заряда конденсаторов. На рис. 3 представлена зависимость количества рабочих импульсов тока от тока заряда конденсаторов. Проведенные эксперименты показали, что при величине тока заряда конденсаторов при легировании в среде аргона 0,9 А можно получать 525...530 рабочих импульсов, которое обеспечивается при ЭИЛ на воздухе при токе заряда конденсаторов 1.2 А. Следовательно, выбор оптимального соотношения тока импульсов и тока заряда конденсатора позволяет также изменять режимы обработки для стали с используемыми медными покрытиями, обеспечивая качественный антифрикционный слой. В результате разработки режимов достигли отсутствия частиц стали в слое покрытия.

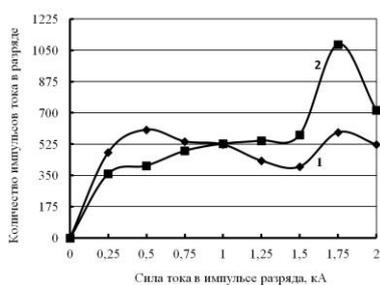


Рисунок 2 - Влияние газовой среды на распределение импульсов по амплитуде: 1 – воздух; 2 – аргон

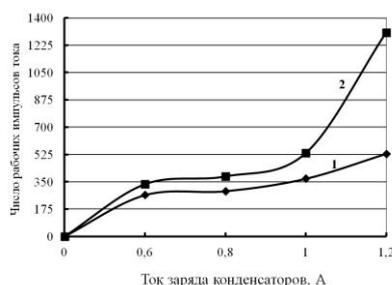


Рисунок 3 - Зависимость числа рабочих импульсов от тока заряда конденсаторов при легировании на воздухе (1) и в аргоне (2).

Результаты металлографического анализа слоя бронзы показали, что величина тока импульса оказывает существенное влияние на формирование покрытия. При значении тока импульса в пределах $0,7 \div 0,8$ А формируется слой бронзы с толщиной до 6 мкм. Повышение тока в импульсе до $1,0 \div 1,1$ А сопровождается формированием слоя бронзы толщиной $8 \div 10$ мкм. При токе импульса более 1,2 А наблюдаются увеличение толщины покрытия до $16 \div 18$ мкм. Увеличение продольной подачи детали, в процессе электроискрового легирования сопровождается, наоборот, снижением толщины слоя покрытия. Так, при продольной подаче $0,5 \div 0,9$ мм/об толщина слоя покрытия составляет $10 \div 12$ мкм, а при подаче $1,1 \div 1,4$ мм/об толщина слоя бронзы уменьшается до $6 \div 7$ мкм. Использование продольной подачи более $1,5 \div 1,6$ мм/об сопровождается нарушением сплошности слоя покрытия и образованием участков, не покрытых бронзой. Как показали металлографические исследования, после ЭИЛ бронзой на поверхности образцов, появляются неравномерности в виде углубления и выступов с отклонением от среднего положения на величину ± 10 мкм. Для получения равномерной толщины покрытия после ЭИЛ была применена обкатка поверхности образца роликами. По итогам корректировки режима нанесения покрытия были подготовлены образцы для оценки работоспособности покрытий из бронзы.

С целью оценки триботехнической эффективности покрытий и расширения возможностей применения электроискрового легирования триботехнические испытания проводили по двум схемам. Испытания на установке УМТ-1 по схеме палец-втулка при ступенчатом повышении нагрузки в условиях сухого трения для оценки коэффициента трения. Контртелом служил палец, изготовленный из стали 30ХГСН2А. Перед каждым испытанием образцы прирабатывали при скорости 0.2 м/с и давлении 5 МПа до получения заданной микрогеометрии поверхности трения и равных для исследуемых пар площадей контакта. В каждом эксперименте с помощью компьютера осуществлялась запись момента силы трения, который служил экспериментальной основой для расчета коэффициента трения. Далее контактное давление дискретно увеличивали через каждый час работы на 25 МПа до предельной величины 350 МПа. После испытаний с помощью металлографического микроскопа изучали качественное состояние поверхности стали 30ХГСН2А с нанесенным на нее антифрикционным покрытием в зависимости от прилагаемой нагрузки. Испытания с целью оценки износостойкости проводили по схеме двух перекрещивающихся цилиндров на универсальной машине КЕ-4. Эталонные валы диаметром 100 мм испытывали в паре с цилиндрическими образцами диаметром 11.3 мм. Валы и образцы изготовлены из стали 30ХГСН2А. Вал вращался с постоянной окружной скоростью 0.06 м/с. Образец после приработки в процессе испытаний прижимался к валу с постоянной нагрузкой 250 МПа.

Как видно из рис.4, для образцов с покрытием БрАЖМц10-3-1,5 коэффициент трения во всем диапазоне давлений выше, чем образцов с БрМцФ3-6. При этом обе кривые имеют минимальный коэффициент трения. Для образцов с покрытием БрМцФ3-6 минимальные значения коэффициента трения ($\sim 0,10$) наблюдаются при давлении 150–200 МПа; для образцов с покрытием из БрАЖМц10-3-1,5 наименьшие значения коэффициента трения ($\sim 0,13$) наблюдаются при давлении 200–250 МПа. Следовательно, на основании данных зависимости коэффициента трения от давления на стальную пару трения с бронзовым покрытием можно говорить о большей несущей способности покрытия из высокопрочной бронзы БрАЖМц10-3-1,5 в условиях сухого трения.

Как показал анализ поверхностей трения, а также результаты износа, представленные на рис.5, на поверхности трения испытываемых образцов пары сталь 30ХГСН2А – сталь 30ХГСН2А образуются глубокие вырывы металла, происходит интенсивная пластическая деформация и развивается процесс схватывания с характерным разрушением поверхности трения, аналогичным разрушению в реальных узлах. При этом вал и образцы интенсивно изнашиваются, режима установившегося трения не достигается (рис.5, кривая 1). Изнашивание происходит согласно известным законам трибологии [9]. На пути трения 54-72 м. глубина пластически деформированного и поврежденного слоя достигает более 120–150 мкм. При испытании пары трения сталь – покрытие из бронзы БрМцФ3-6 на участке трения 18-54 м

наблюдается относительно установившийся износ величиной порядка 20 мкм (рис.5, кривая 2). При этом общий износ приблизительно в 2 раза меньше, чем у пары трения сталь – сталь. Покрытие из бронзы БрМцФ3-6 практически в 3 раза снижает уровень поверхностного разрушения стали.

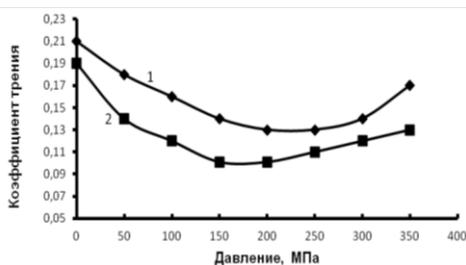


Рисунок 4 - Зависимость коэффициента трения пары сталь-сталь с покрытием из бронзы от величины внешнего давления 1 – покрытие БрАЖМц10-3-1,5; 2 – покрытие БрМцФ3-6

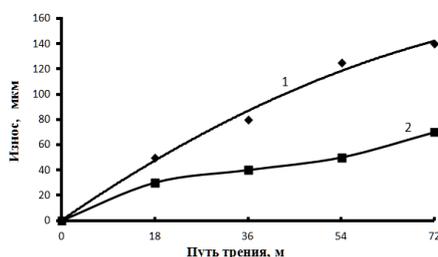


Рисунок 5 - Изменение толщины изношенного слоя на пути трения: 1 – сталь 30ХГСН2А; 2 – сталь 30ХГСН2А с покрытием БрМцФ3-6

На рисунке 6 показана кривая, иллюстрирующая существенное повышение износостойкости стали 30ХГСН2А при высоком давлении на контакте за счет бронзового тонкопленочного покрытия.

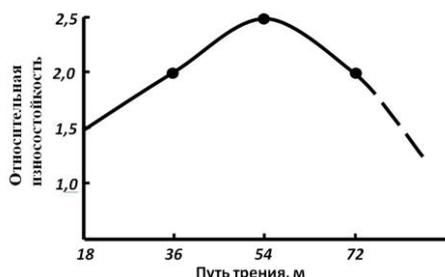


Рисунок 6 - Изменение относительной износостойкости стали с покрытием с увеличением пути трения при давлении 250 МПа

Приведенные на рисунках 4, 5, 6 экспериментальные результаты свидетельствуют о весьма высокой работоспособности бронз БрАЖМц10-3-1,5 и БрМцФ3-6, когда они находятся в состоянии тонкопленочного покрытия на стали 30ХГСН2А. При этом относительная износостойкость стали с покрытием при давлении 250 МПа существенно возрастает (до $\approx 2,4$ раз), а заданный ресурс работы в исследуемом эксперименте на пути трения 72 м далеко не исчерпан. На основе данных экспериментальной оценки характеристик трения (коэффициента трения и кривых износа) можно сказать, что пара трения сталь - сталь с покрытием (фактически испытываемая пара представляет собой аналогию с парой сталь-бронза) имеет достаточную перспективность применения как антифрикционные медные сплавы в качестве тонкопленочных покрытий триботехнического назначения. При этом характер кривая изнашивания 2 на рис. 5 свидетельствует о том, что существенную роль в увеличении износостойкости сыграл подповерхностный слой. Он является модифицированным в процессе обработки за счет диффузии элементов электрода в стальную основу (подповерхностные слои

стали). Можно предположить, что роль собственно самого покрытия сводится к приработочным эффектам (толщина самого покрытия составляет несколько микрон, а износ составляет величину, на порядок большую), судя по кривой 2 на рисунке 5, обеспечивающим совместимость трущихся поверхностей и достижения установившегося режима трения. Дальнейшую работоспособность пары обеспечивает модифицированный подповерхностный слой стали.

Заключение. Подобраны режимы электроискрового легирования стали 30ХГСН2А бронзами марок БрАЖМц10-3-1,5 и БрМцФ3-6. Показано, что для предотвращения выгорания фосфора в процессе нанесения бронзы БрМцФ3-6 покрытие необходимо наносить в атмосфере аргона. Для предотвращения обратного массопереноса стали в покрытие необходимо ограничить число рабочих импульсов тока путем уменьшения тока заряда конденсаторов.

Рекомендуемый режим электроискрового легирования следующий: : величина импульса тока, 1–1,05 А; скорость вращения, об/мин – 1,2; продольная подача, мм/об – 1–1,1; число проходов 4, обкатка роликами. Принятый режим обработки обеспечивает формирование сплошного и равномерного по толщине слоя покрытия.

Представленные характеристики трения и износа нанесенных покрытий показывают, что бронзы марок БрАЖМц10-3-1,5 и БрМцФ3-6 могут быть рекомендованы в качестве материала покрытий на стали 30ХГСН2А для высоконагруженных узлов трения. . Используемые разработанные режимы процесса электроискрового нанесения покрытий выявили их триботехническую эффективность.

Библиографический список

1. С.Н. Химухин, Хосен Ри, Э.Х. Ри. Структура и свойства металлов и сплавов при электроискровом воздействии. – Хабаровск: Изд-во Тихоокеан. Гос. ун-та, 2015. – 127С.
2. Кайгородов Н.Г. Электроискровое легирование как способ повышения стойкости инструмента // Сб. материалов III Международной научно-практической конференции «Научно-технический прогресс: актуальные и перспективные направления будущего (г. Кемерово, 11-12 августа 2016 г.). Кемерово: ООО «Западно-Сибирский научный центр». – 2016. – Т.2. – С.119–123.
3. Купцов С.Г., Фоминых М.В., Мухинов Д.В., Магомедова Р.С., Никоненко Е.А., Плещев В.П. Электроискровое легирование твердых сплавов ВК8, Т15К6 // Расплавы. – 2015. – № 4.– С. 87–89.
4. Иванов В.И. Электроискровое легирование кузнечного производства: Ч.2. Элементы технологии // Сельскохозяйственная техника: обслуживание и ремонт. – 2015. – №9. – С. 23–26.
5. Канарчук В.Е., Венедиктов В.А., Соловейкина А.К. Повышение износостойкости и уровня выносливости деталей и узлов авиационной наземной техники // Трение и износ. – 1985. – Т. VI. – № 3. – С. 493–498.
6. Дякин С.И. Методы повышения несущей способности тяжело нагруженных пар / Задачи нестационарного трения в машинах, приборах и аппаратах. М.: Наука, 1978. – 202 с.
7. Патент 64121 РФ МПК51 В23Н 9/00. Устройство для механизированной электроискровой обработки в виде тел вращения [текст] / Козлов Д.А., Овчинников В.В. – № 2006128809/22; заяв. 09.08.06; опубл. 27.06.07. Бюлл. № 18.
8. Коротчаев Д.Н. Технологические возможности формирования износостойких наноструктур электроискровым легированием. – Омск: СибАДИ, 2009. – 255 С.
9. Чичинадзе А.В., Браун Э.Д., Буше Н.А. и др. Основы трибологии (трение, износ, смазка) / Под общей ред. А.В.Чичинадзе. – М.: Машиностроение, –2001. – 664С.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА БАЛЛИСТИЧЕСКУЮ ЭФФЕКТИВНОСТЬ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА БОРА

Непечатов Ю.К.¹, Кузнецов В.А.², Богаев А.А.¹, Бандин А.Е.¹, Абраамян А.С.¹,
Кучумова И.Д.², Матц О.Э.²

¹ООО «НАНОКЕРАМИКС», г. Новосибирск, Россия
²Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, Росси, ivannakz@mail.ru

Аннотация. Изучены структура, фазовый состав и свойства горячепрессованных смесей на основе карбида бора (B_4C) и углеродных нанотрубок (УНТ). Использовали порошок карбида бора производства ООО «ПИХТ» и УНТ производства России и Кореи. Спекание осуществлялось в вакууме при $2100^\circ C$ и давлении 30 МПа. Получены образцы керамики, баллистическая эффективность которых на $\sim 26\%$ выше образцов керамики без добавок.

Ключевые слова: карбид бора, углеродные нанотрубки, горячее прессование, керамика, баллистическая эффективность

EFFECT OF CARBON NANOTUBE ADDITIVES ON BALLISTIC EFFICIENCY OF CERAMICS BASED ON BORON CARBIDE

Nepochatov Yu.K.¹, Kuznetsov V.A.², Bogayev A.A.¹, Bandin A.E.¹, Abraamyan A.S.¹,
Kuchumova I.D.², Matts O.E.²

¹LLC "NANOCERAMICS", Novosibirsk, Russia
²Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia

Abstracts: The structure, phase composition and properties of hot-pressed mixtures based on boron carbide (B_4C) and carbon nanotubes (CNT) are studied. Used boron carbide powder produced by LLC "PICT" and CNTs produced by Russia and Korea. Sintering was carried out in vacuum at $2100^\circ C$ and a pressure of 30 MPa. Samples of ceramics are obtained, the ballistic efficiency of which is $\sim 26\%$ higher than samples of ceramics without additives.

Key words: boron carbide, carbon nanotubes, hot pressing, ceramics, ballistic efficiency

Одной из мировых тенденций в бронировании наземной и авиационной техники является использование керамической брони, которая легче стальной и не уступает ей в прочности. Элементы из керамической брони широко используются в средствах индивидуальной защиты, в армейских автомобилях и бронетехнике, в самолетах и вертолетах. В качестве керамического материала для получения такой брони перспективным материалом является карбид бора (B_4C), обладающий чрезвычайно высокой твердостью (38 ГПа) малым удельным весом (по сравнению с броневой сталью и оксидом алюминия), и модулем Юнга (460 ГПа), близким к соответствующим величинам для алмаза [1].

Недостатком керамики на основе B_4C является низкое значение трещиностойкости. Одним из эффективных способов повышения вязкости разрушения керамик является формирование различных гетерогенных структур, способствующих отклонению траектории трещины, ее разветвлению и как следствие повышению диссипации энергии при разрушении. Для этого исходная керамическая матрица усиливается либо волокнами, либо диспергированными твердыми частицами. В результате сочетания разнородных веществ получают материалы, сочетающие в себе исходную прочность керамической матрицы и увеличенную трещиностойкость за счет армирующих компонентов. Одним из наиболее перспективных подходов улучшения механических свойств керамики на основе B_4C яв-

ляется введение в ее в ее матрицу упрочняющих элементов – частиц, волокон и др., что позволяет значительно улучшить ее прочностные характеристики – модуль упругости, трещиностойкость, прочность, твердость, повысить износостойкость. Для этих целей наиболее перспективным представляется использование углеродных нанотрубок (УНТ), в силу уникальности их свойств: высокая механическая прочность (~ 200 ГПа), высокий модуль Юнга (~ 1 ТПа), высокая термическая и коррозионная устойчивость, высокая тепло- (> 3000 Вт/м·К) и электропроводность (> 105 См/м) [2].

В работе [3] приведены данные по исследованию композиционной керамики на основе многослойных УНТ (МУНТ) – B_4C , полученной методом горячего прессования. Продолжительность изотермической выдержки составляло 60 мин, температура при которой проводилось прессование – 1950 °С, давление – 60 МПа. Показано, что модифицирование карбида бора МУНТ (0,5-10 об.%, $d=150$ нм) приводит к изменению плотности получаемого материала, а также прочности на изгиб (~ 400 МПа), твердости (11 ГПа) и трещиностойкости ($4,2$ МПа·м^{1/2}). По данным [4] введение МУНТ ($d = 150$ нм) в матрицу карбида бора приводит к увеличению трещиностойкости ($7,9$ МПа·м^{1/2}) керамики B_4C полученной методом электроискрового плазменного спекания. Авторы отмечают также существенный рост следующих параметров: прочность на изгиб – 710 МПа и твердость (по Виккерсу) H_v 36 ГПа. По данным публикации [5] модифицирование углеродными нанотрубками (средний диаметр – 15-20 нм) карбида бора способствует увеличению механических показателей полученного композита по сравнению с исходным. Исследование прочностных свойств проводилось на единичной углеродной нанотрубке, покрытой оболочкой из карбида бора. В работе приводятся данные по увеличению прочности на изгиб в керамике модифицированной МУНТ. Отмечается аномально высокое значение предела прочности на изгиб (~ 25 ГПа ≈ 25000 МПа), что на несколько порядков выше, чем в немодифицированной керамике B_4C . Экспериментальные данные в [6] также свидетельствуют о значительном росте прочностных характеристик керамики B_4C модифицированной углеродом. Образцы керамики были получены методом горячего прессования (продолжительность изотермической выдержки – 120 мин., 2025 °С, давление – 200 МПа). В работе показано, что трещиностойкость возрастает и достигает значений $4,2$ МПа·м^{1/2}. Плотность полученного композита составляет $2,51$ г/см³, что близко к максимальной теоретической плотности карбида бора [1]. Прочность на изгиб также увеличивается и составляет 564 МПа. Полученные в работе [7] экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что введение в матрицу карбида бора МУНТ ($d = 40-60$ нм) и активирующей добавки в виде кремния (8 масс. %) способствует улучшению физико-механических характеристик керамики полученной методом горячего прессования (продолжительность изотермической выдержки – 60 мин., 1850 °С, давление – 60 МПа). Для сравнения свойств полученных композитов были также исследованы образцы чистого карбида бора и карбида бора, модифицированного 8 масс. % кремния. Анализ полученных данных показывает, что композиты B_4C-Si -МУНТ характеризуются более высокими значениями прочности на изгиб – 506 МПа и трещиностойкости – $5,7$ МПа·м^{1/2}.

Целью данной работы явилось изучение влияния добавок углеродных нанотрубок на баллистическую эффективность керамики из карбида бора.

Материалы и методика проведения экспериментов

При проведении экспериментов в качестве исходных материалов использовали порошок карбида бора производства ООО «Полигон Инновационных Химических Технологий (ПИХТ)», углеродные нанотрубки (УНТ) производств «OCSiAl» (Россия) и Kumho Petrochemical Co., Ltd. (Корея). Средний размер частиц порошка карбида бора составлял 3,55 мкм. Элементный состав его, масс. %: В 72,29; С 25,51; О 1,16; Al 0,06; Si 0,55; Fe 0,19; Cu 0,24. Для удаления примеси кислорода (содержащейся в виде оксида бора) при горячем прессовании производилась дополнительная выдержка при температуре 1300 °С в вакууме в течение 2-х часов. При такой температуре происходит испарение B_2O_3 , и тем самым, происходит очищение исходного материала. УНТ «OCSiAl» имеют следующие характеристики: содержание углерода 89 ± 2 масс % (остальное примеси металлов); число слоев 1; длина > 5 мкм;

средний диаметр $1,5 \pm 0,4$ нм; удельная поверхность ~ 510 м²/г. Снимок ПЭМ УНТ производства «OCSiAl» приведен на рисунке 1.

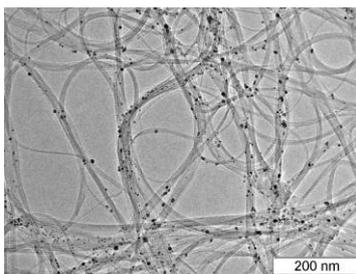
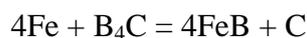


Рисунок 1 – Снимок ПЭМ УНТ производства «OCSiAl»

Модифицированную керамику на основе карбида бора изготавливали по следующей технологии. Рассчитанную навеску водной суспензии УНТ добавляли в водный раствор органических связующих, полученную смесь подвергали ультразвуковой обработке в установке «Град» в течение 10 минут. Затем диспергированный раствор УНТ распыляли на исходный порошок в сушилке «XLB-5» с получением гранулированного порошка карбида бора. Далее из гранулированного порошка прессовали плиты $59,5 \times 59,5 \times 7$ мм и стандартные образцы $59,5 \times 7 \times 7$ мм, производили удаление связующих, укладывали плиты и стандартные образцы в графитовую пресс-форму и проводили горячее прессование на установке FCT System HP W-400 при $T = 2100$ °С и $P = 30$ МПа. Полученные спеченные образцы исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На стандартных образцах измеряли плотность, пористость, прочность на изгиб и сжатие, микротвердость индентированием алмазной пирамидой Виккерса. Баллистические испытания элементов проводили при воздействии пуль винтовки СВД калибра 7,62 мм на плоских образцах толщиной до 9 мм.

Результаты и обсуждение

При изготовлении образцов содержание УНТ в керамике составляло, масс. %: 0,01; 0,3; 0,5; 3 и 5. При содержании УНТ в количестве 0,01; 0,3; 3 и 5 масс. % прессованные образцы обладали низким значением сырой плотности, а горячепрессованные образцы характеризовались невысокой плотностью и пониженными прочностными характеристиками. Таким образом, в данном случае оптимальным является содержание УНТ 0,5 масс. %. Рентгенофазовым анализом установлено, что в спеченных образцах присутствуют следующие фазы: В₄С, FeВ и графит. Наличие последних можно объяснить протеканием реакции:



Снимки микроструктур спеченных образцов после электрохимического травления приведены на рисунке 2. Из рисунка видно, что керамика на основе карбида бора без введения УНТ представляет собой однородный материал, в то время как с добавлением УНТ производства «OCSiAl» керамика является композиционным материалом.



а

б

Рисунок 2 – Снимки микроструктур: (а) – образца карбида бора; (б) – образца карбида бора с добавлением 0,5 масс. % УНТ.

Отпечатки на образцах, полученные индентором, представлены на рисунке 3.

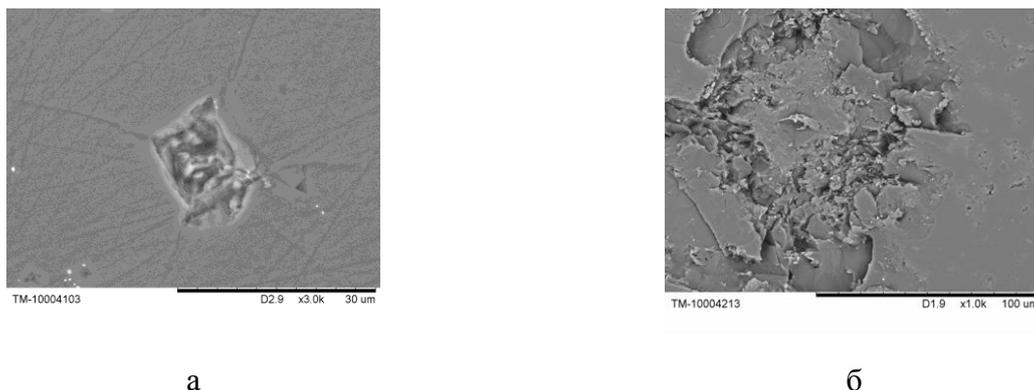


Рисунок 3 – Отпечатки от индентора: (а) – на поверхности образца карбида бора; (б) – на поверхности образца карбида бора + 0,5 масс. % УНТ

Из рисунков видно, что характер разрушения и распространения трещин в образцах сильно отличается. На образце с добавлением УНТ при воздействии алмазной пирамиды возникает сеть разветвленных трещин, в то время как на образце без добавления УНТ след от алмазной пирамиды ярко выражен, имеет четкие границы в виде ромба, из вершин которого прямые трещины распространяются по образцу. Характер разрушения образца с УНТ более предпочтителен с позиции броневой эффективности, так как кинетическая энергия пули будет рассеиваться эффективнее.

Образцы броневых плиток размером 59,5×59,5×7 мм для проведения баллистических испытаний были изготовлены без добавления и с добавлением УНТ (0,5 масс. %). Бронеплитки обстреливали бронебойными пулями калибра 7,62 мм винтовки СВД с расстояния 10 метров, скорость пули составляла 801 м/сек. По результатам испытаний рассчитывали баллистическую эффективность по методике DoP. Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты испытаний

Параметр	Бронекерамика на основе Al ₂ O ₃	Бронекерамика на основе В ₄ С	Модифицированная бронекерамика на основе В ₄ С	
			УНТ Kumho Petrochemical Co., Ltd. (Корея)	УНТ «OCSiAl» (Россия)
Плотность, г/см ³	3,90	2,51	2,51	2,52
Пористость, %	0,0049	0,0031	0,0032	0,0031
Твердость, ГПа	16,8	31,0	31,1	31,3
Предел прочности на изгиб, МПа	354	481	458	450
Предел прочности на сжатие, МПа	2300	2562	2577	-
Скорость распространения звука в керамике, м/сек	11348	15584	14526	14623
Баллистическая эффективность, ВЕ	5,13	6,93	8,55	8,77

Из представленных в таблице данных следует, что баллистическая эффективность (ВЕ) образцов с добавлением УНТ в количестве 0,5 масс.% в 1,23 и 1,27 раза больше для корейских и российских УНТ соответственно по сравнению с ВЕ карбида бора, спеченного без

добавок УНТ. Причиной этому является то, что при разрушении модифицированного УНТ карбида бора образуется сеть разветвленных трещин, эффективно рассеивающих кинетическую энергию бронебойной пули.

Библиографический список

1. Кислый П.С. Карбид бора / П.С. Кислый, М.А. Кузенкова, Н.И. Боднарук, Б.Л. Грабчук. – Киев: Наукова Думка, 1988. – 216 с.
2. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены / Э.Г. Раков. – М.: Логос, 2006. – 376 с.
3. Kobayashi T. Fabrication of carbon nanotube reinforced boron carbide composite by hot-pressing following extrusion molding / T. Kobayashi, K. Yoshida, T. Yano // Key Engineering Materials. – 2014. – V. 616. – P. 27–31.
4. Hirota K. The study on carbon nanofiber (CNF)-dispersed B₄C composites / K. Hirota, Y. Nakayama, M. Kato, S. Nakane, T. Nishimura. // International Journal of Applied Ceramics Technology. – 2009. – V. 6. – P. 607–616.
5. Li K. Approaching carbon nanotube reinforcing limit in B₄C matrix composites produced by chemical vapor infiltration / K. Li, Y. Yang, Z. Gu, J. Y. Howe, G. Eres, L. Zhang, X. Li, Z. Pan. // Advanced Engineering Materials. – 2014. – V. 16. – No. 2. – P. 161–166.
6. Schwetz K.A. Mechanical properties of injection molded B₄C–C ceramics / K. A. Schwetz, L. S. Sigl, L. Pfau // Journal of Solid State Chemistry. – 1997. – V. 133 – P. 68–76.
7. Wei H.K. Preparation and characteristics of multiwalled carbon nanotubes reinforced boron carbide composites / H. K. Wei, Y. J. Zhang, H. Y. Gong // Materials Research Innovations. – 2009. – V. 13. – No. 1 – P. 70–73.

УДК 546.261

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ ИЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ С ДОБАВКОЙ НАНОПОРОШКА ЭТОГО СОЕДИНЕНИЯ

Непечатов Ю.К.¹, Богаев А.А.¹, Хасанов О.Л.², Двиллис Э.С.²,
Матц О.Э.³, Кучумова И.Д.³

¹ООО «НАНОКЕРАМИКС», г. Новосибирск, Россия

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Новосибирск, Россия

³Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, Россия, o.matts@mail.ru

Аннотация. Исследованы и представлены результаты влияния добавок нанопорошка карбида кремния на свойства броневой керамики из этого соединения. Показано, что введение такого порошка в количестве от 5 до 10 масс. % приводит к повышению твёрдости и трещиностойкости при сохранении плотности. Это позволило получить материал, который можно применять в конструкционной и броневой керамике.

Ключевые слова: карбид кремния, керамика, нанопорошок, твердость, трещиностойкость.

THE OBTAINING OF CERAMICS FROM SILICON CARBIDE WITH ADDITIVE NANOPOWDER OF THIS COMPOUND

Nepochatov Yu.K.¹, Bogayev A.A.¹, Khasanov O.L.², Dvilis E.S.²,
Matts O.E.³ Kuchumova I.D.³

¹LLC “NANOCERAMICS”, Novosibirsk, Russia

²National Research Tomsk Polytechnic University, Novosibirsk, Russia

Abstracts. *The results of the influence of silicon carbide nanopowder additives on the properties of armor ceramics from this compound are investigated and presented. It is shown that the introduction of such a powder in an amount of from 5 to 10 mass. % leads to an increase in hardness and crack resistance while maintaining density. This allowed us to obtain a material that can be used in structural and armored ceramics.*

Keywords: *silicon carbide, ceramics, nanopowder, hardness, fracture toughness*

Бескислородные тугоплавкие соединения обладают высокими температурами плавления, прочностью химических связей, теплопроводностью, диэлектрическими свойствами и химической стойкостью. Важное место среди них занимает карбид кремния SiC. Это делает его перспективным для применения в качестве конструкционной керамики для изготовления деталей газотурбинных двигателей, режущего инструмента и керамических подшипников. Высокая прочность химической связи в этом соединении позволяет применять его и в качестве лёгкой брони, поскольку при ударном динамическом воздействии большая часть кинетической энергии тратится на разрыв химических связей броневое материала [1].

В связи с ковалентным характером химической связи в карбиде кремния керамика на его основе с высокой относительной плотностью может быть получена только за счёт твердофазного механизма спекания при высоких температурах (от 2050 до 2200 °C) [2]. Для получения плотной керамики из SiC при менее высоких температурах необходимо применять жидкофазное спекание с использованием модифицирующих добавок, таких как оксиды в достаточно больших количествах, что приводит к образованию пористости и снижению прочности [3, 4]. Альтернативой этому способу изготовления керамики является способ, когда за счёт проникновения жидкой фазы (жидкого кремния) в пористую сырую заготовку SiC в течение короткого периода времени и при более низкой температуре получается реакционно-спечённая керамика (Si-SiC) [5]. В настоящее время наиболее распространёнными методами изготовления плотной керамики из SiC являются спекание без давления в свободном состоянии (SSiC), реакционное спекание – (Si-SiC) и горячее прессование (HPSiC). Керамику на основе карбида кремния получают, главным образом, методами реакционного спекания (Si-SiC) и жидкофазного спекания (LPSSiC). Применение в качестве броневых материалов LPSSiC – керамики, по механическим свойствам преобладающей над Si-SiC – материалами, делает возможным повышение класса бронестойкости такой керамики при одинаковой толщине брони, либо позволяет снизить массу брони при сохранении уровня бронестойкости. Однако все эти методы имеют определенные недостатки. Так, SSiC материалы устойчивы при воздействии высоких температур к окислению, однако имеют низкую трещиностойкость (от 3 до 4 МПа·м^{1/2}) [6, 7]. Кроме того, из-за спекания при высоких температурах, а также в связи с относительно длительной выдержкой при этих температурах, в керамике происходит аномальный рост зерна SiC. Реакционно-спечённый Si-SiC не может быть использован для работы при высоких температурах из-за низкой температуры плавления входящего в его состав кремния, а метод горячего прессования (HPSiC) – энергозатратен, дорог и малопроизводителен, поэтому он не нашёл широкого применения. Добиться полного уплотнения принципиально возможно за счёт спекания при высокой температуре и короткого времени воздействия, что обеспечивается спеканием методом электроискрового плазменного спекания – ЭИПС (Spark Plasma Sintering – SPS). Одним из путей решения поставленной задачи является использование в качестве модификаторов – добавок из металлических и керамических нанопорошков. Наиболее перспективной добавкой, позволяющей эффективно регулировать структуру керамики на основе карбида кремния, в ряду других, является модификатор из нанопорошка SiC.

Цель настоящего исследования — определение возможности повышения прочности, твёрдости и трещиностойкости керамики из карбида кремния при введении в её состав нанопорошка SiC и при использовании метода ЭИПС (SPS) для консолидации экспериментальных образцов.

Материалы и методика проведения экспериментов

Для проведения экспериментов использовался карбид кремния зеленый марки 64С производства Волжского абразивного завода. После помола в струйной мельнице с последующим рассевом на классификаторе удельная поверхность его составляла 7,5 м²/г. Нанопорошок карбида кремния был получен механохимической активацией в шаровой планетарной мельнице АГО-2С. Удельная поверхность его составляла 30 м²/г. Рентгенофазовым анализом на дифрактометре ARL X`TRA с использованием медной рентгеновской трубки установлено наличие в образце преимущественно карбида кремния гексагональной модификации (α -SiC). В образце также присутствуют карбид кремния ромбоэдрической модификации (β -SiC), низший карбид хрома (Cr₂₃C₆), железо (α -Fe) и твердый раствор кремния в железе (Fe₃Si).

Размер частиц нанопорошков изучали в соответствии с ГОСТ 23402-78 с использованием просвечивающего электронного микроскопа Technai G2 FEI производства «FEI» (Нидерланды). Частицы имеют развитую, неправильную, осколочную форму. Размер частиц находится в пределах от 12 до 200 нм, причем наибольшую объёмную долю составляют частицы с размером до 90 нм.

Результаты и обсуждение

Помол порошка карбида кремния осуществлялся в планетарной мельнице. После помола порошка карбида кремния проводился рассев с использованием классификатора с числом оборотов 11 000 в минуту. Средний размер частиц порошка-основы после помола составил 1 мкм. Деагломерация нанопорошка проводилась с использованием ультразвука с частотой колебаний 20 кГц и продолжительностью обработки 120 мин. Средний размер частиц нанопорошка карбида кремния после диспергирования находился в диапазоне 75-100 нм. Помол порошковой смеси из частиц порошка основы и нанопорошка карбида кремния также осуществлялся в планетарной мельнице. Соотношение массы сухого обрабатываемого материала наноструктурированной порошковой смеси к массе шаров в планетарной мельнице составляло 1:1, число оборотов 900 об/мин, продолжительность помола 1 мин. Средний размер частиц порошковой смеси после помола 0,9 мкм. Приготовление суспензии наноструктурированной смеси порошка карбида кремния выполнялось с использованием этанола для смешивания при объёмном соотношении «смесь-этанол» 1:5. Соотношение массы сухого обрабатываемого материала к массе шаров при смешивании порошка карбида кремния с нанопорошком карбида кремния составляло 1:1. Число оборотов планетарной мельницы - 900 об/мин, продолжительность приготовления суспензии – 5 мин, что обеспечило равномерность распределения частиц нанопорошка. Сушка суспензии выполнялась в сушильном шкафу при температуре 100 °С в течение 10 часов, затем смесь протиралась через сито. Относительная влажность наноструктурированной порошковой смеси после сушки составила 0,2 масс. %. Для определения оптимального количества вводимого нанопорошка варьировалось его содержание от 1 до 10 масс. % при постоянной температуре спекания 2200 °С.

Для получения керамики исследовались:

1. Порошки SiC как основа для матрицы композитной керамики:

- SiC исходный ~5 мкм (SiC_NEVZ_ish);
- SiC измельчённый ~0,9 мкм (SiC_NEVZ_09mkm);
- SiC контрольный без добавок нанопорошков (SiC_NEVZ_ctrl).

2. Смеси порошков SiC с нанопорошками SiC :

- SiC с 1 % нанопорошка (SiC_NEVZ_1NP).
- SiC с 5 % нанопорошка (SiC_NEVZ_5NP)
- SiC с 10 % нанопорошка (SiC_NEVZ_10NP).

3. Спечённые образцы керамики:

- Из контрольного порошка (SiC_NEVZ_ctrlSPS);
- Из порошка с 1 % нанопорошка (SiC_NEVZ_1NPSPS).
- Из порошка с 5 % нанопорошка (SiC_NEVZ_5NPSPS)
- Из порошка с 10 % нанопорошка (SiC_NEVZ_10NPSPS).

Для определения оптимального количественного содержания добавки нанопорошка

SiC в порошке-основе матрицы карбида кремния были изготовлены модельные образцы элементов керамических броневых с различным содержанием добавки нанопорошка. Они представляли собой диски диаметром 30 мм, толщиной 2,5 мм и балочки стандартных размеров для испытания на изгибную прочность.

Для изготовления модельных образцов применялся метод ЭИПС (SPS). ЭИПС (SPS)-процесс проводили в режиме синтеза при температуре 2200° С, давлении подпрессовки 85 МПа, времени выдержки при максимальной температуре 5 мин.

Контроль фазового состава порошков и керамики, а также проверка наличия посторонних фаз были проведены при помощи рентгенофазового анализа (РФА) и проведённого совместно с СЭМ энергодисперсионного элементного анализа. Эти результаты свидетельствуют о том, что исходные порошки и полученная из них керамика удовлетворяет требованиям по фазовому составу и химической чистоте.

Анализ характера пористости по СЭМ изображениям (рисунок 1) показал, что в контрольном образце (без содержания нанопорошка) присутствуют мелкие межзёрненные поры, в керамике с добавлением 1 % НП видны довольно крупные поры, в то время как образцы с 5 % и 10 % НП практически не содержат пор.

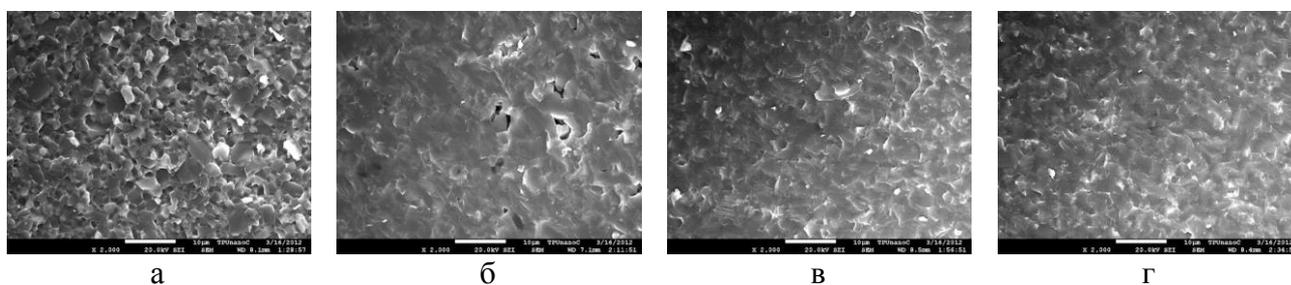


Рисунок – Морфология скола керамики SiC: (а) контрольный; (б) 1 % нанопорошка; (в) 5 % нанопорошка; (г) 10 % нанопорошка

На основе полученных результатов исследований, приведенных в таблице, можно заключить, что применение добавки нанопорошка SiC приводит к заметному повышению прочности межзёрненных границ керамики. Очевидно существенное уменьшение остаточной пористости для образцов с 5 масс. % и 10 масс. % НП. Применение добавки карбидокремниевого нанопорошка позволяет значительно повысить прочностные характеристики керамики на основе SiC. Эти свойства выше для керамики, содержащей добавки нанопорошка SiC 5 масс. % и 10 масс. %. При этом керамические свойства остаются практически неизменными. Использование добавок карбидокремниевого нанопорошка приводит к реализации менее пористой и более равномерной микроструктуры материала, позволяет увеличить трещиностойкость керамики. Дальнейшие оптимизационные работы нужно проводить с керамикой с содержанием добавки нанопорошка от 5 масс. % до 10 масс. % НП.

Таблица 1 – Физико-механические характеристики керамики на основе карбида кремния

Содержание добавки нанопорошка SiC, масс. %	Исследуемые параметры		
	Относительная плотность, %	Трещиностойкость, K_{IC} , МПа·м ^{1/2}	Микротвёрдость, H_V , ГПа
Разрабатываемый материал с нанопорошком SiC			
1	97,6	5,0	28,0
5	98,8	5,0	24,5
10	98,8	6,4	28,0
Материал сравнения без нанопорошка SiC			
0	97,1	5,0	26,5

Библиографический список

1. Мэттьюз Ф. Композиционные материалы. Механика и технология. Пер. с англ. / Ф. Мэттьюз, Р. Роллингс. – М.: Техносфера, 2004. – 408 с.
2. Riedel R. Ceramic Science and Technology, V. 2: Materials and Properties / R. Riedel, I.-W. Chen. – John Wiley and Sons. – 2015. – 888 p.
3. Baud S. High temperature sintering of SiC with oxide additives / S. Baud, F. Thévenot, A. Pisch, C. Chatillon // Journal of the European Ceramic Society. – 2003. – V. 23. – P. 1–8.
4. Samanta A.K. Decomposition reactions in the SiC-Al-Y-O system during gas pressure sintering / A.K. Samanta, K.K. Dhargupta, S. Ghatak // Ceramics International. – 2001. – V. 27 – P. 123–133.
5. Grinchuk S. Effect of technological parameters on densification of reaction bonded Si/SiC ceramics / S. Grinchuk, M.V. Kiyashko, H. M. Abuhimad et. al. // Journal of the European Ceramic Society. – 2018. – V. 38. – P. 4815–4823.
6. Swain M. Materials science and technology, structure and properties of ceramics. John Wiley and Sons. – 1996. – 842 p.
7. Minori M. Improved ceramics through new measurement, processing and standards / M. Minori, J. Said, M. Hamid, N. Makio, U. Keizo, W. Rolf, M. Roger // American Ceramic Society. Westerville, OH. – 2002. – 282 p.

УДК 546.271

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТВЕРДОГО СПЛАВА ВК8 С СУБМИКРОННОЙ СТРУКТУРОЙ

Крутский Ю.Л.¹, Веселов С.В.¹, Черкасова Н.Ю.¹, Кузьмин Р.И.¹, Крутская Т.М.²,
Тюрин А.Г.¹, Квашнин В.И.¹, Зыкова Е.Д.¹

¹Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет,
г. Новосибирск, Россия, krutskii@yandex.ru

Аннотация: Проведено исследование влияния ингибирующей добавки высокодисперсного карбида ванадия $VC_{0,88}$ на микроструктуру твердого сплава ВК8. Установлено, что при содержании ингибирующей добавки 0,8-1,2 масс. % происходит уменьшение размера зерен карбида вольфрама в полученном сплаве в среднем от 1,1 до 0,6 мкм, что в может положительно повлиять на его физико-механические характеристики.

Ключевые слова: твердые сплавы, карбид ванадия, ингибирование, размер зерна, микроструктура

THE DEVELOPMENT OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF PRODUCTION OF VK8 SOLID ALLOY WITH SUBMICRON STRUCTURE

Krutskii Yu.L.¹, Veselov S.V.¹, Cherkasova N.Yu.¹, Kuzmin R.I.¹, Krutskaya T.M.²,
Tyurin A.G.¹, Kvashnin V.I.¹, Zyкова E.D.¹

¹Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia

²Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering,
Novosibirsk, Russia

Abstracts. The effect of the inhibitory additive of finely dispersed vanadium carbide $VC_{0,88}$ on the microstructure of the VK8 hard alloy is studied. It was found that with an inhibitory additive content of 0.8-1.2 mass. % there is a decrease in the grain size of tungsten carbide in the obtained alloy on average from 1.1 to 0.6 μm , which can positively affect its physical and mechanical char-

acteristics.

Keywords: *HARD ALLOYS, VANADIUM carbide, inhibition, grain size, microstructure*

Соединения металлов с углеродом – карбиды – представляют собой очень важный и обширный класс неорганических соединений, они отличаются высокими механическими и физико-химическими характеристиками. Не исключением является и карбид вольфрама WC, а также износостойкие материалы на его основе. Твердость карбида вольфрама практически не уменьшается до температур ~ 1000 °С. Помимо этого, карбид вольфрама по сравнению с карбидами других переходных металлов имеет более высокий модуль упругости Юнга (~ 700 ГПа) и меньший коэффициент термического расширения ($5,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Именно совокупность указанных свойств и их температурная стабильность обусловили применение карбида вольфрама как основы для производства твердых сплавов, предназначенных для металлообработки и бурильных работ. Важнейшей операцией технологии получения твердых сплавов является спекание изделия, спрессованного из порошковой смеси WC+Co с добавлением пластификатора. Средний размер зерен карбидной фазы после спекания закономерно заметно увеличивается по сравнению с размером зерен исходного порошка WC. Поскольку мелкозернистые сплавы имеют повышенные эксплуатационные свойства, то применение для спекания мелкозернистой смеси позволяет получить сплавы более высокого качества. Замедление роста зерен карбидной фазы в сплавах WC-Co достигается введением легирующих добавок (ингибиторов) других карбидов. По относительной эффективности ингибиторов они располагаются в следующем порядке: $\text{VC}_{0,88} > \text{Cr}_3\text{C}_2 > \text{NbC} > \text{TaC}$ [1].

С целью ингибирования к порошку WC-Co добавляется незначительное количество легирующих добавок (обычно 0,5-1,5 масс. %), но этого достаточно, чтобы значительно увеличить характеристики карбидовольфрамовых твердых сплавов. Уменьшение роста зерен карбида вольфрама объясняется тем, что карбид $\text{VC}_{0,88}$, либо другие легирующие добавки вышеуказанных карбидов сегрегируют на поверхности кристаллов WC, снижая растворимость его в Co в 2-4 раза [2], сдерживая процесс коалесценции и агломератов при спекании [3]. Данное направление по снижению роста зерен твердосплавной керамики WC-Co считается наиболее перспективным. Следует отметить, что в данных работах легирующие добавки использовались в нанодисперсном состоянии. Литературные данные о применении для этой цели легирующих добавок с микронными размерами частиц немногочисленны [4].

Целью данной работы явилось исследование влияния ингибитора роста – высокодисперсного карбида ванадия ($\text{VC}_{0,88}$) на микроструктуру и некоторые механические свойства твердого сплава ВК8.

Экспериментальные образцы подготавливали в следующей последовательности: приготовление суспензии порошков, введение добавок – ингибиторов, диспергирование, гранулирование, прессование, спекание.

В качестве основного материала использовали порошковую твердосплавную смесь ВК8 производства Кировоградского завода твердых сплавов (КЗТС). Карбид ванадия был получен карботермическим восстановлением оксида V_2O_3 нановолокнистым углеродом (НВУ) [5]. НВУ представляет собой гранулы размером 4-8 мм, образованные плотно переплетенными нанонитями диаметром 30-100 нм. НВУ достаточно чист: находящиеся в нем примеси представляют собой остатки исходного катализатора (10 масс. % Ni/ 90 масс. % Al_2O_3); их содержание не превышает 1 масс. % [6]. Для проведения синтеза гранулы НВУ растирались в агатовой ступке и просеивались через сито 100 мкм. Удельная поверхность измельченного НВУ достаточно развита и находится на уровне $150000 \text{ м}^2/\text{г}$, то есть существенно выше, чем у ламповой сажи ($\sim 50000 \text{ м}^2/\text{г}$) [7]. Для определения средних размеров частиц этих порошков, диапазонов дисперсности, стандартных отклонений и показателей асимметричности гистограмм был выполнен дисперсный анализ на приборе Microsizer 201. Представленные в таблице 1 величины определены «геометрическим» способом по методике, приведенной в [8].

Таблица 1 – Результаты дисперсного анализа

Образец	Средний размер 50 масс. % частиц D_{50} , мкм	Средний размер частиц, мкм	Стандартное отклонение, мкм	Показатель асимметричности
ВК8	1,68	1,53	1,71	0,03
VC _{0,88}	3,95	3,82	2,10	-0,18

Величина стандартного отклонения для порошковой смеси ВК8 является доказательством того, что ее частицы «умеренно отсортированы», то есть имеют относительно широкий фракционный состав. Аналогичная величина для порошка карбида ванадия свидетельствует о широком распределении частиц по размерам, они «плохо отсортированы» или полидисперсны. Сравнительно невысокие значения показателей асимметричности – доказательство симметричности гистограмм.

На начальном этапе работы с порошковыми смесями подготавливались суспензии на основе этилового спирта. Содержание порошка в смеси составляло 60 масс. %. Также в суспензию был введен ингибитор роста зерен – порошок карбида ванадия при его содержании, масс. %: 0,4; 0,8 и 1,2. Деагломерацию твердосплавной смеси ВК8 и равномерное распределение ингибитора в суспензии производили путем ультразвукового воздействия с применением генератора мощностью 2 кВт в течение 30 секунд. Далее проводилось гранулирование – для улучшения качества (повышения плотности) прессовок. Для обеспечения прочности гранул и впоследствии прессовок в суспензии вводили связующую добавку – поливинилацетат ПВА100 в количестве 2 масс. % от массы порошка. Сушку суспензии проводили в сушильном шкафу при температуре 110 °С в течение 24 часов. Окончательную подготовку пресс-порошка производили на ситах. В работе использовали пресс-порошок с размером гранул менее 250 мкм. Формование пресс-порошка проводилось путем одноосного прессования при усилии 100 МПа на универсальной электромеханической испытательной машине «Instron 3369». Подготовленные прессовки имели размеры 5x5x40 мм. Спекание проводилось в вакуумной электропечи сопротивления типа СГВ-2.4.2/15 ИЗ при вакууме не хуже $2 \cdot 10^{-4}$ мм. рт. ст. (~ 0,03 Па) при температуре 1410 °С с выдержкой в течение 40 минут. Скорость нагрева составляла 5 °С/мин., а охлаждение производили вместе с печью.

Изучение некоторых характеристик спеченных образцов

Определение плотности спеченных заготовок производили методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 20018-74. Основной характеристикой механических свойств металлокерамики является прочность при изгибе. С использованием универсальной электромеханической испытательной машины «Instron 3369» были проведены испытания по схеме трехточечного изгиба. Твердость по Виккерсу определялась по ГОСТ 25172-82 на твердомере 402MVD при нагрузке 200 грамм. Приготовление твердосплавного шлифа включало в себя следующие этапы: отрезка образцов на станке «Discotom-65» (Struers A/S); заливка образцов на прессе SimpliMet; шлифование полученного шлифа на шлифовально-полировальной установке «Buehler, Ltd» на наждачном круге с целью выравнивания поверхности; шлифование на ручном станке на алмазных пастах дисперсностью 60/40, 28/20, 14/10 и 1/0 в течение 10 минут на каждой пасте. После приготовления образцов их микроструктуру исследовали с помощью оптического микроскопа Carl Zeiss AxioObserver A1m и растрового электронного микроскопа Carl Zeiss EVO 50. Исследования проводились при увеличениях 100, 500, 1000, 5000 и 10000х. Перед анализом микроструктуры подготовленные микрошлифы подвергали травлению в смеси равных объемов 20 % КОН и 10 % железосинеродистого калия $K_3[Fe(CN)_6]$ в течение 5 минут.

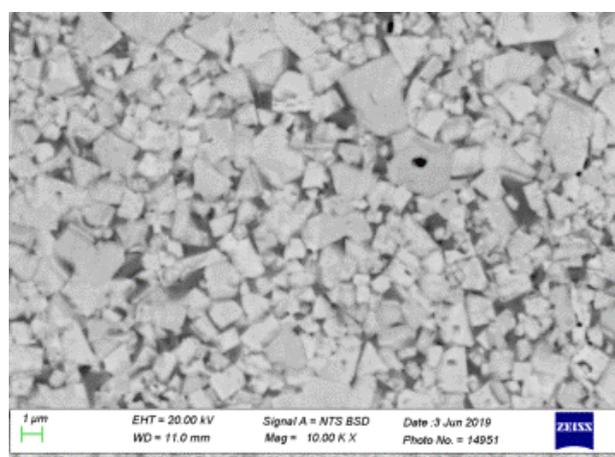
Анализ структуры и свойств твердого сплава ВК8 с различным содержанием добавки карбида ванадия

В таблице 2 приведены результаты изучения образцов из твердого сплава ВК8 и этого же сплава с разным содержанием ингибирующей добавки – карбида ванадия. Установлено, что для образцов, содержащих карбид ванадия, значения относительной плотности, твердо-

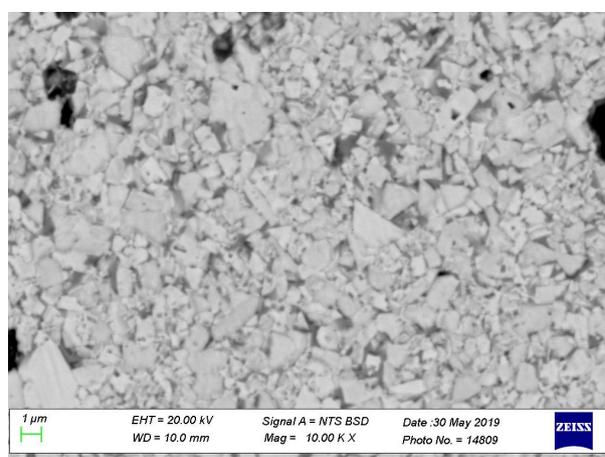
сти и прочности на изгиб ниже, чем у материала сравнения (сплава ВК8). В то же время добавка карбида ванадия способствует измельчению микроструктуры и таким образом выполняет свое назначение в качестве ингибитора роста зерен карбида вольфрама. На рисунке 1 изображены фотографии микроструктур сплавов. Ингибирующая добавка действительно приводит к уменьшению размеров зерен карбида вольфрама. Вместе с тем во всех образцах наблюдаются отдельные скопления крупных карбидов.

Таблица 2 – Физико-механические свойства и характеристики микроструктуры твердого сплава ВК8 с различным содержанием ингибирующей добавки

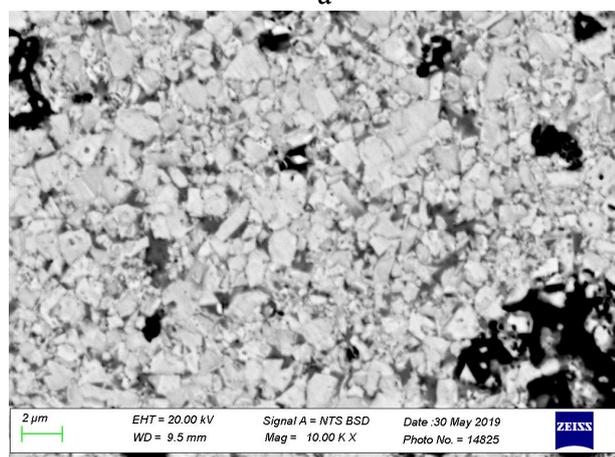
Образец	Относительная плотность спеченного образца, %	Твердость, НВ	Предел прочности при поперечном изгибе, МПа	Размер зерна, мкм
ВК8	99	1632	1940	1,1
ВК8 + 0,4 % VC _{0,88}	93	1220	900	0,8
ВК8 + 0,8 % VC _{0,88}	92	1230	710	0,6
ВК8 + 0,8 % VC _{0,88}	93	1190	620	0,6



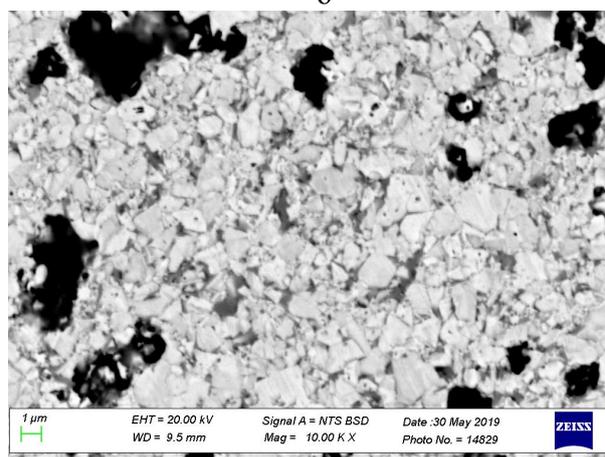
а



б



в



г

Рисунок 1 – Фотографии микроструктур сплавов: (а) ВК8; (б) ВК8 + 0,4 масс. % VC_{0,88}; (в) ВК8 + 0,8 масс. % VC_{0,88}; (г) ВК8 + 1,2 масс. % VC_{0,88}

Низкие показатели механических свойств (твердость, прочность на изгиб) исследуемых образцов свидетельствуют об их высокой дефектности. Высокая дефектность, вызванная режимами подготовки материалов, не позволяет провести корректную оценку влияния карбида ванадия на механические свойства образцов. Дальнейшие исследования в этой области следует направить на оптимизацию режимов подготовки материалов с ингибирующей добавкой карбида ванадия.

Библиографический список

1. Курлов А.С. Физика и химия карбидов вольфрама / А.С. Курлов, А.И. Гусев. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013. – 272 с.
2. Zhao Z. Microwave-assisted synthesis of vanadium and chromium carbides nanocomposite and its effect on properties of WC-8Co cemented carbides / Z. Zhao // Scripta Materialia. – 2016. – V. 120. – P. 103–106.
3. Xiao D.-h. Effect of VC and NbC additions on microstructure and properties of ultrafine WC-10Co cemented carbides / D.-h. Xiao, Y.-h. He, W.-h. Luo, M. Song // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2009. – V. 19. – P. 1520–1525.
4. Krutskii Yu. Cr₃C₂ and VC influence on the structure and properties of WC-Co solid alloys / Yu. Krutskii, S. Veselov, N. Cherkasova, V. Chushenkov, R. Vorobiev // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 411 (2018) 012040. DOI:10.1088/1757-899X/411/1/012040.
5. Крутский Ю.Л. Синтез высокодисперсного карбида ванадия (VC_{0,88}) с использованием нановолокнистого углерода / Ю.Л. Крутский, А.Г. Тюрин, М.В. Попов, Е.А. Максимовский, О.В. Нецкина // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 2018. – Т. 61. – № 4. – С. 260–267.
6. Kuvshinov G.G. Mechanism of porous filamentous carbon granule formation on catalytic hydrocarbon decomposition / G.G. Kuvshinov, Yu.L. Mogilnykh, D.G. Kuvshinov, D.Yu. Yermakov, M.A. Yermakova, A.N. Salanov, N.A. Rudina // Carbon. – 1999. – V. 37. – P. 1239–1246.
7. Шумилова Р.Г. Полупромышленное производство карбида ванадия / Р.Г. Шумилова, Т.Я. Косолапова // Порошковая Металлургия. – 1968. – № 11. – С. 83–88.
8. Blott S.J. Gradistat: A grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments / S.J. Blott, K. Pye // Earth Surface Processes and Landforms. – 2001. – V. 26. – P. 1237–1248.

УДК 669.715

ВЛИЯНИЕ САМАРИЯ И ЕВРОПИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МИКРОСТРУКТУРУ СПЛАВА Al+1,9%Mn

Умарова Т.М., Нормамедов О.

*Филиал МГУ имени Ломоносова в городе Душанбе,
г. Душанбе, Таджикистан, umarova04@mail.ru*

Аннотация. Представлены экспериментальные результаты исследования рентгенофазового и микроструктурного анализов алюминиево-марганцевого сплава эвтектического состава, модифицированного самарием и европием (до 0,10%). Методом металлографической микроскопии выявлена оптимальная концентрация европия для получения мелкодисперсной структуры.

Ключевые слова: алюминиевый сплав, эвтектика, европий, самарий, дифрактограмма, микроструктура.

INFLUENCE OF SAMARIUM & EUROPIUM ON Al+1,9%Mn ALLOY PHASE COMPOSITION AND MICROSTRUCTURE

Umarova T.M., Normahmedov O.

*Branch of Moscow State University named after M.V.Lomonosov in Dushanbe
Tajikistan. Dushanbe, umarova04@mail.ru*

Annotation: The experimental results are proposed by the research of the X-ray phase and microstructural analysis of eutectic structured aluminum-manganese alloy, modified by samarium

& europium (up to 0.10 wt. %). The optimal concentration of europium was determined by the metallographic microscopy in order to obtain a finely dispersed structure.

Keywords: *aluminum alloy, eutectic, europium, samarium, diffractogram, microstructure.*

Сплавы системы Al-Mn являются главнейшими представителями класса алюминиевых сплавов для сварных конструкций и холодной штамповки. Для наиболее известных промышленных сплавов марок АМц и АМц1 характерна высокая пластичность, хорошая свариваемость (всеми видами сварки), высокая коррозионная стойкость, пластическая деформация упрочняет данные сплавы почти в два раза [1]. Сплавы данной системы применяются в промышленности давно, однако и сегодня они продолжают привлекать внимание благодаря интересным закономерностям изменения структуры и свойств: образование перенасыщенных твёрдых растворов при быстрых скоростях кристаллизации, распад твёрдого раствора при последующих нагревах и др. При ускоренном охлаждении алюминий-марганцевых сплавов при кристаллизации создаются условия резкого переохлаждения, что приводит к сдвигу эвтектической точки в область больших концентраций марганца. По изменению периода решётки и металлографическим анализом установлено, что большая часть марганца при непрерывном литье остается в пересыщенном твердом растворе. Образованный в процессе кристаллизации пересыщенный твёрдый раствор по марганцу при последующем нагреве до 450 – 500⁰С распадается, так как эта температура соответствует температуре отпуска сплавов данной системы [2].

Известно, что наряду со сплавами высокой электрической проводимости в электротехнических изделиях находят применение алюминиевые сплавы, обладающие низкой электропроводностью (высоким удельным электросопротивлением). Данные сплавы используют для заливки роторов двигателей, требующих более низкой проводимости, чем у алюминия и его проводниковых сплавов. Это литейные сплавы, содержащие 1-2% Mn и (или) от 0.8 до 13% Si [2]. Имеет также практическое применение алюминиевый сплав с 0.8- 2.0% Mn, содержащий церий и никель для тонкопленочных проводников и контактных площадок микросхем [3]. Не только церий, но и другие редкоземельные металлы (РЗМ) находят всё более широкое применение в авиационных материалах; они вносят определённый вклад в изменение структуры и свойств алюминиевых сплавов. Поскольку растворимость РЗМ в алюминии предельно мала, то сплавы чаще легируют не более 0,5% (по массе), но и эти малые добавки существенно влияют на свойства алюминиевых сплавов. При этом необходимо отметить двойную роль легирующих добавок РЗМ: с одной стороны, лантаноиды являются эффективными рафинирующими добавками, поскольку, из-за высокой химической активности, они нейтрализуют вредное влияние примесей, образуя с ними тугоплавкие химические соединения, а с другой стороны, они как поверхностно-активные элементы располагаются на поверхностях раздела фаз (границы зерен, границы блоков, межфазные границы), упрочняя эти поверхности и сдерживая развитие диффузионных процессов. Поэтому РЗМ оказывают положительное влияние на структурную стабильность сплавов, снижают их ликвационную неоднородность, предотвращают образование вредных структурных составляющих. При плавке микродобавки измельчают зерно, нейтрализуют примеси, связывая их в мелкодисперсные соединения, при этом повышается технологичность сплава при последующей обработке давлением [4]. Разностороннее положительное влияние микродобавок лантаноидов позволяет совершенствовать существующие и создать новые сплавы для получения рабочих лопаток современных авиационных двигателей с уникальным сочетанием различных свойств.

Таким образом, перспективным способом улучшения свойств конструкционных материалов является микролегирование их металлом группы лантаноидов, которые модифицируя структуру, значительно повышают механические и технологические свойства сплавов. Поэтому, применение РЗМ будет экономически оправданным.

Целью данной работы является изучение влияния РЗМ (самария и европия) на физико-химические свойства сплавов системы алюминий-марганец эвтектического состава.

В данной работе синтезированы сплавы системы Al-Mn эвтектического состава, модифицированные самарием и европием (поочерёдно) в содержании: 0.01; 0.02; 0.05 и 0.10 мас.% в условиях вакуума при температуре $T=1000^{\circ}\text{C}$. Сплавы для исследования получали на основе алюминия марки А995 (ГОСТ 11069-74), поскольку влияние примесей (Fe и Si) достаточно велико и растворимость марганца в алюминии резко снижается в присутствии железа; марганца электролитического Мр00 (ГОСТ 6008-82) чистотой 99.95%, самария чистотой 99.9%, последние вводили в виде лигатур Al-Mn (10%) и Al-Sm (3%), европия металлического чистотой 99.9%. Навеску запаивали в кварцевую ампулу. Для синтеза и изучения сплавов использованы нижеследующая аппаратура и приборы: печь KS 400/10 (Germany); вакуумный пост; микроскоп NIKON SMZ 670, дифрактометр D2 Phaser (Bruker, Germany) на $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Обработку полученных данных проводили с использованием программных продуктов Diffract.eva.

На рисунке 1 представлены дифрактограммы порошков сплава системы Al-Mn(1.9%), модифицированного европием (до 0.10 масс.%). Аналогично проведен рентгенофазовый анализ порошков сплава Al+1,9%Mn, модифицированного самарием (до 0.10 масс.%). Согласно полученным результатам можно видеть, что с увеличением содержания легирующего компонента (Sm и Eu) наблюдается увеличение интенсивностей дифракционных пиков. Дифракционные картины всех образцов сходны со всеми дифракционными пиками из PDF базы данных.

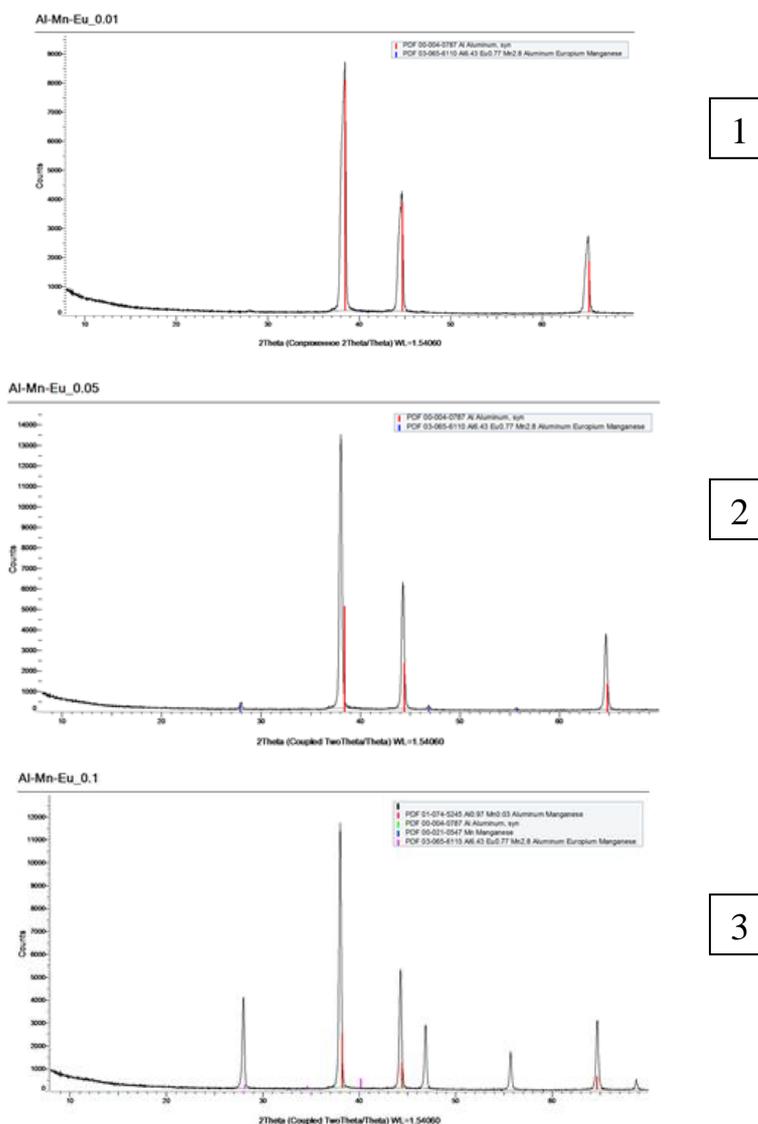


Рисунок 1 - Дифрактограммы порошков сплава Al+1,9%Mn, модифицированного европием в содержании: 0.01 (1), 0.05 (2) и 0.10 мас.% (3)

Подготовка образцов сплавов систем Al-Mn-Eu и Al-Mn-Sm к микроструктурному анализу проводилась с учётом рекомендаций автора [5]. Изначально проведена механическая обработка образцов исследуемых сплавов (шлифование и полирование до зеркальной поверхности). Для выявления микроструктуры исследуемых сплавов образцы подвергались травлению различными реактивами в зависимости от состава сплава и наличия присутствующей фазы. Так, например, для исследуемых сплавов использовали реактив №53 (0,5% HF) в течение 30-40 секунд (при температуре 50⁰C). Микроструктурный анализ проводился с помощью оптического микроскопа Nikon при металлографическом увеличении в 200 раз, что позволило наблюдать изменение микроструктуры исследуемых образцов в зависимости от состава. На рисунках 2 и 3 показаны микроструктуры синтезированных сплавов систем Al-Mn-Sm и Al-Mn-Eu (соответственно).

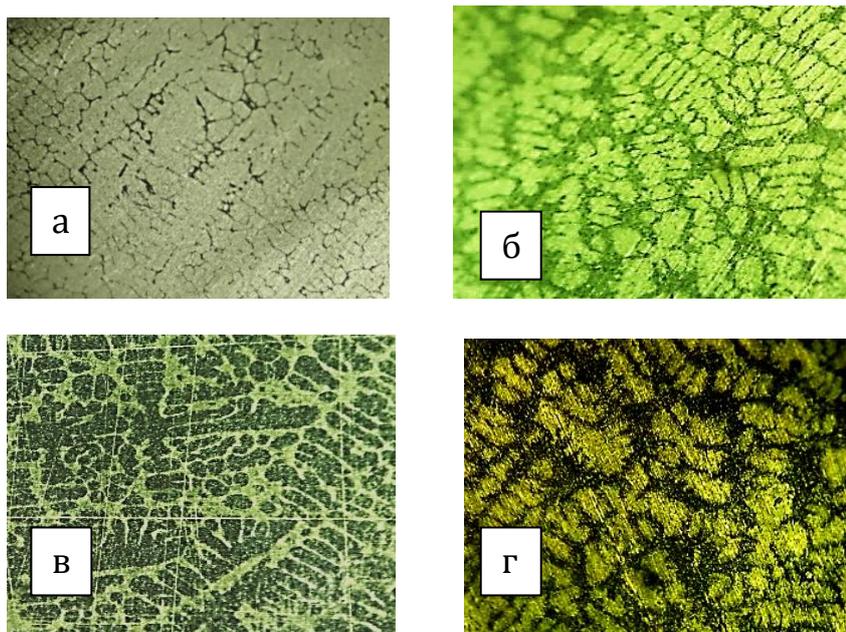


Рисунок 2 - Микроструктура (x 200) сплава Al+1,9Mn, модифицированного самарием: а – 0%; б - 0,01 %; в - 0,02 %, г - 0,05 % вес. Sm

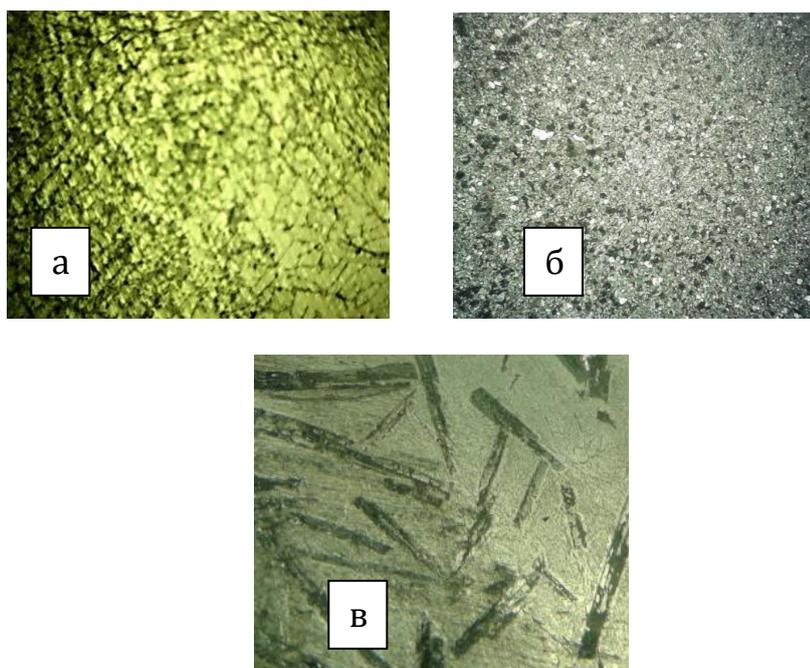


Рисунок 3 - Микроструктура (x200) сплава Al+1.9%Mn, модифицированного европием в содержании: а – 0,01%, б - 0,05%; в – 0,10 % мас. Eu

Изучение микроструктуры алюминиево-марганцевого сплава эвтектического состава (немодифицированного), а модифицированного самарием до 0.05% (рис.2) показало, что он представляет собой разветвленный дендрит. Влияние европия на алюминиево-марганцевую эвтектику оказалось более выраженным. Сравнивая фотографии микроструктур сплавов систем Al-Mn-Sm и Al-Mn-Eu можно заметить, что в отличие от самария, добавка 0,05% европия приводит к мелкозернистой структуре. Увеличение концентрации европия в два раза (от 0,05 до 0,10%) кардинально меняет структуру тройного сплава, мелкозернистая структура меняется на форму пластин, которые в поле шлифа выглядят иглами.

Таким образом, анализируя результаты можно отметить, что расшифровка дифракционных картин тернарных сплавов систем Al-Mn-Sm и Al-Mn-Eu показала, что в обоих случаях наблюдается наличие интерметаллических соединений составов: $Al_{10,97}Mn_{0,03}$ и $Al_{6,43}Eu_{0,77}Mn_{2,8}$, соответственно. Тройного соединения в системе Al-Mn-Sm в выбранном диапазоне концентраций (1.9% Mn и до 0.10% Sm) не обнаружено.

Полученные результаты микроструктурного анализа свидетельствуют об эффективности модифицирования алюминиево-марганцевого сплава эвтектического состава самарием и европием, особенно последним, в присутствии которого первичные выделения становятся компактными, приводя к сферической форме (рис.3б), что позволяет в будущем рассматривать синтезированный сплав состава Al-Mn(1,9%)-Eu(0.05%) как более перспективный (в сравнении со сплавом Al+1.9%Mn, легированного самарием) конструкционный материал с улучшенными физико-химическими свойствами.

Библиографический список

1. Фомин Б.А., Москвитин В.И., Махов С.В. *Металлургия вторичного алюминия*. – М.: *Металлургия*, 2004. -240с.
2. *Промышленные алюминиевые сплавы*. / Справ. изд. под ред. Алиева С.Г., Альтман М.Б., Амбарцумян С.Б. М.: *Металлургия*, 1984. -528 с.
3. Бессонов В.А., Богатов П.Н., Бочвар Н.Р. Сплав на основе алюминия. А.С. № 544703. Описание изобретения к авторскому свидетельству 980454 А - 1977.
4. Оспенникова О.Г. Стратегия развития жаропрочных сплавов и сталей специального назначения, защитных и теплозащитных покрытий /В сб.: *Авиационные материалы и технологии: Юбилейный науч.-технич. сб. (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»)*. М.: ВИАМ. 2012. С. 19–36.
5. Коваленко В.С. «Металлографические реактивы. Справочник 3-е изд., перераб. и доп. -1981. - 120 с.

УДК 621.791.02

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ТИТАНОВЫХ ДЕТАЛЕЙ ПОД СВАРКУ НА КАЧЕСТВО СОЕДИНЕНИЙ, ВЫПОЛНЕННЫХ ЭЛС

Борисенко В.Ю., Бахматов П.В.

*Комсомольский-на-Амуре государственный университет,
Комсомольск-на-Амуре, Россия, mim@knastu.ru*

Аннотация: В работе сделана попытка подтвердить или опровергнуть гипотезу, объясняющую возникновение специфического дефекта для электронно-лучевой сварки титановых сплавов, получившего название «темные полосы» с точки зрения порообразования в металле шва сплавов ВТ20 и ВТ23 в виду накопления капиллярно-конденсированной влаги в поверхности механически обрабатываемых кромок на форсированных режимах. Установлено, что параметризация режимов резания в механообрабатывающем комплексе не изменяет шероховатости обработанной поверхности кромок и оказывает влияние на порообразование.

Ключевые слова: электронно-лучевая сварка, титановые сплавы, порообразование, механическая обработка поверхности стыкуемых кромок

RESEARCH INFLUENCE OF MODES OF MECHANICAL TREATMENT OF TITANIUM PARTS UNDER WELDING ON THE QUALITY OF ELECTRIC COMPOUNDS COMPLETED BY EBW

Borisenko V. Yu., Bakhmatov P. V.

**Komsomolsk-on-Amur State University,
Komsomolsk-on-Amur, Russia, mim@knastu.ru**

Abstract. An attempt is made to confirm or refute the hypothesis explaining the occurrence of a specific defect for electron beam welding of titanium alloys, called “dark bands” from the point of view of pore formation in the weld metal of VT20 and VT23 alloys due to the accumulation of capillary-condensed moisture in the surface mechanically processed edges in forced modes. It was established that the parameterization of the cutting conditions in the machining complex does not change the roughness of the machined edge surface and has an effect on pore formation.

Keywords: electron beam welding, titanium alloys, pore formation, mechanical processing of the surface of abutting edges

Электронно-лучевая сварка довольно давно используется для сварки самолетных деталей ответственного назначения [1-4]. Но наиболее массово она стала включаться в технологические процессы с появлением новой модели военного самолета Т50, где преимущественно для силовых конструкций используется титановый сплав ВТ23. Особо высокая ответственность силовых конструкций определяет применение рентгенографического контроля в объеме 100%. При рентгенографическом контроле сварных соединений изделий из титанового сплава ВТ23, кромки которого обрабатываются на фрезерных станках, на некоторых рентгенограммах обнаруживают «темные полосы», которые ни к каким группам дефектов не относятся и не классифицируются технической документацией [6].

При анализе причин возникновения «темных полос», была выдвинута гипотеза что, режимы механической обработки на фрезерных станках могут влиять на появление «темных полос» и других дефектов в сварном соединении. Например, при увеличении числа оборотов и скорости подачи с целью изготовить больше количество обрабатываемых деталей. Установлено, что при форсировании режимов фрезерования с параметризацией скорости подачи и числа оборотов рабочего инструмента шероховатость обработанной кромки не изменяется. Также известно, что охлаждающие жидкости, являющиеся обязательным атрибутом фрезерования титановых сплавов, преимущественно имеют водную основу, а формирование режимов фрезерования приводит к интенсификации нагрева обрабатываемой поверхности [7].

Для того что бы подтвердить или опровергнуть данную гипотезу, изготовлены образцы на фрезерном станке при разных режимах обработки, что бы при помощи механических испытаний и рентгеновского контроля определить как влияют режимы фрезерования на качество сварного соединения выполненного при помощи электронно-лучевой сварки в вакууме.

Подготовка кромок для изготавливаемых образцов производилась механически на станке Стерлитамак S 500, инструментом российского производства фирмы «Скиф-м» - Фреза МТ190VB-020Z20R04-38-L104.

В эксперименте будут использованы 3 режима фрезерования титана (таблица 1).

Таблица 1 – Режимы фрезерования используемые в эксперименте

Номер образцов	Подача; мм/мин	Обороты; об/мин
1	200	500
2	400	1000
3	1000	2500

Электронно-лучевая сварка производилась на установке КЛ-144. В эксперименте были выбраны режимы (таблица 2).

Таблица 2- Режимы ЭЛС

Сплав	Толщина материала (мм)	Ток сварки (мА)	Ток фокусировки (мА)	Ускоряющее напряжение (кВ)	Скорость сварки (мм/с)	Рабочее давление (мм.рт.ст)	Расстояние от торца пушки до детали (мм)
BT23	60	420	580-620	60±1	10	1 10 ⁻⁴ – 8 10 ⁻⁵	200±5
BT20	29	350		30±1	20		



а)

б)

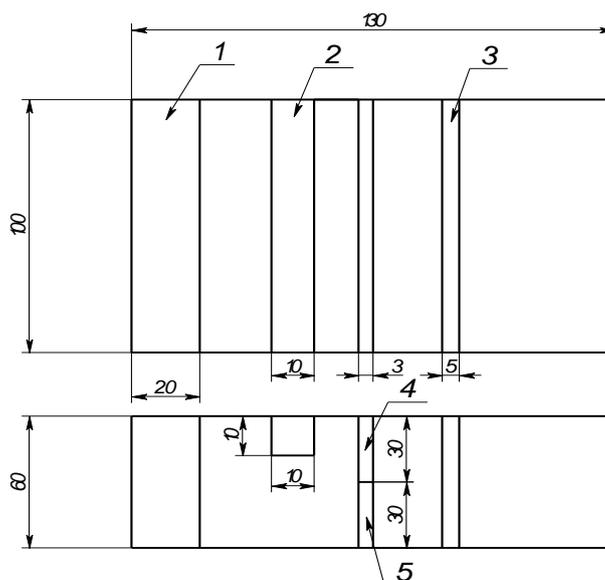
Рисунок 1 – Внешний вид полученного сварного соединения (BT20)

а – лицевая сторона шва, б - корень шва

Полученные сварные образцы (темплеты) были раскроены для проведения различных испытаний и исследований по схеме, приведенной на рисунке 2.

Образец 1 содержит недоваренный участок и оставшийся кратер от газо-парового канала и предназначается для излома на прессе и дальнейшей фрактографии линии сплавления. Образец 2 соответствует ГОСТ 6996-66 для проведения испытаний на ударную вязкость, Образцы 3-5 вырезаются для проведения рентгенконтроля и испытаний на растяжение и измерение твердости в поперечном сечении образца [8].

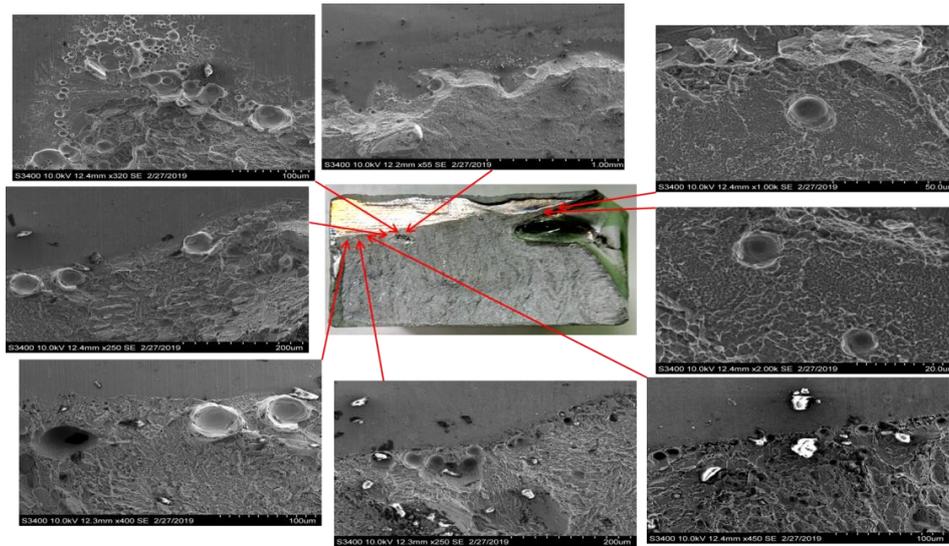
Образцы вырезаются на дисковой пиле с обязательным применением охлаждающей жидкости.



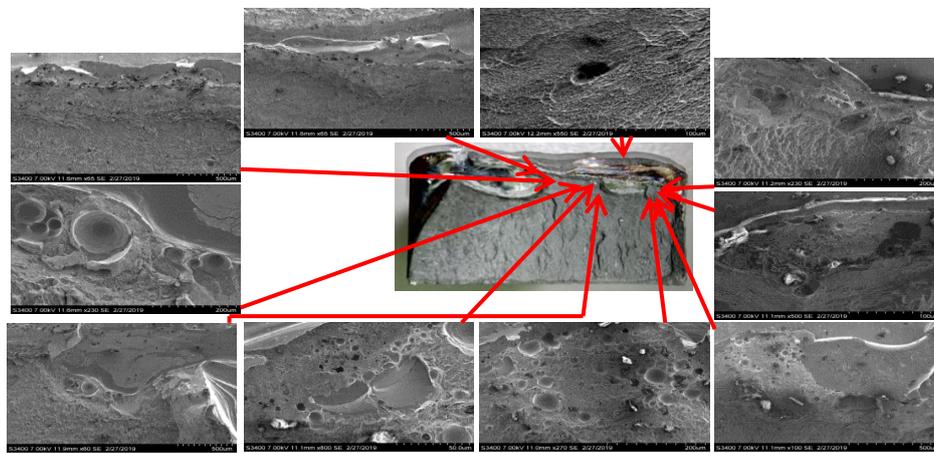
1- образец для микроструктурного анализа; 2- образец для испытаний на ударную вязкость; 3- образец для рентгеновского контроля; 4- образец для измерения твердости; 5- образец для испытаний на статическое растяжение

Рисунок 2- Схема вырезки образцов

Образец 1



Образец 2



Образец 3

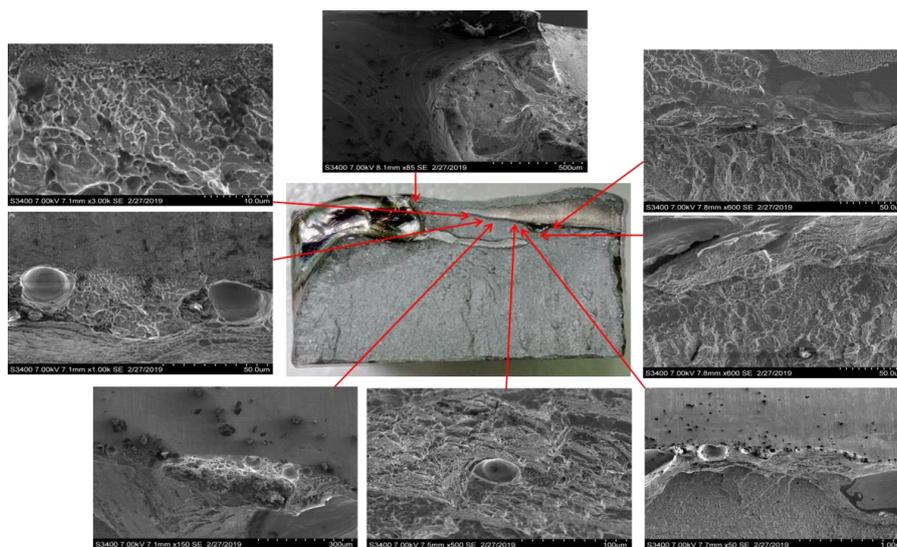


Рисунок 3 - Фрактография изломов по фронту сварочной ванны (ВТ 20)

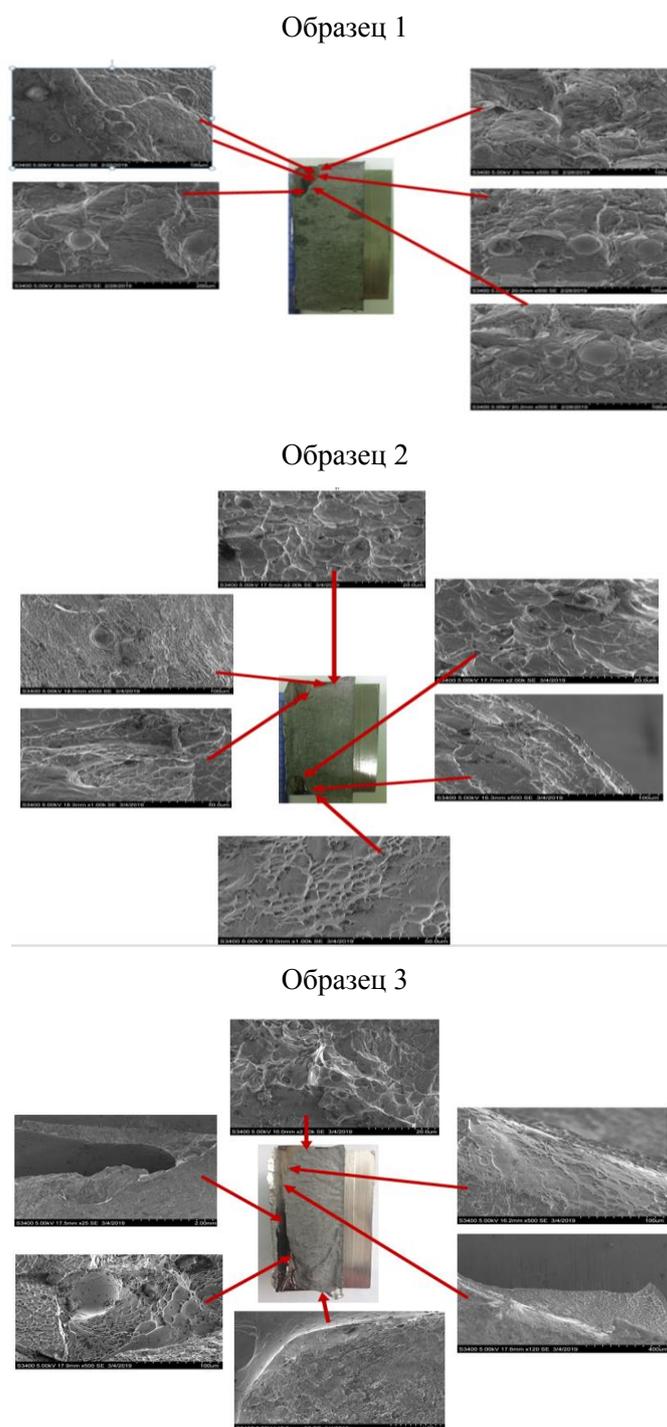


Рисунок 4 Фрактография изломов по фронту сварочной ванны (ВТ 23)

По результатам сканирования получили данные, что на образце № 1 с помощью РЭМ НІТАСНІ S-3400 N можно видеть большое скопление крупных пор, так же наблюдаются рыхлоты в районе механообработки. На образце №2 находится самое большое количество крупных и мелких пор среди исследованных образцов, часто встречаются серии мелких пор, в корне сварного шва видны очаги возникновения пор и рыхлоты. Сварной шов образца № 3 характеризуется не таким большим количеством порообразований как на образцах № 1,2, но при этом большинство пор можно заметить только при крупном увеличении.

В отношении сплава ВТ 20 в результате испытания среднее значение предела прочности (σ_B) образцов со сварным соединением в корне шва составило 936 МПа, а на образцах с усилением 956 МПа, для сравнения, теоретическая прочность цельных образцов составляет 950 МПа. В таблице 5 представлены режимы механической обработки, при которых подготавливались кромки сварных соединений. Исходя из этих данных, мы имеем представление

что, чем больше режимы механической обработки, тем хуже результаты статического растяжения в корне сварного соединения. Среди образцов усиления сварного соединения худшими показателями обладает образец со средними режимами механической обработки.

По результатам полученных с рентген-снимков на образцах № 1-4, № 6 темных полос и других дефектов обнаружено не было. На образце №5 около корня шва была обнаружена пора размером около 0,3мм.

По результатам сканирования получили данные, что на образце №1 с помощью РЭМ НТАСНІ S-3400 N можно видеть большое скопление крупных пор, так же наблюдаются рыхлоты в районе механообработки. На образце №2 находится самое большое количество крупных и мелких пор среди исследованных образцов, часто встречаются серии мелких пор, в корне сварного шва видны очаги возникновения пор и рыхлоты. Сварной шов образца №3 характеризуется не таким большим количеством порообразований как на образцах №1,2, и при этом большинство пор можно заметить только при крупном увеличении.

В результате испытания среднее значение предела ударной вязкости (КСУ) образцов со сварным соединением в корне шва составило 69 Дж/см², а на образцах с усилением 253 Дж/см², для сравнения, теоретическая прочность цельных образцов составляет 450 Дж/см². В таблице 1 представлены режимы механической обработки, при которых подготавливались кромки сварных соединений. Исходя из этих данных, мы имеем представление что, чем больше режимы механической обработки, тем хуже результаты ударной вязкости.

В отношении сплава ВТ 23 увеличение скорости вращения и подачи рабочего инструмента не изменяет параметра шероховатости свариваемой кромки. Форсирование режимов механообработки не отражается на изменении механических свойств сварного соединения. Пониженные режимы механообработки приводят к порообразованию в жидком металле, выдавливаемом электронным лучом из паро-газового канала. На рентгенограммах, выполненных в поперечном сечении сварного шва, ни в одном образце поры не выявлены.

Выводы.

В процессе работы были опробованы различные режимы механической обработки на трех сварных соединениях. Исходя из данных, полученных в процессе исследований и экспериментов можно сделать вывод, что механические режимы обработки действительно влияют на качество сварных соединений, так как самое минимальное количество дефектов присутствует на образцах, которые обрабатывались при режимах 2500 об/мин, подача 1000 мм/мин. Тем не менее, из практики механической обработки титановых сплавов известно, что для стойкости режущего инструмента операторы занижают режимы механообработки и придерживаются рабочих режимов от 600-800 оборотов/мин и подачи 60-120 мм/мин. При наблюдении процесса резания на повышенных режимах отмечается улучшение геометрической точности формы обрабатываемых кромок (отсутствует, наблюдаемое во втором режиме закругление поверхностей кромок).

Вышеуказанные обстоятельства позволяют рекомендовать принятия завышенных режимов к использованию на предприятии при чистовой обработке стыкуемых под ЭЛС кромок из титанового сплава ВТ20. Для невозможности внесения корректировки в эти параметры в техпроцессе должна присутствовать пометка о запрещении в изменении предоставленных режимов.

Интенсивность серийного производства деталей летательных аппаратов связано обязательно приведет к поиску возможности форсирования режимов механообработки, применению специфического инструмента и охлаждающих сред.

Вместе с тем, классический показатель качества поверхности и геометрической точности готовой детали – шероховатость обязан быть дополнен и параметром насыщенности поверхности свариваемых кромок капиллярно-конденсированной влагой и/или деградации приповерхностного слоя (это может быть определено по поперечному сечению на большом увеличении).

Такой показатель на сегодняшний день найден – процент содержания водорода, определяемый на лазерной установке оптико-эмиссионным методом [9]. Этот метод можно отнести

к неразрушающему контролю, экспрессен и мобилен. В случае невозможности его применения в мобильном варианте - изготовления образца-свидетеля совместно с боевой деталью.

Гипотеза о влиянии режимов механообработки (как источнике капиллярно-конденсированной влаги на поверхности свариваемых кромок) на порообразование в сварном шве и появлении «темных полос» (мелких пор 3-4 мкм, расположенных в одной плоскости – линии сплавления, но на разных уровнях) [10] в данной работе раскрыта не в полной мере, поэтому исследования необходимо продолжить.

Библиографический список

1. Муравьев, В.И. Обеспечение надежности конструкций из титановых сплавов/ В.И. Муравьев, П.В. Бахматов- М. : Эком, 2009. – 752 с.
2. Гуревич, С.М. Сварка высокопрочных титановых сплавов / С.М. Гуревич, Ф.Р. Куликов, В.Н. Замков и др.- М.: Машиностроение, 1975.- 150 с.
3. Муравьев, В.И. Проблемы порообразования в сварных швах титановых сплавов / В.И. Муравьев- Металловедение и термическая обработка металлов, 2005. №7.-С. 31-37
4. Муравьев, В.И., Бахматов П.В. Доминирующие факторы образования поверхности раздела, вызывающие капиллярную конденсацию загрязнений и дефектность металла шва титановых конструкций // Сварка и диагностика. 2016.№ 3.- С. 11-16
5. ОСТ 26-1-87. Швы сварных соединений из титана и титановых сплавов. Типы и конструктивные элементы сварных швов. Введ 1988-01-01.- М.: Отраслевой стандарт: 1988.- 63 с.
6. Ливанов, В.А, Водород в титане / В.А. Ливанов, А.А. Буханова, Б.А. Колачев.-М.: Металлургиздат, 1962.-246с.
7. Резников Н.И., Бурмистров Е.В., Жарков И.Г. Обработка резанием жаропрочных, высокопрочных и титановых сплавов. – М.: Машиностроение, 1972. – 200 с.
8. ГОСТ 6996-66. Сварные соединения методы определения механических свойств. Введ. 1967-01-01. – М.: Межгосударственный стандарт: М.: Стандартиформ, 2005,- 53с.
9. Особенности определения содержания водорода в титановых сплавах в технологическом цикле изготовления конструкций / Бахматов П.В., Муравьев В.И., Лончаков С.З, Григорьев В.В. //Сварочное производство.- 2018. - №3.-С. 14-20.
10. Изменение структуры и микротвердости неразъемных соединений силовых титановых конструкций из сплава ВТ23, выполненных электронно-лучевой сваркой / В.В. Григорьев, В.И. Муравьев, П.В. Бахматов// Известия высших учебных заведений. Машиностроение № 1 (706)- 2019 С 30-38 doi: 10.18698/0536-1044-2019-1

УДК 621.791

РАЗРАБОТКА УСТРОЙСТВА И ОТРАБОТКА РЕЖИМОВ АВТОМАТИЧЕСКОЙ СВАРКИ ТРУБНЫХ ДОСОК

Павлюченко П.В., Бахматов П.В., Фролов А.В.

*Комсомольский-на-Амуре государственный университет,
Комсомольск-на-Амуре, Россия, tim@knastu.ru*

Аннотация. В состав оборудования нефтепереработки входит большое количество теплообменников, где применимы трубные доски. Соединение трубного пучка может быть как сварным, вальцованным, так и комбинированным и от его качества зависит работоспособность и эффективность всего комплекса. Повышение качества сварных соединений неизбежно связано с автоматизацией процесса сварки [1-4]. Существующие зарубежные аппараты [5] дорогостоящие, поэтому авторами разработана и изготовлена экспериментальная установка и проведена ее апробация.

Ключевые слова: автоматическая аргонодуговая сварка неплавящимся электродом, установка, режимы сварки, сварочное оборудование, трубные доски.

DEVELOPMENT AND DEVELOPMENT OF AUTOMATIC WELDING OF TUBE BOARDS

Pavlyuchenko P.V., Bakhmatov P.V., Frolov A.V.

*Komsomolsk-on-Amur State University,
Komsomolsk-on-Amur, Russia, mim@knastu.ru*

Abstract. Oil refining equipment includes a large number of heat exchangers where tube boards are applicable. The connection of the tube bundle can be either welded, flared, or combined, and the efficiency and effectiveness of the entire complex depends on its quality. Improving the quality of welded joints is inevitably associated with automation of the welding process [1-4]. Existing foreign devices are expensive [5], therefore, the authors developed and manufactured an experimental setup and tested it.

Key words: automatic argon-arc welding with non-consumable electrode, installation, welding modes, welding equipment, tube boards

При проектировании установки главной целью ставилось доступность комплектующих и простота изготовления. Вместе с тем, установка должна выполнять сварку по определенному алгоритму и без вмешательства оператора. Размеры типового соединения представлены на рисунке 1.

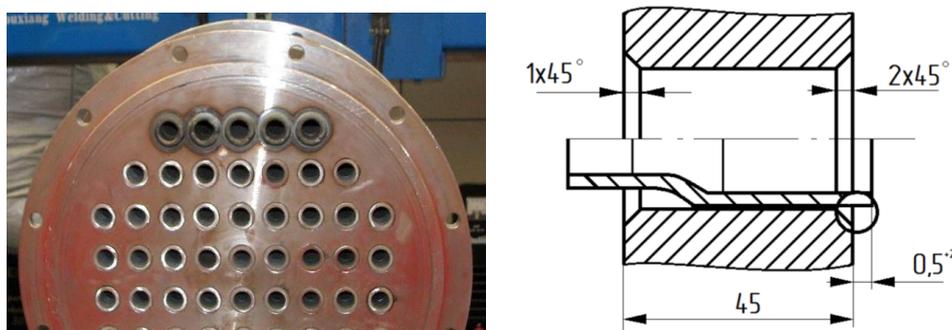


Рисунок 1 Внешний вид соединения трубных досок

Принято решение фиксировать и центрировать установку во внутренней полости трубы устройством для вальцовки труб (рисунок 2) с переработанной системой функционирования.



Рисунок 2-Вальцовка типа «Р»

Механизм дает возможность зажима центрального стержня внутри трубки как цанговый зажим, направленный на расширение (рисунок 2). При вдавливании стержня в продолговатый конусообразный конец, притирочные вальцы расположенные в корпусе – рамке обеспечивают ровное прилегание и центровку установки относительно трубки. Вальцы могут делать небольшое вращение вокруг своей оси при затяжке и установке, компенсируя небольшие дефекты геометрии труб. Центр оси при этом не нарушается.

Корпус, в котором закреплены вальцы, имеет продолговатое резьбовое продолжение направленное вверх (рисунок 3)



Рисунок 3 – Корпус с резьбой цапгового механизма

На резьбе расположена главная шестерня (рисунок 3) вращения горелки.

Вся длина резьбы служит для крепления конусной шайбы регулировки глубины посадки в трубку (рисунок 4); контрольной гайки фиксации полки с держателем для горелки и двигателя.



Рисунок 4-Конусообразная шайба для регулирования посадки и контрольная гайка фиксации полки

Вся регулировка выполняется вручную. На полке установлены электродвигатель (шаговый двигатель 17HS8401 стандарта NEMA17) для вращения полки с аргонодуговой горелкой ТТС 220. Общий вид крепления показан на рисунке 5.

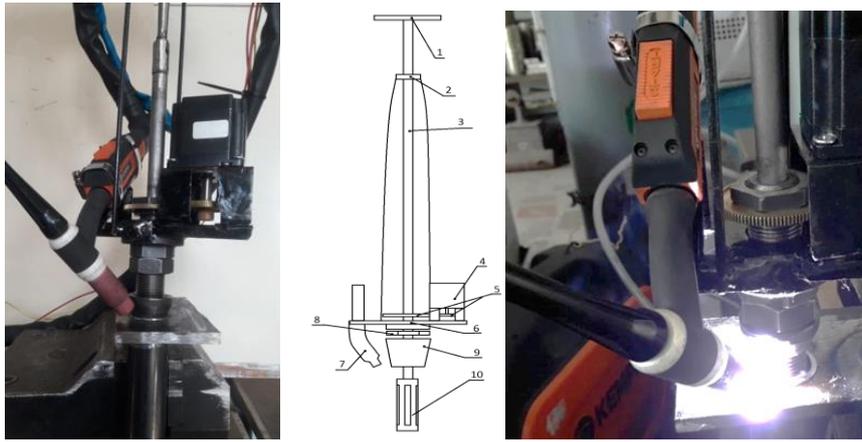


Рисунок 5 – Общий вид поворотного узла

Аргонодуговая горелка закреплена стальным хомутом. Горелка, расположена в наклонном положении относительно оси шва, обеспечивая соответствующий угол наклона электрода. Для более точной настройки угла наклона используется стандартное вращение сопла. Все элементы установлены на двух параллельных тонколистовых пластинах загнутых с боковых сторон для жесткости конструкции.

В верхней части установки расположены две опоры (рисунок 6) на которых крепятся токоведущие провода, провода управления, силовой кабель для горелки со шлангом подачи газа. При вращении головки, происходит параллельное вращение проводов и кабелей, предотвращая их скручивание и повреждение.

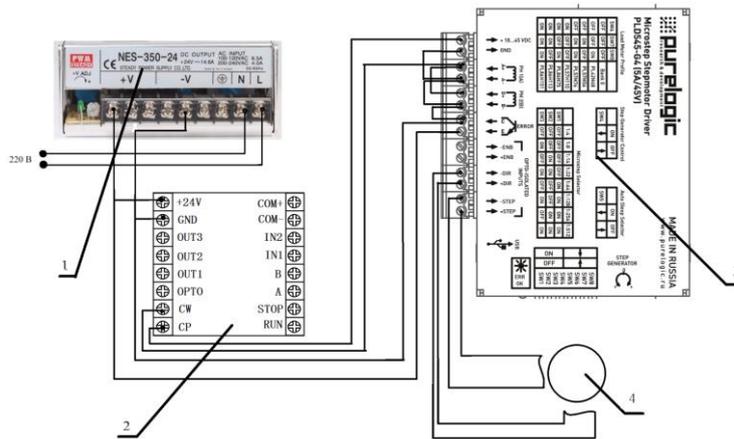
Автоматическая аргонодуговая установка представляет собой конструкцию высотой 450 мм. шириной 130 мм. (рисунок 6).



1 - ручка, 2 - шайба для крепления проводов, 3 - стержень,
4 - электродвигатель, 5 – шестерни, 6 - полка, 7 - горелка,
8 - фиксирующая гайка, 9 - посадочная гайка, 10 - цанговый механизм

Рисунок 6 -Общий вид установки и конструктивная схема автоматической головки

В электрической схеме установки используется блок питания с выходным напряжением 24 В, гибридный шаговый драйвер мотора, программатор - выполняющий функцию регулирования скорости вращения (рисунок 7).



1-понижающий блок питания NES-350-24, 2 – программатор ST-PMC1,
3 – 2-х фазный гибридный контроллер, 4 – шаговый электродвигатель

Рисунок 7 - Электрическая схема установки

В качестве источника сварочного тока использован сварочный инвертор КЕМРРІ MinarcTIG EVO 200. Сварочные материалы: электроды марки WL-20, аргон высшего сорта.

Изготовление сварных образцов. Для отработки технологии автоматической аргонодуговой сварки был вырезан образец из листа стали 09Г2С с габаритными размерами 300×150×8 мм. Все поверхности были зачищены от ржавчины до чистого металла. На сверлильном станке были просверлены 10 отверстий Ø34 мм (рисунок 8).

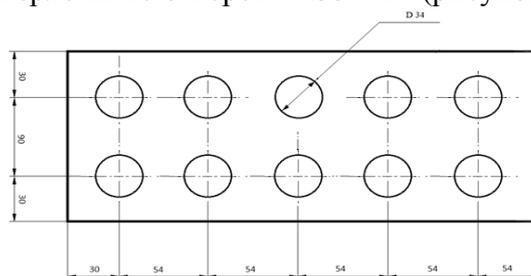


Рисунок 8 – Схема расположения отверстий

Для удобства пластина была порезана на сегменты по 4 и 2 отверстий. Из трубы $\varnothing 25 \times 3,2$ мм марки СтЗсп были вырезаны заготовки трубок длиной 100 мм. Один конец трубок был зачищен от ржавчины и краски на длину 20 мм. Трубки были вставлены в подготовленные отверстия заготовки и прихвачены с обратной стороны ручной дуговой сваркой для фиксации положения.

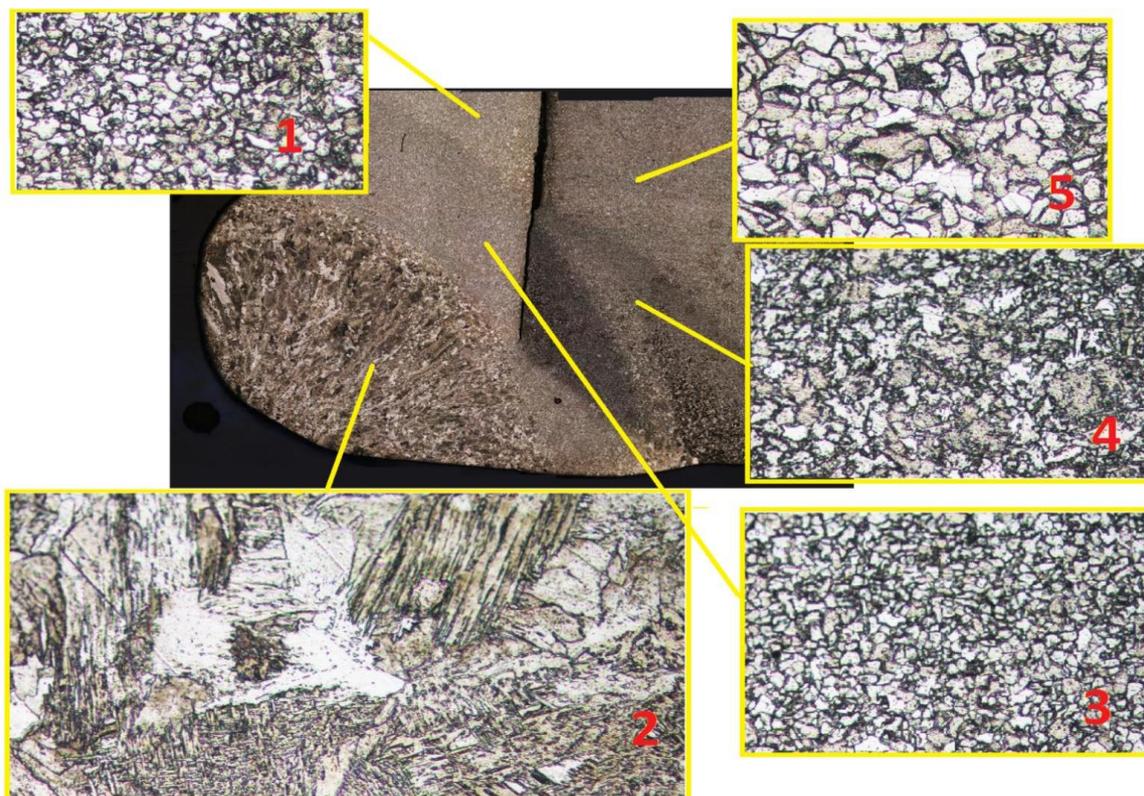
После проведения пробных сварочных работ были определены оптимальные параметры для формирования сварного шва (рисунок 9). Были подготовлены два образца для проведения дальнейших испытаний.



Рисунок 9 – Экспериментальные сварные швы

Из полученных сварных соединений изготавливались образцы для дальнейших испытаний. Микроструктура поперечного сечения контрольного образца приведена на рисунке 10.

В сварном шве наблюдается крупное зерно феррита, внутри которого преимущественно мартенсит, зерна которого разнонаправленного вида, в основном под прямым углом. Увеличение зерна в сварном шве в 5-10 раз по отношению к основному металлу. Основной шов сформирован на торце трубки. Общая высота валика составляет 2,6 мм, глубина в зоне стыка – 1,7 мм, величина западающего внутрь трубки валика – 0,44 мм, зона термического влияния – 1,45 мм.



1, 5 – основной металл; 2 – сварной шов; 3, 4 – зона термического влияния;

Рисунок 10 – Микроструктура поперечного сечения

Исследование микротвердости в поперечном сечении сварного соединения велось на образце 1 на микротвердомере SHIMADZU HMV -2 (Япония), способом проставления точек с интервалом 1 мм в осях пластины и трубки, которые проходили по сварному шву с нагрузкой 0,5 кг (490.3 мН) с выдержкой 10 секунд и затрагивали валик шва, зону проплавления зону термического влияния и основной металл.

Исходя из графиков распределения твердости (рисунок 11) можно сделать вывод, что микротвердость шва и зоны проплавления превышает микротвердость основного материала и постепенно снижается к зоне ЗТВ и основному металлу.

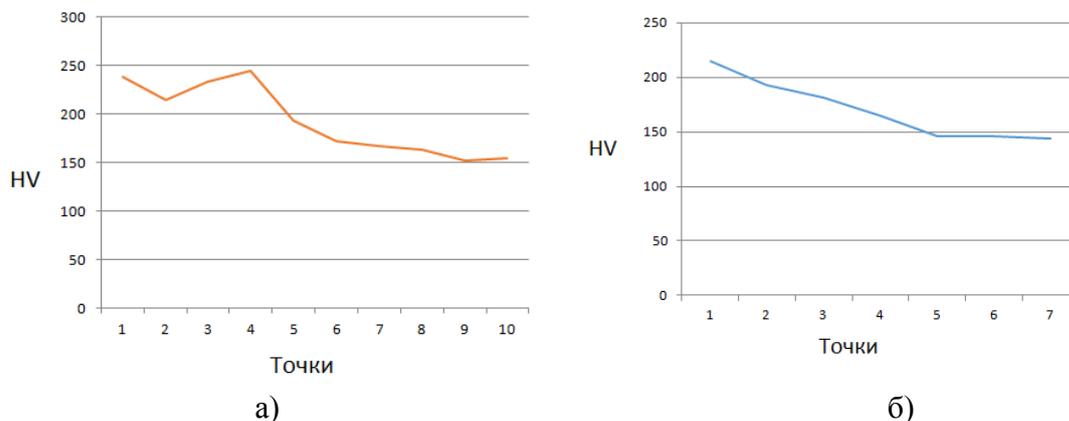


Рисунок 11 – График распределения микротвердости по оси пластины (а) и трубки (б)

Испытание сварного образца на срез. Образец 2 был подвергнут испытанию на выдавливание сварного шва на гидравлическом испытательном прессе ИП-2500М.

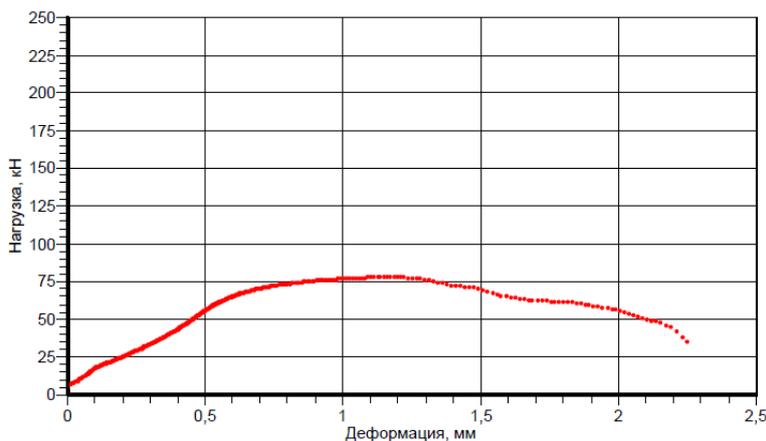


Рисунок 12 – Протокол пробного нагружения

Согласно протоколу пробного нагружения (рисунок 12) сварной шов разрушился при нагрузке в 7800 кг, что говорит о его высоких прочностных характеристиках..

Выводы:

1. Разработано, изготовлено и опробовано устройство орбитальной автоматической аргонодуговой сварки соединений трубных досок, позволяющее исключить человеческий фактор при создании ответственных деталей нефтеперерабатывающего комплекса. Устройство отличается от зарубежных аналогов простотой и доступностью комплектующих.

2. Проведение пробных сварочных испытаний показало, что испытуемый орбитальный механизм показал хорошие качественные характеристики. При выполнении работ были выявлены различные недоработки конструкции которые устранялись во время экспериментов. Отлаженный механизм, при необходимых настройках и сварочных режимах требует минимального контроля со стороны оператора во время выполнения однотипной сварки трубок трубной решетки. Подбор режимов сварки и настраиваемые и съемные детали механизма, позволяют работать с различными диаметрами трубок и способами соединения.

3. Выполняемые сварные швы были подвергнуты ряду исследований, таким как испытание на выпресовку шва, определение микротвердости шва и околошовных зон, исследование микроструктуры. Проведенные исследования показали, что сварные соединения имеют высокие прочностные характеристики и удовлетворяют требованиям нормативной и технической документации.

Библиографический список

1. Гладков Э.А. Автоматизация сварочных процессов: учебник / Э.А. Гладков, В.Н. Бродягин, Р.А. Перковский. – М.: Изд. МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2014. – 421с.
2. Крампит, Н. Ю. Сварочные приспособления: учебное пособие / Н. Ю. Крампит, А. Г. Крампит. – Томск: ЮТИ ТПУ, 2008. – 95 с
3. Рыморов, Е. В. Новые сварочные приспособления / Е. В. Рыморов. –Л. : Стройиздат, 1988. – 125 с.: ил.
4. Блинов А. Н., Организация и производство сварочно-монтажных работ / Блинов А. Н. , Лялик К. В. : Учеб. для техникумов. - 2-е изд., перераб. И доп. - М. : Стройиздат, 1968. - 383 с.
5. Справочник по орбитальной ВИГ-сварке // Оригинальное издание 2009 , дополненное издание: 11/2014, Полисуд С.А.С. (Франция) // Напечатано в Москве. Опубликовано компанией Polysoude, г. Нант, Франция

УДК 621.791.011

ПРИМЕНЕНИЕ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ СВАРНОГО ШВА

Тишкова Е.Е., Жуков М.А., Бахматов П.В.

*Комсомольский-на-Амуре государственный университет,
Комсомольск-на-Амуре, Россия, mim@knastu.ru*

***Аннотация.** В работе проведено комплексное исследование фазовых процессов, происходящих при нагреве пластины из низкоуглеродистой низколегированной конструкционной доэвтектоидной стали 09Г2С стационарной сварочной дугой и критической скорости охлаждения. Описан разработанный лабораторный стенд, позволяющий производить контроль деформирования пластины, распределения тепла по ее поверхности и регистрацию акустической эмиссии в процессе нагрева и охлаждения.*

***Ключевые слова:** сварочная дуга, режимы сварки, деформации, фазовые превращения, акустическая эмиссия, изменение микроструктуры, комплексная оценка*

APPLICATION OF ACOUSTIC EMISSION FOR RESEARCH OF PROCESSES HAPPENING IN THE FORMATION OF A WELD

Tishkova E.E., Zhukov M.A., Bakhmatov P.V.

*Komsomolsk-on-Amur State University,
Komsomolsk-on-Amur, Russia, mim@knastu.ru*

***Annotation.** A comprehensive study of the phase processes occurring during heating of a plate of low-carbon low-alloy structural subeutectoid steel 09G2S with a stationary welding arc and critical cooling rate was carried out. The developed laboratory bench is described, which allows controlling the deformation of the plate, the distribution of heat on its surface and the registration of acoustic emission during heating and cooling.*

***Keywords:** welding arc, welding modes, deformations, phase transformations, acoustic*

Целью данной работы является объяснение процессов, происходящих в сварном шве при охлаждении, влияющих на образование внутренних остаточных напряжений и деформаций.

Методика экспериментальных исследований

С целью комплексного исследования процессов происходящий при дуговой сварке плавлением и их влияния на остаточные напряжения и деформации разработан стенд, состоящий из закрепленной пластины размером 100×100×5 мм из стали марки 09Г2С. Над пластиной на неподвижном основании установлены 4 индикатора типа ИЧ, для определения значений деформаций при нагреве и охлаждении. Индикаторы расположены с отступом в 10 мм от краев пластины. При проведении опытов производили видеофиксацию показаний индикаторов, что позволило построить графики деформирования пластин по координате и времени. Замер деформаций в четырех точках производился на всех образцах во время горения сварочной дуги и до момента остывания пластины до комнатной температуры. Над пластиной и независимо от нее жестко зафиксирована сварочная горелка Abicor Binzel ABITIG 450W с керамическим соплом длиной 37 мм и диаметром 12 мм, вольфрамовый электрод марки WS-20 диаметром 2,4 мм установлен с вылетом 5 мм. Дуговой зазор 2 мм. Дуга поджигалась по центру пластины. Для осуществления горения дуги использовалась установка для аргонодуговой сварки FALIG-400 AC/DC. В качестве защитного газа - аргон высшего сорта ГОСТ10157-2016, продувался до и после сварки 1 сек. Ток сварки – постоянный обратной полярности. Значение тока варьировали от 100 до 300 А с диапазоном 50 А на разных пластинах, вырезанных из одного листа.

Для регистрации акустической эмиссии (АЭ) использовались акустико-эмиссионные комплексы: АКЕМ и АЕPro V2.0. Комплектация АЭ комплексов включает: ЭВМ с предустановленным программным обеспечением; установленные в ЭВМ аналого-цифровой преобразователь (АЦП PCI-9812); усилители электрических сигналов (разработанные и изготовленные на кафедре «Материаловедение и технология новых материалов» КНАГУ); резонансный пьезоэлектрический преобразователь GT-200 ООО «ГлобалТест». Преобразователь устанавливался на волновод, прикрепленный к испытываемой пластине сваркой. Снятие сигналов АЭ производилось сразу после прекращения горения дуги и подачи защитного газа.

Контроль распределения температуры по поверхности пластины при остывании делали проводили тепловизором HotFind-L. Замеры диаметра сварочной ванны, а также ширины ореола цвета побежалости проводили штангенциркулем. Пробоподготовка для исследования микроструктуры велась на настольном абразивном станке марки DeltaAbrasiMet (Buehler) и шлифовально-полировальном станке EcoMet 250 Pro. После полировки образцы подвергались травлению в 5%-ом спиртовом растворе HNO₃ до проявления структуры. Исследование структуры производили на инвертированном металлургическом микроскопе Nikon ECLIPSE MA200. Развитость границ оценивалась фрактальной размерностью, которая определялась с помощью программы Image-Pro Plus.

Измерение микротвердости по сечению сварного соединения, начиная с середины шва и заканчивая в зоне основного металла проводилось на микротвердомере SHIMADZU HNV-2. Шаг измерений составлял 0,5 мм. Нагрузка 200 гр.

Температуру начала и конца фазовых превращений при охлаждении основного и наплавленного металла определяли с помощью дилатометра DIL 402PC (нагрев до 1000 °С с медленным охлаждением со скоростью 5 °С/мин). Размер образца 5×5×20 мм, вырезан из одной из испытываемых пластин.

Результаты исследования

Режимы нагрева сварочной дугой. Исследования проводили на пяти образцах на разных значениях силы тока, режимы и внешний вид пластин после нагрева представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Результаты нагрева пластин сварочной дугой

Образец	Сила сварочного тока I, А	Время горения дуги, с	Диаметр сварочной ванны, мм	Диаметр ореола цвета побежалости, мм	Ширина ореола цвета побежалости, мм
1	100	9	5	6	1,5
2	150	7	7	8	2
3	200	6	11	8	2
4	250	9	14	9	2
5	300	11	16	12	2,5

Из данных таблицы 1 видно, что с увеличением силы сварочного тока ширина сварочной ванны и зоны термического влияния увеличиваются. Значение диаметра ЗТВ в участках, ограниченных силой сварочного тока 100 - 150 А и 250 - 300 А, возрастает резко, а на участке 150 - 250 А полого. Диаметр сварочной ванны в этих диапазонах изменяется обратно.

В образцах № 3 и 4 пики значений деформаций наблюдаются при обрывании сварочной дуги, тогда как в образцах № 1, 2, 5 они смещены на 1 секунду относительно времени конца горения дуги.

Наибольшее значение микротвердости в металле шва и ЗТВ наблюдается у образца № 1, и составляет 401 единицу HV в металле шва, 393 единиц HV в зоне термического влияния. Наименьшее значение микротвердости в металле шва наблюдается в образце № 4 и составляет 284 единицы HV. Наименьшую микротвердость ЗТВ показал образец № 5, значение составило 213 единиц HV.

Для исследования микроструктуры сварных швов были сделаны снимки, охватывающие все зоны термического цикла, начиная с зоны наплавленного металла и до зоны основного металла. Термический цикл пяти исследуемых образцов характеризуется четырьмя участками: металл шва, зона крупных кристаллов, зона мелких кристаллов, основной металл. В металле шва зерна представляют собой бейнитную структуру с элементами феррита, что соответствует высоким показаниям микротвердости в этой области. Ближе к линии сплавления зерна в целом по размеру не изменяются, но направлены от линии сплавления к центру шва. В зоне крупного зерна во всех образцах структура одинаковая и представляет собой структуру сорбита отпуска с избыточной ферритной фазой. Эта зона имеет плавный переход к менее крупной структуре третьей зоны. Третья зона также во всех образцах одинакова и представляет мелкозернистую феррито-перлитную структуру. Четвертая зона основного металла характеризуется феррито-перлитной смесью с элементами строчной структуры соответствующей прокату. Во всех зонах термического цикла были замерены площади и длины всех образцов. Результаты приведены в таблице 2.

При измерении площади зоны крупных кристаллов наибольшее значение имеет образец 5, а наименьшее образец 1. По площади зоны мелких кристаллов наибольшее значение у 2 образца, а наименьшее у 1. Наибольшую общую площади зоны термического влияния имеет образец 5, наименьшую 1. Наибольшую длину ЗТВ с лицевой стороны шва имеет образец 5 наименьшую образец 3. При измерении длины ЗТВ со стороны корня шва наибольшее значение имеет образец 1, а наименьшее образец 5.

Таблица 2 - Размеры зон термического влияния

Образец	Длина ЗТВ с лицевой стороны шва, мм	Длина ЗТВ со стороны корня шва, мм	Площадь зоны сварочной ванны, мм ²	Площадь зоны крупного зерна, мм ²	Площадь зоны мелкого зерна, мм ²	Общая площадь ЗТВ, мм ²
1	3,8	0,8	1,19	8,5	7,8	16,3
2	3,2	4,4	6,1	19,1	16,7	35,8
3	2,4	4,8	5,2	18,0	9,1	27,1
4	2,3	7,7	10,8	19,3	8,6	27,9
5	3,9	12,3	23,6	32,2	15,4	47,6

По полученным данным можно сделать общий вывод, что при увеличении силы сварочного тока размер ЗТВ по площади и по длине увеличивается.

Наибольшее среднее значение периметра имеет основной металл, тогда как все остальные значения в ЗТВ и металле шва имеют приблизительно одинаковые показатели. Среднее значение площади в образцах 1, 2, и 5 в зоне сварочной ванны значительно превышает значения в этой зоне образцов 3, 4. В остальных зонах распределение средних площадей объектов равномерное.

Первый образец в зонах металла шва и зоны крупных кристаллов имеет наибольшее значение фрактальной размерности. В каждом последующем образце в этих зонах значение фрактальной размерности уменьшается. В зоне мелких кристаллов и основном металле во всех образцах фрактальная размерность практически одинакова разброс составляет 0,02 единицы.

Из исследования можно сделать вывод, что с увеличением развитости границ зерна, оцениваемой фрактальной размерностью увеличиваются механические свойства, в данном случае микротвердость.

Общий анализ графиков показывает наличие в активности сигналов общих характерных зон: зона интенсивного роста активности сигналов (I), характеризующийся кратковременным нарастанием активности до максимального значения; вторая зона равномерно активных сигналов (II); третья зона пологого спада сигналов АЭ (III); четвертая зона уменьшения амплитуды сигналов (IV). Каждая зона имеет свои временные интервалы. Длительность активности АЭ в этих зонах представлены на рисунке 1

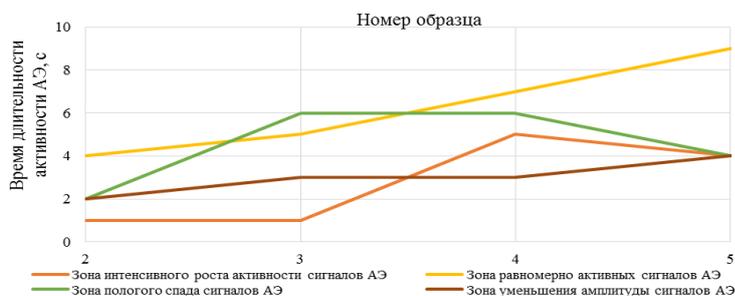
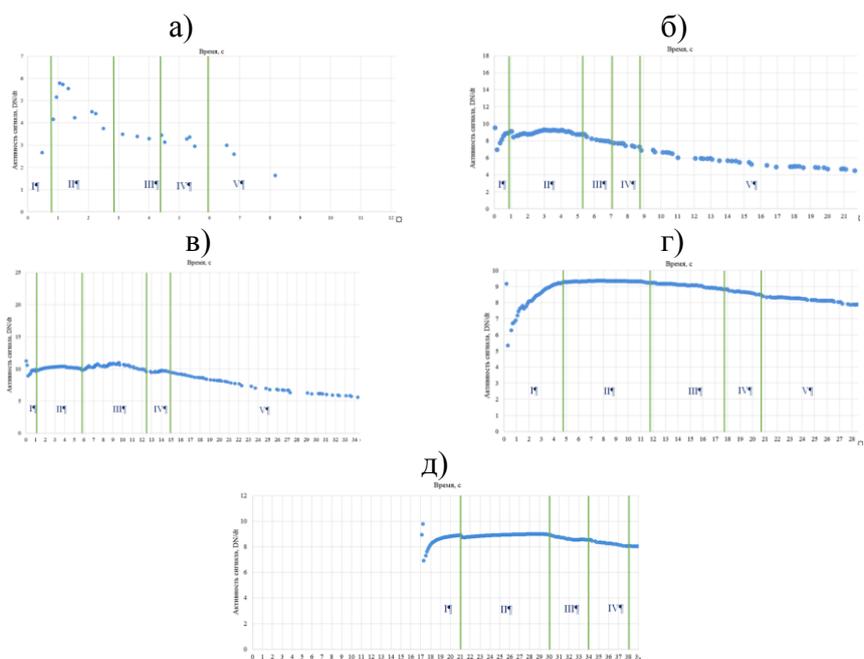


Рисунок 1 - График зависимости времени длительности АЭ от силы сварочного тока



а - образец № 1; б - образец № 2; в - образец № 3; г - образец № 4; д - образец № 5

Рисунок 2 - Распределение активности сигналов АЭ на выделенных участках

Из рисунка 2 видно, что время длительности АЭ в зоне равномерно активных сигналов с увеличением силы тока увеличивается, также как и зона уменьшения амплитуды сигналов АЭ. В зонах интенсивного роста активности сигналов АЭ и равномерно активных сигналов АЭ в интервале силы тока 100 - 250 А длительность активности АЭ увеличивается, а в интервале 250 - 300 резко спадает.

Полученные в ходе исследования снимки с тепловизора показывают, что основная площадь пластины от сварочной ванны не нагревалась более чем на 150 °С.

Результаты исследования дилатометрии приведены на рисунке 3.

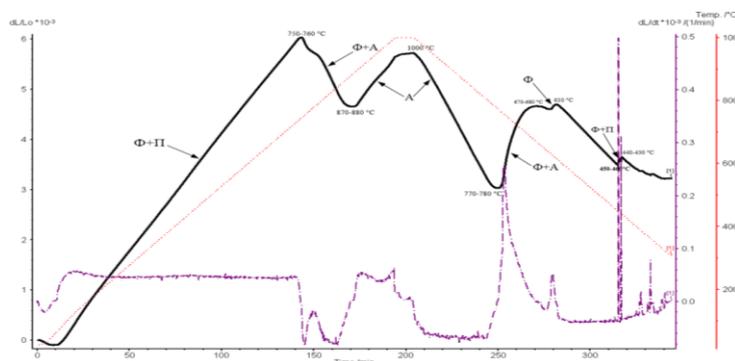


Рисунок 3 - Дилатограмма стали 09Г2С

На рисунке 3 представлены 3 кривые: график изменения температуры, °С, (красный), приращения длины образца к базовой длине $dL/L_0 \cdot 10^3$ (черный), удлинение образца по времени $dL/dt \cdot 10^{-3}$, 1/мин (фиолетовый).

Низкоуглеродистая сталь претерпевает фазовые превращения, поэтому увеличение длины образца происходит нелинейно. По дилатограмме видно, что при увеличении температуры при фазовых превращениях образец уменьшался, а при охлаждении в момент возникновения фазового перехода происходит скачкообразное удлинение образца. При охлаждении температурный интервал, соответствующий аустенитной фазе, происходит с уменьшением объема образца. В случае рассмотрения металла кристаллизующегося шва этот фактор благоприятный так как вызывает растягивающие напряжения уменьшающие деформирование детали. Последующие фазовые переходы (аустенит+феррит, феррит, феррит+перлит) происходят с увеличением объема, соответственно, вызывают сжимающие напряжения. Нахождение металла в аустенитной фазе - протяженный процесс и стабильный по соотношению приращения длины образца по времени.

Обсуждение результатов

При рассмотрении совместных графиков распределения активности сигналов АЭ и дилатограммы основного металла была сделана попытка объяснить зональность сигналов АЭ процессами, происходящими в структуре металла при охлаждении. Предположили, что первая зона в графиках распределения сигналов АЭ характерна образованию аустенитного зерна из жидкой фазы сварочной ванны. Естественно, это вызывает увеличение интенсивности сигналов до максимального уровня. Вторая зона, выявленная по сигналам АЭ на всех графиках, имеет наибольшую временную протяженность и нами было сделано предположение, что этот участок соответствует времени существования аустенитной фазы в металле шва (рисунок 4). Третий участок активности сигналов АЭ характеризуется отсутствием стабилизации сигналов АЭ относительно предыдущей фазы - аустенита. Это можно объяснить появлением феррита в аустенитных зернах. Четвертая зона связана с образованием феррито-перлитной смеси. Пятый переход имеет равномерное затухание активности сигналов АЭ до полного их исчезновения. Пятой зоне соответствуют процессы диффузии, релаксации напряжений и распределение дислокаций.

Совместный анализ дилатограммы и структуры металла сварного соединения объясняет существование различных зон (рисунок 4). Первая зона - основной металл (феррито-перлитная смесь) - металл не претерпевает фазовые превращения и вынесен из ЗТВ. Вторая

зона мелкого зерна (феррито-перлитная смесь, претерпевающая при нагреве образование аустенита) ограниченная температурами 750 - 880 °С и пребывающая при этой температуре короткое время. Третья зона крупного зерна ограничена линией сплавления 1540 °С и температурой 880 °С, претерпевает следующие фазовые превращения: феррит+перлит, феррит+аустенит, аустенит и обратно и в момент превращения феррит+аустенит имеет большее время существования. Четвертая зона - металл шва, ограничен линией сплавления и перегревается выше 1540 °С, претерпевающий фазовые превращения: феррит+перлит, жидкость, жидкость+аустенит, аустенит, феррит+аустенит, феррит, феррит+перлит.

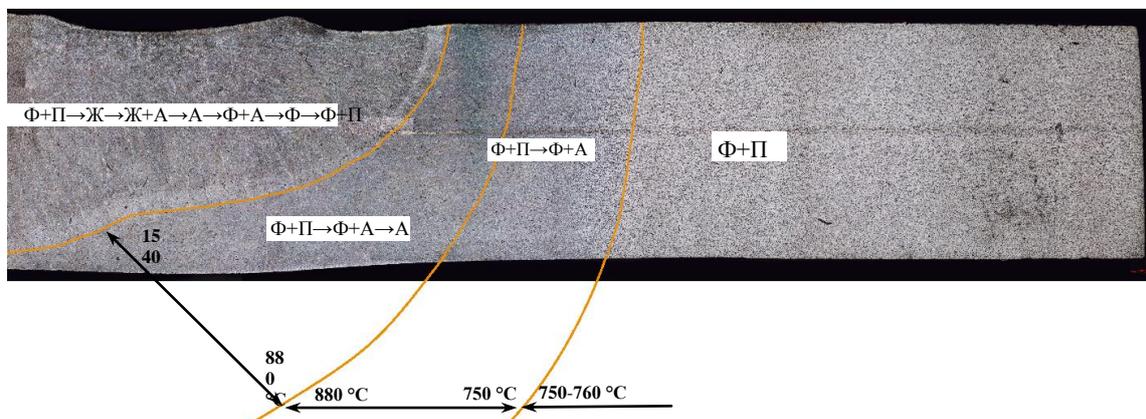


Рисунок 4 - Фазовые переходы в металле шва и ЗТВ

Общий анализ временных интервалов фазовых превращений, полученных при анализе распределения активности сигналов АЭ и деформирования сварных образцов, позволил графически увидеть влияние каждого из фазовых переходов при охлаждении образца на деформационную картину. Максимальное значение деформаций наблюдается во время образования и существования жидкой фазы в сварном шве. В процессе аустенизации происходит интенсивное уменьшение объема металла шва, приводящее к резкому изменению знака значений деформаций на противоположный.

При охлаждении аустенитная фаза существует в металле шва и зоне крупного зерна, суммарный объем которых превышает объем зоны термического влияния. В ходе охлаждения эта зона претерпевает сжатие максимально образуя стабильные растягивающие напряжения. При последующем охлаждении будут происходить другие фазовые напряжения, вызывающие увеличение общего объема металла и образование сжимающих напряжений в общем объеме ЗТВ причем этот процесс разнесен по времени.

Этот эффект естественно негативен, но может быть применен как метод устранения внутренних напряжений и деформаций при сварке протяженных стыков следующим образом: металл шва должен быть охлажден до температуры 880 °С, а ЗТВ сохранять эту температуру. При этом весь формируемый металл шва будет сохранять аустенитную структуру, имеющую сжимающие напряжения, компенсирующие деформации расширением металла при нагреве. Последующее медленное охлаждение позволит пройти всем последующим фазовым превращением во всем объеме сформированного металла шва и ЗТВ.

Библиографический список

1. Фазовые превращения и изменение свойств стали при сварке. Атлас. Шоршоров М.Х., Белов В.В. Изд-во «Наука», 1972, 1 – 219 с.
2. Головин Г. Ф., Зимин Н. В. Технология термической обработки металлов с применением индукционного нагрева. Под ред. Шамова – 5 - е изд. перераб и доп. Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние – 1990. – 87с.
3. Попов А.А., Попова Л.Е. Справочник термиста. Изотермические и термокинетические диаграммы распада переохлажденного аустенита. М.: Машгиз. – 1961. –430с.

4. Конечно-элементное моделирование технологических процессов в машиностроении : моногр. / С. И. Феклистов, П. В. Бахматов, В. И. Муравьев. – Владивосток : Дальнаука, 2011. – 543 с.

5. Иванов В.И., Белов В.М. Акустикоэмиссионный контроль сварки и сварных соединений М.: Машиностроение, 1981. – 184 с.: ил.

6. Степанова Л.Н., Лебедев Е.Ю., Кабанов С.И., Канифадин К.В. Акустикоэмиссионный контроль качества сварного шва в процессе остывания // Контроль. Диагностика. 2009. №3. С.61 – 67.

7. Муравьев, В. И. Управление дефектной структурой сплавов на границе фазовых превращений с использованием метода акустической эмиссии / В. И. Муравьев, А. В. Фролов. - Комсомольск-на-Амуре: ФГБОУ ВПО «КНАГТУ», 2013. – 221 с.

8. Seounghwan Lee, Suneung Ahn, Changsoon Park. Analysis of Acoustic Emission Signals During Laser Spot Welding of SS304 Stainless Steel // Journal of Materials Engineering and Performance_March 2014, Volume 23, Issue 3, pp 700 – 707

9. Металловедение сварки низко- и среднелегированных сталей. Грабин В. Ф., Денисенко А. В., К.: «Наук, думка», 1978. 276 с.

УДК 621.791.042.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАЧЕСТВА ПРИСАДОЧНОЙ ПРОВОЛОКИ НА СВОЙСТВА СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ СПЛАВА VT 20

Улановская А.И., Евин А.М., Бахматов П.В.

**Комсомольский-на-Амуре государственный университет,
Комсомольск-на-Амуре, Россия, mim@knastu.ru**

***Аннотация.** Достижение качества сварных соединений из титановых сплавов весьма сложная задача, так как на него влияет большое количество различных факторов: качество защитной среды, сварочных материалов, режимы сварки и термообработки, техника сварки и многое другое. В работе рассмотрена зависимость между качеством поверхности (наличие дефектов) сварочной проволоки VT 1-00 и дефектностью сварных соединений из сплава VT 20.*

***Ключевые слова:** порообразование, аргонодуговая сварка неплавящимся электродом, сварочная проволока, титановые сплавы, качество сварного соединения*

RESEARCH OF THE INFLUENCE OF QUALITY OF THE FITTING WIRE ON THE PROPERTIES OF WELDED JOINTS FROM ALLOY VT 20

Ulanovskaya A.I., Evin A.M., Bakhmatov P.V.

**Komsomolsk-on-Amur State University,
Komsomolsk-on-Amur, Russia, mim@knastu.ru**

***Abstract.** Achieving the quality of welded joints from titanium alloys is a very difficult task, since it is influenced by a large number of different factors: the quality of the protective medium, welding materials, welding and heat treatment modes, welding technique and much more. The paper considers the relationship between surface quality (presence of defects) of the VT 1-00 welding wire and the defectiveness of welded joints of VT 20 alloy.*

***Key words:** pore formation, argon-arc welding with non-consumable electrode, welding wire, titanium alloys, quality of welded joint*

На сегодняшний день проведено достаточно исследований по выяснению причин об-

разования пор в сварных соединениях из титана и его сплавов.

Также полно и обоснованно сформулированы основные закономерности образования пор при сварке плавлением титана и его сплавов. Экспериментально доказано отсутствие пор в металле при проплавлении целой пластины при искусственном увеличении концентрации газа (водорода) в твердом растворе. Причиной возникновения пор при расплавлении могут являться дефекты торцевой поверхности свариваемых кромок при наличии в их объеме адсорбированных газов, паров воды и загрязнений, способных разлагаться с образованием пор.

Экспериментально доказано, что при нагреве в процессе сварки кромки сдвигаются и поверхностные дефекты, заполненные молекулярным водородом и парами не успевшей разложиться влаги, образуют закрытые полости. При расплавлении в этих полостях формируются газовые пузырьки, в которые может диффундировать растворенный водород.

Экспериментально также установлено, что если дуга находится ближе 60 мм от точки замера, то под действием температурных деформаций стык закрывается, и в дальнейшем кромки оказывают давление друг на друга. При повышенной температуре взаимное давление кромок приводит к пластическому течению металла в стыке перед сварочной ванной, где создаются необходимые условия для сварки давлением.

В некоторых научных работах [1, 2, 3, 4] показано, что при сварке металла большой толщины с разделкой кромок шероховатая поверхность присадочной проволоки может создавать благоприятные условия для зарождения газовых пузырьков из-за наличия адсорбированной влаги.

Закрытые газовые полости в этом случае образуются либо в момент расплавления проволоки (при сварке плавящимся электродом), либо в момент погружения электрода в сварочную ванну (при сварке неплавящимся электродом).

Дефекты в виде рисок, надиров, расслоений — практически неизбежный вид дефекта волоочильного происхождения при обработке титановых сплавов без специальных смазочных покрытий или при использовании смазок из графита. Эти дефекты размером от 0,1 до 0,3 мм в зависимости от диаметра проволоки допускаются на сварочной титановой проволоке.

Многие специалисты признают недостаточно изученным влияние допустимых дефектов присадочной проволоки на порообразование при сварке тонколистовых конструкций из титана и титановых сплавов. Поэтому цель данной работы - выявление влияния качества присадочной проволоки ВТ1-00 на порообразование при сварке тонколистовых конструкций из титановых сплавов.

Сварка производилась при помощи следующего оборудования: инвертор КЕМРРІ MasterTig MLS 4000, горелка Kemppi TTC 250W, специальное поддувное устройство для защиты корня шва.

Режимы: сила тока 55А; скорость зажигания дуги 1,6 с; скорость затухания дуги 1,5 с; время подачи аргона после отключения дуги 9 с; расход аргона: в горелку 14 л/м, на поддув 14 л/м;

Для проведения исследований взяты три вида титановой проволоки марки ВТ1-00, из партий 19924 бухта №1, 19954 бухта №4, 19955 бухта №4.

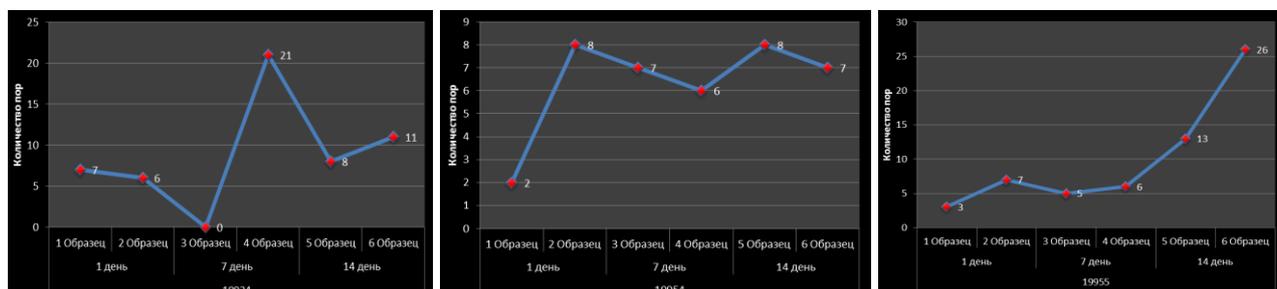
Для исследования были взяты образцы титана марки ВТ20 размером 100 x 100 x 1,2 мм.

Подготовка кромок под сварку осуществлялась следующим образом: напильником зачищались крупные заусенцы по краям торцов, далее шабером снимались результаты работы напильником, и зачищалось железной щеткой до металлического блеска

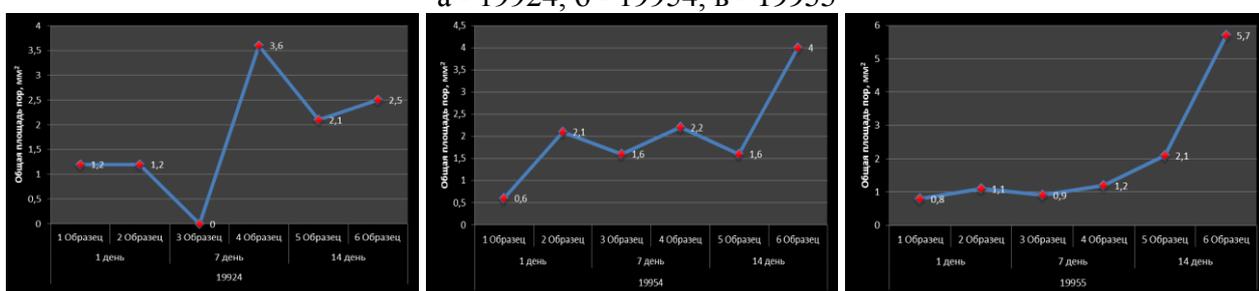
После подготовки кромок под сварку, были сварены по два образца на каждую партию проволоки с интервалом в семь дней каждые. Первые образцы были сварены в первый же день после получения проволоки, вторые шесть образцов были сварены спустя семь дней после получения проволоки, и третьи шесть образцов были сварены спустя четырнадцать дней после получения проволоки. После сварки образцы были подвержены рентгенографическому контролю, испытаниям на статическое растяжение и угол загиба.

Рентгенографический контроль проводился на аппарате РАП 150/300. По результатам рентгенографического контроля были составлены несколько графиков на которых отображе-

на тенденция увеличения количества пор в зависимости от времени, через которое образцы были сварены, наблюдается и рост площади пор. Так же стоит отметить что в одном образце пор не наблюдалось, но это скорее всего “большая удача”, которая никак не коррелируется с общими результатами, отображёнными в графиках. Графики роста количества пор изображены на рисунках 1 и 2.



а) б) в)
Рисунок 1 – Рост количества пор в образцах сваренных проволокой партии а - 19924, б - 19954, в - 19955



а) б) в)
Рисунок 2 – Рост площади пор в образцах сваренных проволокой партии а - 19924, б - 19954, в - 19955

Анализ поверхности проволоки. Фотографии поверхности сварочной проволоки партии 19924 приведены на рисунке 3.

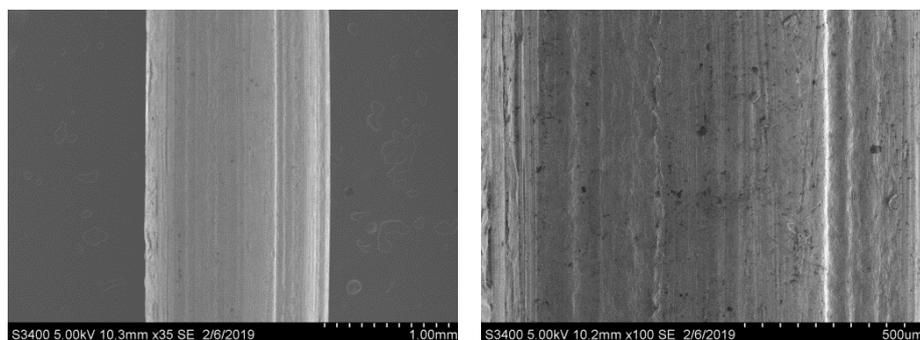


Рисунок 3 – Поверхность сварочной проволоки партии 19924

На поверхности проволоки заметны маленькие вкрапления, неглубоки риски и борозды.

Фотографии поверхности сварочной проволоки партии 19954 приведены на рисунке 4. На поверхности проволоки наблюдаются неглубокие борозды и трещины. Имеются очаги органических загрязнений/

Кроме наличия на поверхности сварочной проволоки этой партии неглубоких пор, обнаруживается поверхностная рыхлость с микротрещинами и органическими загрязнениями.

Из приведенного анализа поверхности сварочной проволоки по результатам растровой электронной микроскопии видно, что практически каждой проволоке соответствует наличие неглубоких борозд, характерных для изготовления их волочением. Кроме этого на каждом образце присутствуют следы органических загрязнений (несмотря на ультразвуковую очистку проволоки в спирте перед помещением их в РЭМ), что возможно является следствием недостаточного удаления смазки с поверхности проволоки.

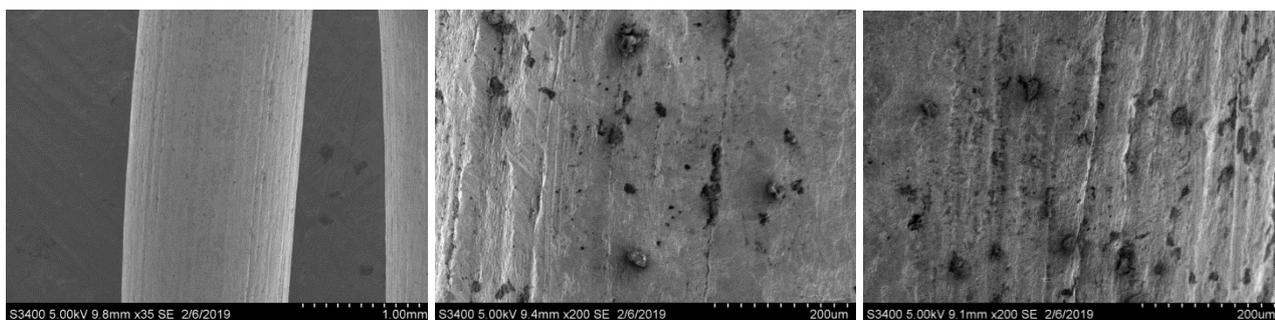


Рисунок 4 – Поверхность сварочной проволоки партии 19954

Фотографии поверхности сварочной проволоки партии 19955 представлены на рисунке 5.

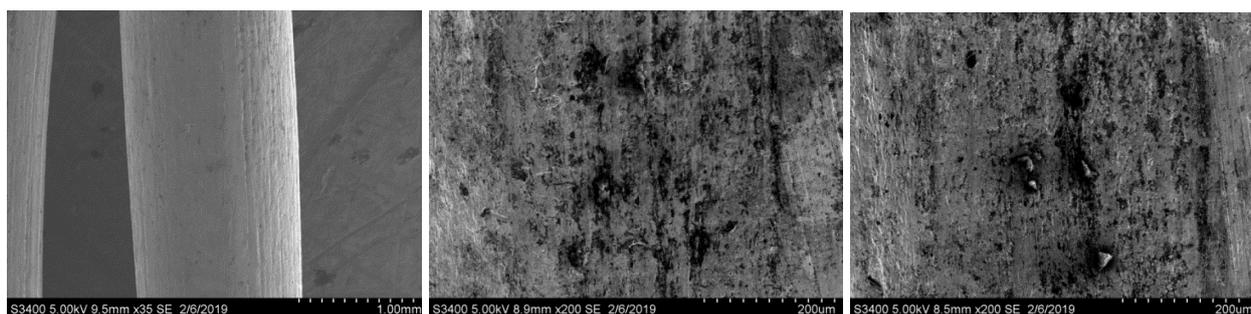


Рисунок 5 – Поверхность сварочной проволоки партии 19955

Из приведенных образцов удовлетворительной по качеству поверхности может быть проволока партии 19924, проволока партии 19954 на поверхности имеет продольные трещины шириной 3-4 мкм, а партия 19955 имеет на поверхности недопустимую рыхлотность и микротрещины, что может быть причиной накопления дополнительных загрязнений и поробразования сварного шва.

По результатам проделанной работы, по составленным графикам и проведенному анализу поверхности проволоки, видно как время и качество подготовки проволоки влияет на качество сварного шва. Как минимум увеличение количества пор и их площади. В партии проволоки 19924 такое наблюдается в меньших количествах, а вот в проволоках партии 19955 и 19954 ситуация обстоит хуже т. к в ней на снимках РЭМ наблюдается большое вкрапление грязи, трещин, потяжек, она была пережжена, это при условии что после получения этой проволоки она была промыта и обезжирена.

Выводы и рекомендации:

Крупные машиностроительные предприятия приобретают сварочные материалы большими партиями. Это обстоятельство заставляет организовывать дополнительные складские помещения, сохранять в них определенный микроклимат, вести реестр расхода сварочных материалов, содержать дополнительный персонал. Хранение сварочной проволоки длительное время в складских помещениях приводит к окислению ее поверхности и изменению качественных параметров, а это еще один аспект, за которым необходимо постоянно следить. По причине отсутствия возможности исключения взаимодействия поверхности сварочной титановой проволоки с окружающим воздухом ее покрывают консервационной смазкой, которая при наличии поверхностных дефектов (рыхлот, трещин, закатов, задиров) их заполняет и плохо снимается традиционными способами (промывка, пропарка и тп) и вносится в процессе сварки в сварочную ванну.

Стандарт, определяющий требования к сварочной проволоке не устанавливает конкретного метода контроля ее поверхности, а для диаметра проволоки 1,6 мм оставляет за производителем измерение глубины поверхностных дефектов.

По результатам РЭМ установлено, что наличие глубоких рисок, продольных трещин и рыхлот, как по отдельности, так и в совокупности, на поверхности сварочной титановой про-

волокни негативно сказывается как на порообразование (даже при ручной аргодуговой сварке, когда сварщик, наблюдает за формированием сварочной ванны и имеет возможность манипуляции для ее дегазации), так и на механические свойства сварных соединений (эти параметры взаимосвязаны).

Таким образом, можно сделать рекомендацию для производителей проволоки и внести их в существующих ГОСТ: поставщик сварочной проволоки обязан провести исследования на РЭМ ее поверхности на предмет глубоких борозд, рыхлот, расслоений, задигов, закатов. Для классификации перечисленных дефектов необходима шкала допустимости и экспериментальная проверка влияния каждого параметра.

Возможен и вариант прикрепления к сертификату проволоки результатов РЭМ в виде приложений с пояснениями и фотографиями.

Так же стоит пересмотреть долгосрочное хранение проволоки на складе, чтобы избежать коксований консервирующего материала на поверхности проволоки.

Для исправления поверхностных дефектов титановой проволоки, обнаруженных в условиях металлургического производства или на складе машиностроительного предприятия возможно применение патента RU 2660534 «Способ обработки поверхности сварочной проволоки». Способ заключается в предварительной очистке поверхности от остатков волоочильной смазки, термическом оплавлении поверхности проволоки на глубину не более 0,01 мм под действием лазерного луча, проведении термообработки по режиму, обеспечивающему снятие остаточных напряжений.

Для конкретного предприятия можно рекомендовать проведение полного анализа сварочной проволоки (РЭМ поверхности, определение содержания водорода, пробная сварка, механические испытания и т.д.), хранящейся на складах и составление каталога сварочной проволоки. Выбракованную проволоку вернуть на переработку (либо утилизировать) для предотвращения любой вероятности ее применения в технологическом цикле создания ответственных и дорогостоящих деталей и конструкций.

Библиографический список

1. Обеспечение надежности конструкций из титановых сплавов / В.И. Муравьев, П.В. Бахматов, Б.И. Долотов и др: Под ред. В.И. Муравьева. – Москва: «Эком», 2009. – 752 с.
2. Металлургия и технология сварки титана и его сплавов / С.М. Гуревич, В.Н. Замков, В.Е. Блащук и др.; Под ред. В.Н. Замкова. – 2-е изд., доп. и перераб. – Киев: Наук, думка, 1986. – 240 с.
3. Муравьев В.И. Особенности изготовления и оценки качества крупногабаритных тонкостенных сварных конструкций из сплава ВТ20 //Авиационная промышленность. – 1986. – № 8. – С. 15-18.
4. Пористость при сварке цветных металлов. В.В. Редчиц, В.А. Фролов, В.А. Казаков, В.И. Лукин. – М.: Издательский центр "Технология машиностроения". 2002. – 448 с.

УДК 621.791.722

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ И ОСОБЕННОСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ ЭЛЕКТРОННО–ЛУЧЕВОЙ СВАРКИ НА ПРОЦЕССЫ РАЗРУШЕНИЯ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Григорьев В.В., Муравьев В.И., Бахматов П.В.

*Комсомольский-на-Амуре государственный университет,
г. Комсомольск-на-Амуре, Россия, grigorev.vlv@gmail.com;
vmuravyev@mail.ru, mim@knastu.ru*

Аннотация. В настоящей работе определено, что наличие специфических дефектов электронно-лучевой сварки (ЭЛС) не выявляемых радиографическим контролем приводит к

снижению прочностных свойств сварных соединений и практически к полному отсутствию таких характеристик как удлинение и сужение. Доминирующее влияние на образование субмикропор оказывает наличие капиллярно-конденсированной влаги, которая находится в дефектах поверхности кромок и образование твердофазного соединения перед фронтом расплавленной ванны.

Ключевые слова: Титановые сплавы, электронно-лучевая сварка, специфические дефекты, порообразование, прочность, ударная вязкость, капиллярно-конденсированная влага, фрактограммы изломов сварных соединений, дефекты поверхности стыкуемых кромок, распределение водорода.

INVESTIGATION OF INFLUENCE AND FEATURES OF FORMATION OF DEFECTS OF ELECTRON-BEAM WELDING ON PROCESSES OF DESTRUCTION OF TITANIUM ALLOYS

Grigorev V.V., Muravyev V.I., Bakhmatov P.V.

*Komsomolsk-on-Amur state university,
Komsomolsk-on-Amur, Russia, grigorev.vlv@gmail.com,
vmuravyev@mail.ru, mim@knastu.ru*

Abstract. *In this paper it is determined that the presence of specific defects of electron beam welding (EBW) not detected by radiographic control leads to a decrease in the strength properties of welded joints and almost complete absence of such characteristics as elongation and contraction. The dominant influence on the formation of submicropores is the presence of capillary-condensed moisture, which is located in the defects of the surface of the edges and the formation of a solid-phase compound in front of the molten bath.*

Keywords: *Titanium alloys, electron beam welding, specific defects, pore formation, strength, impact strength, capillary-condensed moisture, fractures of welded joints, surface defects of the abutting edges, the distribution of hydrogen.*

Известно, [1] что разница скорости теплоотвода и диффузионных процессов при сварке плавлением металлов приводит не только к зональной и диффузионной ликвации металла шва и к структурным изменениям околошовной зоны, а и к появлению пористости и значительных сварочных напряжений, трещин и др. дефектов. При ЭЛС металлов наряду с вышеуказанными дефектами возникают и другие специфические дефекты, корневые пустоты [2], неравномерное проплавление корня шва, глубокие кратеры и крупные раковины [3]. В работе [4] обнаружены дефекты при рентгеноскопии на рентгенотелевизионном комплексе «Филин» тёмные полосы, переходящие в субмикропоры, а также несплавления при ЭЛС титановых сплавов ВТ20 и ВТ23.

Эволюция изменения напряжений в процессе полного цикла сварки и охлаждения показаны в работах [5, 6], максимум которой связан с фазовыми превращениями при охлаждении. Пористость сварных швов титановых сплавов один из основных дефектов. Возможными причинами их образования могут быть не только нахождение готовых зародышей – замкнутых полостей заполненных загрязнениями перед фронтом расплавленной ванны [1], и закатанных объемов в процессе механической обработки, зачистки металлическими щетками, опескоструивании [7], а также из-за недостаточной температуры основного металла, которая приводит к частичному плавлению по границам зерен из-за различия диффузионных процессов на поверхности границ и внутри зерна, вызванных непроваром [8].

Методика проведения исследований

Электронно-лучевую сварку заготовок из сплавов ВТ20 и ВТ23 производили на электронно-лучевых установках КЛ-144 и 30Е3000 по режимам приведенных в таблице 1.

Выбор режимов ЭЛС указанных заготовок обоснован исходя из аналитической оценки появления дефектов в процессе серийного производства сварных конструкций [4].

Таблица 1 — Режимы ЭЛС темплетов из сплавов ВТ20 и ВТ23

ЭЛУ	Марка сплава	Протяженность шва, мм	Толщина заготовки, мм	Режимы сварки			
				I_w , мА	I_f , мА	F, мм	$V_{св}$, мм/с
30E3000	ВТ23	130	50*	415	600	200	7
КЛ-144	ВТ23	93	70**	470			10
КЛ-144	ВТ20	60	60**	470			10
КЛ-144	ВТ20	123	20**	230			15
КЛ-144	ВТ20	130	30***	320			16
КЛ-144	ВТ23	130	60***	420			10

Примечание: I_f – ток фокусировки; I_w – ток сварки; F – расстояние от торца пушки до детали; $V_{св}$ – скорость сварки; х – подкладная пластина $\delta = 10$ мм, ВТ23; * - без подготовки стыкуемых кромок под сварку; ** - обезжиривание ацетоном, обезвоживание спиртом; *** - форсированная механическая обработка стыкуемых кромок

После ЭЛС заготовки подвергали раскрою и радиографическому контролю на установке ЭКСТРАВОЛЬТ-225, выявляемость дефектов составляла 0,1 мм.

Статические испытания производились на разрывной машине Shimadzu AG-X, динамические испытания на маятниковом копре JBW-300. Характер разрушения, распределение химических элементов и исследования макро-, микроструктуры проводили на растровом электронном микроскопе Hitachi S3400N.

Термическую обработку сварных темплетов из сплава ВТ23 проводили в вакуумной печи УВН-1500 по режиму отжиг – 750°C выдержка 30 минут; старение – 500°C, выдержка 10 часов.

Раскрой сварных соединений производился на лентопильном автоматическом станке фирмы Danobat с охлаждающей эмульсией.

Результаты исследований и их обсуждение

Из данных таблицы 2 видно, что максимальное количество и величина дефектов выявлено на темплете из сплава ВТ23 толщиной 50 мм, выполненного на установке 30E3000 без подготовки стыкуемых кромок под сварку. Обнаружено наличие таких дефектов как скопления пор, цепочки пор, переходящие в темные полосы по глубине сварного соединения и темные полосы, располагаемые вдоль линий сплавления. На остальных темплетях таковых дефектов практически выявлено не было, но при этом значения механических свойств особенно в корневой части были значительно ниже требуемых (отсутствовало удлинение, сужение, пониженные значения ударной вязкости). Практически для всех образцов разрушение как при испытании на растяжение, так и при испытании на ударный изгиб происходило в основном по линии сплавления у зоны термического влияния (рисунок 1).

Таблица 2 - Количество и величина дефектов, выявленных радиографическим контролем на установке ЭКСТРАВОЛЬТ-225

Установка ЭЛС	Толщина темплета, мм	Марка сплава	Вид дефекта, размер, мм
КЛ-144	20	ВТ20	Не обнаружено
	30		Единичная пора 3 мм
	60		Не обнаружено
КЛ-144	60	ВТ23	Не обнаружено
	70		Не обнаружено
30E3000	50	ВТ23	Темные полосы в начале шва (8 мм); цепочки пор (8 мм); несплавление у конца шва (10 мм); темные полосы у конца шва (10 мм); цепочки пор у конца шва (10 мм); скопления пор в усилении шва (3 мм) в конце соединения
	Подкладная пластина 10 мм		Не обнаружено

При статических испытаниях на статическое растяжение и динамических испытаниях на ударный изгиб разрушение сварных образцов из титановых сплавов происходит преимущественно в околошовной зоне – зоне сплавления (рисунок 1). По характеру разрушения отвечают основным концепциям физической мезамеханически пластической деформации и разрушения твердых тел. Фрагментация материала на мезоуровне в виде полос скольжения (линии Чернова–Людерса) из-за возможного перемещения структурных элементов различного масштаба (субзерен, зерен, их конгломератов, протяженных блоков материала).

Как известно [9] диаграммы деформации материалов при статических испытаниях на растяжение характеризуются различными стадиями деформации, а именно упругой деформацией от начала координат до предела текучести $\sigma_{0,2}$, равномерной деформацией от предела текучести до предела прочности σ_b и сосредоточенной деформацией от предела прочности σ_b до разрушения σ_r .

Из данных рисунка 2 видно, что диаграммы деформации сварных образцов из титановых сплавов зависят от размеров свариваемых темплетов, а именно от режимов сварки, и различаются не только по величине деформации (от 0,01 до 30%), а и по характеру изменения кривых величины напряжений (от 781 МПа до 972 МПа – для сплава ВТ20 и от 883 МПа до 1051 МПа для сплава ВТ23).

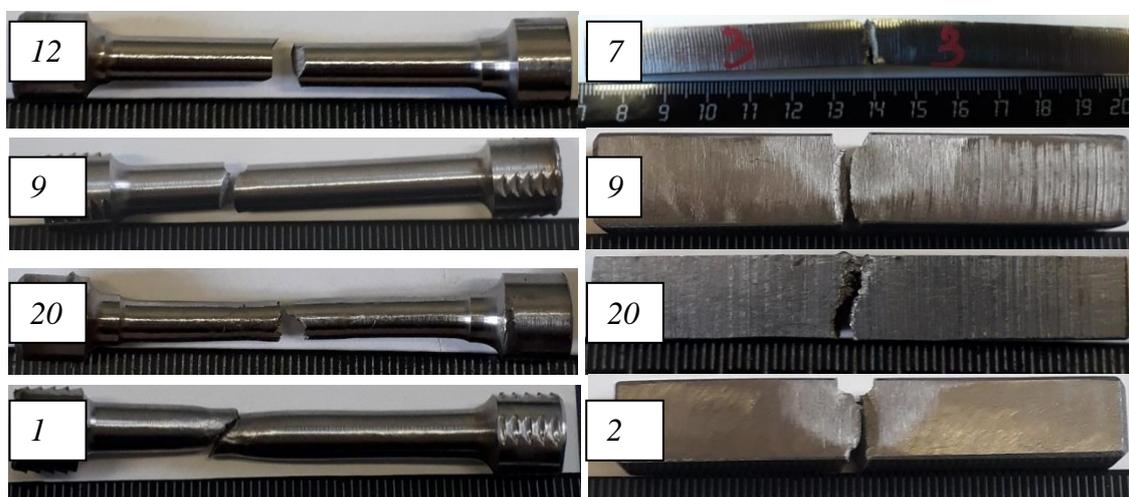
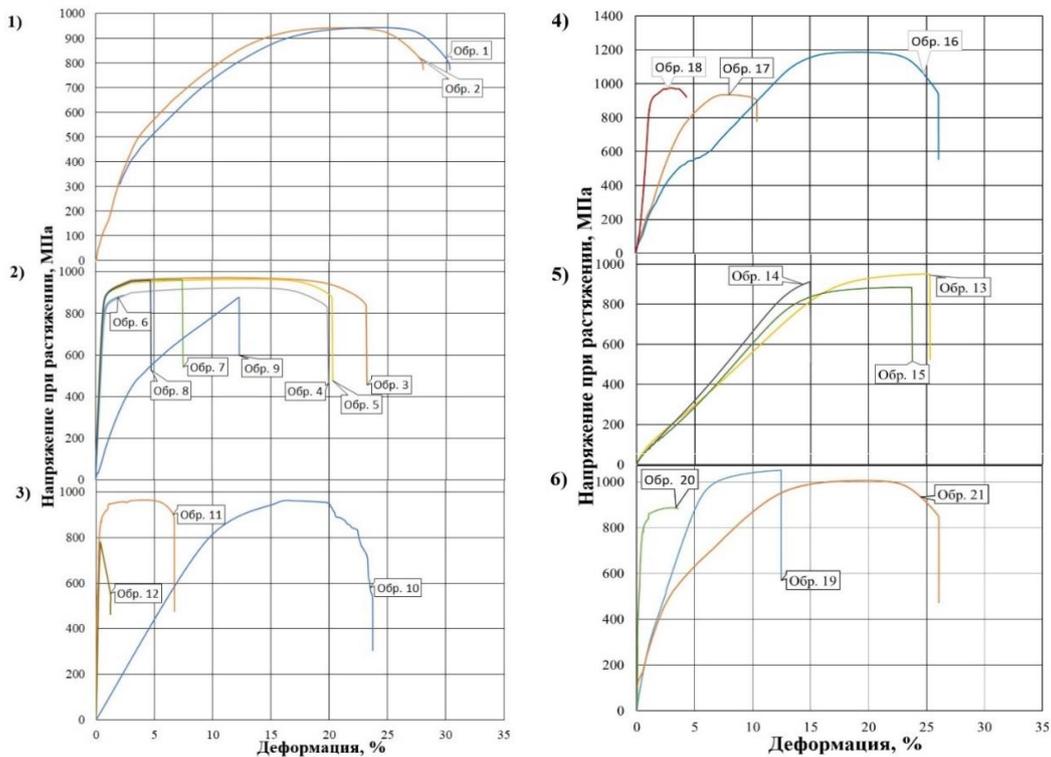


Рисунок 1 - Вид характерных разрушений образцов из сплава ВТ20 (12,7, 9, 1, 2) и ВТ23 (20)

Характер деформации и разрушения сварных образцов выражается видом стадийности процесса деформации и разрушения. На стадии упругой деформации разрушился образец №12, на стадии равномерной деформации, близкой к упругой разрушились образцы № 6, 7, 8, 9, 17, 20 на стадии равномерной деформации близкой к сосредоточенной, образцы № 13, 14, 15, 19. Все стадии при разрушении выдержали образцы: 1, 2, 3, 4, 5, 10, 11, 16, 18, 21 (номера образцов приведены на рисунках 2 и 3).

Для образцов на стадии упругой деформации и близкой к ней, разрушение начиналось от концентратора напряжений несплавления – микротрещины (образцы 12, 6, 7, 8, 9, 17, 20) цепочек пор и слипания в зоне плавления (образцы 13, 14, 15, 19), см. рисунки 1, 3, 4. По внешнему виду у этих образцов не наблюдалось деформации в зоне начала разрушения и плоскость разрушения перпендикулярна прилагаемой нагрузке (рисунок 1, 4). В изломе образцов наблюдались зоны непровара переходящие в непрерывную цепочку пор (образец 12) и цепочку микропор (образец 9), слипание выплесков (образец 20) и участки расплавленной исходной поверхности (образец 7), внутренних полостей (образец 17). Наряду с указанными дефектами в изломах наблюдались ямки, напоминающие пчелиные соты, что характерно для вязкого разрушения.



1 — 20 мм; 2 — 30 мм; 3 — 60 мм; 4 — 70 мм; 5 — 60 мм (VT23); 6 — 50 мм

Рисунок 2 - Диаграммы деформации сварных образцов из титановых сплавов VT20 (№ 1, 2, 3) и VT23 (4, 5, 6). ЭЛС на ЭЛУ КЛ-144 — 1-5; На ЭЛУ 30E3000 — 6

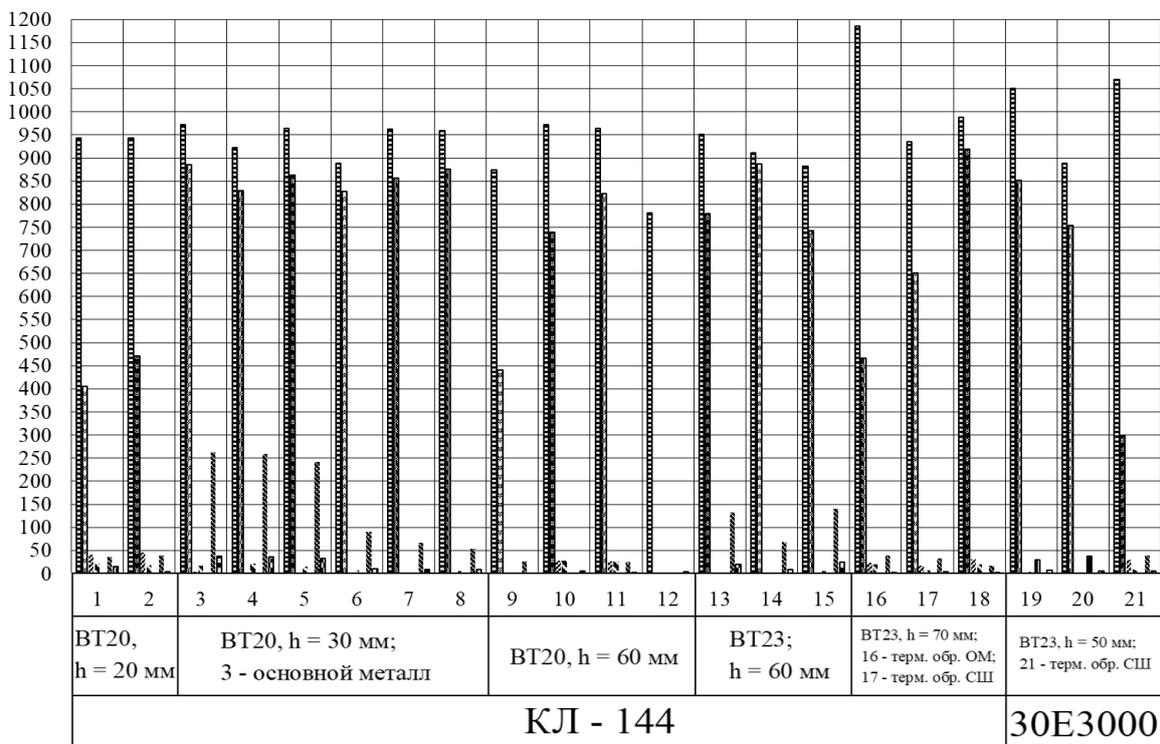


Рисунок 3 - Изменение механических свойств сварных образцов из титановых сплавов в зависимости от режимов электронно-лучевой сварки и термической обработки:

- σ_b , МПа; $\sigma_{0,2}$, МПа; δ , %; ψ , %; КС, Дж/см²;
 КСУ, Дж/см²; Угол загиба, α°

ЭЛС в значительной степени отличается от АрДЭС, поскольку плотность электронного луча достигает $5 \cdot 10^3$ кВт/мм², что в несколько тысяч раз превышает плотность энергии при дуговой сварке, меньше в 25 раз площадь проплавления и образуется очень узкий глубокий шов в виде клина (кинжальный проплав) с довольно узкой зоной термического влияния с формированием значительных внутренних напряжений. Поэтому неизбежно в процессе ЭЛС перед фронтом плавления парогазовой плазмы появится зона твёрдофазного соединения, как в случае с АрДЭС [7] с замкнутыми полостями заполненными капиллярно-конденсированной влагой (ККВ), т.е. готовыми зародышами пор, которые непосредственно попадут в расплав на кромках образующейся сварочной ванны.

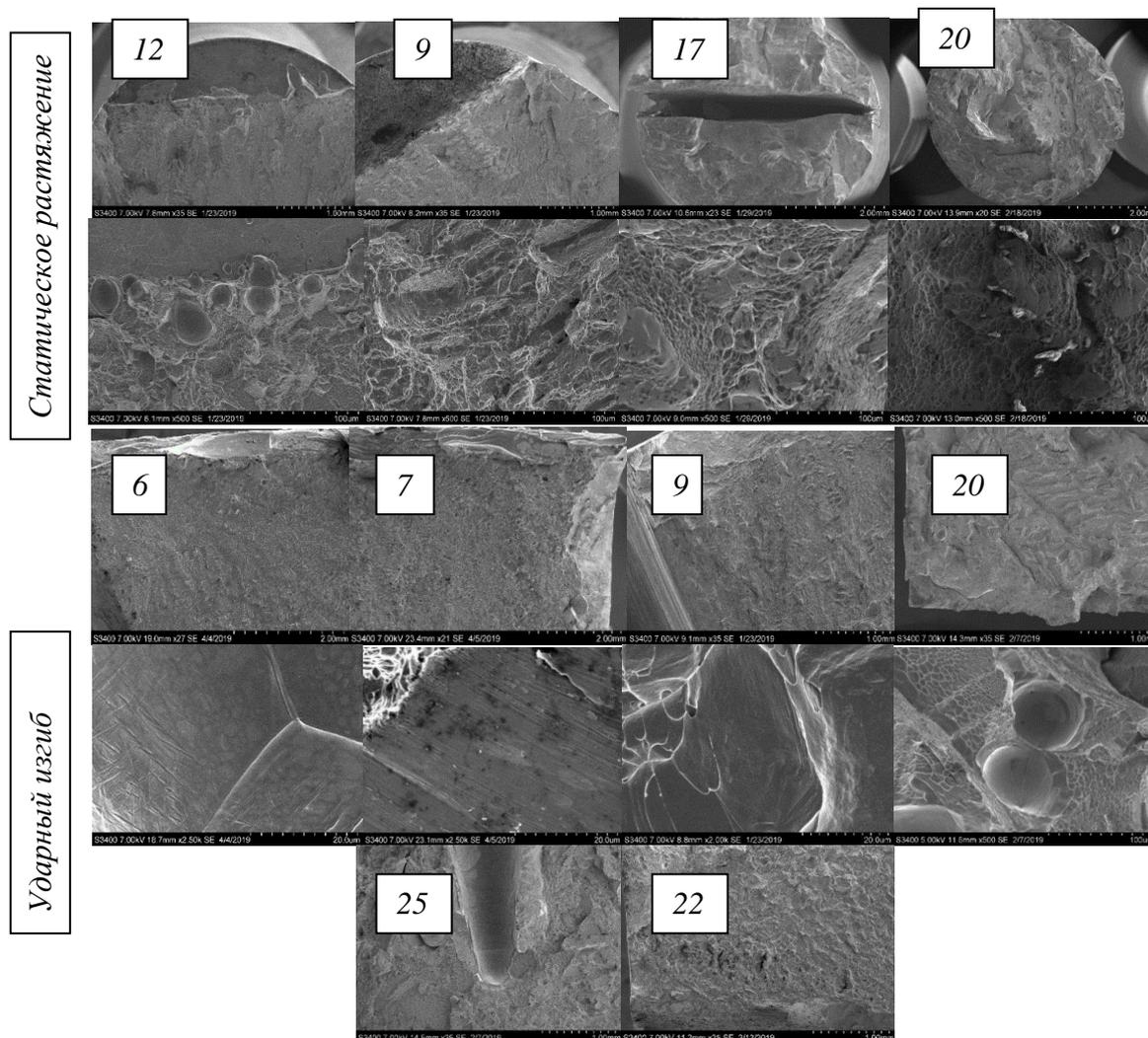


Рисунок 4 - Фрактография изломов образцов после динамических и статических испытаний

При этом в первоначальный момент из-за малых сжимающих напряжений возможно попадание ККВ непосредственно с поверхности соединяемых кромок в расплав как в случае с АрДЭС с поверхности дефектной присадочной проволоки [7]. Предварительный прогрев расфокусированным лучом соединяемых кромок особенно больших толщин не обеспечивает удаление ККВ. Этим объясняется преимущественное образование пор в начальной зоне шва при ЭЛС заготовок без подготовки поверхностей стыкуемых кромок, как это было отмечено в работе [22], что обуславливает необходимость контроля насыщенности водородом поверхности стыкуемых кромок, а не только параметра шероховатости.

В работе [10] корневые дефекты в виде крупных несплошностей и пикообразования объясняют гидродинамическим возмущением в канале проплавления, но при этом не совсем корректно назвали его основной причиной образования пор при ЭЛС. Исследования образования пор проводили при лазерной сварке и обосновали наличием защитных газов в порах,

чего не может быть при ЭЛС.

Скорее всего указанный факт более подтверждает образование пор по вышеприведенному механизму попадания готовых зародышей пор в расплав ванны из-за образования замкнутых полостей с ККВ в твердофазном соединении перед фронтом расплавленной ванны. Об этом свидетельствует химический анализ поверхности поры (повышенное содержание Al на 0,59%; Si - 0,08; V - 2,57; Mo - 0,89) и неравномерное распределение водорода по сечению сварного шва, повышенное его содержание в зоне сплавления (рисунок 5). Появление пор по такому механизму выявлено в образцах после ЭЛС без подготовки поверхности кромок под сварку на установке 30E3000.

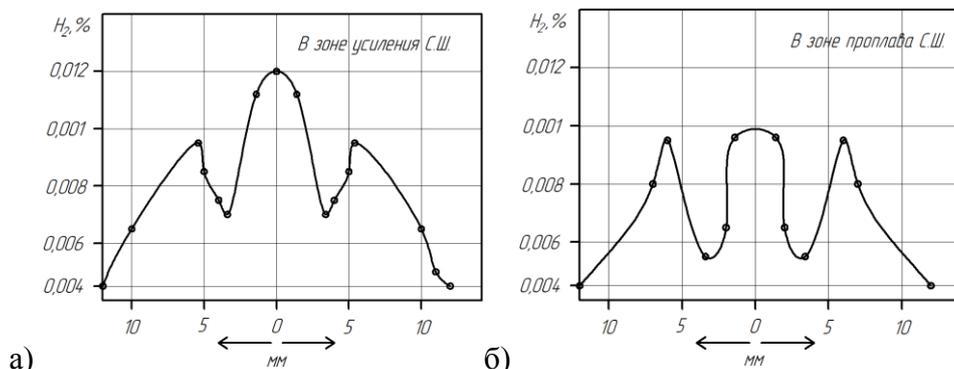


Рисунок 5 – Графики распределения содержания водорода по сварному шву, зоне термического влияния и в основном металле: а – зона усиления; б – корневая зона

Условия фокусировки луча могут привести к появлению дефектов при ЭЛС поскольку: величина зазора между свариваемыми заготовками должна быть в пределах $h = 0+0,2$ мм, корректировка электронного луча должна производиться по контрольным рискам наносимыми на заготовках, шероховатость поверхности заготовок Ra не более 0,0032 мм. К этим условиям добавляются изменение геометрии глубины и ширины проплавления из-за колебательных процессов в канале проплавления под действием мощного концентрированного пучка электронов.

Совокупность вышеприведенных факторов может привести, во-первых, к попаданию ККВ в дефектах поверхности заготовок непосредственно в расплав и образованию мелких пор менее 0,00025 мм, во-вторых, к созданию температурных условий не обеспечивающих возможность равномерного плавления кромок. Процесс плавления начинается по границам зерен, особенно в зонах схождения трёх-четырёх зерен из-за повышенной скорости диффузионных процессов и жидкая фаза переходит в расплав образуя субмикropоры (рисунок 4).

Подтверждением вышеуказанных закономерностей образования пор служит анализ дефектов выявленных при технологическом контроле сварных соединений из титановых сплавов BT20 и BT23. Была выявлена четкая зависимость образования пор и специфических дефектов в виде темных полос от режимов и скорости сварки (температурных условий кромок) [4]. Радиографический контроль сварных темплетов, выполненных ЭЛС из сплава BT23 показал, что темные полосы на рентгенограммах переходят в цепочку пор. Более высокочувствительная рентгеноскопия позволила выявить в зоне темных полос цепочку субмикropор.

Известно, что при ЭЛС металлов наблюдаются колебательные процессы под действием мощного концентрированного пучка электронов в канале проплавления, приводящие к изменению как геометрии глубины проплавления (пилообразное проплавление в корне шва), так и колебания геометрии по ширине.

В изломе, образованном срезом технологической пластины в корне шва из сплава BT23 после ЭЛС на установке 30E3000, позволило выявить характер изменения ширины проплавления вдоль сварного шва (рисунок 6), что подтверждает колебательные процессы в канале проплавления.

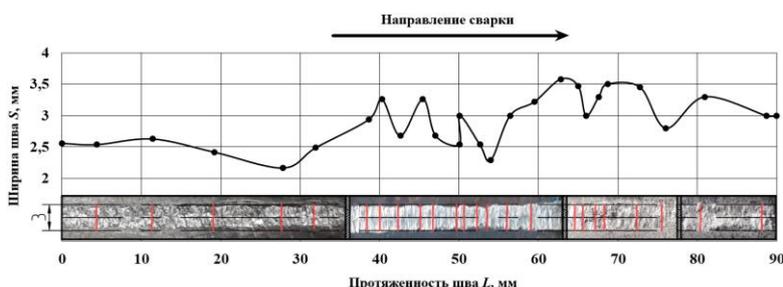


Рисунок 6 – Результат измерения ширины проплавления технологической пластины, зафиксированной в корневой части шва

Выводы

Наличие дефектов в образцах выполненных ЭЛС приводит для первой группы (образец 12, таблица 2) к снижению прочности, практически к полному отсутствию таких характеристик как удлинение и сужение. Для образцов второй группы в некоторых образцах (6, 9, 20) наблюдается снижение прочности и для всех образцов значительное снижение удлинения и сужения. Для третьей и четвертой групп образцов наблюдаются удовлетворительные механические свойства. Из этой группы необходимо отметить особо образцы 16, 19, 21 прошедшие термическую обработку, результаты испытаний механических свойств показывают удовлетворительную сходимость механических свойств сварных образцов (19, 21) с образцами основного металла (16).

Из проведенных исследований видно, что при ЭЛС титановых сплавов необходимо учитывать такие основные факторы, как качество поверхности стыкуемых кромок под сварку, условия фокусировки электронного луча его мощность и колебательные процессы, гидродинамическую нестабильность в канале проплавления.

ККВ на поверхности стыкуемых кромок при ЭЛС титановых сплавов приводит к попаданию готовых зародышей пор, как из замкнутых областей заполненных ККВ перед фронтом расплавленной ванны, так и непосредственно с дефектной поверхности стыкуемых кромок.

Избирательное плавление по границам зерен из-за недостаточных температурных условий объемного плавления кромок, вызванных недостаточной мощностью ЭЛУ так и неточной фокусировкой электронного луча, приводит к образованию цепочек субмикропор на границе сплавления, выявляемых в виде темных полос.

Гидродинамическая нестабильность парогазовой плазмы в канале проплавления, вызванная неэффективным режимом ЭЛС (скорость сварки, мощность ЭЛУ), приводит к образованию специфических корневых дефектов (клиновидных пикообразований) в виде слипания расплава в первоначально образованной пустоте.

Библиографический список

1. Муравьев, В.И. Проблемы порообразования в сварных швах титановых сплавов // *Металловедение и термическая обработка металлов*, 2005. № 7. – С. 31–37.
2. Васильев А.А. Теория формирования корневых пустот при электронно–лучевой сварке / А.А. Васильев, В.А. Ерофеев, В.А. Судник. *Известия ТулГУ. Технические науки*. 2015. Вып. 6. Ч. 2. – С. 43–51.
3. Zenker R. Modern thermal electron beam process – research results and industrial application // *La Metallurgia Italiana*. – 2009. – Iss. 3. – P. 1–8.
4. Григорьев В.В. Исследование возникновения специфических дефектов электронно–лучевой сварки (ЭЛС) титановых сплавов / В.В. Григорьев, В.И. Муравьев, П.В. Бахматов // *Сварочное производство*. – 2019. - № 4. – С. 36–42.
5. Долотов Б.И., Муравьев В.И., Марьин Б.Н. и др. Перемешивание металла в ванне при сварке погруженным вольфрамовым электродом. *Сварочное производство*, 1998, № 2, с. 15–16.
6. Муравьев В.И., Бахматов П.В., Плетнев Н.О., Дебеляк А.А. Влияние напряженного состояния на структуру и свойства при сварке конструкций из сталей и сплавов. *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*, 2016, т. 59, № 4, с. 251–255.

7. Муравьев В.И., Бахматов П.В. Доминирующие факторы образования поверхности раздела, вызывающие капиллярную конденсацию загрязнений и дефектность металла шва титановых конструкций // Сварка и диагностика. 2016. № 3. – С. 11–16.

8. Долотов Б.И. Сварка погруженным вольфрамовым электродом / Б.И. Долотов. – М.: Машиностроение, 2004. – 208 с.

9. Муравьев В.И. Особенности деформации и разрушения упрочненных высокоуглеродистых сталей после обработки в температурных условиях фазового превращения и превращения / В.И. Муравьев, П.В. Бахматов, С.З. Лончаков, А.В. Фролов // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2019. Том 62. – №1. – С. 62–72.

10. Сейдгазов Р.Д. Экспресс-проектирование технологии лучевой сварки с минимизацией порообразования / Р.Д. Сейдгазов // Международная конференция электронно-лучевая сварка и смежные технологии «Национальный Исследовательский Университет» «МЭИ» 17-20 ноября 2015 года: сборник материалов и докладов – М.: Издательство МЭИ, 2015. С. 554-565.

УДК 621.791.04

ИССЛЕДОВАНИЕ ПО ПРИМЕНЕНИЮ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ШЛАКА В КАЧЕСТВЕ СВАРОЧНОГО ФЛЮСА

Старцев Е.А.¹, Соболев Б.М.², Бахматов П.В.³

*Комсомольский-на-Амуре государственный университет,
г. Комсомольск-на-Амуре, Россия, egorstarts@inbox.ru; sobolev-bris@rambler.ru;
mim@knastu.ru*

Аннотация. В настоящей работе описан опыт использования переработанного металлургического шлака в качестве сварочного флюса. Определено что исследуемый металлургический шлак может являться основой для создания сварочного флюса, так как имеет оптимальную структуру, а так же химический состав которые могут обеспечивать защиту сварного соединения.

Ключевые слова: сварочный флюс, автоматическая сварка под слоем флюса, металлургический шлак, переработка, сварочные материалы.

RESEARCH ON THE USE OF METALLURGICAL SLAG AS A WELDING FLUX

Startsev E.A.¹, Sobolev B.M.², Bakhmatov P.V.³

*Komsomolsk-on-Amur state university
Komsomolsk-on-Amur, Russia, egorstarts@inbox.ru,
sobolev-bris@rambler.ru, mim@knastu.ru*

Abstract. This paper describes the experience of using recycled metallurgical slag as a welding flux. It was determined that the studied metallurgical slag can be the basis for creating a welding flux, as it has an optimal structure, as well as a chemical composition that can protect the welded joint.

Keywords: welding flux, automatic welding under a flux layer, metallurgical slag, welding materials.

На сегодняшний день необходимость утилизации и переработки техногенных отходов металлургических предприятий является актуальной задачей, так как шлаки имеют пагубное воздействие на окружающую среду и ухудшают экологическую обстановку. В шлаковых отвалах нашей страны еще хранятся сотни миллионов тонн шлака, отвалы занимают значительные площади [1].

Для Дальнего Востока является крайне актуальной проблема отсутствия предприятий

по переработке техногенных отходов и производства сварочных материалов. Дальневосточный регион, не имея соответствующей базы, сварочно-наплавочные материалы закупает по высокой стоимости. Это требует поиска новых методов и технологий создания материалов, учитывающих как экономические, так и экологические аспекты. Наиболее остро эта проблема ощутима в сварочно-наплавочных технологиях, широко используемых в промышленности, строительстве, на транспорте, а также при создании, эксплуатации и ремонте технических устройств [2].

Быстрое и качественное получение сварного соединения является одним из самых главных показателей любого производства. Оно обеспечивается квалификацией исполнителя работ, высокопроизводительным оборудованием и свойствами применяемых сварочных материалов. Среди сварочных материалов значительное место занимает сварочный флюс, применяемый в автоматической дуговой сварке под слоем флюса (АДФ). АДФ имеет ряд преимуществ перед использованием ручной дуговой сварки: высокая технологичность, независимость от квалификации исполнителя работ, защищенность сварочной ванны от взаимодействия с окружающей средой, потери на угар и разбрызгивания и др. Поиск ресурсоэффективного способа получения сварного соединения, с обеспечением требуемых характеристик является актуальной задачей. Решение такой задачи видится в создании сварного соединения при помощи процесса автоматической сварки, с использованием сварочного флюса полученного путем переработки техногенных отходов, содержащих в своем составе оксиды, положительно влияющие на свойства сварного шва.

Методика проведения исследований

При переработке металлургического шлака, посредством доработки химического состава, получен экспериментальный сварочный флюс, химический состав флюса представлен в таблице 1.

Таблица 1 — Химический состав экспериментального флюса

Элемент	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	C	S
%	19	13,3	35,1	7,73	11,52	6,75	0,14	0,096

Двустороннюю однопроходную сварку под слоем экспериментального флюса производили на образце из одного листа стали 09Г2С. Размер образца составлял 100×130, толщина 4 мм. Заготовки собирались без зазора и разделки кромок, тип соединения С7 по ГОСТ 8713-79 [3], чтобы не допускать смещение кромок, приваривались технологические планки с предоставлением двух коротких прихваток. Сварку производили на сварочном аппарате АДФ-1250 в сочетании со сварочным выпрямителем ВДУ-1250, по режимам, приведенным в таблице 2. Перед сваркой флюс был просушен и прокален в муфельной печи при температуре в 320 °С с выдержкой в 3 часа.

Таблица 2 — Режимы сварки заготовок из стали 09Г2С

№1			
№ валика	Ток, А	Напряжение, В	Скорость сварки, см/м
1	210	30	45
2	220	30	45
№2			
№ валика	Ток, А	Напряжение, В	Скорость сварки, см/м
1-2	230	35	38

После сварки заготовки были вырезаны образцы для изучения микроструктуры и микротвёрдости. Обрезка образцов осуществлялась на обрешном станке марки BuehlerDeltaAbrasiMet, предназначенном для резки до необходимых размеров. Пробоподготовка образцов велась на шлифовально-полировальном станке EcoMet 250 Pro.

Исследования микроструктуры велись на металлографическом микроскопе Nikon MA200. Исследование микротвёрдости в поперечном сечении сварного соединения велись на

микротвердомере SHIMADZU HMV-2, путем проставления точек с интервалом 1 мм в два ряда, каждый из которых проходил по центру валиков с нагрузкой 0,2 кг.

Результаты исследований и их обсуждение

После сварки проведен визуально-измерительный контроль образцов. Геометрические параметры сварного шва удовлетворяют требованиям ГОСТ 8713-79, относящимся к соединению С7: ширина и высота усиления шва в допустимых пределах. На поверхности отсутствуют внешние дефекты. Поверхность шва усыпана неглубокими кратерами, не влияющими на структуру и свойства сварного шва.

Микроструктура поперечного сечения образца сварного соединения приведена на рисунке 1.

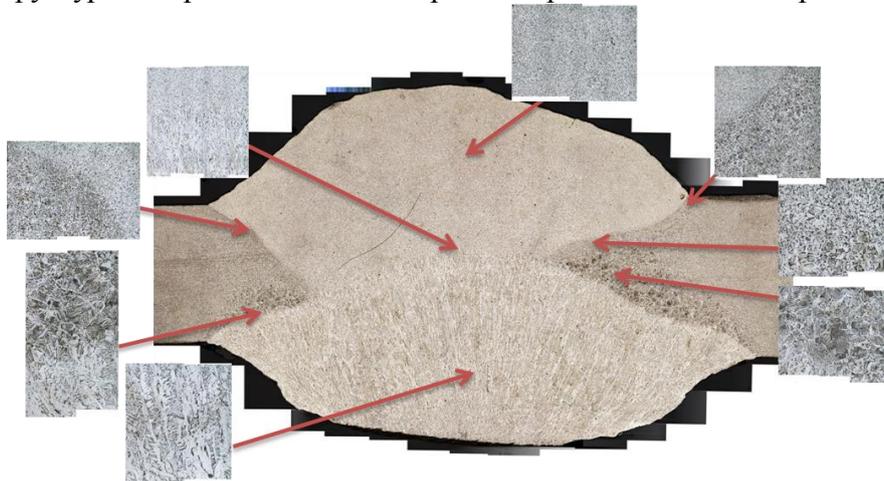


Рисунок 1 - Микроструктура поперечного сечения образца



Рисунок 2 - Микроструктура границы ЗТВ с металлом шва образца с увеличением x400

Из рисунка 1 видно, что отсутствует непровар, то есть обеспечено взаимное перекрытие валиков. Так же как и в образце №1 присутствует различная структура валиков.

В структуре первого валика наблюдаем отпускную структуру феррито-перлитной смеси имеющей мелкозернистую структуру. В структуре второго валика наблюдаем дендридную структуру, обусловленную быстрым охлаждением из-за разницы температур основного металла и наплавленного металла. Дендриды имеют мелкое зерно.

При анализе микроструктуры сварных соединений полученных при использовании экспериментального флюса обнаружен эффект полного изотермического отпуска первого валика вторым, который может быть объяснен следующим образом: флюс позволяет аккумулировать тепловую эффективность и равномерно ее распределять по все длине сварного шва.

С левой стороны зона термического влияния почти не заметна и имеет структуру схожую с структурой основного металла, однако же с левой стороны в зоне термического влияния четко видна граница перехода от средне зернистой структуры валика к зоне перегрева металла выражающаяся большими кристаллами с видманштеттовой ориентировкой и ферритом, выпавшим по границам аустенитных зерен.

Испытания микротвердости по сечению сварного соединения производилось на отполированных и протравленных шлифах, методом вдавливания алмазной пирамиды с углом между противоположными гранями 136° . Нагрузка 200 гр. С помощью микроскопа микротвердомера по диагоналям отпечатка индентора фиксировалось значение микротвердости. Микротвердость измерялась по средней линии сечения, начиная с зоны основного металла до середины сварного шва. Графики распределения микротвердости по сечению представлены на рисунке 3.

Общий анализ распределения микротвердости показывает, что сварной шов имеет равномерную твердость, начиная с зоны основного металла до середины сварного шва.

а)



б)



а - валик №2; б - валик №1

Рисунок 3 - Микротвердость сечения образца №2

Развитость границ оценивалась фрактальной размерностью, которая определялась с помощью программы Image-Pro Plus. На рисунке 4 приведены результаты измерения и расчета количественных показателей периметра и площади микроструктурных объектов.

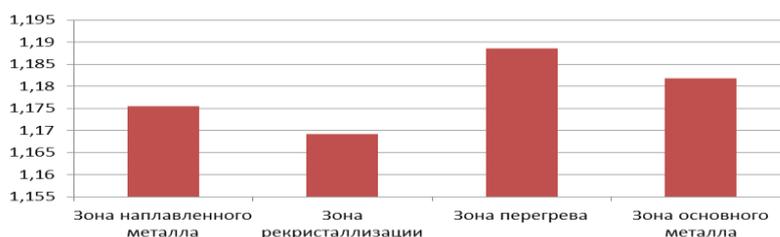


Рисунок 4 - Гистограмма распределения фрактальной размерности

Размерность фракций образца в зонах наплавленного металла и рекристаллизации меньше чем в зоне основного металла, а размерность фракции зоны перегрева больше. Разница в размерности этих участков не сильно отличается друг от друга, вследствие этого можно предположить, что физические и механические свойства этих участков будут не сильно различаться друг от друга.

Выводы

Полученные сварные соединения удовлетворяют требованиям ГОСТ 8713-79 – соединения С7 при использовании экспериментального флюса. Анализ распределения микротвердости по сечению сварного шва свидетельствует об отсутствии областей имеющих напряженное состояние.

В процессе анализа микроструктуры сварных соединений полученных при использовании экспериментального флюса обнаружен эффект полного изотермического отпуска первого валика вторым, который может быть объяснен следующим образом: флюс позволяет аккумулировать тепловую эффективность и равномерно ее распределять по всей длине сварного шва.

При правильной доработке методики переработки шлака и добавлении в состав дополнительных элементов, можно создать технологию получения сварочных материалов из техногенных отходов, которые не будут уступать в качествах сварного шва уже имеющимся флюсам.

Библиографический список

1. Переработка шлаков и безотходная технология в металлургии. М.И Панфилов, Я. Ш. Школьник, Н. В. Орининский, В. А. Коломиец, Ю. В. Сорокин, А. А. Грабеклис. Москва, «Металлургия» 1987 год, 238 с.
2. Бабенко Э.Г. Основные аспекты транспортного минералогического материаловедения [Текст] / Э.Г. Бабенко, А.Д. Верхотуров, В.Г. Григоренко. – Владивосток: Дальнаука, 2004. – 224 с
3. ГОСТ 8713-79 Сварка под флюсом. Соединения сварные. Основные типы, конструктивные элементы и размеры.
4. Макиенко, В.М., Верхотуров А.Д., Романов И. О., Строителей Д.В. Технология и методология получения сварочных материалов из минерального сырья Дальневосточного региона [Текст] // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал).- 2009. – №4. – С.13...1145
5. Валуев, Д.В., Гизатулин Р.А. Технологии переработки металлургических отходов: учебное пособие / Д.В. Валуев; Юргинский технологический институт. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – 196с.
6. Теория сварочных процессов : учеб. изд. / А. В.Коновалов [и др.]. – Москва : МГТУ им. Баумана, 2007. – 559 с.

УДК [621.791.14 : 669.721.5] : 620.186.8

ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ЗЕРЕННОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ В МАГНИЕВЫХ СПЛАВАХ ПОСЛЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И СВАРКИ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ

Рыспаев Т.А.¹, Веслинг Ф.¹, Вагнер Л.²

¹*Институт сварки и разделительных технологий технического университета Клаусталь,*

²*Институт материаловедения технического университета Клаусталь, Клаусталь-Целлерфельд, Германия. talant.ryspaev@gmail.com*

Аннотация. Влияние термомеханической обработки и сварки трением с перемешиванием на измельчение зеренной микроструктуры было изучено в промышленных магниевых сплавах AZ91, AZ80, AZ31, AE42, ZK60, ZRE1 и QE22. Оптимальная температура перестаривающего отжига находится в интервале температур 300-350°C. Показано, что сварка трением с перемешиванием ведет к сильному измельчению зеренной микроструктуры в зоне перемешивания.

Ключевые слова: магниевые сплавы, измельчение зерна, термомеханическая обработка, сварка трением с перемешиванием.

GRAIN REFINEMENT IN MAGNESIUM ALLOYS BY THERMOMECHANICAL PROCESSING AND FRICTION STIR WELDING

Ryspaev T.A.¹, Wesling V.¹ and Wagner L.²

Abstract. *The grain refinement after thermo-mechanical treatment and friction stir welding was investigated in eight industrial magnesium alloys. The optimum over-aging temperature was determined to be in the temperature range 300-350 °C. The friction stir welding leads to a strong grain refinement in the stir zone.*

Keywords: *magnesium alloys, grain refinement, thermomechanical treatment, friction stir welding*

Введение

За последние десятилетия предприняты многочисленные исследования с целью повышения пластичности магниевых сплавов [1-3]. Одно из направлений в этой области связано с уменьшением размера зерна в сплаве. Это подтверждается результатами работ, полученными в рамках проекта „Magnextrusco“, который был выполнен консорциумом [4] в составе концернов и университетов как Audi AG (DE), Centro Ricerche Fiat S.C.p.A. (IT), GIE EADS CCR (FR), Netherlands Organisation for Applied Scientific Research (NL), Rheinische Westfälische Technische Hochschule Aachen (DE), Rond Products BV (NL), VUKV A. S. (CZ).

По данному проекту были созданы установки по гидростатическому прессованию или гидроэкструзии (ГЭ). При этом достигнуто существенное измельчение зерна через ГЭ процесс, который может быть применен в промышленности. В ходе исследований наиболее мелкозернистая микроструктура со средним значением диаметра зерна 1,8 мкм была наблюдаена в магниевом сплаве ZE10. За ним следуют сплавы AZ31, ZK30 и AZ61 с размерами зерна в пределах от двух до четырех микрометров [5].

Кроме того, известно, что ультрамелкозернистая структура в магниевых сплавах образуется после интенсивной пластической деформации [6].

Целью настоящей работы является получение УМЗ структуры в промышленных магниевых сплавах с помощью термомеханической обработки и сварки трением с перемешиванием.

Материалы и методы исследования

Химический состав исследованных промышленных магниевых сплавов AZ91, AZ80, AZ31, AE42, ZK60, ZRE1 и QE22 приведены в **табл. 1**. Сплавы AZ91 и ZRE1 были выбраны в рамках специального проекта «SFB 390» германского научно-исследовательского общества (нем.: Deutsche Forschungsgemeinschaft, DFG). Другие магниевые сплавы AZ80, ZK60, AZ42 QE22 и AZ31 были исследованы после окончания SFB 390, так как эти магниевые сплавы приобретают все больше значения.

Сплавы AZ91 и AZ80 принадлежат к системе Mg-Al-Zn (в сплаве AZ80 имеется еще и Zr). Другие сплавы относятся соответственно: AE42 к системе Mg-Al-RE, ZK60 к системе Mg-Zn-Zr, ZRE1 к системе Mg-Zn-RE-Zr и QE22 к системе Mg-RE-Ag-Zr.

Таблица 1 - Химический состав (% по массе) исследованных сплавов

Сплав	Химические элементы					
	Al	Mn	Zn	RE	Zr	Ag
AZ91	8,3-9,7	0,7-0,4	0,5-0,9			
AZ80	8,60	0,21	1,14		0,03	
AE42	4,0	min.0,1	max.0,2	2,0-3,0		
ZK60	0,001	0,001	6,75		0,53	
ZRE1		<0,03	2,5	3,1	0,6	
QE22			2,5	2,0	0,6	2,5

С целью достижения мелкозернистой микроструктуры в магниевых сплавах были использованы две схемы/два варианта (А и В) обработки (рисунок 1).

Таким образом можно исследовать измельчение зерна выбранных сплавов целенаправленно, в зависимости от состояния микроструктуры, включающей морфологию грубых частиц β -фазы и тончайших стабильных интерметаллических фаз редкоземельных элементов и циркония.



Рисунок 1 - Схемы обработки и состояния материала исследованных магниевых сплавов

В состоянии поставки все магниевые сплавы были как круглые слитки с диаметром 70 мм и длиной 200 мм.

Сварка трением с перемешиванием

Сварные швы были получены с помощью двух твердых инструментов (материал Nr. 1. 4545), которые были сначала оптимизированы на алюминиевых сплавах. В таблице 2 показаны параметры сварки трением с перемешиванием и инструмента.

Таблица 2 - Параметры сварки и данные инструментов для исследованных проб

Скорость вращения [min ⁻¹]	Скорость подачи, [mm/min]	Плечо инструмента [mm]	Диаметр штифта [mm]
1000	120	10	2
1500	120	10	2
2000	120	10	2

Результаты исследований и их обсуждение

Как видно из рисунка 2, все исследованные магниевые сплавы характеризуются грубой микроструктурой и имеют размер зерна более 100 мкм (сечение дендритных ячеек), причем микроструктура сплавов AZ80, QE22 и ZRE1 мельче, чем у сплавов AZ91, AE42 и ZK60.

Так как выделения вторичных фаз через рекристаллизационные процессы сильно влияют на измельчение зерна, проводили термомеханическую обработку по схеме, состоящей из гомогенизации, перестаривания и горячего прессования.

С целью достижения равновесного состояния исследованные сплавы были гомогенизированы при температуре 415°C. При этом было учтено, что температура гомогенизирующего отжига должна находиться ниже температуры эвтектики, чтобы избежать опасность расплавления остатков эвтектики. Тем не менее температуру гомогенизации нужно устанавливать не так низко, иначе растворимость вторичных фаз будет недостаточна. Продолжительность отжига составляет 10ч. для сплавов ZK60, QE22 и ZRE1, а для сплавов AZ91, AZ80 и AE42 - 15 ч., так как скорость диффузии атомов алюминия в магнии очень низка.

Температуры перестаривающего отжига для всех исследованных магниевых сплавов находились между 250 °C и 380 °C, а отжиг длился 10 ч.

В процессе гомогенизирующего отжига грубые интерметаллические выделения в литых зернах растворяются в матрице сплава и после отжига появляются очень тонкие границы зерен у обоих сплавов (рисунок 3а,б). После перестаривающего отжига в обоих сплавах, в особенности в AZ80 образуются маленькие выделения (рисунок 3с).

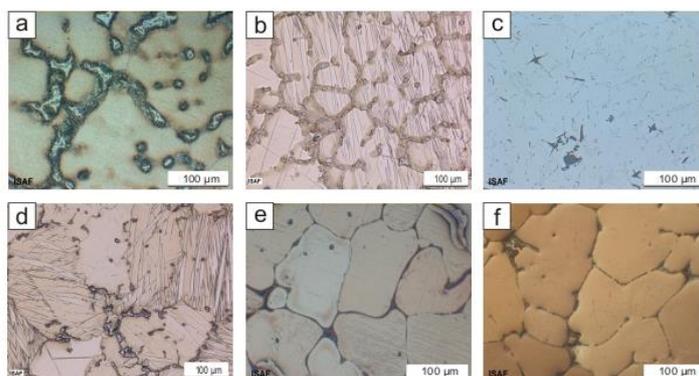


Рисунок 2 - Микроструктура магниевых сплавов в литом состоянии: (a) AZ91, (b) AZ80, (c) AE42, (d) ZK60, (e) QE22 и (f) ZRE1

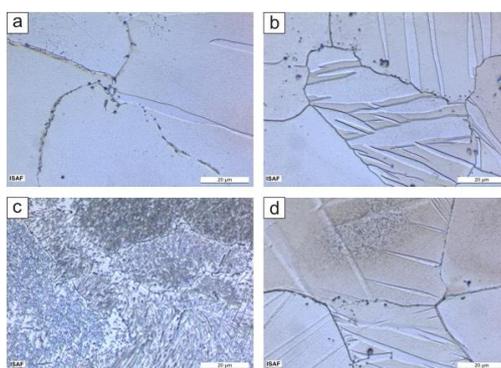


Рисунок 3 - Снимки сплавов после гомогенизации при температуре 415 °C: a) AZ80, b) ZK60 и после перестаривающего отжига при температуре 300 °C: c) AZ80, d) ZK60

Деформирование сплавов AZ80 и ZK60 показало, что исходное состояние материала перед горячим прессованием оказывает большое влияние на микроструктуру (рисунок 4). При деформировании обоих сплавов по варианту А, т.е. прессование термически необработанного материала, в строении сплава наблюдаются крупные зерна. Особенно грубое строение имелось в сплаве ZK60. При этом образуется негомогенное строение, в котором на краях полос сдвигов находятся очень мелкие зерна (рисунок 4b). В противоположность к этим результатам, прессование по варианту В (деформирование термообработанного материала) приводит к гомогенной и мелкозернистой микроструктуре в обоих сплавах AZ80 и ZK60 (рисунок 4 с,d). Результаты прессования сплавов AZ80 и ZK60 ясно показывают, что измельчение зерна в микроструктуре магниевых сплавов зависит от предварительной термообработки (гомогенизация и перестаривание), проводимой перед деформированием.

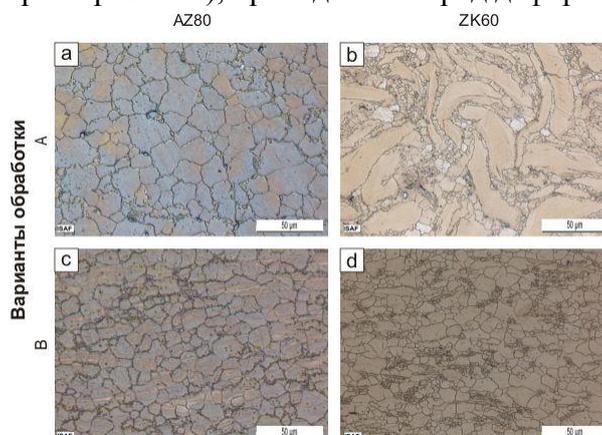


Рисунок 4 - Микроструктура прессованных сплавов AZ80 и ZK60: Вариант А: a) AZ80, b) ZK60; Вариант В: c) AZ80, d) ZK60

Так как температура гомогенизации для всех исследованных магниевых сплавов одинакова, варьирована была температура перестаривания от 200 °С до 380 °С, чтобы определить оптимальную температурную область для измельчения зерен.

Значительное влияние температуры перестаривания на размер зерна наблюдается в сплаве AZ91 (рисунок 5).

Средние размеры зерен проб сплава AZ91, которые были прессованы по вариантам А и В при температуре перестаривания 200°С, почти равны (рисунок 5а,б) и составляют, соответственно, 20,3 и 21 мкм. При этом перестаривающем отжиге атомы алюминия, по-видимому, еще находятся в матрице в растворенном состоянии, и механизмы деформации при прессовании идут без крупных выделений в строении, точно таким же образом, как в материале, который был деформирован без термообработки по варианту А. Обработка проб давлением после температуры перестаривания 250°С приводит к уменьшению размера зерна (рисунок 5с), а средний размер зерна составляет 18,8 мкм.

Дальнейшее повышение температуры перестаривания до 300°С позволяет еще больше измельчить размеры зерен. Таким образом, в прутках сплава AZ91 было получено минимальный размер зерна 11,1 мкм (рисунок 5д). В соответствии с диаграммой состояния системы Al-Mg выделения фазы $Mg_{17}Al_{12}$ при более высоких температурах растворяются в матрице и, тем самым, количество зародышей рекристаллизованных зерен уменьшается, что в свою очередь приводит к росту зерен (рисунок 5е,ф).

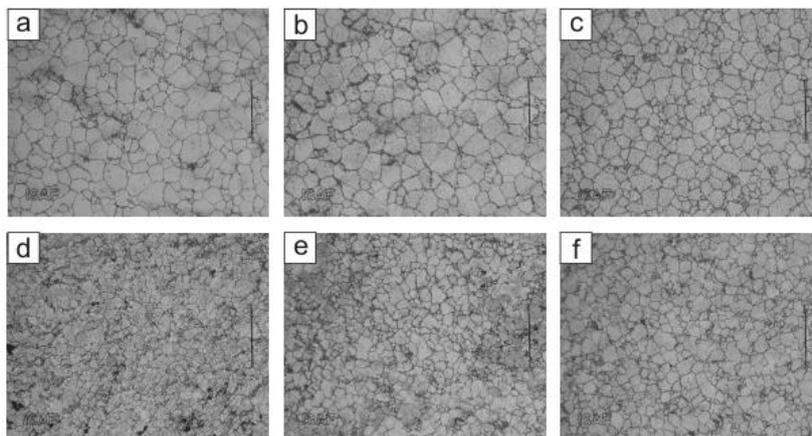


Рисунок 5 - Снимки микроструктуры прессованного сплава AZ91 после различных состояний: а) без предварительной термообработки; перестаренные при температурах: б) 200 °С, с) 250 °С, д) 300 °С, е) 350 °С, ф) 380 °С

Сплавы AE42 и QE22.

Изменения микроструктуры в обоих сплавах AE42 и QE22 позволяют отчетливо следить влияние выделений вторичных фаз на размер зерна и перенести результаты на другие магниевые сплавы. После прессования (вариант В) микроструктуры обоих сплавов AE42 и QE22 показывают динамически рекристаллизованное строение, причем эволюция строения и средний размер зерен в этих сплавах друг от друга отличаются очень сильно.

Исследования на световом микроскопе прутков сплава AE42, прессованные в литом состоянии по варианту А без предварительной термообработки при температуре 300°С, показывают негомогенную микроструктуру. В этой микроструктуре располагаются рядом с очень большими зернами ($d \sim 100$ мкм) и мелкие зерна ($d \sim 10$ мкм) (рисунок 6а). Влияние термообработки на размер зерна прутков приведены на рисунке 6б-ф. В микроструктуре материала, прессованного только после гомогенизационного отжига, остается негомогенное распределение зерен (рисунок 6б), хотя области с большими зернами становятся меньше, а области с маленькими зернами - больше. Влияние перестаривания на размер зерна сплава AE42 не так четко прослеживается как у сплава AZ91: минимальный средний размер составляет около 13 мкм при температуре 300°С и около 15,4 мкм и 14,9 мкм при температурах 250°С и 380°С, соответственно.

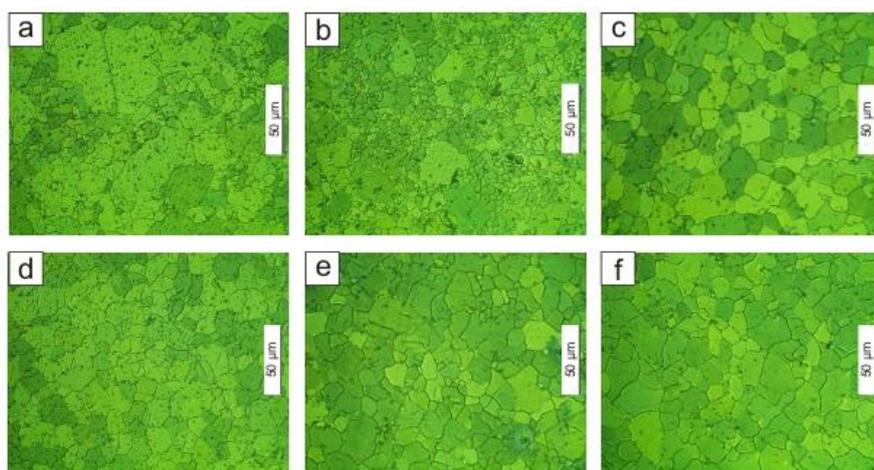


Рисунок 6 - Снимки микроструктуры прессованного сплава АЕ42 после различных состояний: а) литое; б) только гомогенизация; перестаренные при температурах: в) 250°С, д) 300°С, е) 350 °С, ф) 380 °С

В противоположность сплаву АЕ42, магниевый сплав QE22 показывает после прессования очень мелкую рекристаллизованную микроструктуру (рисунок 7). Даже в материале, который был деформирован после гомогенизации без перестаривания, средний размер зерна маленький (4 мкм) и округлые зерна располагаются в микроструктуре гомогенно (рисунок 7а). Как видно из рисунка 7б-д, использование перестаривания между гомогенизацией и прессованием приводит к дальнейшему уменьшению размера зерна в прессованном материале.

Исследования микроструктуры сплава QE22 показали, что средний размер зерна уменьшается от 4 мкм до 1,1 мкм при температурах 200°С и 350°С, соответственно. Дальнейшее повышение температуры перестаривания ведет к огрублению зерен и при температуре перестаривания 380 °С, а средний размер зерна равен 2,5 мкм.

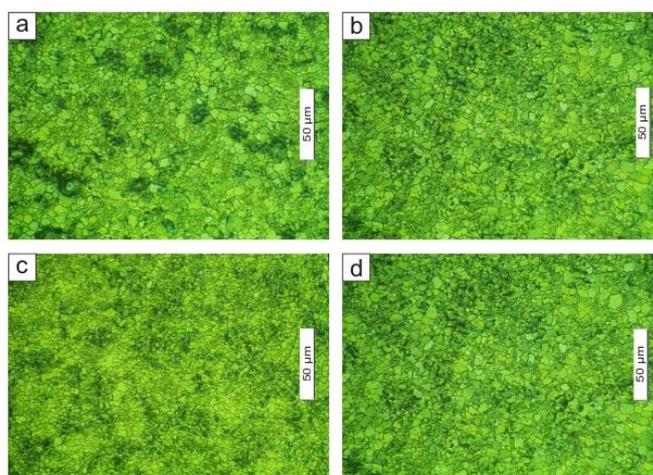


Рисунок 7 - Снимки микроструктуры прессованного сплава QE22 после различных состояний: а) только гомогенизация; перестаренные при температурах: б) 300 °С, в) 350 °С, д) 380 °С

В дальнейшем были проведены исследования измельчение микроструктуры магниевых сплавов AZ31 и AZ91 после сварки трением с перемешиванием. **Рис. 8** показывает, что очень грубая микроструктура обоих сплавов AZ31 и AZ91 превращается в мелкозернистую структуру в зоне перемешивания (ЗМ) при сварке трением с перемешиванием. Таким образом, средний размер зерна в зоне перемешивания составляет около 3 мкм в сплаве AZ31 и 2 мкм в сплаве AZ91, (рисунок 8 с,ф). К зоне перемешивания примыкает термомеханическая зона (ТМЗ), которая менее деформирована, чем зона перемешивания. Термомеханическая зона

обоих сплавов имеет немного грубую зеренную структуру, чем в зоне перемешивания и почти не различается от зоны термического влияния (ЗТВ) (рисунок 8 b,e).

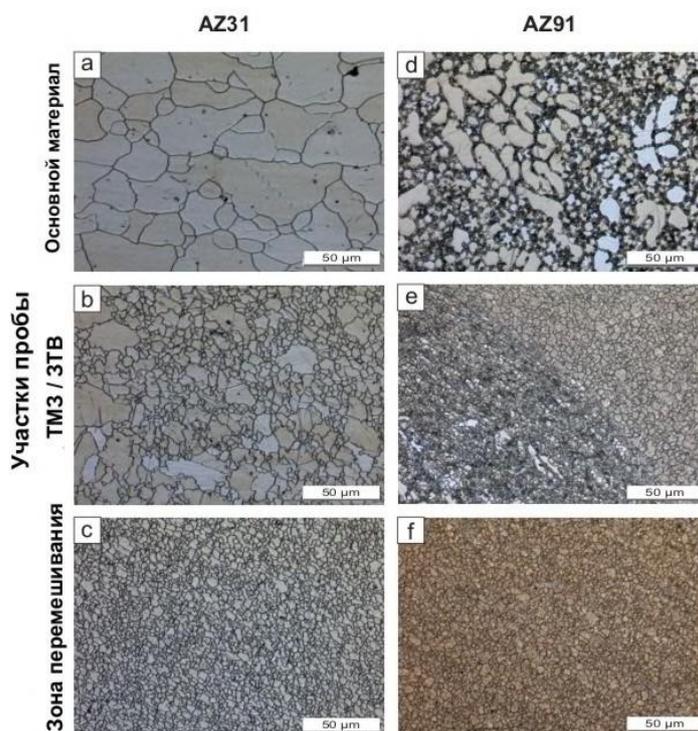


Рисунок 8 - Снимки сплава AZ31 и AZ91 на светом микроскопе после сварки трением с перемешиванием

Выводы

Исследовано измельчение зерна в микроструктуре широко применяемых промышленных магниевых сплавах AZ91, AZ80, AE42, ZK60, QE22 и ZRE1 с применением термомеханической обработки (ТМО). Очень существенное преимущество такого процесса как ТМО состоит в том, что условия процесса, в особенности при горячем прессовании и обжатии, несложны и близки к промышленным условиям.

Показано, что на размер зерна в исследованных магниевых сплавах очень большое влияние имеют частицы вторичных фаз, выделившиеся при термической обработке - гомогенизации и перестаривании.

В результате горячего прессования сплавов AZ91, AZ80, AE42, QE22, ZK60 и ZRE1 было определено, что зеренная микроструктура и размер зерна сильно зависят от исходной микроструктуры. Во всех исследованных сплавах средний размер зерна в прессованных прутках без предварительной термообработки больше, чем в прутках, деформированных после термической обработки.

С помощью термической обработки, в особенности после перестаривания с последующим горячим прессованием, в материале могут быть образованы очень много зародышей рекристаллизации, которые при последующем рекристаллизационном отжиге ведут к мелкозернистой структуре. Установлено, что для сплавов AZ91, AZ80, AE42 и ZK60 оптимальная температура перестаривания составляет 300 С, а для сплавов QE22 и ZRE1- 350°С.

Установлено, что сварка трением с перемешиванием магниевых сплавов AZ31 и AZ91, приводит к значительному измельчению зерна исходной грубой структуры в зонах термомеханического влияния и перемешивания. Стабильность мелкозернистой микроструктуры сильно зависит от наличия выделений.

Библиографический список

1. MinCheol Kang and Kwang Seon Shin. "Current Status of R&D Activities and Magnesium Industry in Korea". International Magnesium Association (IMA) 2016 73rd Annual World Magnesium Conference. 2016 World Magnesium Conference Proceedings (Book). 2016г.

2. Volkova E.F. «Анализ и итоги международной конференции "магний-21. новые горизонты" (обзор)». Журнал Авиационные Материалы и Технологии. 2016г.
3. Издательство: Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов (Москва)
4. Kainer K.U., F. von Buch. Modern development of alloys for light weight components // Materialwiss. und Werkstofftechnik. Wiley-VCH Verlag, Weinheim. 1999. 30. pp. 159-167.
5. <http://magnextrusco.rtdproject.net/>
6. Swiostek J., Bohlen J., Letzig D, Kainer K.U. // Proceedings of the 6th International Conference Magnesium Alloys and Their Applications” (Ed.:K.U. Kainer), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2004, p. 278.
7. Сегал В.М. Развитие обработки материалов интенсивной сдвигой деформацией // Металлы. 2004. №1.С.5-14.
8. E. Schick, D. Regener, I. Wagener: „Gefüge von Magnesiumlegierungen in Abhängigkeit von Herstellung und Behandlung“, Praktische Metallographie 37, 2000
9. D. Regener et al.: „Festigkeit und Verformungsverhalten von Magnesium Druckgußlegierungen“,
10. Mat.-wiss. u. Werkstofftechnik 30 (1999) S. 525-532
11. E.F. Emley: „Principles of Magnesium Technology“, Pergamon Press, Oxford (1966) pp. 585-603

УДК 621.791.725

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РОБОТИЗИРОВАННОЙ ЛАЗЕРНОЙ СВАРКИ АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Рубан К.Е., Бахматов П.В.

*Комсомольский-на-Амуре государственный университет
г. Комсомольск-на-Амуре, Россия, krauzer_sams97@list.ru; mim@knastu.ru*

Аннотация. Проведены исследования возможности создания неразъёмного соединения деталей из алюминиево-магниевого сплава толщиной 1,5 мм на роботизированном технологическом комплексе, оснащённом промышленным роботом KUKA KR-60-3 и лазерной установкой IPG Photonics Corporation YLS-2000/ 20000-QCW (ЛС-2). Проведено статистическое моделирование для определения математической модели, позволяющей находить зависимость режимов сварки на геометрические параметры сварного соединения. Подобраны входные параметры сварки. Проанализированы микроструктура и микротвёрдость сварных соединений.

Ключевые слова: Алюминиево-магниевого сплавы, лазерная сварка, одномодовый волоконный лазер, статистическое моделирование дробно факторного эксперимента, математическая модель, микроструктура, микротвёрдость.

INVESTIGATION OF THE PROCESS OF ROBOTIC LASER WELDING OF ALUMINUM-MAGNESIUM ALLOYS

Ruban K.E., Bakhmatov P.V.

*Komsomolsk-on-Amur state university,
Komsomolsk-on-Amur, Russia, krauzer_sams97@list.ru, mim@knastu.ru*

Abstract. Investigations of the possibility of creating a non-detachable connection of parts made of aluminum-magnesium alloys on a robotic technological complex equipped with an industrial robot KUKA KR-60/3 and a laser installation IPG Photonics Corporation YLS WAS studied-2000/ 20000-

QCW (LS-2). Statistical modeling for determination of the mathematical model allowing to find dependence of parameters of welding on geometrical parameters of welded connection is carried out. Selected input welding parameters. Microstructure and microhardness of welded joints are analyzed.

Keywords: Aluminum-magnesium alloys, laser welding, single-mode fiber laser, statistical modeling of fractional factor experiment, mathematical model, microstructure, microhardness.

Одной из основных задач машиностроения является снижение веса изготавливаемых конструкций и сохранение высоких механических характеристик.

Сплавы на алюминиевой основе с различной степенью легирования находят широкое применение во многих областях промышленности, таких как авиастроение, ракетостроение, автомобильная промышленность, химическая промышленность, энергетическое машиностроение, атомная техника и радиоэлектронная промышленность [1].

Сварка алюминиевых сплавов обладает рядом трудностей. На поверхности алюминия образуется тугоплавкий оксид Al_2O_3 , температура плавления которого 2050 °С. Оксид алюминия обладает большей плотностью, чем алюминий, что усложняет процесс сплавления кромок. Важной характеристикой оксидной плёнки является её способность адсорбировать газы, особенно водяной пар [2].

Сварка затрудняется не только появлением оксидной пленки, но и обусловленной водородом пористостью, уменьшающей пластичность и прочность металла. Поры возникают в основном в металле шва, а также у линии сплавления. Особенно склонными к образованию пор считаются сплавы типа АМг [3].

При сварке в металле шва могут образовываться горячие трещины, что вызвано процессами внутренней деформации и напряжения при кристаллизации металла сварочной ванны. Высокая вероятность образования трещин в алюминиевых сплавах возникает во время затвердевания шва, при усадке и кристаллизации эвтектических фаз в середине шва [4].

Современные технологические процессы подразумевают применение высококонцентрированных источников энергии. На данный момент самыми высококонцентрированными источниками энергии являются лазеры. К числу лазерных технологий относят: сварку, наплавку, резку, маркировку и др. Использование лазерных технологий при создании неразъёмного соединения позволяет обеспечить высокое качество изготавливаемых изделий, повысить экологичность процесса, сократить расход материальных ресурсов.

В настоящее время в машиностроении растёт тенденция внедрения роботизированных систем, что позволяет обеспечить высокое качество продукции, освободить человека от рутинной работы, повысить производительность и экологичность процесса.

Регрессионный анализ при активно факторном эксперименте

Для определения математической модели, позволяющей находить зависимость входных параметров (мощности (x_1), скорости сварки (x_2) и расстояния до фокальной плоскости (x_3)) на геометрические параметры сварного соединения (ширина (y_1), глубина вогнутости (y_2), превышение проплава (y_3)) [5] решено провести статическое моделирование дробно факторного эксперимента.

Уровни варьирования факторов выбраны из соображений возможности реализации опытов в пределах технологических ограничений и получении значимых эффектов, превышающих ошибки эксперимента (таблица 1).

Таблица 1 - Уровни варьирования факторов

Параметры	x_1	x_2	x_3
Размерность	Вт	мм/с	мм
Основной уровень	775	10	245
Верхний уровень	800	12	250
Нижний уровень	650	8	240
Интервал варьирования	± 25	± 2	± 5

Составлена матрица планирования и карта проведения эксперимента (таблица 2).

Таблица 2 - Карта проведения эксперимента

Номер опыта	x ₁	x ₂	x ₃	y ₁	y ₂	y ₃
1	2	3	4	5	6	7
1	-1	+1	+1	1,68	0,13	0,08
2	-1	-1	+1	3,43	0,54	0,12
3	-1	+1	-1	1,46	0,07	0
4	-1	-1	-1	1,32	0,09	0
5	+1	+1	-1	1,52	0,05	0
6	+1	+1	+1	2,75	0,41	0,38
7	+1	-1	+1	3,39	0,8	0,16
8	+1	-1	-1	1,3	0,05	0

После проведения серии опытов с неповторяющимися комбинациями уровней факторов, оказались заполненными столбцы значений выхода y₁, y₂, y₃.

Выполнены контрольные образцы для проверки адекватности модели (таблица 3).

Таблица 3 - Карта проведения дополнительных экспериментов

Номер опыта	Входные параметры			Выходные параметры		
	Мощность, Вт	Скорость сварки, мм/с	Фокусное расстояние, мм	y ₁	y ₂	y ₃
1	780	11	250	3,05	0,44	0,1
2	760	10	250	3,3	0,48	0,4

На основании данных из таблиц произведён расчёт [6] математической модели. По результатам проведённых расчётов определены следующие уравнения регрессии:

$$y_1 = -35,043 + 0,005X_1 + 0,141X_3,$$

$$y_2 = -11,13 + 0,0024X_1 + 0,041X_3,$$

$$y_3 = -5,99 + 0,0017X_1 + 0,0011X_2 + 0,0019X_3.$$

Соответствие формы уравнения регрессии исследуемому объекту проверяют по дисперсии адекватности:

$$\sigma_{ад} = \frac{1}{k-1} \sum_{j=1}^k (y_{jm} - y_{j0n})^2,$$

y_{jm} и y_{j0n} - значения выходного параметра, рассчитывают по статистической модели и получают при дополнительных опытах:

$$y_{11} = -35,043 + 0,005 \cdot 760 + 0,14 \cdot 250 = 3,76,$$

$$y_{21} = -11,13 + 0,002 \cdot 760 + 0,041 \cdot 250 = 0,64,$$

$$y_{31} = -5,99 + 0,0017 \cdot 760 + 0,011 \cdot 10 + 0,019 \cdot 250 = 0,16,$$

$$y_{12} = -35,043 + 0,005 \cdot 780 + 0,14 \cdot 250 = 3,85,$$

$$y_{22} = -11,13 + 0,002 \cdot 780 + 0,041 \cdot 250 = 0,68,$$

$$y_{32} = -5,99 + 0,0017 \cdot 780 + 0,011 \cdot 11 + 0,019 \cdot 250 = 0,3,$$

$$\sigma_{ад} = \frac{(3,76 - 3,05)^2 + (3,85 - 3,3)^2}{1} = 0,81,$$

$$\sigma_{ад}^{\prime} = \frac{(0,64-0,44)^2 + (0,68-0,48)^2}{1} = 0,08,$$

$$\sigma_{ад}^{\prime\prime} = \frac{(0,16-0,1)^2 + (0,3-0,4)^2}{1} = 0,014.$$

Затем проверяют адекватность моделей, т.е. насколько хорошо полученные уравнения описывают результаты эксперимента в исследуемой области.

Для проверки адекватности модели используют F-критерий Фишера.

Модель можно считать адекватной, если $F < F_{табл.}$. Табличное значение критерия Фишера находят в зависимости от числа степеней свободы $f_1 = k-1$ и доверительной вероятности (0,95), $F_{табл.} = 161$.

$$F = \frac{0,81}{0,045} = 18,$$

$$F' = \frac{0,08}{0,008} = 10,$$

$$F'' = \frac{0,014}{0,008} = 1,75.$$

Т.к. $F < F_{табл.}$, то с доверительной вероятностью модель можно считать адекватной.

Методика экспериментальных исследований

Для получения сварных соединений роботизированной лазерной сваркой с использованием алюминий-магниевого сплава, были изготовлены образцы при помощи ножниц гильотинных марки НД3316 из одного листа сплава АМг5 толщиной 1,5.

Размеры образцов были одинаковыми, и составляли 100×20 мм. Кромки на расстоянии 10 мм от торцов были подвержены химической обработке в следующей последовательности: Травление образцов в растворе едкого натра (8...12 г/литр), тринатрийфосфата (20...50 г/литр) и жидкого стекла (20...35 г/литр). Промывка в холодной воде. Осветление в 30...35 % растворе азотной кислоты. Промывка в холодной воде.

Подготовленная поверхность образцов изолировалась под сварку. Заготовки под сварку собирались без зазора и раздела кромок. Чтобы исключить смещение кромок заготовки с двух сторон плотно фиксировались продольными прижимами. Перед сваркой образцы обрабатывались спиртом для удаления скопившейся влаги.

Для выполнения процесса сварки применяли аргон высший сорт ГОСТ 10157-79.

Сварку осуществляли при помощи иттербиевого волоконного лазера YLS-2000/20000-QCW оснащенного оптической сварочной головкой IPG FLW D30 закреплённой на промышленном роботе марки KUKA KR60-3.

Входные параметры лазерной сварки представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Входные параметры сварки

№ опыта	Длина шва, мм	Мощность излучения, Вт	Скорость сварки, мм/с	Расстояние до фокальной плоскости, мм	Расход аргона, л/мин
1	100	650	8	250	12/8
2	100	700			
3	100	750			
4	100	800			

Полученные образцы подвергались визуально-измерительному контролю [7], по результатам которого было выявлено, что в образцах № 1 и 2 отсутствует сквозное проплавление, что свидетельствует о наличии непровара, при этом лицевая сторона сварных швов гладкая, блестящая. В образцах № 3 и 4 обеспечивается полное проплавление. У образца № 4

обнаружен прожог, что свидетельствует о превышении выходной мощности излучения при постоянных значениях скорости сварки и расстоянии до фокальной плоскости.

Также все образцы были изучены на наличие трещин (продольных, поперечных и разветвлённых), которые являются наиболее часто встречающимися дефектами при лазерной сварке импульсного действия. По результатам контроля наличие данного дефекта во всех сварных образцах не выявлено.

По результатам визуального контроля в образцах № 3 и 4 зафиксировано образование дефектов: незаполненной разделки кромок и вогнутости корня шва [8]. Образование данных дефектов вызвано неудовлетворительной подготовкой торцов стыкуемых кромок.

Решено провести исследование микроструктуры и микротвёрдости образца № 3.

Обрезка образца необходимых размеров (30×20×1,5) проводилась ручной ножовкой по металлу. Полученный образец заливался компаундом. При заливке образцов использовался акриловый компаунд марки QuickCure. Изготовление пробоподготовки образцов для исследования микроструктуры осуществлялась на шлифовально-полировальном станке EcoMet 250 Pro.

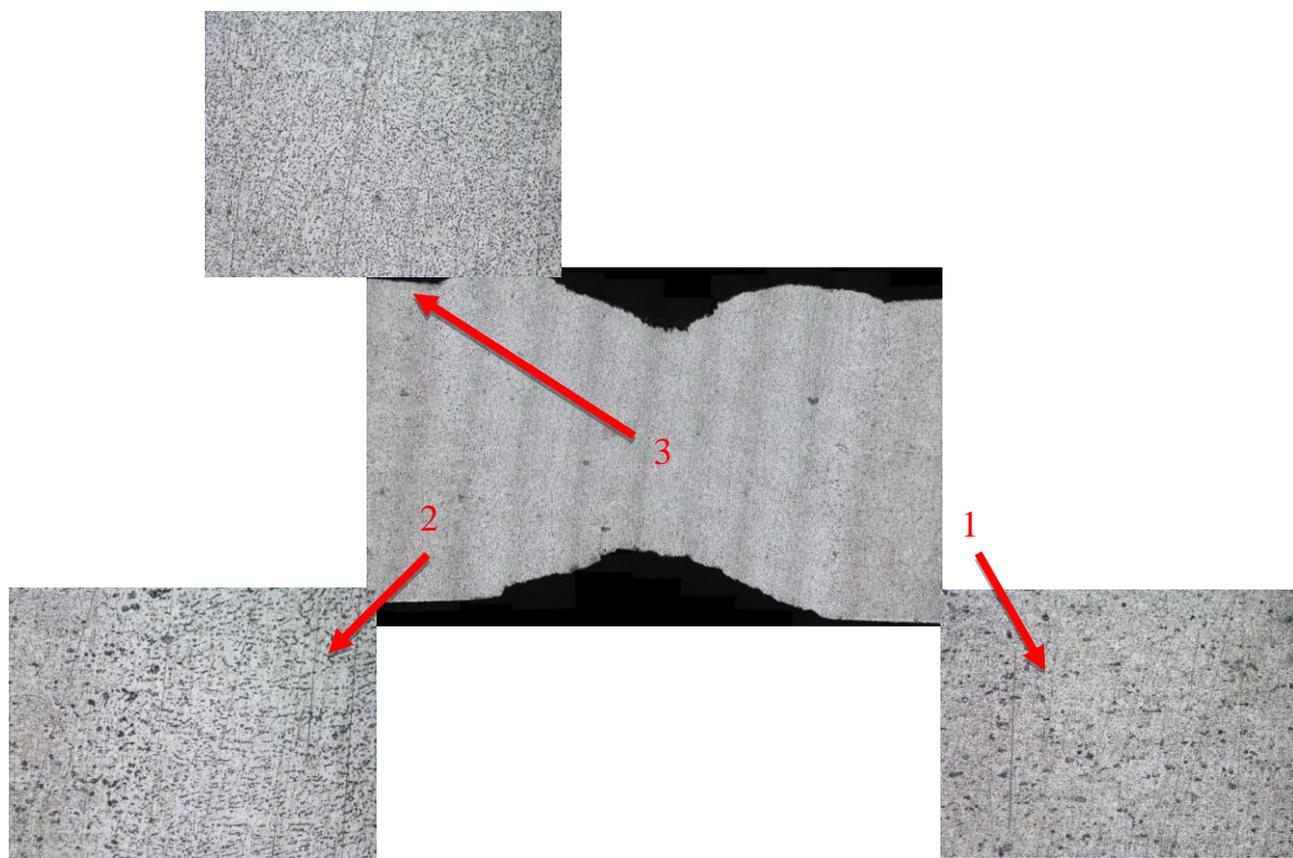
Для проявления структуры сварного соединения образец протравливался. Травление образца проводили в растворе хлорной, азотной и плавиковой кислот. Исследование микроструктуры и микротвёрдости проводилось последовательно на одном образце.

Исследование микроструктуры проводили на металлографическом микроскопе Nikon MA200 при увеличении ×400.

Исследование микротвёрдости проводили в поперечном сечении сварного соединения на микротвёрдомере SHIMADZU HMV-2. Измерение микротвёрдости проводили в шесть рядов путём проставления точек с интервалом 0,3 мм. При испытании образца на микротвёрдость применяли нагрузку 1,962 Ньютона.

Результаты проведённых исследований

Микроструктура поперечного сечения образца № 3 приведена на рисунке 1.



1 - основной металл; 2 - зона термического влияния; 3 - сварной шов

Рисунок 1 - Микроструктура образца № 3

Из рисунка видно, что обеспечивается полное проплавление сварного шва. Из анализа микроструктуры было выяснено, что основной металл имеет структуру проката, т.к. зёрна вытянуты в направлении поперечного сечения образца.

Структура сварного шва имеет более мелкое зерно в сравнении с основным металлом. Характерно что размеры зоны термического влияния очень малы. Такое явление вызвано направленностью воздействия лазерного излучения, что в значительной степени минимизирует объём нагреваемого металла. Линия сплавления проглядывается чётко, имеет более крупное зерно в сравнении с основным металлом и сварным швом.

Проведённые экспериментальные исследования позволяют оценить степень разупрочнения сварного соединения. Анализ общего графика микроструктуры (рисунок 2) поперечного сечения образца показывает, что значение микротвёрдости сварного шва значительно больше основного металла. Такое явление связано с образованием мелкодисперсной структуры в сварном шве, которая приводит к его деформационному упрочнению.

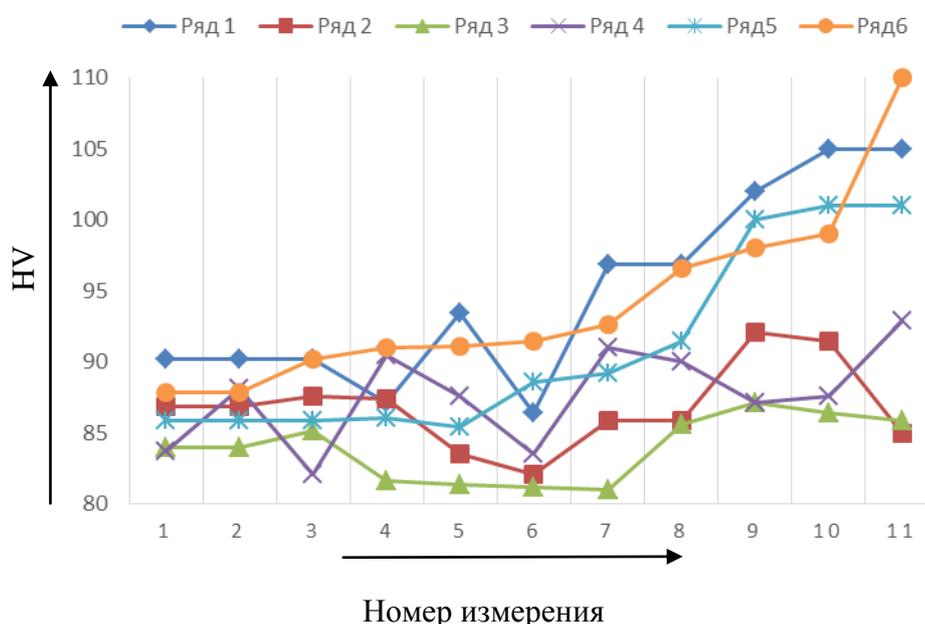


Рисунок 2 – Общий график микротвёрдости поперечного сечения образца № 3

Деформационное разупрочнение сварных соединений происходит главным образом в зоне сплавления. Разупрочнение в первую очередь связано с образованием в зоне сплавления зерен крупных размеров. Исходя из этого можно предположить, что при проведении испытаний на статическое растяжение сварное соединение разрушится по линии сплавления, являющейся наиболее уязвимой областью.

Выводы

Проведено статистическое моделирование дробно факторного эксперимента для определения математической модели, позволяющей определять зависимость режимов сварки на геометрические параметры сварного шва. Получена система уравнений, позволяющая определять геометрические размеры в зависимости от режимов сварки.

По результатам визуального контроля в образцах № 3 и 4 были обнаружены дефекты: незаполненная разделка кромок и вогнутость корня шва. Для борьбы с указанными дефектами предлагается осуществлять подачу присадочного материала в зону сварки. Формирование корневого валика обеспечивать с помощью формирующей подложки.

По результатам исследования микроструктуры было выяснено, что структура сварного шва имеет более мелкое зерно чем основной металл. Ввиду направленности лазерного излучения в процессе сварки меньший объём металла подвергается температурному воздействию, что ведёт к уменьшению размеров зоны термического влияния.

Из общего графика микроструктуры выявлено, что в зоне сплавления наблюдается

деформационное разупрочнение, связанное с образованием зерен крупных размеров.

Библиографический список

- 1 Коротких, М. Т. Технология конструкционных материалов и материаловедения: учеб. пособие / М. Т. Коротких. - СПб. : СПб, 2004. - 104.
- 2 Никифоров, Г.Д. Металлургия сварки плавлением алюминиевых сплавов. М.: Машиностроение, 1972. - 164 с.
- 3 Водород в металлах. В 2-х т. Т. 1. Основные свойства / Под ред. Г. Алефельда и И. Фелькля. - М.: Мир, 1981. - 475 с.
- 4 Рыбин, В. В. Большие пластические деформации и разрушение металлов / В. В. Рыбин. - М. : Metallurgia, - 1986. - 279 с.
- 5 Цымбал, В. П. Математическое моделирование металлургических процессов: учеб. пособие для вузов / В. П. Цымбал. - М. : Metallurgia, 1986. - 240 с.
- 6 Судник, В. А. Методы исследования сварочных процессов: учеб. пособие / В. А. Судник, В. А. Ерофеев. - Тула : ТПИ, 1980. - 100 с.
- 7 РД 03-606-03. Инструкция по визуальному и измерительному контролю. - Введ. 17.07.03. - М.: Госгортехнадзор России: ФГУП НТЦ «Промышленная безопасность», 2004. - 101 с.
- 8 ГОСТ ISO 13919-2-2017. Сварка. Соединения, полученные электронно-лучевой и лазерной сваркой. Руководство по оценке уровня качества для дефектов. Часть 2. Алюминий и его сплавы. Введ. 2018-03-01. - М. : Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2017. - 13 с.

УДК 66-669.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ НАНОСТРУКТУРНЫХ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНОМ C₆₀

Хайруллин Р.Р.^{1,2}, Евдокимов И.А.¹, Прокудин С.В.¹, Перфилов С.А.¹, Усеинов А.С.¹

¹ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк, Россия, radionowi4@bk.ru

²МФТИ, г. Долгопрудный, Россия

Аннотация. Методом индентирования, в интервале температур от 25°C до 350°C, были исследованы механические свойства наноструктурных композиционных материалов на основе алюминий-магниевого сплава, модифицированных фуллереном C₆₀.

Ключевые слова: алюмоматричные композиционные материалы, твёрдость, фуллерен C₆₀, термическая стабильность.

THERMAL STABILITY OF NANOSTRUCTURED ALUMINUM MATRIX COMPOSITE MATERIALS, MODIFIED BY FULLERENE C₆₀

Khayrullin R.R.^{1,2}, Evdokimov I.A.¹, Prokudin S.B.¹, Perfilov S. A.¹, Useinov A.S.¹

¹ FSBSI TISNUM, Moscow, Troitsk, Russia, radionowi4@bk.ru

²MIPT, Dolgoprudny, Russia;

Abstract. Using an indentation method, in the temperature range from 25 °C up to 350 °C, mechanical properties of nanostructured composite materials based on an aluminum-magnesium alloy, modified by fullerene C₆₀, were studied.

Keywords: aluminomatrix composite materials, hardness, C₆₀ fullerene, thermal stability.

В настоящее время перспективы реализации научно-технического прогресса на прямую связаны с разработкой и исследованием новых материалов с повышенным уровнем физико-

механических, технологических и эксплуатационных свойств. Применение в современной науке и технике таких материалов открывает возможность для реализации новых конструктивных решений и технологических процессов.

На сегодняшний день, значительная часть изделий конструкционного и функционального назначения для современной науки и техники изготавливаются из алюминия и его сплавов. Однако, такие материалы, полученные традиционными методами литья, жидкой штамповки, спинового и т.д., в значительной мере достигли предела своих конструктивных свойств. Одним из путей увеличения физико-механических и технологических характеристик алюмоматричных материалов рассматривается наноструктурирование и упрочнение наноразмерными высокомолекулярными частицами, волокнами или усами.

В рамках данной работы, методами порошковой металлургии, получен наноструктурный композиционный материал на основе алюминий-магниевого сплава, модифицированного фуллереном C_{60} (НКМ), и исследована его термическая стабильность.

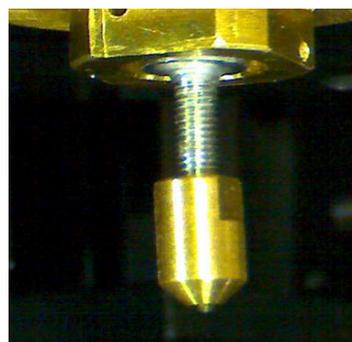
В качестве исходных материалов для получения НКМ использовался промышленный алюминий-магний-свинец сплав АМг6 (ГОСТ 4784-97) и фуллерен C_{60} (99,5%). Механоактивационную обработку исходных материалов проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2У. Для предотвращения окисления и протекания других нежелательных реакций все манипуляции с исходными материалами и наноструктурными порошками проводились в заполненном аргоном изолирующем перчаточном боксе поддерживающим чистоту атмосферы по кислороду и парам воды не хуже 0,1 ppm. Объемные образцы НКМ были получены методом прямой горячей экструзии механоактивированных порошковых смесей через фильеру с круглым сечением (степень деформации 6,1). Методом рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что средний размер кристаллитов алюминия в полученных НКМ составляет 50-60 нм.

Для установления влияния текстурирования НКМ в процессе экструзии на анизотропию механических свойств, были подготовлены и испытаны образцы, вырезанные вдоль (образец №1) и поперёк оси экструзии (образец №2).

Исследование механических свойств производилось с использованием нанотвердомера «НаноСкан-4D» (рисунок 1).



(а)



(б)

Рисунок 1 – Общий вид нанотвердомера «НаноСкан-4D» (а); алмазный индентор в держателе (б)

Измерение механических свойств (твердость и модуль упругости), производилось методом инструментального индентирования в соответствии с ISO 14577, ГОСТ Р 8.748-2011 [1-4].

Метод инструментального индентирования заключается в следующем: индентор известной формы вдавливаются в поверхность исследуемого материала с одновременной записью значений нагрузки (P) и соответствующего ей смещения индентора (h), в соответствии с рекомендациями международного стандарта ISO 14577. При достижении заданной нагрузки или глубины вдавливания индентор отводится в обратном направлении. Результатом измерения является зависимость нагрузки от смещения индентора. Из полученной зависимости

$P(h)$ производится расчёт твердости, модуля упругости и ряда других механических характеристик материала.

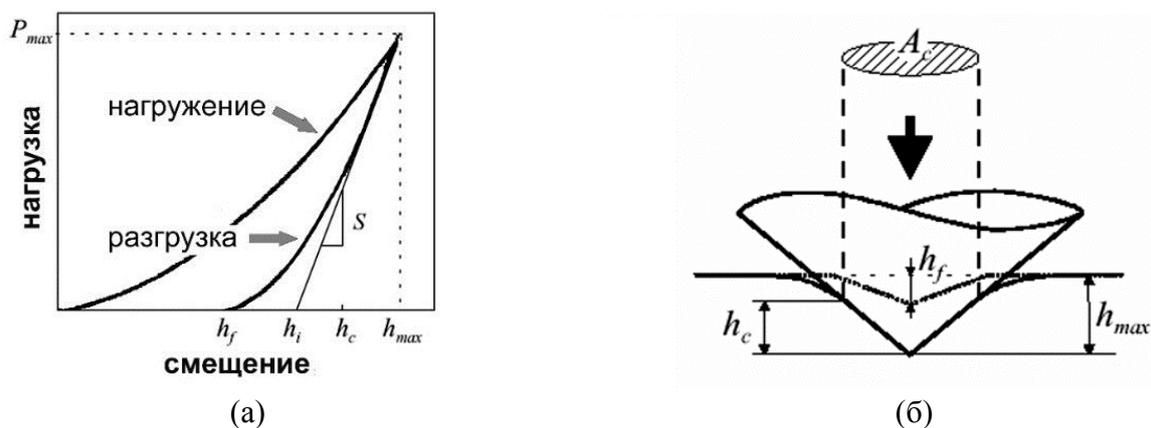


Рисунок 2 - Алгоритм измерения твердости методом наноиндентирования а) кривая нагружение-внедрение $P(h)$; б) схема измерения кривой $P(h)$.

Наноструктурированные металлические материалы как правило метастабильны и при приложении к ним внешнего воздействия, в частности температуры, переходят в более энергетически выгодное состояние. В случае металлов это может быть рекристаллизация и другие структурно-фазовые превращения. Диапазон эксплуатации алюминиевых сплавов как правило не превышает $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, что связано с их резким разупрочнением при более высоких температурах, поэтому измерение механических свойств полученных образцов, производилось в диапазоне температур от 25°C до 350°C .

Нагрев и контроль температуры подготовленных образцов (рисунок 3а) осуществлялся с использованием встраиваемого в нанотвердомер «НаноСкан-4D» высокотемпературного модуля (рисуно 3 б).

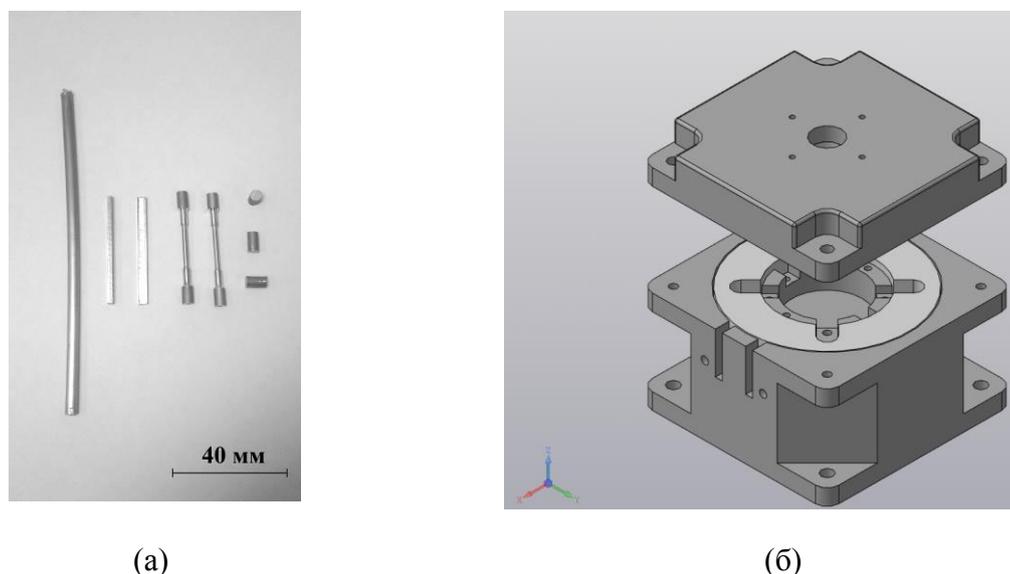


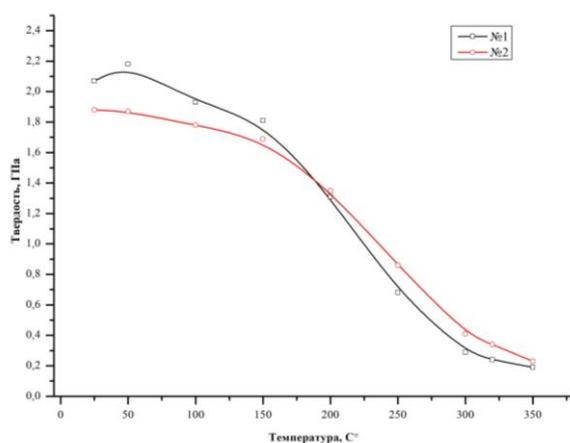
Рисунок 3 – Внешний вид образцов НКМ при испытании (а); Измерительный высокотемпературный модуль «НаноСкан-4D» (б).

Данный модуль спроектирован таким образом, что позволяет осуществить, гомогенный нагрев образца, а также поддерживать заданную температуру образца с точностью $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Результаты измерения образца №1 и образца №2 приведены в таблице 1.

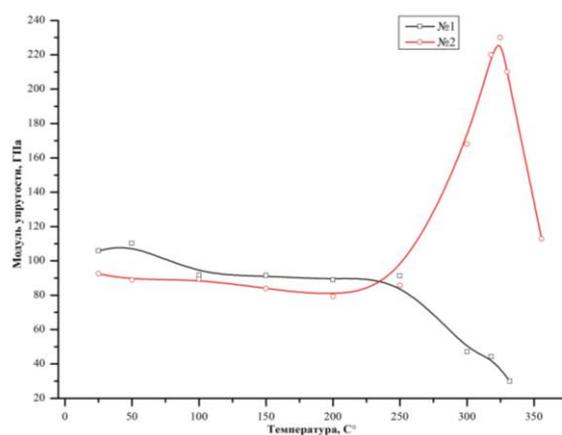
Таблица 1 - Механические свойства образцов НКМ измеренные методом индентирования

Образец	Твердость, ГПа		Модуль упругости, ГПа		Температура, °С
	Среднее	±	Среднее	±	
№1	2,07	±0,12	105,83	±7,11	25
	2,18	±0,24	110,18	±8,85	50
	1,93	±0,09	91,54	±3,95	100
	1,81	±0,08	91,37	±3,84	150
	1,31	±0,04	88,84	±9,96	200
	0,68	±0,03	90,37	±10,35	250
	0,29	±0,04	47,2	±14,06	300
	0,24	±0,02	40,42	±10,14	320
	0,19	±0,02	28,93	±17,69	350
№2	1,88	0,06	92,5	±6,25	25
	1,87	0,03	88,86	±2,45	50
	1,78	0,06	89,35	±4,14	100
	1,69	0,1	83,86	±3,49	150
	1,35	0,13	79,28	±3,93	200
	0,86	0,08	85,67	±5,51	250
	0,41	0,01	168,03	±19,1	300
	0,34	0,03	211	±50,23	320
	0,23	0,04	111,6	±14,58	350

Ниже приведены графики зависимости твердости и модуля упругости образцов НКМ от температуры испытания



(а)



(б)

Рисунок 4 – Зависимость твердости (а) и модуля упругости (б) образцов НКМ от температуры испытания

Кривые на рисунке 4 демонстрируют не монотонное убывание твердости и модуля упругости, что характерно для сплавов и композитов на основе алюминия. Для образца НКМ вырезанного поперек оси экструзии, в области температур от 250°C до 300°C, наблюдается значительное увеличение модуля упругости от 90 ГПа до 215 ГПа, с максимальным значением при температуре 320°C. Традиционно, модуль упругости убывает с увеличением температуры, однако в случае измерения НКМ поперек оси экструзии наблюдается иная картина, что может быть связано с происходящими в теле композита структурно-фазовыми превращениями. Подобное поведение модуля упругости требует дополнительного изучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего обра-

зования Российской Федерации, в рамках соглашения о предоставлении субсидии от 14.06.2019 г. № 075-15-2019-1307 (№14.574.21.0162). Идентификатор соглашения: RFMEFI57417X0162.

Выводы:

1. По сравнению с исходным сплавом АМгб, НКМ на его основе, обладают более высокими механическими свойствами при повышенных температурах.
2. Твердость и модуль упругости вдоль и поперек оси экструзии показывают отсутствие сильной анизотропии свойств характерной для традиционных материалов после аналогичной обработки.
3. При нагревании НКМ выше 300 С, происходят необратимые структурно-фазовые превращения, в результате которых механические свойства НКМ снижаются.

Библиографический список

1. Oliver W.C., Pharr G.M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology // J. Mater. Res. 2004. Vol. 19, № 01. P. 3–20.
2. BS EN ISO 14577: 2015. Metallic materials. Instrumented indentation test for hardness and materials parameters.
3. ГОСТ Р 8.748-2011 (ИСО 14577-1:2002) ГСИ. Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. Часть 1. Метод испытаний.
4. Useinov A.S. et al. Indenter shape characterization for the nanoindentation measurement of nanostructured and other types of materials // Physics Procedia. 2015. Vol. 72.

УДК 621.9.025

ПОВЫШЕНИЕ СТОЙКОСТИ РАБОЧИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ШТАМПОВОГО ИНСТРУМЕНТА С ПОКРЫТИЕМ И МОДЕЛИРОВАНИЕ НДС ПРОЦЕССА ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ РАБОЧИХ ДЕТАЛЕЙ ШТАМПА

Морозов О.И., Табаков В.П., Кокорин В.Н., Журавлев А.С.

*Ульяновский государственный технический университет,
г.Ульяновск, Россия, olmorozov-rabota@yandex.ru*

***Аннотация.** Разработана методика исследования. Произведен подбор обрабатываемых образцов (типоразмеры, материал, условия эксплуатации). Разработана физическая и расчетная модели процесса холодного пластического деформирования образцов из инструментальной теплостойкой стали X12M. Представлена методика по изучению влияния холодной пластической деформации на адгезионную способность системы «подложка-покрытие».*

***Ключевые слова:** штамп, пресс-форма, механическая активация, деформация, износостойкость, покрытие, ионно-плазменное напыление, адгезия.*

IMPROVEMENT OF THE STABILITY OF WORKING SURFACES OF A STAMPING TOOL WITH COATING AND MODELING OF VAT OF THE PROCESS OF PRELIMINARY MECHANICAL ACTIVATION OF THE SURFACE LAYER OF WORKING DETAILS OF THE STAMP

Morozov O.I., Tabakov V.P., Kokorin V.N., Zhuravlev A.S.

*Ulyanovsk state technical University,
Ulyanovsk, Russia, olmorozov-rabota@yandex.ru*

Abstract. *A research methodology has been developed. Produced selection of processed samples (sizes, material, operating conditions). A physical and computational model has been developed for the process of cold plastic deformation of specimens from X12M heat-resistant tool steel. A method for studying the effect of cold plastic deformation on the adhesive ability of the “substrate-coating” system is presented.*

Key words: *stamp, press form, mechanical activation, deformation, wear resistance, coating, ion-plasma dusting, adhesion.*

Актуальность исследования заключается в создании новой технологии получения износостойких покрытий на модифицированной рабочей поверхности инструмента, подбор режимов обработки и проектирование рабочего инструмента штампов листовой, холодной объемной и горячей штамповки из полутеплостойких и теплостойких сталей повышенной вязкости, а также пресс-форм. В настоящее время методы поверхностной модификации реализованы лишь в технологии повышения стойкости режущего инструмента (резцы, сверла и др.) и не являются эффективными для повышения стойкости пуансонов и матриц в процессах обработки металлов давлением, где необходимо производить комплексную модификацию системы «подложка-покрытие». Рабочий инструмент штампов (пуансоны и матрицы) работает в тяжелых условиях нагружения: наличие ударных, знакопеременных нагрузок; наличие особенностей сил трения между обрабатываемым материалом и инструментом и температурных режимов обработки.

Сущность предлагаемой технологии, разработанной в Ульяновском государственном техническом университете, состоит в комплексной модификации поверхностного слоя: предварительной механической активации и нанесения упрочняющих покрытий ионно-плазменным методом. При ее реализации наблюдается существенное повышение адгезии системы «подложка-покрытие», снижение теплопроводности и разупрочнения металла поверхностного слоя штампа. Наблюдаемый эффект обусловлен искажением кристаллической решетки металла, повышением плотности дислокаций при пластическом деформировании. Использование комплексной (механическая активация + упрочняющее покрытие) поверхностной модификации позволит значительно повысить стойкость, увеличить ресурс рабочих деталей штампов и пресс-форм.

Технология повышения стойкости рабочих поверхностей деталей штампов и пресс-форм из теплостойких сталей с использованием комплексной модификации заключается в следующем:

1. Предварительно проводится холодное пластическое деформирование обрабатываемой поверхности металлопроката любым традиционным способом (валками, ударным воздействием между бойками и др.). На этом этапе формируется благоприятная текстура (макро-, микро-) происходит активация и механический наклеп (деформационное упрочнение) в области рабочей зоны;

2. Окончательная модификация поверхностного слоя производится при нанесении на упрочненную рабочую поверхность износостойкого многослойного покрытия методом ионно-плазменного напыления.

Основные виды материалов, которые могут быть использованы при реализации разрабатываемой технологии – группа теплостойких и полутеплостойких инструментальных сталей, обладающих теплостойкостью более 500 °С и сохраняющих свои физико-механические характеристики при температурах выше 300-400 °С, что делает возможным их использование в качестве материала подложки при нанесении покрытий методом ионно-плазменного напыления. Допустимые габаритные размеры образцов обычно определяются размерами рабочей зоны установки «Булат» для нанесения износостойких покрытий и составляют 200x200x200 мм.

Для повышения эффективности процесса адсорбции в ряде публикаций зарубежных авторов предложено использовать механическую деформацию, заключающуюся в механической активации металла при реализации схемы одноосного сжатия заготовки [1-4]. На осно-

вании проведенных нами экспериментальных работ была предложена физическая модель, которая объединяет механическую деформацию с энергией связи между элементами рассматриваемой системы: подложка (выполняющая функции катализатора) и покрытие (выполняющая функцию реагента).

Установлено, что для повышения эффективности адсорбции необходимо уменьшить энергию активации в продольном направлении кристаллической решетки (её растяжение), что соответствует эффекту, создаваемому механической одноосной деформацией сжатия [1-3].

На рисунке 1 представлена физическая модель структурирования системы «подложка-покрытие» (фрагмент кристаллической решетки подложки) при комплексном модифицировании (холодная пластическая деформация с последующим ионно-плазменным напылением), позволяющая иллюстрировать повышение эффективности процесса адсорбции частицами вещества покрытия (реагента) на подложку.

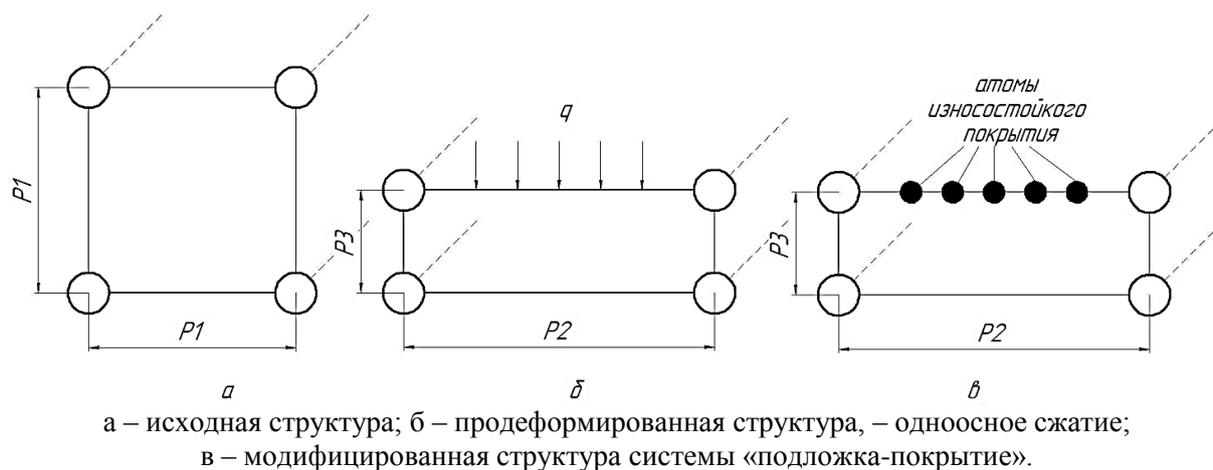


Рисунок 1 - Физическая модель структурирования системы «подложка-покрытие» при комплексном модифицировании поверхностного слоя

Как установлено в работах [1,3] зарубежных авторов, возникающее механическое напряжение увеличивает силу связи между элементами системы «подложка-покрытие», что является результатом «стягивания» атомов металла подложки при некоторой величине деформации поверхности подложки.

В предварительных экспериментальных исследованиях в качестве материала модели и образцов для была использована инструментальная теплостойкая сталь Х12М ГОСТ 5950-2000. На основании анализа литературных источников изучены результаты механических испытаний на растяжение стали Х12М и использована диаграмма испытания на растяжение (максимальное значение предела прочности σ_b составило 1422 МПа, среднее 1364 МПа).

Для более точной верификации параметров материала при создании модели были использованы результаты исследования А.Д. Хвана [8], согласно которому для стали Х12М по результатам испытаний на сжатие цилиндрических образцов была построена с целью оценки ее механических характеристик кривая течения в координатах: интенсивность напряжений (σ_i) – интенсивность деформаций (ϵ_i).

Экспериментальные испытания (осадка образцов-следов) проводились на гидравлическом прессе (номинальное усилие пресса – 1500 кН), материал образцов – полутеплостойкая инструментальная сталь Х12М, исходные размеры образцов $a*b*s_0=10x10x5$ (мм), режимы эксперимента представлены в таблице 1.

После механической активации на образцы следы было нанесено износостойкое покрытие – нитрид титана. Для нанесения износостойких покрытий были применены специализированные установки типа «Булат», используемые в лаборатории износостойких покрытий УлГТУ. Режим нанесения износостойкого покрытия методом ионно-плазменного напыления включал в себя следующие параметры: материал покрытия - нитрид титана (TiN); толщина покрытия - 3...4 мкм; температура - 480 °С.

Таблица 1 - Режимы экспериментальных исследований при одноосном сжатии

№ п/п	Материал образца	Исходные габаритные размеры образца			Усилие деформирования F, тс	Давление деформирования P, МПа	Габаритные размеры осажённых образцов			Степень деформации при одноосном сжатии ϵ , %
		a, мм	b, мм	S ₀ , мм			a ₁ , мм	b ₁ , мм	S, мм	
1	X12M	10	10	5	9	882,6	11	11	4,2	17
2					15	1470,9	12	12,5	3,6	28
3					20	1961,3	12,5	13	3,1	38
4					25	2451,6	13	13,5	2,7	47
5					30	2941,9	14	14	2,2	59

В качестве параметра, оценивающего повышение стойкости поверхностного слоя образцов, был выбран параметр адгезионной способности износостойкого покрытия – коэффициент отслоения K_o , уменьшение которого свидетельствует о повышении прочности адгезии покрытия с инструментальной основой. Для оценки параметра адгезионной способности износостойкого покрытия на основе нитрида титана предполагается использовать устройство для испытания заготовок с покрытием на отслоение [9], заключающееся в фиксировании минимального усилия сжатия пружин на момент нарушения сплошности защитного покрытия (отслоение).

С целью изучения характера напряженного и деформированного состояния тела в процессе предварительной холодной пластической деформации была разработана математическая модель процесса холодного пластического деформирования (механической активации) с использованием программного пакета LS-Dyna, представлен анализ адекватности полученной модели.

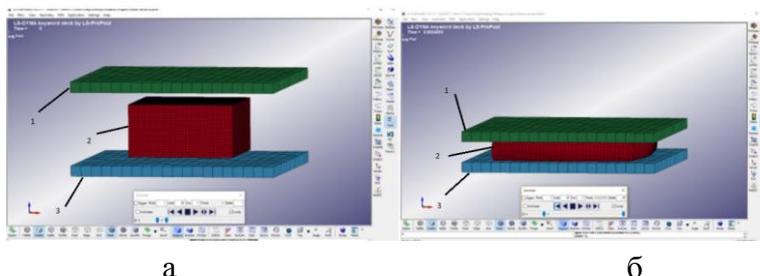
Моделирование процессов осадки проводилось с использованием программной среды LS-Dyna – многоцелевой программы, предназначенной для анализа нелинейного динамического отклика трехмерных неупругих структур. Она включает в себя полностью автоматизированный процесс решения контактных задач, а также множество функций по проверке получаемого решения позволяют успешно решать сложнейшие задачи удара, разрушения и формообразования.

Выполнение процесса моделирования состояла из 3-х основных этапов: препроцессорная подготовка; решение задачи; постпроцессорная обработка.

При работе с программой LS-DYNA требовалось вводить значения напряжений и деформаций в виде истинных напряжений и деформаций. При малых деформациях значения расчетных и истинных параметров практически идентичны. Однако, по мере возрастания деформаций эти значения существенно расходятся. Для получения данных о пластичности материала использовалась кривая деформирования после одноосного растяжения [5-7].

В результате проведенного моделирования была создана модель процесса осадки образца с габаритными размерами, соответствующим образцам, осажённым в процессе натурального эксперимента, определены и заданы физико-механические характеристики, тип и параметры материала, тип контакта, скорость осадки, карты движения бойков и время завершения процесса осадки.

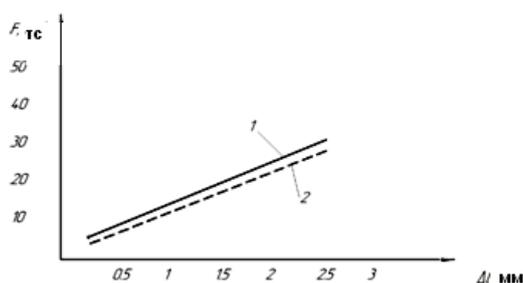
Разработанная модель процесса осадки представлена на рисунке 2.



а – до деформации, б – в процессе деформации; 1 – верхний боек; 2 – заготовка; 3 – нижний боек

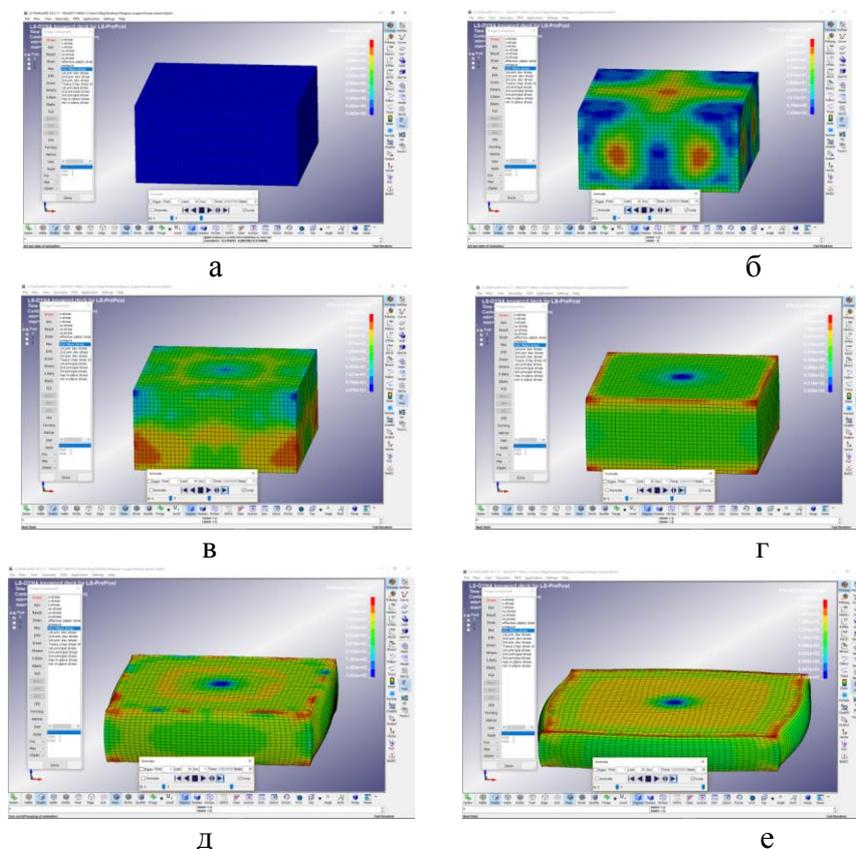
Рисунок 2 - Модель процесса осадки, выполненная в программе LS-Dyna

В качестве параметра, оценивающего адекватность физической модели осадки реальным результатам, была выбрана зависимость, полученная по результатам моделирования и натурального эксперимента, усилия осадки от степени деформации. При обработке результатов значений эксперимента и расчета в программе MS Excel была проведена аппроксимация зависимостей, графическая интерпретация которых представлена на рисунке 3. При этом среднестатистические значения отклонения результатов не превышают 15 %, что говорит об адекватности принятой модели. Погрешности расчета могут быть снижены путем увеличения участвующих в расчете элементов и, соответственно, времени расчета модели. Полученная модель, как видно из графика (рисунок 3), вполне корректно отображает результаты натурального эксперимента (расхождение кривых по значению ΔF не превышает 5...7 тс). Увеличение ΔF при деформациях, превышающих 40%, происходит в результате упрощений программного расчета, вызванных увеличенным масштабом конечно-элементной сетки. Результаты моделирования процесса осадки представлены на рисунке 4.



- 1- аппроксимированная кривая, полученная по результатам моделирования в среде LS-Dyna;
 2- аппроксимированная кривая, полученная в результате эксперимента

Рисунок 3 - График зависимости усилия от степени деформации $F=f(\Delta l)$:

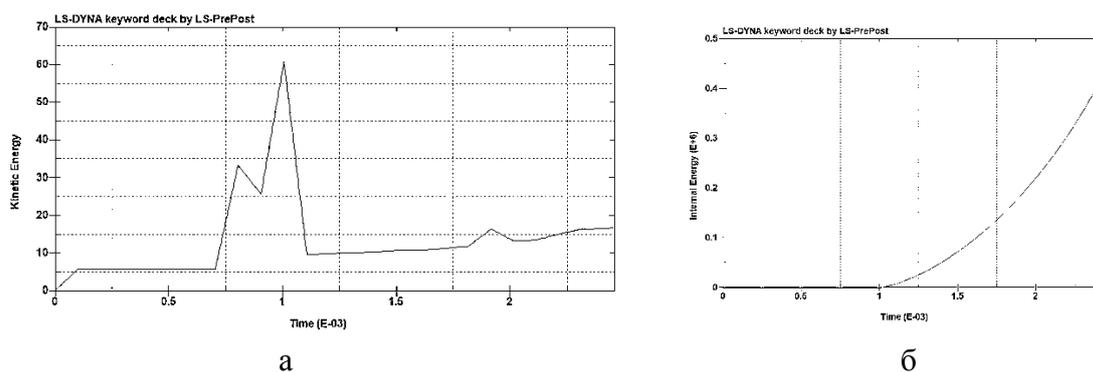


- а — до начала процесса осадки; б — в момент контакта заготовки с бойками; в — в начале процесса течения металла; г — при $\epsilon=10\%$; д — при $\epsilon=30\%$; е — при $\epsilon=50\%$

Рисунок 4 - Напряженно-деформированное состояние в процессе осадки образца

Анализ изображений на рисунке 4 (а-з) позволяет сделать вывод о характере нагружения в процессе осадки, а также о распределении и величине напряжений. Максимальные напряжения возникают по границам деформируемого образца (угловые концентраторы напряжений), причем с увеличением скорости нагружения и усилия осадки интенсивность роста напряжений повышается, что подтверждает корректность разработанной физической модели.

Результаты и обсуждение. Установлено, что в процессе механической активации подложки наблюдается изменение энергии в материале заготовки. На рисунке 5 представлены результаты изучения кинетической и потенциальной энергии в материале образцов в процессе деформации по схеме одноосного сжатия в программе LS-Dyna. Резкий скачок кинетической энергии до максимального значения характеризуется началом резкого течения металла. Дальнейшее изменение обусловлено поэтапным уплотнением зерен в процессе деформационного упрочнения. С течением времени течение металла уменьшается, поэтому изменение амплитуды кинетической энергии снижается.



а - кинетической энергии заготовки в процессе деформации; б - потенциальной энергии заготовки

Рисунок 5 - Графики изменения энергии:

Замедление роста потенциальной энергии так же связано с тем, что для начала деформации необходимо достижение напряжений, превышающих предел текучести металла. Дальнейший рост энергии обусловлен увеличением плотности дислокаций материала заготовки и необходимым для его деформирования усилием.

Анализ данных, полученных в программе LS-Dyna, позволяет сделать вывод о характере нагружения в процессе осадки, а также о увеличении растягивающих напряжений при контактной поверхности материала заготовки (до $1,6 \cdot 10^3$ МПа), что соответствует представленной физической модели, при которой наблюдается уменьшение энергии активации в продольном направлении кристаллической решетки (её растяжение). Максимальные напряжения возникают по границам деформируемого образца (угловые концентраторы напряжений), причем с увеличением скорости нагружения и усилия осадки интенсивность роста растягивающих напряжений на приконтактной поверхности повышается, что подтверждает корректность разработанной физической модели.

Выполнены следующие этапы исследования: разработана методика проведения исследования и разработки технологии повышения стойкости поверхностного слоя; произведен подбор материалов и типоразмеров обрабатываемых образцов; разработана физическая и расчетная модели процесса холодного пластического деформирования образцов из инструментальной теплостойкой стали X12M; установлена адекватность данной модели и возможность использования программных сред для изучения особенностей и режимов холодного пластического деформирования. Планируется продолжить исследования по повышению стойкости рабочих деталей штампового инструмента.

Библиографический список

1. How strain can break the scaling relations of catalysis. Alireza Khorshidi, James Vio-let, Javad Hashemi & Andrew A. Peterson. *Jornal Nature Catalysis*, volume 1, p.263–268 (2018).
2. Wang, H. et al. Direct and continuous strain control of catalysts with tunable battery elec-

trode materials. Science 354, 1031–1036 (2016)

3. Agrawal, P. M., Rice, B. M. & Thompson, D. L. Predicting trends in rate parameters for self-diffusion on fcc metal surfaces. Surf. Sci. 515, 21–35 (2002).

4. Ray Browell, Dr. Guoyo Lin. The power of nonlinear materials capabilities. Ansys solutions 2000, volume 2, number 1.

5. Чернявский А.О. Метод конечных элементов. Основы практического применения М. : Машиностроение, 2003. - 24 с.

6. Ansys в руках инженера: Практическое руководство. Каплун А.Б., Морозов Е.М., Олферьева М.А. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 272 с.

7. Фридман Я.Б. Механические свойства металлов. Изд. 3-е в двух частях. Часть вторая. Механические испытания. Конструкционная прочность. – М.: Машиностроение, 1974.

8. Хван А.Д., Хван Д.В., Осинцев А.И. Повышение стойкости инструментальной стали Х12М. Вестник Воронежского государственного технического университета, 2012. Т. 8. № 5. С. 131-134.

9. Патент RU 37 221 U1 «Устройство для испытания покрытия на отслоение» 2003135362/20, 09.12.2003 Опубликовано: 10.04.2004 Бюл. № 10, Автор (ы): Илюшкин М.В. (RU), Филимонов В.И. (RU), Филимонов А.В. (RU).

10. Табаков В.П. Работоспособность режущего инструмента с износостойкими покрытиями на основе сложных нитридов и карбонитридов титана. Ульяновск: УлГТУ, 1998. 122 с.

11. Табаков В.П. Формирование износостойких ионно-плазменных покрытий режущего инструмента. М.: Машиностроение, 2008. 311 с.

12. Верещака А.С. Работоспособность режущего инструмента с износостойкими покрытиями. М.: Машиностроение, 1993. 336 с.

13. Табаков, В.П. Работоспособность режущего инструмента с износостойкими покрытиями в условиях стесненного резания / В.П. Табаков, Д.И. Сагитов. – Ульяновск: УлГТУ, 2015. – 197 с.

УДК 669.15:620.186:539.12

ОСОБЕННОСТИ ЛЕГИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ МЕТАЛЛОВ ИМПУЛЬСНЫМИ ПЛАЗМЕННЫМИ СТРУЯМИ, ФОРМИРУЕМЫМИ ПРИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ВЗРЫВЕ ПРОВОДНИКОВ

Будовских Е.А., Башенко Л.П., Райков С.В.

*Сибирский государственный индустриальный университет,
Новокузнецк, Россия, budovskikh@mail.ru*

Аннотация. Представлен анализ результатов экспериментальных исследований, полученных методами современного физического материаловедения поверхностных слоев металлов и сплавов после электровзрывного легирования.

Ключевые слова: электровзрывное легирование, электровзрывное напыление, упрочнение поверхности металлических материалов.

FEATURES OF DOPING OF SURFACE LAYERS METAL PULSED PLASMA JETS, FORMED BY THE ELECTRICAL EXPLOSION OF CONDUCTORS

Budovskikh E.A., Bashchenko L.P., Raikov S.V.

Siberian state industrial university, Novokuznetsk, Russia, budovskikh@mail.ru

Abstract. The analysis of the results of experimental studies obtained by methods of modern physical material science of the surface layers of metals and alloys after electroexplosive alloying is

presented.

Keywords: *electroexplosive alloying, electroexplosive spraying, surface hardening of metal materials.*

Одними из перспективных методов обработки поверхности, получившими развитие в последние годы, являются электровзрывное легирование (ЭВЛ) и электровзрывное напыление (ЭВН) [1 – 3].

Диаграмма реализованных технологических процессов обработки поверхности на установке ЭВУ 60/10 показана на рисунке 1 (здесь q – плотность мощности, поглощаемая поверхностью при обработке и определяемая энергией заряда; m – масса взрываемого проводника и порошковой навески, помещаемой в область взрыва).

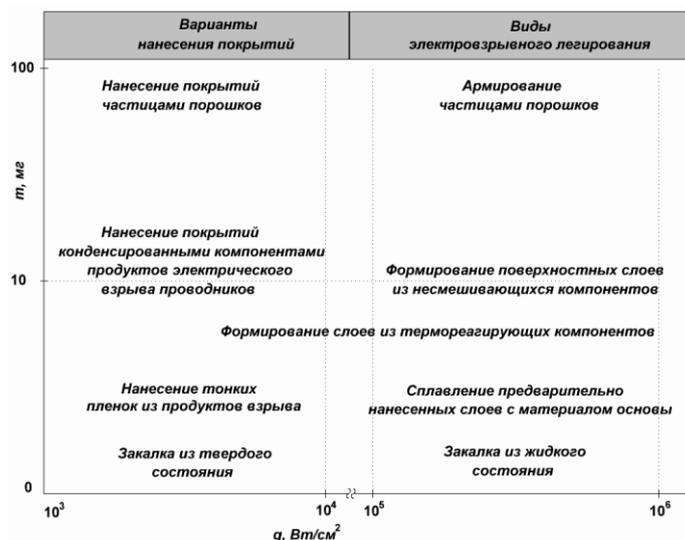


Рисунок 1 – Диаграмма технологических процессов поверхностного легирования и нанесения защитных покрытий с использованием многофазных плазменных струй, реализованных на установке ЭВУ 60/10

В первой области при значении поглощаемой плотности мощности порядка 10^3 Вт/см² в зависимости от массы взрываемого проводника возможно нанесение покрытий частицами порошка, нанесение покрытий конденсированными продуктами взрыва, нанесение тонких пленок из продуктов взрыва, закалка из твердого состояния. Масса взрываемого проводника порядка 100 мг обеспечивает нанесение покрытий частицами порошка. Уменьшение массы до значений порядка 10 мг обеспечивает нанесение покрытий конденсированными продуктами взрыва. При дальнейшем уменьшении массы взрываемого проводника содержание и дисперсность конденсированных частиц продуктов взрыва в струе уменьшается. В этом случае оказывается возможным нанесение на облучаемую поверхность тонких пленок. При малых значениях массы взрываемого проводника положительный эффект обработки достигается также вследствие импульсной закалки поверхностных слоев из твердого состояния. Во второй области, где поглощаемая плотность мощности порядка 10^5 Вт/см², обработка с использованием порошковых навесок позволяет проводить армирование оплавляемых поверхностных слоев частицами различных веществ (карбидов, оксидов, боридов и др.), помещаемых в область взрыва и переносимых на облучаемую поверхность. В случае, когда порошковые навески не используются, возможно осуществление такого вида ЭВЛ, при котором расплав, образующийся на поверхности, насыщается продуктами взрыва проводников, в качестве материала которых могут выступать, например, тонкие фольги металлов и сплавов, углеродные и другие волокна.

Перспективы дальнейших научных исследований и практических разработок в области ЭВЛ и ЭВН связываются с электровзрывным формированием на поверхности металлов и сплавов новых структурно-фазовых состояний с использованием терморезирующих компо-

ментов (рисунок 2). В этом случае наблюдается ускорение физико-химических процессов взаимодействия легирующих элементов с материалом подложки и друг с другом, сопровождающихся синтезом упрочняющих фаз (рисунок 3).

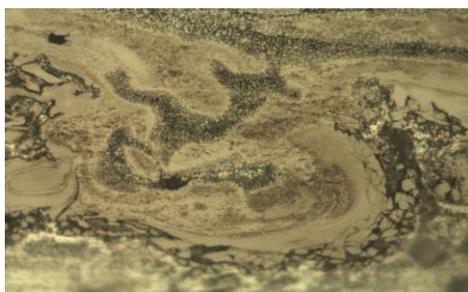


Рисунок 2 – Изображение особенностей структуры границы раздела зоны электровзрывного титанирования алюминиевой подложки.

Световая микроскопия, $\times 1000$

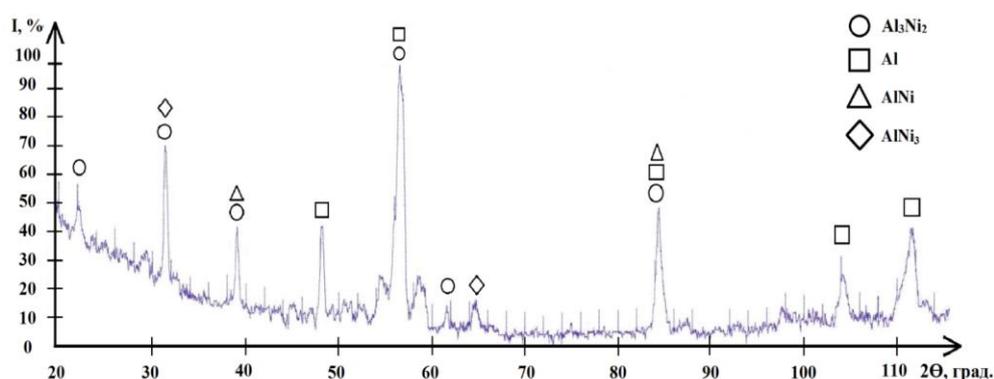


Рисунок 3 – Дифрактограмма поверхности зоны электровзрывного никелирования алюминиевой подложки

Наиболее перспективными для практического использования ЭВЛ и ЭВН являются следующие направления.

1. Упрочнение режущих и штамповых металлообрабатывающих инструментов (сверл, резцов, пуансонов, штампов и др.).
2. Упрочнение волоочильных, буровых и горно-режущих инструментов из карбидовольфрамовых твердых сплавов.
3. Защита поверхности медных электрических контактов от электроэрозионного разрушения. В настоящее время разработано более десятка видов покрытий систем W – Cu, Mo – Cu, TiB₂ – Cu, W – C – Cu и Mo – C – Cu. Максимальная площадь обрабатываемой поверхности составляет 30 см².
4. Повышение износо- и жаростойкости титановых сплавов при различных видах легирования.

При выборе номенклатуры деталей и инструментов для обработки следует исходить, прежде всего, из размеров и формы упрочняемой поверхности. Наилучшие результаты достигаются на плоских поверхностях диаметром до 30 мм.

Библиографический список

1. Багаутдинов, А. Я. Физические основы электровзрывного легирования металлов и сплавов / А. Я. Багаутдинов, Е. А. Будовских, Ю. Ф. Иванов, В. Е. Громов. – Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2007. – 301 с.
2. Романов, Д. А. Электровзрывное напыление износо- и электроэрозионностойких покрытий / Д. А. Романов, Е. А. Будовских, В. Е. Громов, Ю. Ф. Иванов. – Новокузнецк: Изд-

во «Полиграфист», 2014. – 203 с.

3. Райков, С. В. Формирование структуры, фазового состава и свойств поверхности титановых сплавов при электровзрывном легировании и последующей электронно-пучковой обработке / С. В. Райков, Е. А. Будовских, В. Е. Громов и др. – Новокузнецк: Изд-во «Полиграфист», 2015. – 290 с.

УДК 621.793.74

СОЗДАНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ПОМОЩИ ПЛАЗМЕННОГО И ЭЛЕКТРОПУЧКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПОВЕРХНОСТЬ СТАЛИ 35Л

Волокитин Г.Г.¹, Клопотов А.А.^{1,2}, Иванов Ю.Ф.³, Чумаевский А.В.⁴,
Калашников М.П.⁴, Волокитин О. Г.¹, Безухов К.А.¹

¹Томский государственный архитектурно-строительный университет, г.Томск

²Национальный исследовательский Томский государственный университет, г.Томск

³Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск

⁴Института физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, vgg-tomsk@mail.ru

Аннотация. Представлены результаты применения гибридной технологии, сочетающей плазменное напыление порошка ПГСР-4 на активированную поверхность и последующим облучением интенсивным импульсным электронным пучком. Установлено, что наиболее высокой износостойкостью обладают образцы, подвергнутые комплексной обработке, сочетающей формирование плазменно-напыленного слоя и последующее облучение электронным пучком с плотностью энергии пучка электронов 20 Дж/см².

Ключевые слова: плазма, порошки, интенсивный импульсный электронный пучок, элементный и фазовый состав, структура, свойства.

Введение

Модифицирование поверхности стали при плазменном напылении порошка из семейства ПГСР на активированную поверхность позволяет получить оплавление поверхности и перемешиванием наносимых материалов с материалом подложки. Из литературных данных следует, что физико-механические свойства и структурно-фазовые состояния покрытий, созданные плазменным методом, зависят от многих факторов [1,2]. Таких как химический состав материала частиц и их распределение по размерам, состава материала подложки. В то же время технологические параметры установки также оказывают значительное влияние на адгезионные свойства и пористость покрытий. Применение комбинированных технологий, сочетающих последовательное использование напыления плазменных покрытий для получения композиционных покрытий с наполненной структурой, которые затем подвергались воздействию импульсных сильноточных электронных пучков. Такая гибридная технология в многих случаях позволяет значительно изменить физико-механические и трибологические свойств материала.

В данной работе представлены результаты по созданию на поверхности стали 35Л, износостойких покрытий, путем плазменного напыления порошка ПГСР-4 и последующим облучением интенсивным импульсным электронным пучком модифицированной таким образом поверхности.

Материал и методика эксперимента

На первом этапе в работе создали покрытие на поверхности образцов из стали 35Л при помощи оригинальной плазменной установки с двумя плазменными генераторами [3]. Такое одновременное использование двух плазменных генераторов позволяет создавать одновременное расплав на поверхности обрабатываемой детали, а также нагрев и внедрение в образованный расплав частиц наносимого порошка системы ПГСР-4. В качестве плазмообразующего газа использовался азот.

На втором этапе в работе проводили облучение модифицированного слоя стали при помощи интенсивного импульсного электронного пучка на установке, оснащенной импульсным электронным источником на основе плазменного катода с сеточной стабилизацией плазменной границы [4]. Импульсный электронный пучок имел следующие параметры: энергия ускоренных электронов 18 кэВ, плотность энергии пучка электронов 20 Дж/см² и 40 Дж/см², длительность импульсов воздействия пучка электронов 200 мкс, частота следования импульсов 0,3 с⁻¹, количество импульсов 10; облучение проводили в аргоне при остаточном давлении 0,02 Па.

Для плазменного напыления был использован порошок системы Ni-Cr-B-Si марки ПГСР-4 (0,6-1,0 % С, 15-18% хрома, 3,0-4,5 % кремния, 3,0-3,8 % бора, железа не более 5 %, остальное никель) с фракцией 80÷100 мкм.

Для основы была использована сталь марки 35Л. Химический состав приведен в таблице 1. Сталь 35Л относится к перлитным. Стали данного класса в основном работают в условиях при действии средних статических и динамических нагрузок и в температурном интервале от -40 до +350 °С. Из стали изготавливают станины прокатных станков, зубчатые колеса, катки, валки, колес вагонеток и других деталей

Таблица 1 - Химический состав в стали 35Л (ат.%)

C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu
0.32÷0.4	0.2÷0.52	0.4÷ 0.9	до 0.3	до 0.045	до 0.04	до 0.3	до 0.3

В данной работе для исследования поверхностного слоя были использованы следующие методы. Структурные исследования модифицированного поверхностного слоя стали до и после воздействия пучка электронов, проводились методами сканирующем электронном микроскопе SEM-7500FA JEOL.

Микротвердость модифицированного слоя, исследовали на приборе ПМТ-3 при помощи алмазной пирамидкой Берковича. Данные трибологических испытаний были получены на трибометре и универсальной машине трения УМТ-1.

Результаты эксперимента

Плазменное напыление порошка ПГСР-4 на активированную поверхность стали 35Л приводит к формированию в приповерхностном слое как многофазной и многоэлементной структуры, так и разномасштабной градиентной структуры. Это подтверждается структурными исследованиями. Так же методом электронной микроскопии было установлено, что воздействие низкоэнергетичного сильноточного электронного пучка на поверхность, созданную плазменным напылением порошка ПГСР-4, приводит к залечиванию микро- и макропор. Этот процесс сопровождается выглаживанием поверхности покрытия, формированием ячеек высокоскоростной дендритной кристаллизации субмикронных размеров (рисунок 1).

Исследования микротвердости модифицированного слоя, полученного комбинированной обработки поверхности стали показало, что его микротвердость превышает микротвердость подложки (сталь 35Л) в 4,6-6,5 раз. При такой обработке был сформирован упрочненный слой толщиной до 1500 мкм.



Рисунок 1 - Микрофотографии модифицированной поверхности образцов стали, созданной плазменным напылением порошка ПГСР-4, и последующем облучением интенсивным импульсным электронным пучком при длительности импульса 200 мкс, плотности энергии пучка электронов 20 Дж/см²; количество импульсов воздействия пучка электронов 10

Трибологические испытания стали 35Л в исходном состоянии и после модифицирования позволили установить, что наиболее высокой износостойкостью обладают образцы с модифицированной поверхностью, подвергнутые комплексной обработке, сочетающей формирование плазменно-напыленного слоя и последующее облучение электронным пучком с плотностью энергии пучка электронов 20 Дж/см^2 . В этом случае износостойкость материала превышает износостойкость исходной стали более чем в 4 раза. На образцах стали с модифицированной поверхностью установлено, что коэффициента трения в течении длительного времени при испытаниях остается постоянным. Это также свидетельствует о высоком уровне износостойкости материала.

Данные трибологических испытаний модифицированного слоя, представлены на рисунке 2. На этой микрофотографии хорошо видны особенности строения дорожек износа. Видно, что на поверхности стального образца после плазменного напыления порошка ПГСР-4 имеется достаточно большое количество продуктов износа в виде окисленного материала исходного образца. Такое строение дорожек свидетельствует о нормальном механохимическом изнашивании при трении. На поверхности трения наблюдаются дорожки трения с многочисленными участками вырывов. Процесс износа можно связать с процессом пластического оттеснения и микрорезания продуктами износа (частицами карбидов и боридов).

Выводы:

1. Отработаны оптимальные режимы плазменного напыления с целью создания износостойких покрытий на активированную поверхность подложки.
2. Установлено, что при плазменном напылении порошка ПГСР-4 на активированную поверхность детали возникает «переходная» зона, образованная вследствие взаимодействия жидкой фазы детали с материалом напыляемого порошка.
3. Трибологические испытания стали 35Л в исходном состоянии и после модифицирования показали, что наиболее высокой износостойкостью обладают образцы, подвергнутые комплексной обработке, сочетающей формирование плазменно-напыленного слоя и последующее облучение электронным пучком с плотностью энергии пучка электронов 20 Дж/см^2 .
4. Разработанный способ является перспективным для создания износостойких покрытий на стали 35Л с высокой прочностью сцепления.



Рисунок 2. Микрофотография трека износа поверхности покрытия

Библиографический список

1. Кудинов В. В. Плазменные покрытия. 1977. Москва: Наука. 172 с.
2. Соснин Н. А., Ермаков С. А., Тополянский П. А. Плазменные технологии. Руководство для инженеров (Санкт-Петербург: Политехнический университет. 2008. 408 с.
3. Волокитин Г. Г. и др. Современные тенденции модифицирования структуры свойств материалов. 2015. Томск: НТЛ.
4. Коваль Н. Н. и др. Электронно-ионно-плазменная модификация поверхности цветных металлов и сплавов. 2016. Томск: НТЛ.

СЕКЦИЯ 4: ТЕПЛО- И МАССОПЕРЕНОС В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ И АГРЕГАТАХ. РЕСУРСО- И ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ, ЭКОЛОГИЯ И УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ

УДК 628.544

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТВАЛЬНЫХ ШЛАМОВ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ В КАЧЕСТВЕ ВТОРИЧНОГО МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

Кривошеев С.В.¹, Гордиевский О.И.¹, Ноздрин И.В.², Гараев Р.Г.¹

¹АО «РУСАЛ – Новокузнецк»,

г. Новокузнецк, Россия, gordej87@mail.ru

²Сибирский государственный индустриальный университет,

г. Новокузнецк, Россия, kafcmet@sibsiu.ru

Аннотация. В работе рассмотрены характеристики отвальных цинксодержащих шламов химических предприятий по производству искусственных волокон Сибирского федерального округа. Систематизированы данные по количеству, химическому и фазовому составу шламов. Показана возможность пиро- и гидрометаллургической переработки данных материалов. Показана необходимость предварительной подготовки шламов к переработке. Сформулированы технологические рекомендации для разработки экономически рентабельных процессов получения товарных сульфата и оксида цинка.

Ключевые слова: шламы химических производств, пиро- и гидрометаллургическая переработка, сульфат и оксид цинка.

USE OF DUMP SLIMES CHEMICAL THE ENTERPRISES AS SECONDARY METALLURGICAL RAW MATERIALS

Krivosheyev S.V.¹, Gordiyevsky O.I.¹, Nozdrin I.V.²

¹ JSC «RUSAL — Novokuznetsk»,

Novokuznetsk, Russia, gordej87@mail.ru

²Siberian state industrial university,

Novokuznetsk, Russia, kafcmet@sibsiu.ru

Abstract. In work characteristics dump the containing zinc slimes of the chemical companies for production of artificial fibers of Siberian Federal District are considered. Data on quantity, the chemical and phase composition of slimes are systematized. An opportunity pyro- and hydrometallurgical processing of these materials is shown. Need of preliminary preparation of slimes for processing is shown. Technological recommendations for development of economically profitable processes of receiving commodity sulfate and oxide of zinc are formulated.

Keywords: slimes of chemical productions, pyro - and hydrometallurgical processing, sulfate and oxide of zinc.

Цинк относится к группе основных по объемам производства и потребления цветных металлов. В 2018 г. его производство составило около 14 млн. тонн уступая лишь алюминию и меди. При этом потребление цинка неуклонно растет год от года. В связи с этим пропорционально увеличивается количество цинксодержащих отходов и неизбежно встают вопросы

по их утилизации. Отечественной цинковой отраслью в настоящее время освоены процессы переработки богатых отходов с содержанием цинка более 30%, а более бедные материалы практически не используются в связи с высокими затратами на их доставку [1]. Однако рост количества накопленных отходов, обострение экологических вопросов, связанных со складированием и хранением и ужесточение природоохранного законодательства выводит задачу их переработки на первый план. Достаточно высокие цены на основные цветные металлы на мировом рынке делает решение данной задачи экономически привлекательной.

Инициатором активных работ в этом направлении стал флагман российской цинковой отрасли – Челябинский цинковый завод. Вопросы использования вторичного сырья встали на повестку дня из-за острого дефицита цинковых концентратов, обусловленного недоступностью отечественного сырья, связанного с переделом собственности в добывающих отраслях, возросшей стоимостью цинка на мировом рынке и затрат на логистику вследствие роста тарифов на перевозки. В рамках заводской программы «Сырье» были предприняты усилия по расширению рудной базы цинковых концентратов, аттестованы характеристики и запасы вторичного цинка, представленные отходами предприятий черной и цветной металлургии, а также ряда химических производств, проведены исследовательские и проектные работы по внедрению новых и модернизации действующих технологических процессов для переработки вторичного сырья. К данным работам привлекались сотрудники и студенты Сибирского государственного индустриального университета. Исследования проводились совместно с инженерно-техническим центром Челябинского цинкового завода.

Для разработки эффективной технологии извлечения цинка из отходов, в первую очередь, необходимо аттестовать данные материалы по количеству и составу. В работе обобщены сведения о видах, количестве и химическом составе цинксодержащих шламов от очистки сточных вод и отработанных технологических растворов отечественных предприятий по производству искусственных волокон и проведена комплексная аттестация запасов, химического и минералогического состава шламов предприятий по производству искусственных волокон Западно-Сибирского региона (ООО «Сибволокно», ООО «Красноярские волокна»). Общее количество накопленных цинксодержащих материалов оценивается около 1,5 млн. тонн (до 200 тыс. тонн по цинку). В таблице 1 обобщены сведения из доступных литературных источников по количеству цинксодержащих шламов различных химических производств, имеющих схожий химический и вещественный состав [2]. Количество цинка в шламах сопоставимо с годовыми программами крупных цинковых заводов.

На примере разработок способов утилизации цинксодержащих отходов и опыта их применения на предприятиях Сибирского федерального округа (ООО «Сибволокно», ООО «Красноярские волокна» и др.) разработаны технологические рекомендации, обеспечивающие максимальную эффективность процессов переработки подобных материалов.

Таблица 1 – Характеристики шламов химических предприятий

Предприятие	Кол-во цинка в шламах, тыс. т	Содержание цинка с шламах, %
ООО «Сибволокно» г. Зеленогорск, Красноярский край	25,0	18,0-42,0
ООО «Красноярские волокна», г. Красноярск	20,0	10,0-22,0
Балаковский завод волокнистых мат-лов, г. Балаково, Саратовская область	103,0	13,0-24,0
РУП ПО «Химволокно», г. Светлогорск, Белоруссия	24,0	34,0-42,0
ПО «Химволокно», г. Калинин	15,0	9,0-12,0
НПО «Химволокно», г. Барнаул	2,0	24,0-26,0
ОАО «Азот», г. Кемерово	0,8	24,0-34,0

Цинксодержащие шламы образуются при производстве искусственных волокон по технологии, где используется сульфат цинка для формирования волокон через фильеры. Осадительная ванна - водный раствор, содержащий серную кислоту, сульфат цинка и сульфат натрия. Струи, выходящие из фильеры, осаждаются (коагулируют) вследствие образования цинк - ксантогенатных связей и десольватирующего действия электролитов. Нейтрализуют отработанный раствор кальцинированной содой или известковым молоком. В итоге образуется суспензия карбоната цинка, которая направляется в отстойник. Осадок представляет собой пастообразный, немного липкий порошок грязно-серого цвета, не растворимый в воде [3].

По данным технических отчетов предприятий установлено, что общее количество цинка в шламоотстойниках «Красноярских волокон» и «Сибволокна» и составляет около 20 000 и 25 000 тн по цинку соответственно при среднем содержании цинка от 14 до 32 %. Для аттестации химического, гранулометрического и фазового состава шламов производился отбор проб из различных мест отстойников с помощью стальных штанг: по периметру отстойников в теплое время года, с поверхности - зимой. Глубина отбора проб варьировалась от 0,3 до 4 м. Установлено, что цвет образцов зависит от содержания основных примесей и изменяется от светло-серого до светло-коричневого или бурого. Во всех образцах присутствуют остатки целлюлозного волокна существенно повышающие влагоудерживающую способность шлама. Материал представляет собой глиноподобную массу влажностью от 40 до 80%. Крупность частиц материала находится в пределах 0,1 – 2,5 мм. Насыпной вес отобранных проб находится в диапазоне 0,87 – 1,25 г/см³, а плотность (истинная) 1,60 – 1,68 г/см³ [4].

Результаты химического анализа отобранных проб приведены в таблице 2. Для сравнения приведены составы цинксодержащих шламов производства искусственных волокон на Балаковском заводе волокнистых материалов и Светлогорского РУП «Химволокно» (республика Беларусь), аттестованных в химической лаборатории Челябинского цинкового завода.

Таблица 2 – Химический состав цинксодержащих шламов предприятий искусственных волокон

Компонент	Химический состав образцов шлама, % масс.			
	Красноярск	Зеленогорск	Балаково	Светлогорск
Цинк общий	10,8 - 22,3	14,2 - 29,6	21,2	46,7
Цинк растворим.	н/о	18,6	13,6	45,7
Цинк водораств.	н/о	0,33	0,12	0,36
Железо	0,80 - 1,65	1,92 – 2,70	1,5	1,55
Свинец	0,029	0,21	0,041	0,13
Кадмий	н/о	0,0004	0,005	0,0033
Медь	0,022	0,009	0,011	0,011
Никель	н/о	0,012	0,009	0,011
Кобальт	н/о	0,004	0,0031	0,0023
Олово	н/о	0,023	0,041	Н/о
Хлор	н/о	0,071	н/о	0,028
Фтор	н/о	0,044	н/о	0,005
Алюминий	0,95	3,05	н/о	н/о
Мышьяк	н/о	0,007	0,0026	0,001
Сурьма	н/о	0,0025	0,0018	0,0048
Кремнезем	0,5	7,21	11,2	10,97
Оксид кальция	н/о	1,73	10,3	0,19
Сера общая	н/о	16,27	16,9	1,76
Оксид магния	н/о	Н/о	0,79	0,24

Анализ химического и фазового состава шламов показывает, что цинк в них представлен карбонатами, сульфатами и сульфидами. Основными балластными примесями являются оксиды кальция и кремния. Наблюдается большой разброс данных по химическому со-

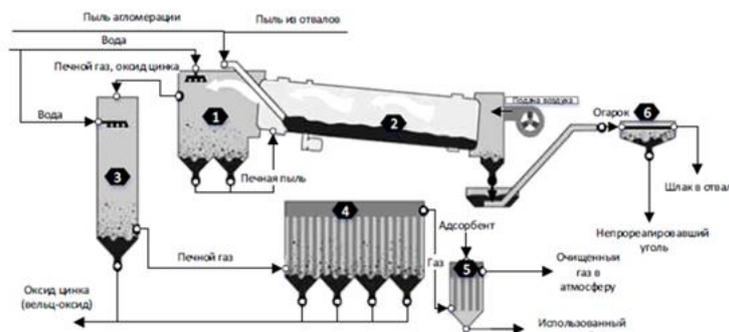
ставу шламов даже в пределах одного предприятия, что определено как изменениями параметров технологических режимов предприятий, так и условиями складирования и хранения отходов. Общее содержание цинка в рассматриваемых материалах варьируется в пределах 11 – 47 %, окиси кальция – 2-10 %, окиси кремния – 1-11 %. Подтверждено наличие сульфидной серы в образцах шламов, достигающих, в некоторых случаях, 2 %. Следует отметить наличие в шламах остатков целлюлозного волокна и, в ряде случаев, следов органических примесей, которые негативно влияют на процессы прямого выщелачивания шламов и фильтрования продуктов. Влажность шламов в шламонакопителях составляет 70-90 %, после естественной сушки на воздухе снижается до 30-40 %.

Несмотря на схожесть технологий получения синтетических волокон и переработки сточных вод на этих предприятиях содержание цинка и минералогический состав отобранных проб существенно отличается. Так в образцах шламов с ООО «Красноярские волокна» содержание цинка существенно ниже, чем в пробах, отобранных на ООО «Сибволокно». Кроме того содержание примесей в первом случае значительно выше – по всей видимости это определяется тем, что в шламонакопители направлялись сточные воды со всех смежных производств, в том числе и хозяйственные. Высокое содержание цинка в шламах Светлогорского РУП «Химволокно» объясняется использованием для нейтрализации кислых стоков раствора каустической соды вместо известкового молока на остальных сравниваемых предприятиях.

Достаточно высокое содержание цинка, фазовый состав и незначительное содержание «критических» примесей позволяют перерабатывать данные материалы на действующих производствах по производству цинка. Опыт переработки шламов подтверждает эффективность применения для этих целей процесса вельцевания [5]. Экономически эффективное содержание цинка в шламах, при этом, должно превышать 14%. Прямое выщелачивание шламов показывает низкое извлечение цинка, сопровождаемое расстройством штатного технологического процесса. Это связано с наличием в данных материалах карбонатов и органических примесей, обусловленных присутствием остатков вискозного волокна и продуктов жизнедеятельности сложившегося биоценоза в районе размещения шламонакопителей. Таким образом, для удаления органической составляющей в исследуемых материалах рекомендуется введение технологической стадии окислительного обжига (прокалки) шламов.

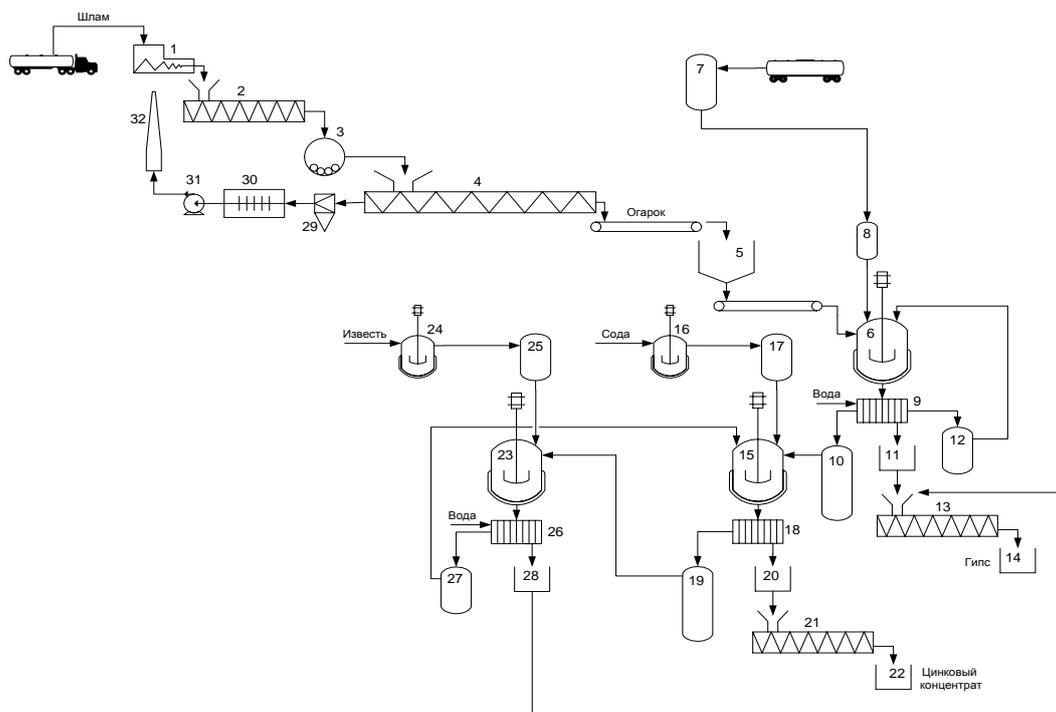
В связи со сложившейся структурой географического расположения в России действующих цинковых заводов расстояние до ближайших предприятий составляет не менее 2000 км, что не позволяет обеспечить текущую положительную рентабельность доставки шламов и извлечения цинка из за высоких логистических затрат даже при сравнительно высоких ценах на цинк, превышающих в настоящее время 2000 долларов за тонну. Этот факт вызывает необходимость разработки мобильных технологий переработки шламов на месте.

К заслуживающим внимания, следует отнести предложение по переработке подобных материалов по стандартной схеме карботермического восстановления шламов коксом или углем во вращающейся трубчатой печи для обжига керамзита [6]. Принципиальная технологическая схема вельцевания приведена на рисунке 1.



1 – камера осаждения печной пыли; 2 – трубчатая печь; 3 – холодильник;
4 – рукавный фильтр; 5 - камера доочистки газа; 6 – сепаратор

Рисунок 1 – Схема вельцевания цинксодержащих шламов



- 1 – шнековый питатель влажного шлама; 2 – сушильный барабан; 3 – шаровая мельница; 4 – вращающаяся обжиговая печь; 5 – бункер охлажденного огарка; 6 – реактор выщелачивания; 7 – бак для хранения серной кислоты; 8 – бак-дозатор серной кислоты; 9,18,26 – фильтр-прессы; 10,19 – накопительный бак для раствора; 11,14,22,28 – емкости для твердых продуктов (кеков); 12,27 – накопительный бак для промвод; 13 – сушильный (прокалочный) барабан для гипса; 15 – реактор осаждения цинкового концентрата; 16 – реактор приготовления содового раствора; 17 – бак-дозатор содового раствора; 21 – сушильный барабан для цинкового концентрата; 23 – реактор для регенерации щелочи; 24 – реактор для приготовления известкового молока; 25 – бак-дозатор известкового молока; 29 – циклон; 30 – электрофильтр; 31 – дымосос; 32 – санитарная труба.

Рисунок 2 - Аппаратурная схема переработки шламов вязкого производства

Существенное снижение капитальных затрат достигается за счет использования широко распространенного стандартного оборудования для получения керамзита, а высокая концентрация цинка в получаемой вельцокиси (более 50 %) делает процесс переработки высокоэкономичным. К недостаткам рассматриваемой технологии следует отнести необходимость использования дорогостоящего специфического оборудования, применения громоздкой системы охлаждения отходящих газов и улавливания вельцокиси, а также высокие профессиональные требования к обслуживающему процесс персоналу.

Учитывая особенности расположения рассматриваемых химических предприятий, сложившуюся приобъектную инфраструктуру, обеспеченность кадровыми ресурсами и конъюнктуру потребления возможных продуктов в качестве базовой технологии по переработке цинксодержащих шламов, по нашему мнению, в настоящее время наиболее целесообразно рассматривать гидрометаллургическую схему извлечения цинка в виде сульфата или оксида цинка. Применение таких процессов обеспечивает возможность использования высокопроизводительного стандартного оборудования, обеспечивающего высокие технологические показатели и дешевых недефицитных реагентов для выщелачивания, например, серную кислоту. Высокая мобильность, перенастраиваемость и корректировка технологического процесса выщелачивания, очистки растворов и выделения готовых продуктов обеспечивает получение материалов высокого качества при низкой себестоимости. В качестве примера на рисунке 2 приведена одна из возможных аппаратурно-технологических схема гидрометаллургической переработки шламов вязкого производства [7]. Особенностью предлагаемых технологий является необходимость включения обязательной сушки и прокалки шламов, что обусловлено их

высокой влагоудерживающей способностью и наличия органических примесей.

Библиографический список

1. Тарасов А.В. Металлургическая переработка вторичного цинкового сырья / А.В. Тарасов, А.Д. Бессер, В.И. Мальцев. – М.: Гинцветмет, 2004, 219 с.
2. Павловская Е.Д. Комплексная аттестация цинксодержащих шламов предприятий по производству искусственных волокон западно-Сибирского региона / Е.Д. Павловская, Е.А. Чистюхин, Х.О. Джалолов, И.В. Ноздрин. - Наука и молодежь: проблемы, поиски, решения : сб. тр. Всерос. науч. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых / Сиб. гос. индустр. ун-т ; Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2017. – Вып. 21. – Ч. II. Естественные и технические науки. – С. 275 – 277.
3. Серков А. Т. Вискозные волокна / А. Т. Серков - М.: «Химия», 1981. – 296 с.
4. Тарасов А.В. Производство цветных металлов и сплавов. Справочник в 3-х томах. Т. 3. Вторичная металлургия тяжелых цветных металлов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2008., С. 199 – 206.
5. Козлов П.А. Вельц-процесс / П.А. Козлов. – М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2002. - 197 с.
6. Отчет о научно-исследовательской работе «Исследование возможности утилизации цинксодержащих шламов ОАО «Сивинит». - ООО «Аэрационные системы», г. Красноярск, 2011.- 48 с.
7. Технологический регламент производства по получению цинкового купороса. – ТОО Проектно-инжиниринговый центр «Литера 3» г. Усть-Каменогорск, 2010. – 57 с.

УДК 336.64

ОЦЕНКА ТРЕБУЕМОЙ ДОХОДНОСТИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ КОМПАНИЙ НА ОСНОВЕ СУБЪЕКТНО-ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОДХОДА

Галевский С.Г.

*Санкт-Петербургский горный университет,
Санкт-Петербург, Россия, sgalevskii@gmail.com*

***Аннотация.** В данной статье разработан субъектно-ориентированный подход к определению требуемой доходности. Предложена субъективная мера риска, учитывающая особенности восприятия риска инвестором и его осведомленность. На основе концепции ответственности риска и доходности, разработано уравнение, отражающее взаимосвязь между субъективной мерой риска и уровнем доходности. Все это позволяет подходить к определению требуемой доходности в полной мере индивидуально для каждого инвестора.*

***Ключевые слова:** Риск и доходность, требуемая доходность, субъектно-ориентированный подход.*

ASSESSMENT OF THE REQUIRED REVENUE OF METALLURGICAL COMPANIES BASED ON A SUBJECT-ORIENTED APPROACH

Galevskii S.G.

*Saint-Petersburg mining university,
Saint-Petersburg, Russia, sgalevskii@gmail.com*

***Abstract.** This article developed a subject-oriented approach to determining the required return. A subjective measure of risk is proposed, taking into account the particular perception of risk by the investor and his awareness. Based on the concept of compliance of risk and return, an equation has been developed that reflects the relationship between the subjective measure of risk and the level of return. All this allows to approach the definition of the required yield in full individually for*

each investor.

Keywords: *risk and return, required return, subject-oriented approach*

Залогом устойчивого развития любой – в том числе металлургической – компании является выполнение всех принятых на себя обязательств и оправдание ожиданий инвесторов. Именно это дает компании возможность привлекать финансовые ресурсы на выгодных условиях и, таким образом, реализовывать проекты, обеспечивающие рост объемов и качества производимой продукции, оптимизацию потребления ресурсов, соответствие экологическим стандартам и т.д. В свою очередь, любые проекты на стадии обоснования их целесообразности нуждаются в критериях, способных отделить эффективные начинания от неэффективных. Требуемая доходность, показывающая минимально приемлемый с учетом риска уровень отдачи на вложенный капитал, удовлетворяющий ожидания инвестора, является одним из важнейших таких показателей, без которого фактически невозможна оценка эффективности любого проекта и, соответственно, принятие обоснованного управленческого решения.

При этом не существует единой универсальной методики для определения требуемой доходности. Для расчета этого параметра используются: модель оценки финансовых активов (САРМ), в т.ч. с разнообразными корректировками; модель дисконтированных дивидендов; данные о текущей или исторической дивидендной доходности с корректировками на предполагаемый темп роста; цена заемного капитала, скорректированная на премию за риск; рыночная доходность, скорректированная на уровень риска; мультипликатор «цена/прибыль» и многие другие способы. В соответствии с исследованиями [1-4], как в англосаксонских странах (США, Великобритания, Канада), так и в странах Континентальной Европы (Германия, Франция, Нидерланды) наиболее популярным способом определения требуемой доходности является модель САРМ. Подобные выводы подтверждаются и на основании локальных исследований, посвященных изучению ситуации в отдельных странах – например, Австралии [5] или Чешской Республики [6]. Однако необходимо принимать во внимание, что модель оценки финансовых активов, как и большинство других методик, устанавливает объективную зависимость между риском вложений и требуемой доходности, исключая из оценки ее величины субъективные предпочтения самого инвестора. При этом, согласно указанным выше исследованиям, зачастую требуемая доходность определяется именно на основании ожиданий инвестора: во Франции и Нидерландах этот способ оказался вторым по популярности, в то время как в Германии определение требуемой доходности на основании ожиданий инвесторов оказалось даже более распространено, чем модель САРМ. Таким образом, приходится поставить под сомнение целесообразность определения требуемой доходности исключительно на основе неких объективных показателей, когда та доходность, которую инвестор должен получать по тому или иному активу не зависит от его предпочтений и эти предпочтения полностью исключены из процесса ее вычисления.

Представляется, однако, что необходимо различать риск как некую объективную сущность и субъективное восприятие риска человеком (инвестором в том числе). Очевидно, что из-за различий между людьми одна и та же величина риска будет восприниматься по-разному, в диапазоне от полного игнорирования этого риска (риск-нейтральный инвестор) до признания такой величины риска неприемлемой (инвестор-абсолютный рискофоб). Различия в восприятии риска повлекут за собой и разную оценку требуемой доходности: если в первом случае инвестор готов будет вложить средства в рискованный актив безо всякой дополнительной премии за риск, то во втором случае никакая доходность не сподвигнет инвестора рисковать своими деньгами.

С учетом вышесказанного, необходимо предложить субъекто-ориентированный подход к определению требуемой доходности и дополнить базовый для всех рассмотренных методик алгоритм «оценка объективного уровня риска – вычисление требуемой доходности – выбор актива для инвестирования по соотношению объективного риска и доходности» еще одним звеном: оценкой субъективного уровня риска конкретным инвестором.

В качестве объективной меры риска автором предлагается ожидаемый размер потерь,

определяемый следующий образом:

$$R = \sum_{i=1}^n (k_f - k_i) * p_i * c_i \quad (1)$$

где k_f - доходность безрискового актива;

k_i - доходность данного актива при i -м исходе;

p_i - вероятность наступления i -го исхода;

c_i - параметр выбора.

Параметр c_i необходим для придания данной мере риска одностороннего характера и определяется следующим образом:

$$c_i = \begin{cases} 0, & k_f - k_i < 0 \\ 1, & k_f - k_i > 0 \end{cases} \quad (2)$$

Следует обратить внимание на то, что в данном случае потери определяются не как потери собственно вложенного капитала (т.е. как отрицательная доходность), а как упущенная выгода по сравнению с безрисковой альтернативой. Таким способом подчеркивается тот факт, что слишком низкая доходность (ниже безрисковой) негативно воспринимается инвестором, оценивающим эффективность вложений с точки зрения экономической, а не бухгалтерской прибыльности.

В рамках данной работы выдвигается гипотеза о схожей природе восприятия риска и восприятия физических раздражителей (света, звука, веса и т.п.). Это позволит определять субъективную меру риска при помощи психофизических законов восприятия, достаточно давно выведенных и экспериментально подтвержденных. Психофизические законы восприятия устанавливают зависимость между силой воздействия раздражителя (в нашем случае – ожидаемый размер потерь) и силой ощущения, которые этот раздражитель вызывает у наблюдателя (в нашем случае – субъективное ощущение риска). Долгое время единственным таким законом считался предложенный еще в XIX веке закон Фехнера (закон Фехнера-Вебера), однако в настоящее время существуют и другие психофизические законы – например, закон Стивенса. Закон Фехнера предполагает логарифмическую зависимость между интенсивностью раздражителя и ощущений, закон Стивенса – степенную. Ю. Забродин предложил обобщающий психофизический закон (закон Забродина), который примирял законы Фехнера и Стивенса, ставя при этом интенсивность ощущений в зависимость не только от интенсивности раздражителя, но и от осведомленности человека (в нашем случае – инвестора) о процессе ощущения. При нулевой осведомленности закон Забродина соответствует закону Фехнера, при абсолютной – закону Стивенса. Таким образом, в настоящей работе представляется целесообразным использовать обобщающий закон Забродина, причем не только из-за его более универсального характера, но и потому, что в нем используется характеристика самого инвестора, обеспечивающая индивидуальный характер разработанной меры риска.

В общем виде закон Забродина является решением следующего дифференциального уравнения:

$$\frac{ds}{s^z} = K * \frac{dR}{R}, \quad (3)$$

где R - интенсивность раздражителя (ожидаемый размер потерь);

S - ощущение риска;

K - константа, призванная обеспечить сопоставимость интенсивности раздражителя и вызываемых ощущений;

z – константа, характеризующая осведомленность человека (0 – полная неосведомленность, 1 – абсолютная осведомленность).

Решение этого уравнения относительно S дает следующее выражение:

$$\frac{ds}{s^z} = K * \frac{dR}{R}, \quad (4)$$

где C - константа, возникающая при интегрировании.

Для дальнейшего преобразования этого выражения необходимо определиться, во-первых, с сущностью показателя ощущений риска, во-вторых, осуществить классификацию риска в зависимости от интенсивности испытываемых ощущений.

Поскольку ощущение риска определяется в зависимости от ожидаемых потерь, можно утверждать, что S показывает ожидаемые потери по активу с учетом особенностей восприятия исходных данных инвестором. Иными словами, ощущение риска представляет собой своеобразное «обесценение» рискованного актива в глазах инвестора. Параметр S показывает, насколько данный актив менее ценен по сравнению с безрисковым активом, требующим аналогичных вложений и обеспечивающим такую же доходность. Соответственно, ощущение риска должно колебаться в пределах от 0 (ценность актива в глазах инвестора равна ценности безрискового аналога) до 1 (ценность актива в глазах инвестора равна нулю, инвестирование нецелесообразно при любых условиях).

В связи с этим необходимо обозначить три вида риска (области риска) в зависимости от возникающего у инвестора ощущения риска:

- нулевой риск ($S = 0$);
- приемлемый риск ($0 < S < 1$);
- неприемлемый риск ($S = 1$).

На первый взгляд, нулевое ощущение риска возможно только при нулевом же значении объективной меры риска, т.е. при отсутствии риска как такового. Однако на практике ощущения возникают только при преодолении раздражителем некоторого порога, до этого порога раздражитель не воспринимается и не вызывает никаких ощущений, как если бы он отсутствовал вовсе. С точки зрения инвестиций примером этого может служить признание некоторых активов (например, государственных облигаций) условно-безрисковыми, хотя любое вложение средств заведомо связано с риском, пусть и небольшим.

Обозначим пороговое значение ожидаемых потерь, при котором ощущение риска все еще не возникает, как R_0 . Тогда верно следующее выражение:

$$0 = \sqrt[1-z]{(1-z) * K * \ln(C * R_0)} \quad (5)$$

Преобразуя данное выражение, получаем:

$$c = \frac{1}{R_0}, \quad (6)$$

Соответственно, тогда верно и следующее:

$$s = \sqrt[1-z]{(1-z) * K * \ln(R_1 \dot{r} R_0)} \quad (7)$$

Неприемлемый риск означает такой уровень ожидаемых потерь, с которым инвестор не готов смириться ни при каких обстоятельствах и при котором возможность инвестирования в данный актив не рассматривается. Самый очевидный вариант – это уровень ожидаемых потерь, соответствующий полной потере инвестором вложенных средств.

Обозначим пороговое значение ожидаемых потерь, при котором возникает ощущение неприемлемого риска как R_1 . Тогда верно следующее выражение:

$$1 = \sqrt[1-z]{(1-z) * K * \ln(R_1 \dot{r} R_0)} \quad (8)$$

Преобразуя данное выражение, получаем:

$$(1-z) * k = \frac{1}{\ln(R_1 \dot{r} R_0)} \quad (9)$$

Соответственно, тогда верно и следующее:

$$s = 1 - z \sqrt{\frac{\ln(R_1 / R_0)}{\ln(R_1 / R_0)}} = 1 - z \sqrt{\log_{\frac{R_1}{R_0}} \frac{R}{R_0}} \quad (10)$$

Необходимо отметить, что данное выражение применимо только при $R_0 < R < R_1$, т.е. в области приемлемого риска. В области нулевого риска $S = 0$, а в области неприемлемого $S = 1$.

Параметр z , обозначающий осведомленность инвестора, в значительной степени влияет на восприятие риска инвестором. Максимальное значение ощущение риска достигает при полной неосведомленности, в то время как при абсолютной осведомленности ощущение риска стремится к нулю. Таким образом, инвестор, полагающий себя абсолютно осведомленным, не ощущает риска – независимо от того, насколько объективно рискован актив. Очевидно, такой инвестор считает, что он информирован достаточно, чтобы точно предсказать генерируемые активом поступления и избежать всех потерь, связанных с данным активом. Поведение абсолютно осведомленного инвестора будет соответствовать поведению риск-нейтрального инвестора.

Разумеется, ни один инвестор не может быть осведомлен абсолютно. Однако в данном случае речь идет не о реальной информированности инвестора, а о его субъективном ощущении. В силу разных причин (например, недостатка опыта) мнение инвестора о собственной осведомленности может быть крайне необъективным, но именно под влиянием его личного мнения будет формироваться субъективное ощущение риска. Кроме того, осведомленность инвестора относительно разных активов тоже может существенно отличаться. Например, по поводу какого-либо актива инвестор может располагать инсайдерской информацией, что объективно увеличивает его осведомленность относительно данного актива, но никак не влияет на осведомленность относительно прочих активов.

Таким образом, использование обобщенного психофизического закона для определения субъективного ощущения риска позволяет учесть осведомленность инвестора – параметр, оказывающий значительное влияние на оценку привлекательности актива инвестором.

Далее необходимо установить характер взаимосвязи между субъективным ощущением риска и минимальной требуемой доходностью.

В ходе рассуждений о сущности субъективной меры риска S был сделан вывод о том, что данный показатель можно интерпретировать как обесценение рискованного актива по сравнению с его безрисковым аналогом. Субъективная мера риска показывает, какую часть своей ценности в глазах инвестора теряет актив с учетом ожидаемых потерь, преломленных через призму восприятия данного инвестора.

Однако если рискованный актив теряет часть ценности (в отличие от безрискового), то должен быть стимул, который заставит инвестора вложить средства в рискованный актив при наличии безрисковой или хотя бы менее рискованной альтернативы. Очевидно, что при рассмотрении всего двух характеристик актива (риск и доходность) таким стимулом может быть только большая доходность, причем разница в доходностях должна покрывать как вызванное риском обесценение, так и доходность альтернативного вложения средств. При сравнении с безрисковым аналогом минимальная требуемая доходность должна уравновешивать и достоинства, и недостатки рискованного и безрискового актива, и именно таким образом, чтобы обеспечить инвестору одинаковый прирост ценности его вложений. Соответственно, должно соблюдаться равенство:

$$(1 + k) * (1 - S) = (1 + k_f) * (1 - S_f), \quad (11)$$

где k - требуемая доходность данного актива;

S - субъективная мера риска данного актива;

S_f - субъективная мера риска безрискового актива.

Учитывая, что S_f равно нулю, можно выразить требуемую доходность:

$$k = \frac{k_f + S}{1 - S}, \quad (12)$$

Данное выражение может быть представлено в виде:

$$k = k_f + \frac{S * (1 + k_f)}{1 - S} \quad (13)$$

В таком виде требуемая доходность разделяется на две традиционные составляющие: премия за ожидание (безрисковая доходность) и премия за риск. Из приведенной формулы видно, что требуемая доходность зависит от безрисковой доходности и субъективного восприятия риска инвестором, которое, в свою очередь, зависит от ряда других параметров. В связи с этим необходимо не только представить взаимосвязь субъективной меры риска и требуемой доходности, но и обеспечить возможность определения экзогенных по отношению к активу параметров, необходимых для расчета.

Как было показано выше, для расчета требуемой доходности необходимо знать безрисковую доходность и субъективную меру риска. Расчет субъективной меры риска, в свою очередь, основан на объективной мере риска (ожидаемых потерях), однако помимо этого необходимо располагать сведениями относительно пороговых значений восприятия риска инвестором и его осведомленности.

Традиционно в качестве безрискового актива принимаются государственные ценные бумаги, а в качестве безрисковой доходности – как правило, доходность к погашению государственных облигаций. Соответственно, в настоящей работе в качестве доходности безрискового актива рассматривается доходность российских государственных облигаций (ОФЗ) за рассматриваемый период (десять лет, 2009-2018 гг.), которая в среднем составила 7,74%. При этом нижний порог восприятия R_0 логично оценивать как величину ожидаемых потерь по активу, который инвестор рассматривает в качестве безрискового – 0,96%.

В отличие от условно-безрисковых активов, не существует активов, риск которых настолько высок, что заведомо относится к области неприемлемого риска и может быть использован в качестве верхнего порога восприятия. Представляется, что данный порог зависит от склонности инвестора к риску и должен определяться индивидуально, как ответ инвестора на вопрос: «При каком уровне ожидаемых потерь вложение средств в данный актив не рассматривается?». Автором настоящей работы было проведено исследование, в рамках которого респонденты отвечали на данный вопрос. По его результатам в среднем неприемлемый уровень потерь составляет 42%, однако необходимо помнить, что под потерями в нашем случае понимается не просто потеря вложенных средств, а потеря средств относительно капитала, который был вложен в безрисковый актив и по которому получена безрисковая доходность. Поэтому для определения среднего значения порога восприятия к указанным 42% следует прибавить доходность безрискового актива. Поэтому верхний порог восприятия составляет 49,74 %.

Осведомленность так же, как и верхний порог восприятия характеризует конкретного инвестора и должна определяться им самим. Однако представляется целесообразным рассчитать среднее значение данной величины для получения некой точки отсчета, на которую может ориентироваться инвестор. Если предположить, что в долгосрочной перспективе требуемая и ожидаемая доходность в среднем по рынку совпадают, то можно подобрать такое значение z , при котором эти доходности окажутся равны. Используя полученные ранее усредненные параметры и рассчитав риск вложения в рыночный индекс ММВБ по годам за период 2009-2018 гг., было определено, что средняя осведомленность инвесторов на российском рынке акций составляла в этот период 0,591.

Проиллюстрируем предложенную методику на примере крупнейший российских металлургических компаний, чьи акции относятся к т.н. «голубым фишкам»: ПАО «ГМК «Норильский никель» (НорНикель), ПАО «Северсталь» (Северсталь), ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат» (ММК), ПАО «НЛМК» (НЛМК) и ПАО «Полус» (Полус). В таблице 1 представлены значения объективной меры риска (ожидаемой величины потерь, R),

субъективной меры риска (S), величины требуемой и ожидаемой (фактической) доходности, рассчитанные на основе субъекто-ориентированного подхода и данных о котировках акций данных компаний за анализируемый период

Таблица 1 - Требуемая и ожидаемая доходности крупнейших российских металлургических компаний за период 2009-2018 гг.

	Объективная мера риска	Субъективная мера риска	Требуемая доходность	Ожидаемая доходность
ММК	15,2 %	0,417	84,9%	50,4%
НЛМК	13,9 %	0,385	75,3%	30,0%
Полюс	11,1 %	0,311	56,4%	32,1%
Северсталь	10,3 %	0,288	51,2%	46,8%
НорНикель	8,4 %	0,232	40,2%	38,5%

Как видно из таблицы 1, наибольшую доходность за анализируемый период продемонстрировала компания ММК, однако она же обладает и наибольшим значением риска, что приводит к крайне высокой величине требуемой доходности. В целом все крупнейшие металлургические компании демонстрируют доходность ниже требуемой величины, что означает недостаточную эффективность управления активами и может привести к сложностям с привлечением финансовых ресурсов. В наименьшей степени это свойственно компаниям Северсталь и НорНикель, фактическая доходность которых близка к требуемой, а с учетом выплаты дивидендов, возможно, превосходит ее.

При этом предложенная методика позволяет учесть не только объективные риски, связанные с вложением средств, но и отношение инвестора к риску, а также степень его осведомленности (с учетом информационной асимметрии). Это является важным преимуществом данного подхода по сравнению с традиционными методиками, которые предполагают оценку требуемой доходности лишь на основании характеристик актива (объекта инвестирования), без учета особенностей инвестора (субъекта инвестирования). Представляется, что внедрение и развитие предложенного подхода позволит более гибко подходить к определению требуемой доходности и решать вопрос вложения средств в полной мере индивидуально для каждого инвестора.

Библиографический список

1. Graham J.R., Harvey C.R., 2001. The theory and practice of corporate finance: evidence from the field. *Journal of Financial Economics*, 60 (2001), 187-243.
2. Brounen D., De Jong A., Koedijk K.C.G., 2004. *Corporate Finance in Europe Confronting Theory with Practice*. ERIM Report Series Research in Management, Erasmus Research Institute of Management.
3. Gitman L., Vandenberg P., 2000. Cost of Capital Techniques Used by Major US Firms: 1997 vs. 1980. *Financial Practice and Education*, Fall/Winter 2000, pp. 53-68.
4. Bruner R., Li W., Kritzman M., Myrgren S., Page S., 2008. Market integration in developed and emerging markets: Evidence from the CAPM. *Emerging Markets Review*, Vol. 9, pp. 89–103.
5. Truong G., Graham P., Peat M., 2008. Cost-of-Capital Estimation and Capital Budgeting Practice in Australia. *Australian Journal of Management*, June 2008, pp. 95- 121.
6. Kolouchová, P., Novák J Cost of Equity Estimation Techniques Used by Valuation Experts. IES Working Paper 8/2010, IES FSV, Charles University.

КОРРЕКТНЫЙ УЧЕТ РИСКОВ ПРИ ОЦЕНКЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНВЕСТИЦИОННЫХ ПРОЕКТОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ КОМПАНИЙ

Галевский С.Г.

*Санкт-Петербургский горный университет,
Санкт-Петербург, Россия, sgalevskii@gmail.com*

***Аннотация.** В данной статье предложена методика, модифицирующая модель оценки финансовых активов (САРМ). Предложенная методика позволяет вести отдельный учет рисков первого и второго рода и, соответственно, корректно отражать их в расчетах по методу дисконтированных денежных потоков. Это дает возможность адекватно оценивать эффективность инвестиционных проектов и принимать обоснованные управленческие решения.*

***Ключевые слова:** дисконтированные денежные потоки, ставка дисконтирования, модель оценки финансовых активов, требуемая доходность, риск и доходность*

CORRECT ACCOUNT OF RISKS ESTIMATING THE EFFICIENCY OF INVESTMENT PROJECTS OF METALLURGICAL COMPANIES

Galevskii S.G.

*Saint-Petersburg mining university
Saint-Petersburg, Russia, sgalevskii@gmail.com*

***Abstract.** This article proposes a technique that modifies the financial asset valuation model (CAPM). The proposed method allows separate accounting of the risks of the first and second kinds and, accordingly, correctly reflects them in calculations using the discounted cash flow method. This makes it possible to adequately assess the effectiveness of investment projects and make informed management decisions.*

***Keywords:** discounted cash flows, discount rate, capital assets pricing model, cost of equity, risk and return.*

Реализация инвестиционных проектов (в широком смысле этого слова) является залогом постоянного развития и совершенствования любых – в том числе и металлургических – компаний. Однако для металлургических компаний корректная оценка эффективности проектов имеет крайне важное значение, поскольку многие проекты носят весьма масштабный характер, и реализация неэффективных решений приводит к неэффективному использованию большого объема ресурсов. При этом оценка целесообразности реализации того или иного проекта строится, как правило на методе дисконтированных денежных потоков, применение которого основано на прогнозе будущих денежных потоков. Однако в соответствии с концепцией временной стоимости денег, важна не только совокупная величина генерируемых денежных потоков, но и их распределение во времени. Поэтому прогнозируемые денежные потоки необходимо дисконтировать для определения их текущей величины, а это означает необходимость использования в расчетах ставки дисконтирования, представляющей собой величину требуемой доходности для владельца капитала.

Помимо опосредования временной разницы между денежными потоками разных периодов, в современной практике финансового менеджмента на ставку дисконтирования возлагается, как правило, еще одна функция – учет рисков, присущих оцениваемому активу. Это приводит к тому, что ставка дисконтирования складывается из двух составляющих: безрисковой (премии за ожидание) и рискованной (премии за риск). В настоящее время определение

безрисковой составляющей в достаточной степени формализовано и традиционно осуществляется на основе доходности государственных облигаций. Такой подход позволяет оперативно определить безрисковую ставку и практически не дает возможности манипулировать ставкой дисконтирования с целью влияния на конечный результат расчетов по методу дисконтированных денежных потоков.

К сожалению, иначе обстоят дела с определением адекватной премии за риск. Невозможность точной и объективной оценки величины риска предполагаемых денежных потоков обуславливает множество разнообразных подходов к решению данной проблемы. Для расчета ставки дисконтирования используются: модель оценки финансовых активов (САРМ), как в изначальном виде, так и с разнообразными корректировками; модель дисконтированных дивидендов; данные о текущей или исторической дивидендной доходности с корректировками на предполагаемый темп роста; цена заемного капитала, скорректированная на премию за риск; рыночная доходность, скорректированная на уровень риска; мультипликатор «цена/прибыль» и многие другие способы. Так, автор настоящей статьи рекомендует определять требуемую доходность на собственный капитал на основе субъектно-ориентированного подхода, подробно описанного в работах [1-2].

Согласно исследованиям [3-8], основным методом определения ставки дисконтирования является модель оценки финансовых активов (Capital Assets Pricing Model, САРМ). Попытки адаптировать модель САРМ для применения в странах с низкой эффективностью рынков привели к появлению множества модификаций: скорректированная локальная модель, модель рынков частичной сегментации, модель Лессарда, модель Годффри-Эспинозы, модель Дамодарана, модели, учитывающие премию за малый размер компании, модели с видоизмененной мерой риска: модель Хамады или модель Эстрады. Следует отметить, что аналогичные исследования проводились и по российскому фондовому рынку. Столь значительное количество модификаций всего одной, пусть и наиболее популярной, модели вкуче с различными рекомендациями по определению параметров данной модели приводят к тому, что в рамках одной, казалось бы, методики, возможно получение самых разных значений требуемой доходности и, как следствие, самых разных итоговых результатов по методу дисконтированных денежных потоков. Все это предоставляет возможности для недобросовестных манипуляций результатами расчетов и существенно снижает объективность оценки, которая и без того страдает от невозможности получения абсолютно точного и обоснованного прогноза непосредственно денежных потоков, используемых в расчетах.

Однако проблема учета рисков в ставке дисконтирования не может быть сведена только к отсутствию объективного и однозначного способа определения премии за риск. Зачастую сама методика расчетов по методу дисконтированных денежных потоков приводит к искаженному учету рисков, если они учитываются в ставке дисконтирования. Традиционно стоимость (ценность) актива в рамках метода дисконтированных денежных потоков рассчитывается по следующей формуле:

$$V = \sum_{i=1}^n \frac{FCF_i}{(1+k)^i}, \quad (1)$$

где FCF_i - чистый денежный поток i -го периода;

k - ставка дисконтирования.

Чистый денежный поток, в свою очередь, представляет собой разницу между притоками и оттоками, которые генерирует оцениваемый актив. Хотя в отдельных случаях (например, при оценке финансовых активов) оттоки отсутствуют или малы настолько, что ими можно пренебречь, зачастую актив предполагает наличие как притоков, так и оттоков. В связи с этим все виды риска, которые оказывают влияние на стоимость данного актива, можно сгруппировать в две категории:

- 1) риск того, что притоки окажутся меньше ожидаемой величины (риск первого рода);
- 2) риск того, что оттоки окажутся больше ожидаемой величины (риск второго рода).

Именно эти два вида риска могут привести к уменьшению чистого денежного потока

и, как следствие, к тому, что стоимость (ценность) актива окажется меньше ожидаемой величины. Соответственно, именно эти два вида риска должны быть корректно учтены в расчетах. Поскольку риски традиционно учитываются в ставке дисконтирования за счет добавления рискованной составляющей, наличие премии за риск должно отражать как возможность уменьшения притоков, так и возможность роста оттоков. Рассмотрим, так ли это на самом деле. Для этого распишем подробнее формулу (1), принимая во внимание, что чистый денежный поток состоит из притоков и оттоков, а ставка дисконтирования – из безрисковой составляющей и премии за риск:

$$V = \sum_{i=1}^n \frac{FCF_i}{(1+k)^i} = \sum_{i=1}^n \frac{CFP_i}{(1+k_f+k_r)^i} - \sum_{i=1}^n \frac{CFN_i}{(1+k_f+k_r)^i}, \quad (2)$$

где FCF_i - чистый денежный поток i -го периода;

k - ставка дисконтирования;

CFP_i - притоки i -го периода;

CFN_i - оттоки i -го периода;

k_f - безрисковая ставка;

k_r - премия за риск.

На первый взгляд, логика применения метода дисконтированных денежных потоков полностью соблюдается в расчетах. Премия за риск увеличивает ставку дисконтирования, что приводит к более быстрому обесценению денежных потоков и, соответственно, к снижению стоимости (ценности) самого актива. Однако при более детальном рассмотрении мы видим, что такой подход позволяет корректно учесть лишь риск первого рода – увеличение премии за риск приводит к снижению дисконтированной величины притоков, но одновременно снижает и дисконтированную величину оттоков. Таким образом, риск второго рода учитывается некорректно. Получается, что подобный подход адекватен для активов, генерирующих исключительно притоки (финансовые активы), но неприменим для оценки активов, которые генерируют не только притоки, но и оттоки (реальные активы – бизнес, инвестиционный проект и т.д.). Для таких активов методология учета риска в ставке дисконтирования при использовании метода дисконтированных денежных потоков требует значительной переработки и внедрения нового инструментария, который позволял бы корректно учитывать как риски первого, так и второго рода.

Методика и результаты исследования. Поскольку наиболее популярной и часто используемой моделью для определения ставки дисконтирования с учетом рисков является модель оценки финансовых активов (САРМ), в настоящей работе предлагается методика адаптации именно этой модели для корректного учета рисков как первого, так и второго рода при дисконтировании денежных потоков. Существует значительное число модификаций модели САРМ, однако в исходном виде основная формула данной модели, позволяющая определить требуемую доходность (ставку дисконтирования), выглядит следующим образом:

$$k = k_f + \beta * (k_m - k_f), \quad (3)$$

где k_f - безрисковая ставка;

k_m - доходность рыночного портфеля;

β - бета-коэффициент.

Теоретически бета-коэффициент определяется как отношение ковариации доходности акций с доходностью рыночного портфеля и дисперсии доходности рыночного портфеля:

$$\beta = \frac{COV(k; k_m)}{\sigma_m^2}, \quad (4)$$

где $COV(k; k_m)$ - ковариация доходности акций и рыночного портфеля;

σ_m^2 - дисперсия доходности рыночного портфеля.

На практике бета-коэффициент, как правило, определяется как коэффициент регрессии, в которой объясняющим фактором выступает премия за риск рыночного портфеля, а объясняемым - премия за риск оцениваемого актива:

$$k - k_f = \beta * (k_m - k_f), \quad (5)$$

Такой подход к определению требуемой доходности (ставки дисконтирования) полностью оправдан по отношению к финансовым активам, но, как было показано выше, искажает результаты применения метода дисконтированных денежных потоков в случае с активами, которые генерируют как притоки, так и оттоки. Для адекватного дисконтирования денежных потоков инвестиционного проекта, бизнеса и т.д. необходимо разделить риск актива, оцениваемый бета-коэффициентом, на риск первого (снижение притоков) и второго (повышение оттоков) рода.

Использование модели CAPM для оценки требуемой доходности при дисконтировании денежных потоков, генерируемых реальными активами предполагает, что риск акций компании (оцениваемый бета-коэффициентом ее акций) равен или как минимум сопоставим с риском денежных потоков, которые генерирует, например, инвестиционный проект данной компании. Таким образом, риск колебаний курсовой стоимости акций компании приравнивается к риску колебаний величины денежных потоков реального актива. Оставляя за рамками настоящего исследования справедливость данного допущения, можно предположить, что в таком случае колебания доходности акций и бета-коэффициент вполне способны адекватно отражать не только риск бизнеса или инвестиционного проекта, но и риск как первого, так и второго рода. Для этого необходимо отдельно рассчитать два бета-коэффициента: бета-коэффициент для положительных денежных потоков (притоков) и бета-коэффициент для отрицательных денежных потоков (оттоков). В этом случае бета-коэффициент для притоков должен определяться на основе наблюдений с положительной доходностью акций, а бета-коэффициент для оттоков – на основе наблюдений с отрицательной доходностью акций компании. Таким образом, для нахождения двух бета-коэффициентов необходимо построить две регрессионные зависимости. Рассмотрим алгоритм нахождения ставок дисконтирования на примере одной из крупнейших российских металлургических компаний: ПАО «ГМК «Норильский никель».

Для расчета традиционного бета-коэффициента были использованы данные о еженедельной премии за риск по акциям этой компании (разница между доходностями акций и государственных облигаций) и еженедельные значения рыночной премии за риск, рассчитанной как разница между доходностями рыночного индекса ММВБ и государственных облигаций (ОФЗ). Для построения регрессионной зависимости использовались данные за последние пять лет (01.07.2014-30.06.2019), что обеспечило 260 наблюдение, значение бета-коэффициента составило 0,99. Необходимо отметить, что доходность безрискового актива (облигаций федерального займа) была принята на уровне 7,01% годовых, доходность рыночного портфеля (рассчитанная по индексу ИМОЕХ) составила 14,24% годовых. Таким образом, рыночная премия за риск составила 7,23%. Используя приведенные данные, можно определить значение требуемой доходности (ставки дисконтирования) по традиционной модели CAPM:

$$k = k_f + \beta * (k_m - k_f) = 7,01\% + 0,99 * (14,24\% - 7,01\%) = 14,17\%,$$

б)

Таким образом, требуемая доходность по акциям компании «Норильский никель» составляет 14,17%.

Для определения двух бета-коэффициентов, отражающих два различных рода риска, были использованы те же наблюдения, но для определения значения бета-коэффициента притоков использовались только наблюдения с положительными значениями (138 наблюдений), а для бета-коэффициента оттоков – с отрицательными значениями (122 наблюдения) премии за риск по акциям компании «Норильский никель». Исходя из построенных регрессионных зависимостей, бета-коэффициент притоков составил 0,564, а бета-коэффициент оттоков – 0,432. Соответственно, ставка дисконтирования для притоков может быть определена по формуле:

$$k_p = k_f + \beta_p * (k_m - k_f) = 7,01\% + 0,564 * (14,24\% - 7,01\%) = 11,09\%, \quad (7)$$

где k_p - ставка дисконтирования для притоков;

β_p - бета-коэффициент притоков.

При определении ставки дисконтирования для оттоков премию за риск необходимо не прибавлять к безрисковой доходности, а, напротив, вычитать из нее, поскольку, только уменьшая ставку дисконтирования по мере роста риска (и, соответственно, увеличивая дисконтированную величину оттоков), можно добиться корректного учета риска второго рода.

$$k_n = k_f - \beta_n * (k_m - k_f) = 7,01\% - 0,432 * (14,24\% - 7,01\%) = 3,89\%, \quad (8)$$

где k_n - ставка дисконтирования для оттоков;

β_n - бета-коэффициент оттоков.

Таким образом, при раздельном учете риска первого и второго рода притоки следует дисконтировать по ставке выше безрисковой, а оттоки – по ставке ниже безрисковой.

Рассмотрим механизм применения двух ставок дисконтирования на примере условного проекта. Предположим, ПАО «ГМК «Норильский никель» собирается реализовать трехлетний проект, требующий первоначальных инвестиций в размере 100 млн. рублей. Предполагается, что притоки проекта по годам составят 150, 250 и 200 млн. рублей, оттоки – 100, 150 и 120 млн. рублей. Рассчитаем значения чистой приведенной стоимости проекта (NPV).

В случае применения традиционной модели CAPM необходимо дисконтировать чистые денежные потоки проекта по ставке, определенной формулой (6) – 14,17%. Расчеты представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Расчет величины дисконтированных денежных потоков с применением традиционной модели CAPM Calculation of discounted cash flows using traditional CAPM

	0	1	2	3
Первоначальные инвестиции	100	-	-	-
Притоки	-	150	250	200
Оттоки	-	100	150	120
Чистый денежный поток	-100	50	100	80
Дисконтированный чистый денежный поток	-100	43,8	76,7	53,8

Сумма дисконтированных денежных потоков (NPV проекта) при расчете по традиционной модели CAPM составляет 74,3 млн. рублей.

При применении двух ставок дисконтирования необходимо отдельно дисконтировать притоки и оттоки, и лишь затем находить разницу между ними для определения дисконтированного чистого денежного потока. Расчеты представлены в таблице 2.

Сумма дисконтированных денежных потоков (NPV проекта) при расчете с использованием двух ставок дисконтирования составляет 41,2 млн. рублей.

Как видно из расчетов, и в том, и в другом случае проект характеризуется положительным значением чистой приведенной стоимости, что означает его привлекательность для

инвестирования. Однако при применении двух ставок дисконтирования NPV проекта оказывается ниже на 33,1 млн. рублей, или практически вдвое. Очевидно, что некорректный учет рисков второго рода при использовании единой ставки дисконтирования приводит к завышению показателей проекта, как и к завышению стоимости любого другого оцениваемого актива, генерирующего не только притоки, но и оттоки.

Таблица 2 - Расчет величины дисконтированных денежных потоков с применением двух ставок дисконтирования Calculation of discounted cash flows using two discount rates

	0	1	2	3
Первоначальные инвестиции	100	-	-	-
Притоки	-	150	250	200
Оттоки	-	100	150	120
Дисконтированные притоки	-	135,0	202,6	145,9
Дисконтированные оттоки	-	96,3	139,0	107,0
Дисконтированный чистый денежный поток	-100	38,8	63,6	38,9

На практике данная проблема решается применением модели CAPM с корректировками, когда к рассчитанной по традиционной модели единой ставке прибавляются дополнительные премии за различные виды риска. Полученная ставка дисконтирования оказывается выше, что позволяет снизить величину дисконтированных чистых денежных потоков и добиться адекватных значений итогового показателя стоимости (например, NPV). Так, для данного условного проекта при применении традиционного подхода к дисконтированию использование ставки равной 26,65% позволяет получить точно такое же значение чистой приведенной стоимости, как и при использовании двух ставок дисконтирования.

Однако, хотя применение корректировок в отдельных случаях дает возможность получить адекватную оценку стоимости актива, традиционный подход к определению единой ставки и дисконтирование с ее помощью чистых денежных потоков даже с использованием вышеперечисленных поправок имеет ряд недостатков как методологического, так и прикладного характера. Во-первых, внедрение в формулу расчета требуемой доходности премий за риск является вмешательством в логику модели CAPM, что в значительной степени нивелирует значимость ее теоретического обоснования, которое является одним из главных достоинств модели. Во-вторых, величины корректировок зачастую оказываются достаточно субъективными. Даже для расчета премий за страновой риск и малую капитализацию существуют различные подходы, что же касается премии за особые риски, то ее расчет слабо формализован и ее величина во многом зависит от субъективного мнения осуществляющего расчет эксперта. Это приводит к получению субъективной величины ставки дисконтирования и, как следствие, к субъективизации значений итоговых показателей, при определении которых эта ставка используется (чистая приведенная стоимость проекта, стоимость бизнеса). Кроме того, появляются возможности для «подгонки» итоговых значений под требуемый результат, что тоже повышает риски некорректной оценки и принятия на ее основе неэффективных управленческих решений.

Наконец, необходимо понимать, что увеличение ставки дисконтирования дает нужный эффект исключительно за счет снижения величины дисконтированных притоков, но так же дополнительно снижает и величину дисконтированных оттоков. Соответственно, проблема некорректного учета рисков второго рода не только не нивелируется, напротив, такой подход ее лишь усугубляет. При увеличении требуемой доходности дополнительное снижение величины дисконтированных оттоков компенсируется большим снижением дисконтированных притоков. Очевидно, такой подход способен обеспечить адекватные результаты оценки только для активов, которые генерируют гораздо большие притоки, чем оттоки, например, как в случае с приведенным выше примером. Однако в случае с активами, генерирующими не столь различные притоки и оттоки, для получения адекватного результата может потребоваться применение ставки дисконтирования, намного превосходящей разумные для данного уровня

риска значения требуемой доходности. При этом необходимо отметить, что именно такие активы в первую очередь нуждаются в объективной и обоснованной оценке.

Рассмотрим указанный недостаток на примере. Предположим, что приведенный выше условный проект ПАО «ГМК «Норильский никель» требует дополнительных затрат на ликвидацию последствий в размере 80 млн. рублей. Затраты осуществляются в последний год реализации проекта. Расчет величины дисконтированных денежных потоков при применении традиционной модели CAPM представлен в таблице 3.

Таблица 3 - Расчет величины дисконтированных денежных потоков с применением традиционной модели CAPM Calculation of discounted cash flows using traditional CAPM

	0	1	2	3
Первоначальные инвестиции	100	-	-	-
Притоки	-	150	250	200
Оттоки	-	100	150	120
Затраты на ликвидацию последствий проекта	-	-	-	80
Чистый денежный поток	-100	50	100	0
Дисконтированный чистый денежный поток	-100,0	43,8	76,7	0

Сумма дисконтированных денежных потоков (NPV проекта) при расчете по традиционной модели CAPM составляет 20,5 млн. рублей. Поскольку значение чистой приведенной стоимости положительное, при использовании традиционной модели реализация проекта представляется целесообразной, несмотря на дополнительные затраты.

Расчет величины дисконтированных денежных потоков при применении двух ставок дисконтирования представлен в таблице 4.

Таблица 4 - Расчет величины дисконтированных денежных потоков с применением двух ставок дисконтирования Calculation of discounted cash flows using two discount rates

	0	1	2	3
Первоначальные инвестиции	100	-	-	-
Притоки	-	150	250	200
Оттоки	-	100	150	120
Затраты на ликвидацию последствий проекта	-	-	-	80
Дисконтированные притоки	-	135,0	202,6	145,9
Дисконтированные оттоки	-	96,3	139,0	178,4
Дисконтированный чистый денежный поток	-100	38,8	63,6	-32,5

Сумма дисконтированных денежных потоков (NPV проекта) при расчете с использованием двух ставок дисконтирования составляет -30,1 млн. рублей. Соответственно, при корректном учете рисков как первого, так и второго рода реализация проекта становится нецелесообразной из-за дополнительных затрат на ликвидацию последствий. Таким образом, управленческое решение о реализации проекта, основанное на традиционном подходе к дисконтированию денежных потоков было бы не только необоснованным, но и неэффективным из-за некорректного учета рисков второго рода.

Более того, данный пример показывает, что при традиционном подходе к дисконтированию знак чистого денежного потока до и после процедуры дисконтирования всегда будет совпадать, несмотря на величину учитываемых рисков и размер требуемой доходности. Иными словами, положительное прогнозное значение чистого денежного потока (сколь угодно малое) означает, что и дисконтированный чистый денежный поток тоже останется положительным, хотя на практике небольшое прогнозное превышение притоков над оттоками в случае реализации определенных рисков вполне может трансформироваться в отрицательный чистый денежный поток. Еще более парадоксальная ситуация складывается в случае равенства притоков и оттоков (как в вышеприведенном примере на третьем году реализации

проекта). В этом случае дисконтированный чистый денежный поток будет равен нулю, то есть равен чистому денежному потоку до дисконтирования. С точки зрения методологии расчетов это означает, что для денежных потоков данного периода риски, заложенные в величину требуемой доходности, полностью игнорируются и не находят своего отражения в величине итогового показателя проводимой оценки. Устранить эти очевидные недостатки традиционного подхода к дисконтированию позволяет дисконтирование с использованием двух ставок и раздельным учетом рисков первого и второго рода.

Таким образом, как было показано выше, применение предложенной методики позволяет избежать завышения показателей эффективности проекта и, как следствие, реализации нецелесообразных управленческих решений. А это, в свою очередь, дает возможность эффективнее распорядиться имеющимися ресурсами и направить их на реализацию проектов, максимально выгодных для металлургической компании с учетом всех рисков.

Библиографический список

1. Галевский С.Г. Субъектно-ориентированный подход к оценке требуемой доходности на собственный капитал // Научно-технические ведомости СПбГПУ. экономические науки. 2017. Т. 10, № 3. С. 197-1208.
2. Галевский С.Г. Выбор портфеля ценных бумаг на основе субъектно-ориентированного подхода к оценке требуемой доходности // Научно-технические ведомости спбгпу. Экономические науки. 2018. Т. 11, № 3. С. 128-139.
3. Graham J.R., Harvey C.R., 2001. The theory and practice of corporate finance: evidence from the field. *Journal of Financial Economics*, 60 (2001), 187-243.
4. Brounen D., De Jong A., Koedijk K.C.G., 2004. *Corporate Finance in Europe Confronting Theory with Practice*. ERIM Report Series Research in Management, Erasmus Research Institute of Management.
5. Gitman L., Vandenberg P., 2000. Cost of Capital Techniques Used by Major US Firms: 1997 vs. 1980. *Financial Practice and Education*, Fall/Winter 2000, pp. 53-68.
6. Bruner R., Li W., Kritzman M., Myrgren S., Page S., 2008. Market integration in developed and emerging markets: Evidence from the CAPM. *Emerging Markets Review*, Vol. 9, pp. 89–103.
7. Truong G., Graham P., Peat M., 2008. Cost-of-Capital Estimation and Capital Budgeting Practice in Australia. *Australian Journal of Management*, June 2008, pp. 95- 121.
8. Kolouchová, P., Novák J Cost of Equity Estimation Techniques Used by Valuation Experts. IES Working Paper 8/2010, IES FSV, Charles University.

УДК 669.162.263

О КОНТРОЛЕ ТЕПЛОВЫХ ПОТЕРЬ В НИЖНЕЙ ЧАСТИ ДОМЕННОЙ ПЕЧИ

Спирин Н.А.¹, Онорин О.П.¹, Гурин И.А.¹, Бегинюк В.А.², Пишнограев С.Н.²

¹Уральский федеральный университет имени Первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, n.a.spirin@urfu.ru, olnasta@inbox.ru, ivan.gurin@urfu.ru

²ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат», г. Магнитогорск, Россия, beginyuk.va@mmk.ru, pishnograev.sn@mmk.ru

Аннотация. Выполнен анализ общего и зональных тепловых балансов доменной плавки. В современных условиях доменной плавки удельный расход кокса определяется развитием теплообменных процессов, протекающих в нижней зоне печи. Установлено, что анализ теплового баланса нижней ступени теплообмена позволяет определять тепловые потери в этой зоне печи и оценивать корректировочные коэффициенты при изменении условий доменной плавки.

Ключевые слова: доменный процесс, зональный, общий тепловой баланс, потери тепла, анализ плавки.

ON THERMAL LOSS CONTROL IN THE LOWER PART BLAST FURNACE

Spirin N.A.¹, Onorin O.P.¹, Gurin I. A.¹ Beginyuk V.A.², Pishnograev S.N.²,

¹*Ural Federal University (UrFU),*

Ekaterinburg, Russia, n.a.spirin@urfu.ru, olnasta@inbox.ru, ivan.gurin@urfu.ru

²*PJSC “Magnitogorsk Iron and Steel Works” (MMK),*

Magnitogorsk, Russia, beginyuk.va@mmk.ru, pishnograev.sn@mmk.ru

Abstract. *The analysis of the general and zonal thermal balances of blast furnace smelting is performed. In modern blast furnace conditions, the specific consumption of coke is determined by the development of heat exchange processes occurring in the lower zone of the furnace. It is established that the analysis of the heat balance of the lower stage of heat exchange makes it possible to determine the heat losses in this zone of the furnace and to estimate the correction factors when the conditions for blast furnace smelting change.*

Key words: *blast furnace process, zonal heat balance, total heat balance, heat loss, smelting analysis.*

Введение

Результаты тепловой работы доменной печи наглядно отражает тепловой баланс плавки. Он дает общую картину как приходной, так и расходной части баланса, что позволяет выполнить обоснованный анализ тепловой работы печи и сделать конкретные выводы о возможности экономии кокса при доменном переделе. В настоящее время известны два вида составления теплового баланса: общий и зональный [1-3].

В качестве примера в таблице 1 приведены основные статьи приходной и расходной частей общего теплового баланса. По текущей информации о ходе доменной плавки имеется возможность с относительной точностью выполнять расчеты всех составляющих приходной и расходной частей общего теплового баланса нижней зоны печи, за исключением статьи «Тепловые потери печи с охлаждающей водой и в окружающее пространство».

В большинстве расчетов, выполненных для производственных условий и в научных работах, практикуется учет этой статьи по небалансу приходных и расходных статей баланса доменной плавки. При нормальной работе печи тепловые потери составляют обычно 9-12% от прихода тепла в печь и могут достигать 30 % к концу кампании доменной печи, когда наблюдается чрезмерный разгар огнеупорной кладки и значительный выход из строя системы охлаждения.

Таблица 1 – Общий тепловой баланс плавки (доменная печь № 10 ММК, июнь 2017 г.)

ПРИХОД ТЕПЛА			РАСХОД ТЕПЛА		
Статьи прихода	кДж/кг	%	Статьи расхода	кДж/кг	%
Горение кокса	2615,6	59,46	Прямое восстановление железа	801,0	
Тепло нагретого дутья	1572,3	35,75	Прямое восстановление примесей чугуна	205,7	
Тепло конверсии газа	210,9	4,79	Восстановление оксидов железа водородом	208,0	
Итого приход тепла	4398,8	100,0	Тепло, уносимое чугуном	1300,0	
			Тепло, уносимое шлаком	622,7	
			Тепло, уносимое колошн. газом	566,9	
			Разложение влаги дутья	85,5	
			Тепловые потери печи с охлаждающей водой и в окружающее пространство:		
			- по методике А.Н. Рамма [1]	871,1	19,80
			- по методике А.Д. Готлиба [2]	248,6	5,65
			- по разности прихода и расхода	609,0	13,84
			Невязка теплового баланса (по отношению к приходу тепла в печь)		
			- по методике А.Н. Рамма		-5,96
			- по методике А.Д. Готлиба		+8,19
			- по разности прихода и расхода		0,00

Контроль тепловых потерь в процессе доменной плавки считается третьим по важности среди средств контроля и автоматизации доменного процесса в мире после контроля расхода и качества железорудного сырья, кокса и технологии обработки продуктов плавки [4]. В то же время тепловые потери доменной печи не подлежат аналитическому расчету по текущей информации о работе печи, хотя попытки в этом направлении были. Предложенное А.Н. Раммом уравнение связывает эти потери с интенсивностью плавки и производительностью печи [1]. А.Д. Готлиб [2] полагал, что тепловые потери печи связаны с размерами печи и с конструкцией системы охлаждения. Расчеты тепловых балансов, выполненные для условий работы доменных печей ПАО «ММК» с использованием расчетных данных по приведенным уравнениям показывают на большое не только количественное, но и качественное различие расчета потерь тепла по отношению их определения по небалансу приходных и расходных статей общего теплового баланса доменной плавки (таблица 1).

В работе В.И. Большакова [5] выполнены исследования работы доменных печей с замером тепловых потерь с последующим анализом этих потерь с расходом кокса на их покрытие. Было отмечено, что величина тепловых потерь различна и меняется как от конструкции системы охлаждения, так и от технологических условий и «культуры» эксплуатации печи. Приведенные данные свидетельствуют об очень высоком разбросе расхода кокса на компенсацию тепловых потерь – от 12 до 37 кг/т для печей объемом 2000 м³ и от 32 до 53 кг/т для печей объемом 5000 м³.

Расчет тепловых потерь в нижней части доменной печи

Для контроля тепловых нагрузок используют закладные термопары в холодильниках заплечиков и шахты печи; в ряде случаев для этих целей фиксируются замеры охлаждающей воды на входе и выходе из холодильников, фиксируются также теплосъемы с охлаждающих элементов с регистрацией расхода охлаждающей воды и температурного перепада. В то же время эти возможности пока не используются в автоматизированных системах контроля «разгара» шахты и для выявления расстройств тепловой и газодинамической работы печи, расчетах расхода кокса на покрытие тепловых потерь [4].

Согласно теории теплообмена Б.И. Китаева, в доменной печи имеется две автономно работающие зоны теплообмена – верхняя и нижняя, разделенные между собой так называемой «резервной зоной» с температурой 900–950 °С [6]. Завершенность процессов теплопередачи в доменной печи, т.е. относительная автономность теплового баланса низа дает возможность использовать его для анализа доменной плавки. При этом влияние теплового состояния верхней части печи на тепловое состояние низа печи может быть с достаточной для практического применения точностью оценено через степень прямого восстановления оксидов железа. Тем самым результаты доменной плавки увязываются с режимными параметрами и закономерностями тепло- и массообмена в шахте печи. В современных условиях доменной плавки удельный расход кокса определяется развитием теплообменных процессов, протекающих именно в нижней зоне печи. При этом потери тепла, найденные с использованием теплового баланса нижней зоны печи, в достаточной степени отражают такие технологические показатели, как удельный расход кокса и содержание кремния в чугуна [6-8].

В математическую модель доменного процесса «УрФУ–ММК» [9-10] интегрирован блок расчета теплового баланса нижней ступени теплообмена, который позволяет по текущим данным процесса плавки выполнять расчет приходной и расходной статей баланса, анализировать результаты расчета и прогнозировать снижение расхода кокса при внесении тех или иных изменений в параметрах её работы. Уравнение теплового баланса нижней ступени теплообмена (кДж/(кг чугуна)) имеет следующий вид:

$$Q_c + Q_d + Q_{пг} + Q_{шобр} + Q_{ш} = \\ = Q_{пр. \text{ вощ}} + Q_{si, \text{ мн, р}} + Q_{восст. \text{ вод}} + Q_{чуг} + Q_{шл} + Q_{ух} + Q_{разл. \text{ вл}} + Q_{пот}. \quad (1)$$

Приходная часть такого баланса включает в себя следующие статьи.

1. Количество теплоты, получающейся при горении углерода кокса, пришедшего к фурменным очагам (Q_c).
 2. Количество теплоты, вносимое в печь нагретым дутьем (Q_d).
 3. Количество теплоты, получающееся при конверсии природного газа ($Q_{пр}$).
 4. Количество теплоты, образующееся при шлакообразовании. Расчет этой статьи производится только для случая загрузки в печь «сырого» известняка ($Q_{шобр}$).
 5. Количество теплоты, вносимое в нижнюю зону печи нагретыми шихтовыми материалами. При расчете этой статьи прихода теплоты учитываются удельные расходы шихтовых материалов, их теплоемкости и температура «резервной» зоны ($Q_{ш}$).
- Расходная часть теплового баланса включает следующие статьи.
1. Расход тепла на прямое восстановление оксидов железа ($Q_{пр. вост.}$).
 2. Расход теплоты на прямое восстановление примесей чугуна ([Si], [Mn], [P]) и на процесс десульфурации чугуна ($Q_{Si, Mn, P}$).
 3. Затраты тепла на компенсацию восстановления оксидов железа водородом ($Q_{восст. вод.}$).
 4. Унос тепла чугуном ($Q_{чуг.}$).
 5. Унос тепла шлаком ($Q_{шл.}$).
 6. Унос тепла с газом из нижней ступени теплообмена ($Q_{ух.}$). Для расчета этой статьи расхода выполняется расчет выхода горнового газа, которое суммируется с количеством CO, получающегося в результате прямого восстановления железа и примесей
 7. Расход тепла на разложение влаги дутья ($Q_{разл. вл.}$).
 8. Тепловые потери в процессе плавки в окружающую среду через фурменный пояс, распар и заплечики ($Q_{пот.}$), определяемые по разности приходной и расходной частей зонального теплового баланса для нижней ступени теплообмена.

Некоторые варианты исходных данных, на которых выполнялись расчеты тепловых балансов нижней ступени теплообмена и их результаты представлены в таблицах 2, 3.

Таблица 2 – Некоторые исходные данные для расчета баланса тепла в нижней ступени теплообмена. Доменная печь № 10 ПАО «ММК»

Параметр	Варианты расчетов		
	1 04.2014 г.	2 06.2017 г.	3 08.2017 г.
Производительность печи, т/сут	4887	5020	4910
Доля окатышей в шихте ЖРМ, %	38,7	36,6	33,4
Расход дутья, м ³ /мин	3717	4583	4250
Температура дутья, °С	1115	1003	997
Содержание кислорода в дутье, %	27,74	27,48	28,10
Содержание кремния в чугуне, %	0,696	0,672	0,686
Расход скипового кокса, кг/т чугуна	432,5	431,2	415,6
Расход кокса фр. 25-40 мм, кг/т чугуна	4,5	15,7	12,6
Расход природного газа, м ³ /т чугуна	95,3	127,3	127,3
Расчетные параметры			
Удельный расход дутья, м ³ /т чугуна	1045	1108	1014
Теоретическая температура горения, °С	2066	1926	1867

Тепловые потери печи по рассматриваемым тепловым балансам меняются от 6,5–7,3 % в 1 и 2 вариантах и снижаются до 3,0 % в третьем варианте. Наблюдаемое снижение прихода теплоты в печь в рассматриваемых вариантах обусловлено рядом причин: снижением удельного расхода кокса (в третьем варианте расход кокса был ниже в сравнении с первым на 16,9 кг/т). Уменьшение прихода теплоты с нагретым дутьем в третьем варианте в сравнении с первым и вторым объясняется повышенной концентрацией кислорода в дутье, что сопровождалось уменьшением удельного расхода дутья и сокращением вследствие этого прихода теплоты по этой статье. Однако, тепловая работа в последнем варианте требует исключительно высокой квалификации технологов и постоянства установленных технологических пока-

зателей, поскольку малейшее нарушение теплового режима плавки чревато похолоданием печи.

Таким образом, определение потерь тепла по балансу тепла в нижней ступени теплообмена позволяет оценивать их значение по текущей информации о работе печи в конкретных сырьевых и режимных параметрах их работы.

Таблица 3 – Тепловые балансы нижней ступени теплообмена доменной печи № 10 ПАО «ММК»

Приход тепла			
Статьи прихода теплоты	Варианты расчета		
	1	2	3
Теплота горения кокса у фурм, кДж/кг	2699,4	2615,6	2464,5
Теплота, вносимая дутьем, кДж/кг	1669,6	1572,3	1434,2
Теплота конверсии газа, кДж/кг	157,9	210,9	210,9
Теплота, вносимая шихтой, кДж/кг	1667,0	1670,4	1649,1
Итого приход теплоты, кДж/кг	6193,9	6069,2	5758,7
Расход тепла			
Статьи расхода теплоты	Варианты расчета		
	1	2	3
Теплота на прямое восстан. Fe, кДж/кг	1004,7	801,0	800,1
Прямое восст. [Si],[Mn] и удал.(S),кДж/кг	214,6	205,7	214,4
Восст. Fe водородом, кДж/кг	168,7	208,0	216,0
Уносится чугуном и шлаком, кДж/кг	1940,7	1922,7	1919,3
Унос тепла с газом, кДж/кг	2283,6	2403,3	2279,3
Разложение влаги дутья, кДж/кг	179,1	85,5	156,6
Итого по статьям (выше), кДж/кг	5791,4	5626,1	5585,7
Тепловые потери печи, кДж/кг	402,5	443,1	173,0
Тепловые потери в %	6,50	7,30	3,00

Расчет теплового баланса нижней ступени теплообмена позволяет определить экономию кокса, которая может быть достигнута при изменении расхода теплоты на тот или иной процесс (изменение состава чугуна, температуры дутья, его влажности, вывода или ввода разнообразных добавок в загружаемую шихту, изменение тепловых потерь в процессе доменной плавки). Для этого по установленным дутьевым характеристикам плавки определяется теплоотдача углерода кокса и по известным тепловым затратам на тот или иной процесс определяется изменение удельного расхода кокса. Результаты расчетов по изменению расхода кокса при изменении некоторых параметров доменного процесса приведены в таблице 4. Следует отметить, что значение корректировочных коэффициентов для проведения пофакторного анализа определяются установленными параметрами доменной плавки и использование данных, отмеченных в технологических инструкциях предприятия, имеет определенное различие, т.к. в ней не учитывается текущее состояние футеровки, системы охлаждения, неравномерность газораспределения и другие технологические факторы.

Таблица 4 – Расчетные значения коэффициентов для проведения пофакторного анализа по результатам составления теплового баланса нижней ступени теплообмена (для условий работы доменной печи по 2 варианту)

Прогнозируемый фактор	Экономия кокса, кг/т чугуна
Экономия кокса при повышении температуры дутья на 10 °С	1,42
Экономия кокса при снижении содержания кремния на 0,1 %	2,41
Экономия кокса при снижении содержания марганца на 0,1 %	0,47
Снижение степени прямого восстановления железа на 1%	2,71
Вывод из шихты 10 кг/т чуг. известняка	2,12
Вывод из шихты 10 кг/т чуг. кварцита	1,15
Снижение тепловых потерь на 1 %	5,52
Повышение на 1 % содержания CO ₂ в колошниковом газе	3,43

Выводы

1. Существующие методы аналитического расчета тепловых потерь, имеющих место при выплавке чугуна в доменных печах, не отражают реальный процесс плавки.
2. Анализ теплового баланса нижней ступени теплообмена позволяет определять тепловые потери в этой зоне печи и оценивать корректировочные коэффициенты при изменении условий доменной плавки.

Библиографический список

1. Рамм А.Н. Современный доменный процесс. – М.: Metallurgy, 1980. – 304 с.
2. Готлиб А.Д. Доменный процесс. – М.: Metallurgy, 1966. – 503 с.
3. Товаровский И.Г. Доменная плавка. – Днепропетровск: Пороги, 2009. – 768 с.
4. Домна в энергетическом измерении / А.В. Бородулин, А.Д. Горбунов, В.И. Романенко, С.П. Суцев. – Днепропетровск: ДГТУ, 2006. – 541 с.
5. Большаков В.И. Технология высокоэффективной энергосберегающей доменной плавки. – К.: Наукова думка, 2007. – 411 с.
6. Теплотехника доменного процесса / Б.И. Китаев, Ю.Г. Ярошенко, Е.Л. Суханов, Ю.Н. Овчинников, В.С. Швыдкий. – М.: Metallurgy, 1978. – 248 с.
7. Математическое моделирование металлургических процессов в АСУ ТП / Н.А. Спириин, В.В. Лавров, В.Ю. Рыболовлев, Л.Ю. Гилева, А.В. Краснобаев, В.С. Швыдкий, О.П. Онорин, К.А. Щипанов, А.А. Бурыйкин; под ред. Н.А. Спирина. – Екатеринбург: УрФУ, 2014. – 558 с.
8. Модельные системы поддержки принятия решений в АСУ ТП доменной плавки / Н.А. Спириин, В.В. Лавров, В.Ю. Рыболовлев, А.В. Краснобаев, О.П. Онорин, И.Е. Косаченко; под ред. Н.А. Спирина. – Екатеринбург: УрФУ, 2011. – 462 с.
9. Assessing the shape of the viscoplastic iron-ore zone in a blast furnace / O.P. Onorin, N.A. Spirin, V.V. Lavrov, I.E. Kosachenko, V.Y. Rybolovlev // Steel in Translation. Volume 43. Issue 6. June 2013. Pages 335-340.
10. Use of Contemporary Information Technology for Analyzing the Blast Furnace Process / N.A. Spirin, V.V. Lavrov, V.Y. Rybolovlev, A.V. Krasnobaev, A.V. Pavlov // Metallurgist. 2016. V. 1. Pages 1-7.

УДК 66.041.475

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ БАРАБАНЫХ СУШИЛОК МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ ПРИ СУШКЕ СЫПУЧИХ ЛЕГКОВОСПЛАМЕНЯЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кокорин В.Н.¹, Еменев П.В.¹, Дуюн О.Г.², Крупенников О.Г.¹

¹*Ульяновский государственный технический университет,
г. Ульяновск, Россия, vnkokorin@mail.ru, yemenyev@gmail.com, krupennikov_oleg@mail.ru*

²*ПАО «Запорожсталь»,
г. Запорожье, Украина, duyun@zaporizhstal.com*

***Аннотация.** В докладе представлена конструкция барабанной печи, предусматривающей обеспечение дифференцированных тепловых потоков за счёт использования внутренней перфорированной трубы. Конструкция представленной горизонтальной барабанной сушилки с перфорированной трубой, имеющей отверстия, предназначена для исключения таких факторов технологического риска, как возгорание масляной составляющей обрабатываемого материала, так и самого металлического дисперсного материала, обладающего свойствами пирофорности.*

***Ключевые слова:** Пирофорные материалы, барабанная сушилка, труба с перфорированными отверстиями, брикеты, квазиокисление, маслосодержащие дисперсные материалы, окалина.*

IMPROVEMENT OF DRUM DRYERS OF METALLURGICAL PRODUCTIONS WHEN DRYING BULK FLAMMABLE MATERIALS

Kokorin V. N.¹, Yemenyev P. V.¹, Duyun O. G.², Krupennikov O. G.¹

¹*Ulyanovsk State Technical University,
Ulyanovsk, Russia, vnkokorin@mail.ru, yemenyev@gmail.com, krupennikov_oleg@mail.ru*
²*PJSC Zaporizhstal,
Zaporizhia, Ukraine, duyun@zaporizhstal.com*

Abstract. *The report presents the design of a drum furnace, providing for the provision of differentiated heat fluxes through the use of an internal perforated pipe. The design of the presented horizontal drum dryer with a perforated tube having openings is designed to eliminate such technological risk factors as ignition of the oil component of the processed material, and the metal dispersed material itself having pyrophoric properties.*

Keywords: *Pyrophoric materials, drum dryer, pipe with perforated holes, briquettes, quasi-boiling, oil-containing dispersed materials, scale.*

В мировой практике металлургических производств (Россия, АО «Северсталь», АО «Новолипецкий металлургический комбинат», Украина, ПАО «Запорожсталь», ЧАО «Днепроспецсталь») достаточно широко используются маслосодержащие (в том числе, и офлюсованные) плотноупакованные железосодержащие брикеты, используемые в качестве повторного передела. Данное сырьё позволит существенно повысить эффективность процессов металлургии сталей и чугуна (производительность, экологическую безопасность, металлоёмкость, энергоёмкость). Для производства брикетов маслосодержащие шламы (в том числе, и прокатную окалину) подвергают процессу сушки в состоянии квазиокипения в горизонтально установленной барабанной печи.

В процессе эксплуатации барабанных сушилок (рисунок 1) могут возникать такие факторы технологического риска, как возгорание масляной составляющей обрабатываемого материала, находящегося в состоянии квазиокипения в процессе сушки (окалина прокатных производств), самого металлического маслосодержащего материала, обладающего свойствами пирофорности [1].

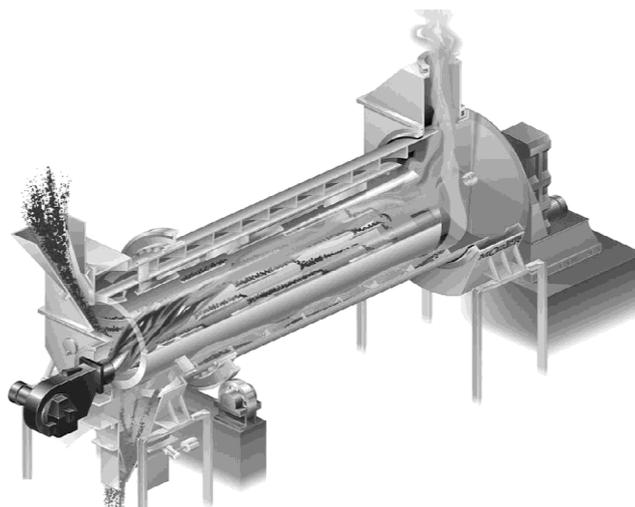


Рисунок 1 - Горизонтальная барабанная сушилка

При этом следует отметить, что использование классических схем сушки в данных устройствах, снабжённых топкой для разжигания и подачи горячих газов (800...1000)°С, резко повышает энергоёмкость процесса, делая данные конструкции в ряде случаев неэффективными.

Одним из перспективных путей снижения энергозатрат, а также исключения пожаро-

опасности при использовании данных сушильных агрегатов является применение горизонтальной барабанной сушилки с трубой, имеющей перфорацию (перфорированные отверстия), что позволяет локализовать температурные потоки, а также дифференцировать тепловую конвекцию [2].

Следует отметить, что традиционные процессы переработки водо-маслосодержащих и других пирофорных техногенных отходов сопровождается достаточно высокой вероятностью самовоспламенения при контакте с высокотемпературными топочными газами, величина которых превышает температуру вспышки компонентов гетерофазных отходов. Создание и внедрение в промышленное производство аппаратов такой конструкции, позволяющих регулировать температурный градиент тепловых потоков до температур, не превышающих температуру вспышки, повысить эффективность процесса сушки и снизить удельные затраты тепловой энергии на единицу выпускаемой продукции, является актуальной задачей. Решение данной проблемы может быть достигнуто путём обеспечения контроля величин плотности тепловых потоков и температур ниже температуры вспышки за счёт изменения комбинированной ориентации расположения, формы и размеров источников тепловых потоков (использования в конструкции печей переработки элементов подачи нагретого воздуха в виде перфорированных отверстий). При этом исключается контакт пламени факела с пирофорными компонентами гетерофазной смеси, что исключает возможность пожароопасности данного процесса. Совершенствование процесса сушки пирофорных водо-маслосодержащих материалов невозможно без дальнейшего совершенствования теоретической базы, методов расчёта, а также математического моделирования на основе исследования равновесных и кинетических закономерностей массо- и теплообмена между высушиваемым материалом и сушильным агентом, гидродинамических особенностей движения твёрдой и газовой фаз при реализации переработки техногенных отходов в нагревательной печи. Поэтому разработка таких моделей является актуальной задачей, имеющей важную теоретическое и практическое значение.

Описание метода исследований

В Ульяновском государственном техническом университете разработана конструкция сушильной печи с обеспечением дифференцированных тепловых потоков за счёт использования перфорированной трубы [3].

На рисунке 2 представлена принципиальная схема разработанной конструкции сушилки.

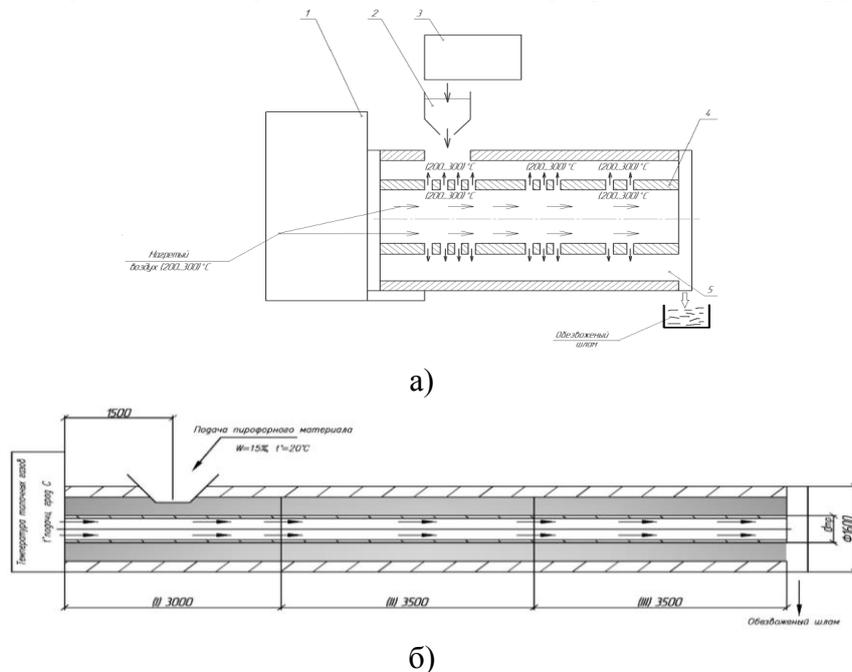


Рисунок 2 - Горизонтальная барабанная сушилка с трубой с перфорированными отверстиями для маслосодержащих сыпучих материалов: а) конструкция печи; б) принципиальная схема тепловых и сырьевых потоков

Горизонтальная барабанная сушилка с трубой с перфорированными отверстиями для пирофорных сыпучих материалов работает следующим образом [3].

В бункере 3 содержится влажный пирофорный сыпучий материал, подвергаемый сушке. Температуру теплоносителя (воздуха) топки 1 печи доводят до температуры (200...300)°С (температура сушки — температура возгонки воды и пиролиза нефтепродуктов), откуда тепло подаётся в горизонтально установленную барабанную печь 5 через специально установленную и жёсткозакреплённую во внутреннем рабочем пространстве горизонтально установленной барабанной печи 5 трубу 4 с перфорированными отверстиями.

Нагретый воздух температурой (200...300)°С подаётся по всей длине трубы 4 с перфорированными отверстиями, на поверхности которой находятся отверстия для подачи нагретого воздуха к поступающему из бункера 3 влажного пирофорного сыпучего материала по загрузочной воронке 2, жёсткозакреплённой к раме, на сушку при заданной температуре. При этом температура среды может регулироваться в зависимости от количества отверстий в перфорированной трубе. Для распределения температурного потока отверстия распределены неравномерно по длине трубы 4. При увеличении количества отверстий, температура в рабочей зоне горизонтально установленной барабанной печи 5 будет выше. Меньшее количество отверстий позволяет снижать температуру до необходимого уровня, в том числе, в зоне выгрузки материала. Таким образом, можно контролировать рабочую температуру сушки по длине трубы. Использование более низких температур сушки во всём рабочем пространстве горизонтально установленной барабанной печи 5 позволяет избежать воспламенения материалов, подающихся на сушку.

Использование трубы с перфорированными отверстиями в конструкции барабанных сушилок позволяет уменьшить температуру нагрева воздуха нагревательной топки печи (200...300)°С до меньших температур, что позволяет снизить энергозатраты и нагретый воздух распространяется по меньшему пространству горизонтально установленной барабанной печи, что обеспечивает меньшие потери тепла.

Установлена рациональная область сушки маслосодержащего материала — зона квазикипения.

На рисунке 3 представлена установленная зона квазикипения.

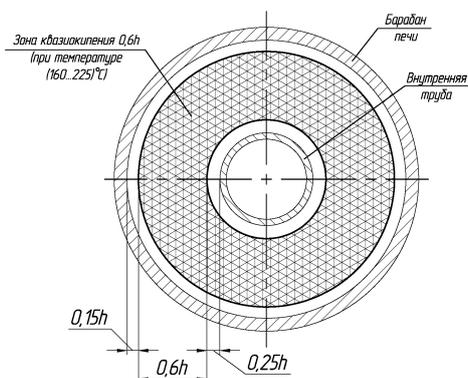


Рисунок 3 - Зона квазикипения при температуре (160...225)°С

В программе LS-DYNA [4] было произведено моделирование температурного и тепловых потоков в зоне квазикипения осушаемого маслосодержащего материала. При этом были приняты следующие параметры горизонтальной барабанной сушилки:

- диаметр барабана $D_{\text{печи}}=1600\text{мм}$;
- длина барабана $l_{\text{печи}}=10000\text{мм}$;
- подача маслосодержащего материала в барабан происходит в зоне I на расстоянии 1500мм от края барабана;
- влажность маслосодержащего материала $W=15\%$;
- температура маслосодержащего материала $t^{\circ}_{\text{материала}}=20^{\circ}\text{C}$.

Для определения оптимального количества и размеров отверстий перфорированной

трубы были произведены расчёты при следующих данных:

- температура топки печи принималась равной $t^{\circ}_{\text{подачи}}=(200 \text{ и } 300)^{\circ}\text{C}$;
- диаметр перфорированной трубы $d_{\text{тр}}=(750, 500 \text{ и } 250)\text{мм}$;
- диаметр отверстий $d_{\text{отв}}=(5, 10, 15, 20)\text{мм}$;

- количество отверстий с равным шагом по всей длине трубы при $d_{\text{отв}}=5\text{мм}$ составило $N=2640\text{шт}$, при $d_{\text{отв}}=10\text{мм}$ — $N=988\text{шт}$; при $d_{\text{отв}}=15\text{мм}$ — $N=788\text{шт}$, при $d_{\text{отв}}=20\text{мм}$ — $N=660\text{шт}$.

Произведённые расчёты позволили установить зависимость температуры ($t^{\circ}_{\text{вых}}$) в зоне квазиокипения от количества отверстий перфорированной трубы (N).

На основании данных расчётов установлены зависимости, представленные на графиках (рисунки 4-9).

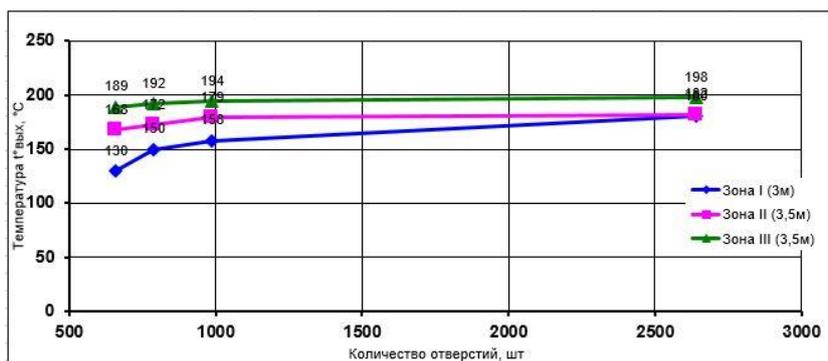


Рисунок 4 - Температура в зоне квазиокипения ($t^{\circ}_{\text{подачи}}=200^{\circ}\text{C}$, $d_{\text{тр}}=750\text{мм}$)

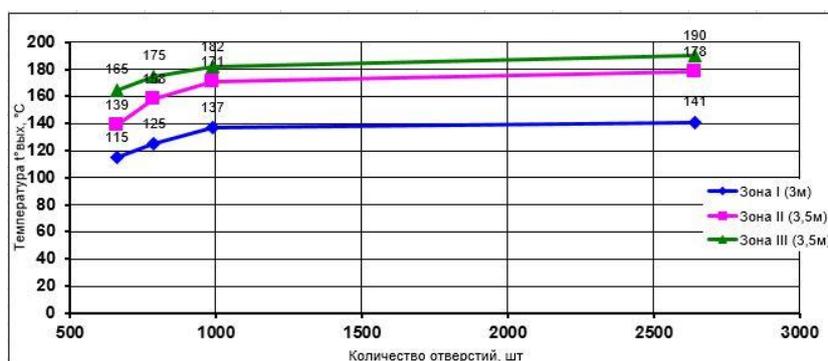


Рисунок 5 - Температура в зоне квазиокипения ($t^{\circ}_{\text{подачи}}=200^{\circ}\text{C}$, $d_{\text{тр}}=500\text{мм}$)

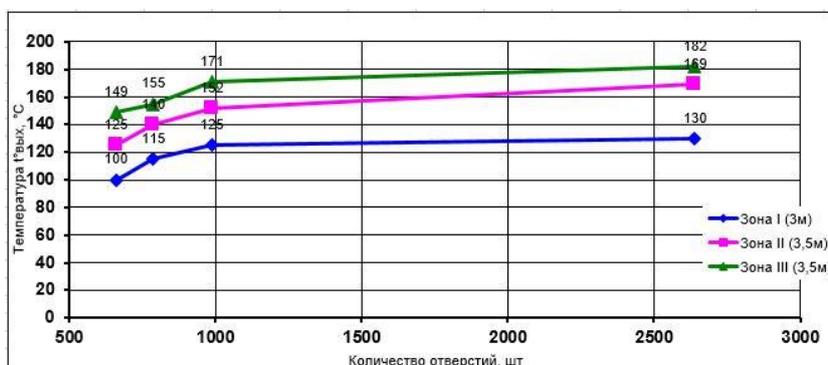


Рисунок 6 - Температура в зоне квазиокипения ($t^{\circ}_{\text{подачи}}=200^{\circ}\text{C}$, $d_{\text{тр}}=250\text{мм}$)

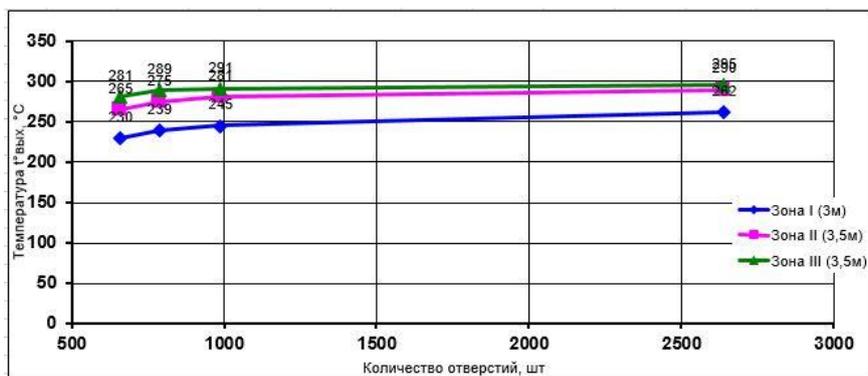


Рисунок 7 - Температура в зоне квазиокисления ($t^{\circ}_{\text{подачи}}=300^{\circ}\text{C}$, $d_{\text{тр}}=750\text{мм}$)

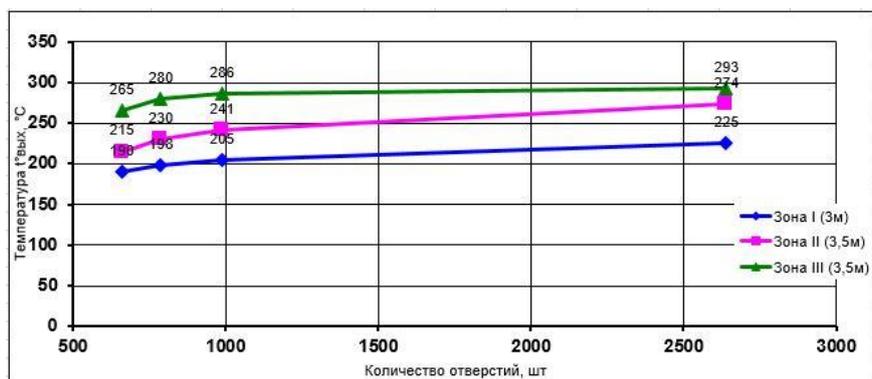


Рисунок 8 - Температура в зоне квазиокисления ($t^{\circ}_{\text{подачи}}=300^{\circ}\text{C}$, $d_{\text{тр}}=500\text{мм}$)

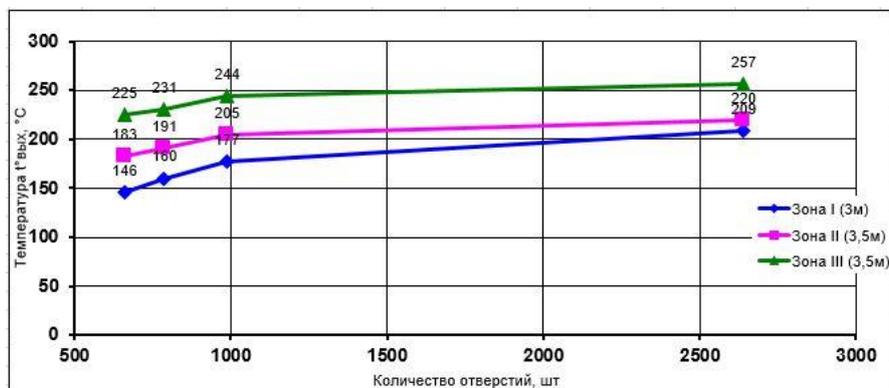


Рисунок 9 - Температура в зоне квазиокисления ($t^{\circ}_{\text{подачи}}=300^{\circ}\text{C}$, $d_{\text{тр}}=250\text{мм}$)

Выводы

Анализ графиков позволяет сделать вывод о градиенте температурных (тепловых) потоков в фиксированных участках печи зоны квазиокисления.

Установлено что: при температуре газов, подаваемых из топки печи, равной 200°C в рабочих зонах I, II и III возгорания не происходит, но и сушка маслосодержащего материала не производится в достаточной мере. При температуре газов, подаваемых из топки печи, равной 300°C в рабочей зоне I при диаметре перфорированной трубы $d_{\text{тр}}=250\text{мм}$, диаметрах отверстий $d_{\text{отв}}=15\text{мм}$ и их количестве $N=788\text{шт}$ температура составляет 160°C , что приводит к началу процесса сушки маслосодержащего материала. В рабочей зоне III при диаметре перфорированной трубы $d_{\text{тр}}=250\text{мм}$, диаметрах отверстий $d_{\text{отв}}=20\text{мм}$ и их количестве $N=660\text{шт}$ температура составляет 225°C , что позволяет осуществлять сушку маслосодержащего шлама без его воспламенения.

В результате проведённых расчётов для обеспечения сушки материала в зоне квазиокисления ($160\dots 225^{\circ}\text{C}$) наиболее приемлемым является вариант, при котором температура топоч-

ных газов составляет 300°C, $d_{тр}=250$ мм, $d_{отв}=15$ и 20мм при их количестве $N=660$ и 788шт.

Анализ расчётов (рис. 4—9) показывает, что происходит нагревание рабочей зоны сушки пиррофорных материалов до температуры, которая не вызовет воспламенение материалов и исключит затраты энергоёмкости при нагревании топки печи. При этом происходит активная возгонка воды и пиролиз масляной фазы масло- водосодержащих продуктов сушки.

Таким образом, для достижения установленных тепловых потоков, обеспечивающих как сушку маслосодержащих дисперсных материалов, так и отсутствие условий его возгорания, необходимо в зоне I выполнить отверстия диаметром $d_{отв}=15$ мм до середины зоны II с равным шагом в количестве $N=394$ шт, а на остальной длине перфорированной трубы диаметром $d_{тр}=250$ мм выполнить отверстия диаметром $d_{отв}=20$ мм с равным шагом в количестве $N=330$ шт.

Библиографический список

1. Кокорин В. Н. Интегрированные технологические системы в процессах утилизации техногенных отходов / В. Н. Кокорин, А. Л. Кузьминов // Международная НТК «Прогрессивные технологии и оборудование при обработке давлением». — Ульяновск: УлГТУ 2007.—С. 41—45.

2. Кокорин В. Н. Технология и экономическая эффективность переработки железосодержащих отходов (шламов) конверторного производства ОАО «Северсталь» в прочные брикеты // Изв. Самарского НЦ РАН.—2009.—№3 (2).—С. 404—408.

3. Патент РФ № 184857. Горизонтальная барабанная сушилка с трубой с перфорированными отверстиями для пиррофорных сыпучих материалов / Булыжёв Е. М., Кокорин В. Н., Еменев П. В., Григорьев В. Ф. Опубл. 12.11.2018. Бюл. № 32.

4. Илюшкин М. В. Моделирование процессов обработки металлов давлением в программе ANSYS/LS-DYNA (осадка цилиндрической заготовки). Учебно-методическое пособие/ М. В. Илюшкин —Ульяновск: УлГУ, 2013—112с.

УДК 66.041.475

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ГОРИЗОНТАЛЬНОЙ БАРАБАННОЙ ПЕЧИ С ЛОКАЛИЗАЦИЕЙ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОТОКОВ

Кокорин В.Н.¹, Еменев П.В.¹, Дуюн О.Г.², Бродский И.А.¹

¹Ульяновский государственный технический университет

г. Ульяновск, Россия, vnkokorin@mail.ru, yemenyev@gmail.com, idrynkin@list.ru

²ПАО «Запорожсталь»,

г. Запорожье, Украина, duyun@zaporizhstal.com

Аннотация. В докладе рассмотрена конструкция барабанной печи, предусматривающей обеспечение дифференцированных тепловых потоков за счёт использования внутренней перфорированной трубы. Методом математического моделирования были произведены вычисления зоны квазиокипения и подобрана оптимальная конструкция внутренней трубы с отверстиями для снижения риска воспламенения пиррофорных материалов.

Ключевые слова: Пиррофорные материалы, барабанная сушилка, труба с перфорированными отверстиями, брикеты, квазиокипение, маслосодержащие дисперсные материалы, окалина.

INCREASING EFFICIENCY OF HORIZONTAL DRUM FURNACE WITH LOCALIZATION OF TEMPERATURE FLOWS

Kokorin V.N.¹, Yemenyev P.V.¹, Duyun O.G.², Brodsky I.A.¹

Abstract. The report examined the design of a drum furnace, providing for the provision of differentiated heat flows through the use of an internal perforated pipe. The method of mathematical modeling was used to calculate the quasi-boiling zone and select the optimal design of the inner pipe with holes to reduce the risk of ignition of pyrophoric materials.

Key words: Pyrophoric materials, drum dryer, pipe with perforated holes, briquettes, quasi-boiling, oil-containing dispersed materials, scale.

В процессе эксплуатации барабанных сушилок при обезвоживании увлажнённых дисперсных материалов на основе железа, таких как, например, водо-маслосодержащий шлам металлообработки, окалина прокатных производств могут возникать такие факторы технологического риска, как возгорание масляной составляющей обрабатываемого материала, находящегося в состоянии квазиокипения в процессе сушки, самого металлического дисперсного материала, обладающего свойствами пирофорности

При этом следует отметить, что использование классических схем сушки в данных устройствах, снабжённых топкой для разжигания и подачи горячих газов (800...1000)°С, резко повышает энергоёмкость процесса, делая данные конструкции в ряде случаев неэффективными [1].

Одним из перспективных путей снижения энергозатрат, а также исключения пожароопасности при использовании данных сушильных агрегатов является применение горизонтальной барабанной сушилки с трубой, имеющей перфорацию (перфорированные отверстия), что позволяет локализовать температурные потоки, а также дифференцировать тепловую конвекцию.

На рисунке 1 представлена принципиальная схема разработанной конструкции сушилки [2].

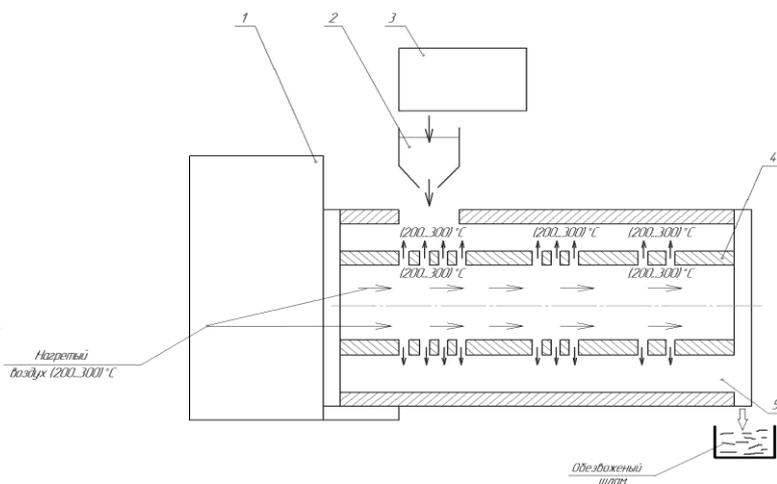


Рисунок 1 - Горизонтальная барабанная сушилка с трубой с перфорированными отверстиями для пирофорных сыпучих материалов

Горизонтальная барабанная сушилка с трубой с перфорированными отверстиями для пирофорных сыпучих материалов работает следующим образом [3].

В бункере 3 содержится влажный пирофорный сыпучий материал, подвергаемый сушке. Температуру теплоносителя (воздуха) топки 1 печи доводят до температуры (200...300)°С (температура сушки — температура возгонки воды и пиролиза нефтепродуктов), откуда тепло подаётся в горизонтально установленную барабанную печь 5 через специально установленную и жёсткозакреплённую во внутреннем рабочем пространстве горизон-

тально установленной барабанной печи 5 трубу 4 с перфорированными отверстиями.

Нагретый воздух температурой 200°C подаётся по всей длине трубы 4с перфорированными отверстиями, на поверхности которой находятся отверстия для подачи нагретого воздуха к поступающему из бункера 3влажного пирофорного сыпучего материала по загрузочной воронке 2, жёсткозакреплённой к раме, на сушку при заданной температуре. При этом температура среды может регулироваться в зависимости от количества отверстий в перфорированной трубе. Для распределения температурного потока отверстия распределены неравномерно по длине трубы 4. При увеличении количества отверстий, температура в рабочей зоне горизонтально установленной барабанной печи 5 будет выше. Меньшее количество отверстий позволяет снижать температуру с 200°C до необходимого уровня, в том числе, в зоне выгрузки материала. Таким образом, можно контролировать рабочую температуру сушки по длине трубы. Использование более низких температур сушки во всём рабочем пространстве горизонтально установленной барабанной печи 5 позволяет избежать воспламенения материалов, подающихся на сушку.

Использование трубы с перфорированными отверстиями в конструкции барабанных сушилок позволяет уменьшить температуру нагрева воздуха нагревательной топki печи (200...300)°C до меньших температур, что позволяет снизить энергозатраты и нагретый воздух распространяется по меньшему пространству горизонтально установленной барабанной печи, что обеспечивает меньшие потери тепла.

Необходимо определить границы зоны квазиокисления в барабане сушилки, чтобы обеспечить необходимую температуру топочных газов.

Рассматриваемая система термогравитационной конвекции представлена как стохастический многокомпонентный объект, включающий в себя внешнее стационарное температурное поле, создаваемое общим источником тепла (например, горелка топki сушильной барабанной печи); нестационарное температурное поле локального направленного воздействия; гетерофазные техногенные среды (например, водо-маслосодержащие шламы на основе металлов — отходы процессов металлургии, механической обработки и т.д.) и находящиеся в состоянии квазиокисления в процессе сушки в барабанной вращающейся печи [4].

Модели для расчёта термогравитационной конвекции учитывают комплексный газодинамический параметр, в состав которого входят температура воздуха, подаваемая лучистой энергией горящего факела, футеровкой печи и локальными тепловыми потоками, перемещение и подача которых осуществляется посредством перфорированных газоотводящих отверстий, а также коэффициент избытка воздуха; положение и длина зон стационарной и локализованных зон температурных полей; время нахождения и степень заполнения дисперсных гетерофазных отходов в зоне конвекции.

Невозможность априорного определения плотностей распределения тепловых потоков между контактирующими объектами и средами, необходимость учёта теплофизических свойств всех объектов и механических свойств гетерофазных техногенных отходов ограничивает использование аналитических методов решения поставленных задач.

Разработана методика, алгоритм и пакет программ численного решения задачи теплообмена с применением метода конечных элементов. В расчётах использовано программное обеспечение LS-DYNA [5]. LS-DYNA – программа сольвер (решатель) для решения трёхмерных динамических нелинейных задач механики деформируемого твёрдого тела, механики жидкости и газа, теплопереноса, а также связанных задач. LS-DYNA нашла широкое применение в таких отраслях науки и техники, как автомобилестроение (симуляция краш-тестов), военно-промышленный комплекс (симуляция взрывов боеприпасов и их воздействие на окружающие предметы), авиа- и ракетостроение (проектирование реактивных двигателей и сопел) и так далее. В LS-DYNA реализованы явный и неявный метод конечных элементов с возможностью построения лагранжевой, эйлеровой и гибридной сетки, многокомпонентная гидродинамика, бессеточный метод сглаженных частиц, бессеточный метод, основанный на методе Галёркина. Программа имеет встроенные процедуры автоматической перестройки и сглаживания конечно-элементной сетки при вырождении высокоэффективных элементов.

LS-DYNA относится к так называемым программам-решателям. Существует большое количество различных программ решателей. Самые известные и распространённые из них это LS-DYNA, NASTRAN и Abaqus. Эти три «больших» решателя универсальны и применяются для расчётов в самых разных отраслях науки и техники.

Сама по себе программа-решатель (солвер) не имеет средств для подготовки математической модели к расчёту и обработки полученных результатов. Эту роль выполняют отдельные программы. Пре-процессор для подготовки математической модели к расчёту и пост-процессор для анализа полученных результатов. Часто обе эти задачи выполняет одна программа пре/пост-процессор. В качестве пре/пост-процессора для программы LS-DYNA используется LS-Pre/Post бесплатный пре-процессор.

Создание математической модели выполнено в несколько этапов.

Подготовка исходной геометрии. Для этого используется либо готовая 3D модель, созданная в сторонней CAD программе (NX, Solidworks, Компас), либо геометрия создаётся в самом пре/пост-процессоре.

Создание конечно элементной сетки. Это самый важный этап подготовки. От качества созданной сетки зависит как длительность расчёта, так и правильность полученных в итоге результатов. Создавая сеточную модель, мы упрощаем сложное геометрическое тело до примитивов, называемых конечными-элементами. Конечные элементы (КЭ) называются так по тому, что имеют конечное количество вершин, чем удобны для анализа.

Существует несколько типов элементов: 0D элементы или узлы — это материальные точки без объёма и площади, которым можно придать толщину, тем самым превратив их в сферы. Используются для моделирования частиц песка и пыли, осколков при взрыве. 1D элементы или балки. Это два узла связанные друг с другом. Им также можно придать толщину и превратить в цилиндр. Они используются для моделирования ферменных конструкций и осей. 2D элементы и shell элементы. Это более 3 или 4 элементов, объединённых в треугольник или квадрат. С помощью таких элементов моделируют листовой металл и тела с постоянной толщиной, не изменяемой во время расчёта. 3D элементы или солид элементы. 4 или 8 элементов, объединённых в пирамиду или куб.

Длительность расчёта зависит от количества элементов в модели и их типа. Балки считаются быстрее, чем shell элементы, а shell элементы считаются быстрее, чем солид элементы. Поэтому при создании конечной элементной модели производят упрощение исходной модели. Скругления упрощают до фасок, плоские стенки упрощают до shell-тел, отбрасывают элементы, не влияющие на расчёт.

Следующем этапе построения математической модели явилось назначение вида карт. Карты описывают условия задачи: материал и его свойства, движение частей, контакт частей, время выполнения задачи и т. д. При назначении карт также производят допущения, заключающиеся в упрощении свойств материала.

Приняты следующие допущения и граничные условия:

На внутренней стенке трубы имеет место постоянная температура (200°C; 250°C и 300°C) — граничное условие первого рода.

Наружная стенка контактирует с воздухом, поэтому на этой поверхности задаются граничные условия третьего рода, устанавливающие температуру воздуха и теплообмен с ним (коэффициент теплоотдачи принимаем 5...25 Вт/м²·К).

В расчётах принимали $\alpha = 15$ Вт/м²·К. Теплопроводность в расчётах принята постоянной — 20 Вт/м²·К.

Использовалась 3D тетраэдральная сетка размером 100 мм.

Центральная труба представлена как целая, температура среды которой постоянна по длине трубы и равна соответственно: 200°C, 250°C, 300°C. Рабочая зона, покрывающая взвешенный объём материала, находящегося в состоянии квазикипения, имеет следующие геометрические параметры (рисунок 2): температуру порядка (165...220)°C и зону действия 0,6h от общего пространства барабана.

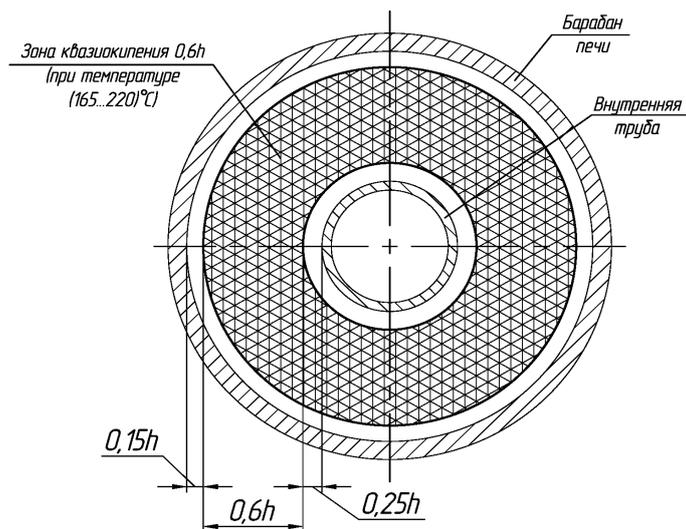


Рисунок 2 - Зона квазиокипания при температуре (165...220)°C

На рисунках представлено сечение барабанной сушилки с установленной в её центре цельной трубой без перфорированных отверстий.

На рисунках 3, 4, 5 представлены результаты расчётов.

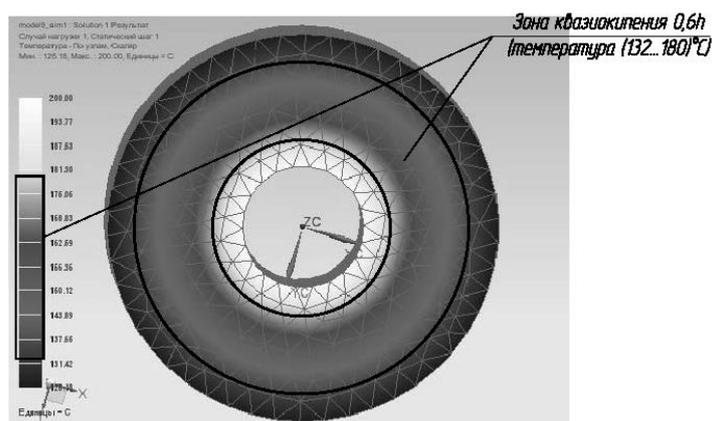


Рисунок 3 - Сечение по центру трубы при температуре 200°C

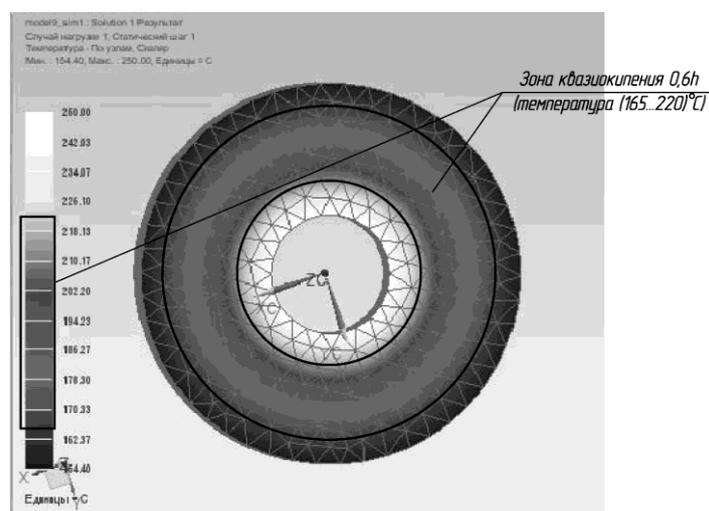


Рисунок 4 - Сечение по центру трубы при температуре 250°C

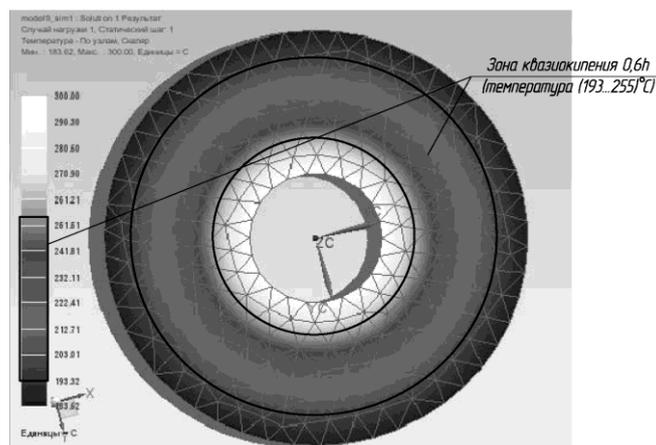


Рисунок 5 - Сечение по центру трубы при температуре 300°C

Как показали произведённые расчёты:

- при температуре газов, подаваемых из топки печи, равной 200°C в зоне квазикипения (0,6h) температура составляет порядка (132...180)°C;
- при температуре газов, подаваемых из топки печи, равной 250°C в зоне квазикипения (0,6h) температура составляет порядка (165...220)°C;
- при температуре газов, подаваемых из топки печи, равной 300°C в зоне квазикипения (0,6h) температура составляет порядка (193...255)°C.

В результате проведённых расчётов для обеспечения сушки материала в зоне квазикипения (165...220)°C наиболее приемлемым является вариант, при котором температура топочных газов составляет 250°C. Температура в зоне квазикипения при этом совпадает с расчётной и составляет (165...220)°C.

Анализ расчётов (рисунки 3-5) показывает, что происходит нагревание рабочей зоны сушки пирофорных материалов до температуры, которая не вызовет воспламенение материалов и исключит затраты энергоёмкости при нагревании топки печи. При этом происходит активная возгонка воды и пиролиз масляной фазы дисперсных масло- водосодержащих продуктов сушки.

Библиографический список

1. Булыжёв Е.М., Кокорин В. Н., Титов Ю. А., Григорьев А. А. Прокатка листового металла. Технологическое обеспечение процесса прокатки. Новое поколение высокоэффективных систем очистки больших объёмов водных технологических жидкостей и стоков. Часть 1: Техника и технология холодной (горячей) прокатки листового металла. Концепция и методология расчёта и проектирования ресурсосберегающих и экологизированных систем очистки: учебное пособие / Е. М. Булыжёв, В. Н. Кокорин, Ю. А. Титов, А. А. Григорьев. — Ульяновск : УлГТУ, 2009. — 186с.
2. Патент РФ № 184857. Горизонтальная барабанная сушилка с трубой с перфорированными отверстиями для пирофорных сыпучих материалов / Булыжёв Е. М., Кокорин В. Н., Еменев П. В., Григорьев В. Ф. Опубл. 12.11.2018. Бюл. № 32.
3. Кокорин В.Н., Григорьев А. А., Еменев П. В. Горизонтальная барабанная сушилка с трубой с перфорированными отверстиями. Вузовская наука в современных условиях : сборник материалов 53-й научно-технической конференции. — Ульяновск: УлГТУ, 2019, с. 70—74.
4. Быстрицкий Г.Ф. Общая энергетика (производство тепловой и электрической энергии): учебник / Г. Ф. Быстрицкий, Г. Г. Гасангаджиев и др. — М.: КНОРУС, 2013. — 408с.
5. Илюшкин М. В. Моделирование процессов обработки металлов давлением в программе ANSYS/LS-DYNA (осадка цилиндрической заготовки). Учебно-методическое пособие / М. В. Илюшкин — Ульяновск: УлГУ, 2013—112с.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД

Нестер А.А.

*Хмельницкий национальный университет
г.Хмельницкий, Украина, nesteranatol111@gmail.com*

Аннотация. Рассмотрено современное состояние с добычей медных руд и производство меди в Украине. Коротко изложены основные аспекты негативного влияния отходов производства плат и гальваники на окружающую среду. Во избежание накопления шламов на территории машиностроительных предприятий предлагается использовать технологию регенерацию отработанных растворов травления, при которой выделенный металл используется в качестве вторичного сырья для производства меди, а регенерированный раствор повторно используется для травления печатных плат.

Ключевые слова: медь, основной аспект, сточные воды, печатные платы, регенерация, негативный.

COPPER IS FROM EFFLUENTS

Nester A.A.

*Khmelnytsky National University,
Ukraine, Khmelnytsk , nesteranatol111@gmail.com*

Abstract. The modern state with the booty of copper ores and production of copper are considered in Ukraine. The basic aspects of negative influence of wastes of production of pays and galvanic are shortly expounded on an environment. In order to avoid the accumulation of slime on territory of machine-building of enterprises it is suggested to use technology of regeneration of exhaust solutions of etch, at that the distinguished metal is used as secondary raw material for the production of copper, and the regenerated solution is repeatedly used for the etch of PCBS.

Keywords: copper, basic aspects, sewer water, PCBS, regeneration, negative.

Сегодня едва ли не наибольшее негативное влияние на окружающую среду среди отраслей промышленности делает добыча полезных ископаемых. Деятельность предприятий добывающей отрасли является постоянным источником техногенной опасности и возникновения аварий, которые нередко создают чрезвычайные ситуации и загрязнения естественной среды. При этих условиях особенный вес приобретает соблюдение предприятиями требований действующего законодательства и мер безопасности [1].

Для производства руды открытым способом нужно выполнить вскрышные работы с перемещением большого количества почв и других пород. Так например, если 20-25 лет тому назад предельный коэффициент вскрышных работ принимался в размере 2-4 м³/т, то в настоящее время при разработке месторождений со скальными горными породами он достигает 5-10 м³/т, а три разработки пологопадающих месторождений с мягкими покрывающими породами- 20-25 м³/т. В настоящее время открытая разработка залежей полезных ископаемых может выполняться на глубинах до 250 м. Эти большие массы, которые нужно переместить, уложить, свидетельствуют о значительных затратах труда и материальных расходах[2].

Природоохранная деятельность в сфере использования недр регламентируется среди других законами государства, который определяет такие основные требования к проведению горных работ: обеспечение безопасного проведения горных работ; рациональная добыча, использование полезных ископаемых и охрана недр [1].

Анализ патентной и научно-технической литературы показал, что вопросами выделе-

ния меди из отработанных водных растворов вплотную не занимаются. Известны лишь теоретические работы, в которых анализируются вопросы влияния сточных вод на состояние окружающей среды [1].

В Украине, Белоруссии и других странах есть острая потребность в меди, которая используется очень широко в электротехнической промышленности и других отраслях. В то же время в Украине неизвестны разведанные месторождения медных руд. Перспективные и прогнозные ресурсы медных руд оценены: в Волынском регионе на Донбассе и в Днепро-ско-донецкой впадине в пределах Украинского щита в Средне-Приднепровском и Волынском регионах. Общие ресурсы руд Волынского района со средним содержанием меди 1,0 % оцениваются в 28 млн т металла. Все изложенное свидетельствует о недостатке залежей медных руд в Украине. Ежегодные потребности Украины в этом металле составляют приблизительно 120-140 тысяч тонн, двадцать процентов из которых обеспечиваются собственным медным утилем, а остальные потребности в виде черновой меди приходится завозить из соседних России и Польши [3].

Сложность и острота проблемы предопределены тем, что украинские потребители, которые остро нуждаются в меди, вынуждены закупать значительную ее часть за пределами Украины и из-за отсутствия иностранной валюты сокращать производство товаров. В то же время имеющиеся в Украине мощности по производству проката меди и ее сплавов не загружены, поскольку нет медного сырья, а значительная часть медевместимого утиля и отходов по различным причинам экспортируется, невзирая на то, что экспорт проката меди и ее сплавов значительно более эффективен, чем экспорт утиля и отходов меди. На каждой тонне экспортированного проката, кроме сохранения рабочих мест, можно получать до 1000 долларов США валютной выручки дополнительно, то есть 30-40 млн. долларов на год [3].

Анализ патентной и технической литературы показал, что в условиях нехватки сырья для выплавки цветных металлов вопросом выделения меди из сточных вод уделяется недостаточное внимание.

Технология производства цветных металлов имеет свои особенности. Они связаны с низкой концентрацией цветных металлов в руде сравнительно с железной (в рудах цветных металлов меди лишь несколько процентов) а также наличием в руде нескольких металлов. Например, для получения меди используют руды с содержанием основного металла в среднем 2-3%. Перевозить их далеко нецелесообразно. Поэтому выплавка меди осуществляется вблизи мест добычи. Сначала медные руды обогащают и получают медный концентрат с содержанием металла 35%. Потом происходит плавка и продувка в конверторе для получения черновой меди, последний этап-очистка от примесей (рафинирование). При применении специальной технологии из медной руды можно получить и некоторые другие цветные металлы [3].

В Украине минерально-сырьевая база цветной металлургии недостаточна, и многие предприятия работают на привозном сырье или переплавляют утиль цветных металлов. При размещении этих предприятий также учитываются потребительский, транспортный и экологический факторы. Цветная металлургия является загрязнителем окружающей среды и главным источником поступления тяжелых металлов [3].

В то же время источником пополнения ресурсов утиля цветных металлов частично может стать производство плат и гальваники, где медь используется в качестве проводникового материала и стравливается в процессе подготовки поверхности к использованию (нанесение рисунка и стравливание).

Задачей статьи является необходимость экономического обоснования удаления меди из сточных вод и дальнейшего использования для промышленных целей.

Обследования показали, что предприятиями, которые занимаются изготовлением печатных плат сбрасывается целый спектр металлов - медь, железо, никель, хром и т.д.

Так при годовой односменной работе линии травления печатных плат производительностью 14 м²/час будет изготовлено почти 28000 м² заготовок, а количество выделенного металла (меди) составит приблизительно 14 тн, что при цене 3,5дол/кг составит 14000 кг•3,5 дол/кг=49000 дол. Этот металл может быть повторно использован при использовании реко-

мендаций и решений, предложенных в данной работе. Количество металла, которое будет стравливаться при возобновлении промышленного производства плат может составить (при односменной работе и количестве линий в работе 350 шт) $14000 \text{ кг} \cdot 350 = 4900000 \text{ кг} = 4900 \text{ тн}$. Это составит солидную добавку к производству и поможет улучшить экологическое состояние территории вокруг машиностроительного производства.

Наиболее распространенным способом добычи металлических руд (в том числе медных) является открытая разработка месторождений, с помощью которой из недр выбирается свыше $2/3$ всех полезных ископаемых. Это относительно дешевый способ разработки, который позволяет применять мощное и высокопроизводительное оборудование. Однако при проведении открытых работ на многие десятилетия из хозяйственного обращения изымаются огромные площади сельскохозяйственных и лесных угодий. Для доступа к месторождению из поверхности придется вынимать, перемещать и складывать в отвалы пустые породы, объем которых в несколько раз превышает объем добытого полезного ископаемого [3].

Второй по значению способ разработки месторождений - подземный, на часть которого приходится около 20 % добычи железа, до 45 % добычи меди, до 70 % цинка, до 75 % олова и свинца, 100 % вольфрама. Расходы на добычу руды при подземной разработке месторождений заметно больше, чем при открытом способе. Однако он ведется на месторождениях, которые экономически нецелесообразно или технически невозможно разрабатывать открытым способом. В связи с первоочередным истощением легкодоступных запасов металлических руд глубина разработок постепенно растет, увеличивая себестоимость подземной добычи. Тенденция увеличения глубины разработок прослеживается во всем мире. В Канаде добыча руд, которые содержат золото, медь, никель, ведут на глубинах 1800-2600 м, в США меди и золота - на глубинах 1700-3000 м, в Индии золото достают из глубины 3500 м. В Южноафриканской Республике разрабатывается самое глубокое в мире месторождение, где работы ведутся на глубине свыше 4000 м. Подземная разработка в ряде случаев позволяет полностью сохранить земную поверхность, которая обеспечивает значительное преимущество перед открытыми горными работами [3].

В то же время часть необходимого медного сырья можно получить не из недр, а с помощью очистки сточных вод производства плат и гальваники. Как показали результаты наших исследований, удаленная из сточных вод медь отвечает требованиям, которые позволяют использовать ее в дальнейшем для переплавки или для металлизации подложек при соответствующих технологических процессах [4].

На сегодняшнее время наиболее распространены реагентные технологии исключения металлов из воды, которые не обеспечивают необходимую эффективность очистки воды для ее повторного использования, приводят к образованию и накоплению токсичных шламов, которые продолжают накапливаться на территориях как действующих предприятий бывшего СССР, так и заново образованных. Не решенным остается вопрос утилизации регенерационных растворов, которые образуются при применении ионообменных технологий, которые позволяют создавать замкнутые системы водопользования в гальванических производствах [4].

Учитывая факт создания технологий и оборудования, которое является экологически безопасным и энергосберегающим, мы имеем возможность оценить, как обеспечиваются экономические показатели созданного на основе данного исследования оборудование. При этом мы должны учитывать конкретные параметры установок, которые создают возможность повторного использования водных растворов без сброса на очистные сооружения, как предприятия, так и города. При определенных экономической целесообразности мы должны выходить из критерия уменьшение вреда окружающей среде.

Расчет экономической эффективности от внедрения нового оборудования будет проводиться на годовую программу производства заготовок. Себестоимость годового выпуска продукции по проектируемому варианту будет состоять из следующих элементов

$$C_2 = (C_1 - C_M - C_B + K_3 \cdot E_H), \quad (1)$$

где C_1 - стоимость по базовому варианту;

C_M - стоимость выделенного металла;
 C_B - стоимость сэкономленной воды;
 K_3 - капитальные расходы на дополнительное оборудование;
 E_n -нормативный коэффициент сравнительной экономической эффективности.

Расчет проведен из условия годовой программы работы оборудования. Экономический эффект от внедрения нового оборудования стоимостью 17650 дол составит 66600 дол. То есть внедрение новой технологии очистки сточных вод только одной установкой может принести больше 60000 дол экономического эффекта, улучшит состояние окружающей среды и даст возможность реализации экологически безопасного процесса утилизации меди.

При оценке опасности для окружающей среды шлама-отходов производства плат и гальваники учитывают миграционную способность химических веществ в поверхностные и подземные воды, накопление в почве и растениях, которые выражают через растворимость химических соединений в воде. Токсичность отходов характеризуется предельно допустимой концентрацией (ПДК) веществ в почве и их содержанием в общей массе шлама [5].

Индекс опасности отдельного химического вещества определяется по формуле:

$$K_i = \frac{ПДК_i}{(S + C_B)_i} \quad (2)$$

где, K_i -индекс опасности;

$ПДК_i$ - предельно допустимая концентрация в почве опасного химического вещества, которое содержится в отходах, мг/кг почвы;

S - коэффициент растворимости химического вещества в воде;

C_B - содержание химического вещества в общей массе отходов, мг/кг;

i - порядковый номер данного вещества.

Результаты расчета суммарного индекса опасности шлама до удаления медных соединений на одном из предприятий Украины представлены в табл.1.

Таблица 1 - Результаты расчета суммарного индекса опасности шлама

Группа веществ	ПДК _i , мг/кг	(S + C _B) _i , мг/кг	K _i
Соединения меди	3	73,98	0,0405
		21,15	0,141

После удаления медных соединений из сточных вод (не преобразованных в шламы) суммарный индекс опасности становится практически таким, который не несет опасности (таблица 2).

В случае неконтролируемого сброса отработанных травильных растворов производства плат и гальваники в окружающую естественную среду можно выделить следующие показатели опасности, которые характеризуют процесс:

1. Химическое загрязнение среды (воздух, водоемы, почва).
2. Повышенная заболеваемость населения, особенно молодого поколения, связанная с загрязнением окружающей естественной среды; а также возможность летальных случаев.
3. Разрушения жилья населения, а также производственных сооружений, имущества и домов.

Таблица 2 - Результаты расчета суммарного индекса опасности шлама производства плат и гальваники после внедрения мероприятий удаления меди

Группа веществ	ПДК _i , мг/кг	(S + C _B) _i , мг/кг	K _i
Соединения меди	3	0,01	300,0
		0,03	100,0

Данные расчетов (таблица 2) показывают, что после удаления медных соединений из сточных вод (не преобразованных в шламы) улучшились показатели суммарного индекса опасности. Кроме того получено сырье для выплавки меди.

Выводы. Расчеты показывают экономическую целесообразность использования выделенной меди из сточных вод предприятий, продуцирующих платы, для производства меди (экономический эффект от внедрения одной установки составит около 66000 дол).

При использовании меди выделенной из сточных вод улучшаются показатели расчета суммарного индекса опасности шлама, который ведет к улучшению экологической обстановки в районах производства печатных плат (суммарный индекс опасности шлама вместо существующих значений 0,0405 и 0,141 стал соответственно 300 и 100).

В дальнейшем в технологические процессы производства плат и гальваники должны включаться мероприятия относительно уменьшения негативного влияния отходов производства плат и гальваники на окружающую среду, а отходы, которые могут появляться в процессе производства должны здесь же перерабатываться на необходимые для промышленности, сельского хозяйства и населения товары.

Библиографический список

1. Нестер А.А., Рогов В.А. Регенерация сточных вод производства плат / Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4. Физика. Химия. 2015. Т.2 (60). Вып.1. С.72-79.
2. Шилаев В.П. Основы обогащения полезных ископаемых. М.: Недра. 1986.296с.
3. Малькова М.Ю., Колтунов И.И., Задиранов А.Н. Металлургия черных и цветных металлов: монография. М.: Изд-во ЦКТ. 2013. 174 с.
4. Нестер А.А. Монография. Очистка стічних вод виробництва друкованих плат. Видавництво Хмельницького національного університету, 2016. 219 с.
5. Вредные химические вещества: Неорганические соединения элементов I - IV групп. Справочник / под. общей редакцией В.А.Филова. Ленинград.: "Химия", Ленинградское отделение. 1988. 512 с.

УДК 662.741.34, 669

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДИСТОГО ВОССТАНОВИТЕЛЯ “КАРБОСИЛ-Э”™ ПО ТЕХНОЛОГИИ «ЭПОС-ИНЖИНИРИНГ» ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРОСПЛАВА НА ЗАПАДНО-СИБИРСКОМ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМ ЗАВОДЕ

**Павлов В.В.¹, Безруков И.А.², Малышев С.Н.², Филимоненко В.Н.²,
Артамошкин А.С.²**

¹ ООО “СГМК-Ферросплавы”, г. Новокузнецк, Россия,

² ООО “ЭПОС – Инжиниринг”, г. Новосибирск, Россия, office@epos-nsk.ru

Аннотация. Статья посвящена опытному-промышленному применению при производстве ферросплавов нового продукта - карбонизата “КарбоСил-Э”™, заменителя кокса, произведенного по новой запатентованной технологии, а так же оборудованию для его производства.

Разработан, получен на экспериментальной и опытно-промышленной установках, успешно опробован на руднотермической электропечи РКО-14 на ООО “Западно-Сибирский электрометаллургический завод” компании “СГМК” при производстве ферросплава новый вид восстановителя - “КарбоСил-Э”™ по новой технологии ООО «ЭПОС-Инжиниринг» для применения при производстве ферросплавов и карбидов и других целей.

Новый материал производится из дешевых видов углей или угольных отвалов, углестых пород, имеет повышенное удельное электрическое сопротивление, высокую реакционную способность, может содержать в своём составе карбиды базовых металлов (требуемые для дальнейшего металлургического процесса), что позволяет снизить в руднотермическом процессе расходы концентрата руды и восстановителя, повысить выход продукции (базовых металлов), снизить технологическую себестоимость производства до двух раз,

повысить производительность руднотермической установки с выходом на предельно возможную мощность.

Ключевые слова: “КарбоСил-Э”TM, восстановитель, карбонизат, карбид кремния, руднотермическая печь, силикомарганец, ферросилиций, заменитель кокса.

EXPERIENCE OF APPLICATION OF CARBON REDUCING AGENT "CARBOSIL-E"TM ON TECHNOLOGY "EPOS-ENGINEERING" FOR PRODUCTION OF FERROALLOY AT " WEST SIBERIAN ELECTROMETALLURGICAL PLANT»

Pavlov V.V. ¹, Bezrukov I.A. ², Malyshev S.N. ², Filimonenko V.N. ², Artamoshkin A.S. ²

¹ "SGMK-ferroalloys", Novokuznetsk, Russia,

² "EPOS – Engineering", Novosibirsk, Russia, office@epos-nsk.ru

Abstract. The article is devoted to the experimental-industrial use in the manufacture of ferro-alloys for the new product hydrocarbon “CARBOSIL-E”TM, substitute for coke, produced by a new patented technology and equipment for its production.

Developed, obtained at pilot and experimental-industrial plants has been successfully applied to a thermal electric furnace RKO-14 "West-Siberian steel plant," the company "SGMK" in the production of Ferroalloy new kind of reducing agent - "CARBOSIL-E"TM for new technologies, "EPOS-Engineering" for use in the production of ferro-alloys and carbides and other purposes.

The new material is made from cheap types of coal or coal tailings, carbonaceous rocks, has a high electrical resistivity, high reactivity, may contain in its composition the carbides of the base metals (required for further metallurgical process), which reduces to a thermal process, the cost of concentrate ore and a reducing agent, to increase output (base metals), reduce technological production costs up to two times to improve the performance of thermal installation, with the output at the maximum possible capacity.

Keywords: "CARBOSIL-E" TM, reducing agent, carbonizate, silicon carbide, ore-thermal furnace, silicomanganese, ferrosilicon, coke substitute.

Качественный восстановитель - важнейшая предпосылка эффективности процесса производства ферросплавов. Невозможно вести технологический процесс без обеспечения производства качественным восстановителем, с жёстко регламентированными свойствами, отвечающими требованиям технологии ведения техпроцесса. Работа на низкокачественном сырье и сырье с нестабильными характеристиками обуславливает большие экономические и материальные потери для производителя.

Применительно к электротермической технологии и процессам, где обычно производится от сотен тысяч до миллионов тонн сплавов в год, должны использоваться сырьевые материалы с регламентированными характеристиками качества:

- надлежащий состав (содержание влаги, количество золы и состав золы, летучих веществ и их состав, твёрдый углерод, сера, фосфор и др.);
- содержание карбидов базовых компонентов – что значительно повышает эффективность восстановительного процесса;
- реакционная способность;
- удельное электросопротивление;
- кажущаяся плотность и насыпная плотность;
- структурная плотность;
- гранулометрический состав.

Технические требования к важнейшим видам сырья в большинстве случаев стандартизованы или чётко регламентированы для заданного руднотермического техпроцесса.

На “Западно-Сибирском электрометаллургическом заводе” (СГМК – Групп), совместно с ООО “ЭПОС – Инжиниринг” и на основании разработанного ООО “ЭПОС – Инжиниринг” восстановителя “КарбоСил-Э”TM, проводились работы по оптимизации работы печей

РКО мощностью 14,0 МВА для производства ферросилиция и силикомарганца. Учитывая труднодоступность качественной руды и высокие цены на восстановители, ставилась цель минимизировать затраты на все основные расходные факторы процесса. Попытки использовать частично уголь приводят к дополнительным энергозатратам и увеличению пылевыбросов, использование кокса приводит к высокой проводимости шихты и выходу электродов из рабочей зоны (высокой посадке электродов, образование свищей, перегрев колошника, вынос базовых компонентов из процесса в пылевую фракцию), что также сопровождается ухудшением режима работы, потерями продукции и дополнительными пылевыбросами, достигающими подчас до 250 кг. на тонну конечного продукта.

Для достижения качественного результата необходимо было поднять удельное электросопротивление (УЭС) восстановителя, при этом по возможности улучшив его основные показатели - реакционную способность, состав, в том числе содержание карбидов базовых компонентов сплава, возможность снижения удельных расходов и т.д.

С этой целью была выполнена исследовательская работа на более, чем 20 типах углей (преимущественно Кузбасских), с проверкой применимости для процесса восстановления, с целью выбрать подходящие сорта и режимы их термообработки для достижения желаемых результатов в качестве восстановителей в руднотермических процессах.

Для оптимальных металлургических свойств восстановителей, используемых в электротермии, в дополнении к относительно высокому сопротивлению, так же важно, чтобы углеродистый материал имел высокую активность, сообщающуюся систему пор, обеспечивающих доступ газа-реагента вглубь куска углеродистого восстановителя, при сохранении необходимых базовых требований, в т.ч. - по прочности и т.д.

С этой целью на опытно-промышленных установках для производства карбонизата (рисунок 1), в 2015- 2019 годах, выполнена серия научно-исследовательских и опытно конструкторских работ, продолжительных серий металлургических экспериментов по подбору восстановителей и оптимизации режимов, наработана опытная серия карбонизата, названного «КарбоСил-Э»TM, с дальнейшим проведением промышленных испытаний на руднотермической электропечи мощностью 14,0 МВА на «ЗСЭМЗ» «СГМК-Групп». Технология основана на неполной высокотемпературной обработке -электрогазификации угля в пиролизной электрической печи шахтного типа. В ходе электротермического процесса в электропечи шахтного типа производятся два товарных продукта – специальный коксовый остаток (углеродистый продукт «КарбоСил-Э»TM) и пиролизный горючий газ.

Работы проводились на оборудовании запатентованной конструкции, по соответствующей технологии. Температура обработки материала варьировалась в пределах от 900 до 2100 °С.

Исходный вид угля приведен на рисунке 2, а полученный восстановитель «КарбоСил-Э»TM - на рисунках 3-4.

«КарбоСил-Э»TM, полученный из исходных углей путем термохимической обработки - это, скорее, новый класс целевых продуктов различного назначения. Его свойства изменяются в зависимости от типа выбранных углей и режимов термохимической обработки, однако некоторые важнейшие из свойств - высокая пористость, реакционная способность, УЭС, наличие карбида кремния - воспроизводятся для всей видов «КарбоСил-Э»TM.

Некоторые из свойств, которые могут быть приданы продукту «КарбоСил-Э»TM, по направлениям использования, приведены в таблице 1.

Карбонизат «КарбоСил-Э»TM, который прошел проверку в качестве восстановителя для производства ферросплава на опытной руднотермической электропечи, а затем - на промышленной руднотермической электропечи РКО-14, в основном соответствовал показателям, приведённым в таблице 2.

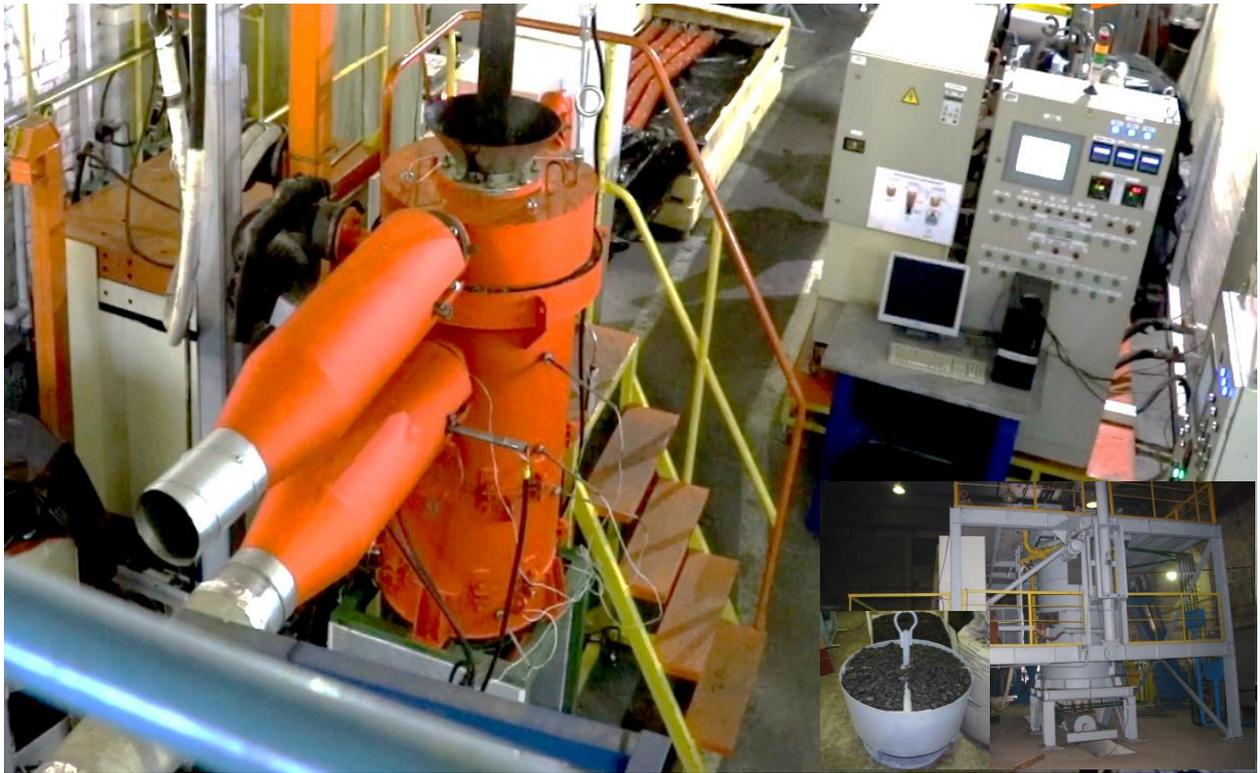


Рисунок 1 - Установки (две, на разные производительности) для отработки технологии производства “КарбоСил-Э”TM и наработки опытных партий продукта

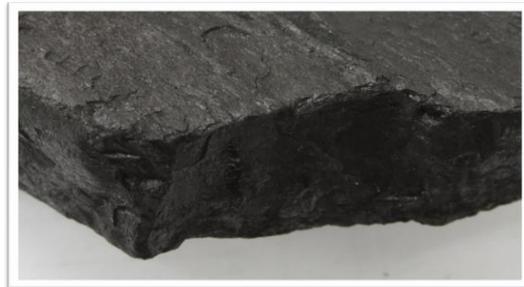


Рисунок 2 - Исходный вид угля



Рисунок 3 - Внешний вид “КарбоСил-Э”TM

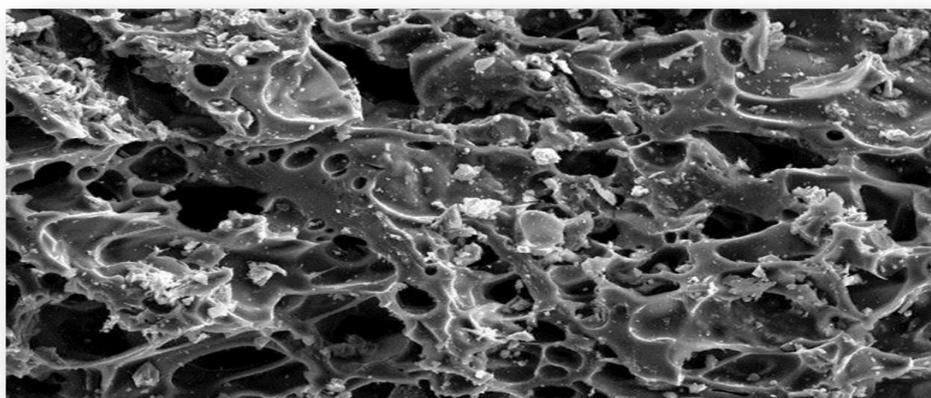


Рисунок 4 - Структура карбонизата “КарбоСил-Э”™

Таблица 1 - Свойства карбонизатов “КарбоСил-Э”™ по направлениям использования

Параметр	Норма параметра			
	КарбоСил-Э-Кремний металлический	КарбоСил-Э, СМ75 и более	Сложные кремнистые	Общего применения
Влажность из печи, W^r %	0,5	0,5	0,5	0,5
Зольность с учётом карбида кремния, не более, A_d %	5	5	10	10
Фиксированный углерод, не менее, C^{daf}_{fix} %	81-94	81-94	81-94	81-94
Содержание карбида кремния, SiC^r	6-10	3-5	3-10	3-10
Выход летучих, V^{daf} , не более, %	0,5	0,5	0,5	0,5
Массовая доля общей серы, S^d , %	0,4	0,4	0,4	0,4
Содержание фосфора, P^d , %	0,03	0,03	0,03	0,03
Структурная прочность, не менее, %	68	68	68	68
Реакционная способность по CO_2 , $cm^3/g \cdot c$	7	4,5	4,5	0,5
УЭС при $t=1600^0C$, $Om \cdot cm$	$\geq 3,2$	$\geq 3,2$	$\geq 3,2$	$\geq 3,2$
Плотность насыпная, kg/m^3	400	400	400	600
Пористость, %	55	43-47	43-47	5-10
Внутренний свободный объём, m^3/m^3	0,40-0,48	0,40-0,48	0,40-0,48	0,40-0,48
Гранулометрич. состав, мм	25-50	25-50	25-50	13-25, 25-50

Проблема, с которой боролись при работе с прежними восстановителями: высокие энергозатраты, неполное использование сырья, восстановителя и мощностей трансформаторов, большой объём пылевых выбросов, перегрев колошника.

Цель создания нового восстановителя: улучшить технико-экономические показатели печи, снизить технологическую себестоимость производства ферросплавов и поднять рентабельность.

Таблица 2 - “КарбоСил-Э”TM для проверки в экспериментальной электропечи и руднотермической электропечи РКО-14

Физико-химические свойства	Виды восстановителей			
	Доменный кокс	Нефтекокс	Древесный уголь	*КарбоСил-Э
Крупность, мм	20,0÷60,0	8,0÷30,0	< 100,0	5,0÷40,0
Сернистость, %	До 1,5	1,0÷1,5	< 1,0	0,1-0,4
Зольность, %	12,8÷15,5	0,11	2,0	4,5÷6,0 без учёта SiC (SiC до 4,5 - 10%)
Выход летучих веществ, %	1÷1,5	8,0 – 10,0	17,0 – 18,0	1,5÷ 2,0
Структурная прочность, %	83,4÷87,6	71,0	40,0	68,0÷72,0
Влажность, %	До 4,0	4,20	12,20	0,5
Ств, %	83,0	88,0	73,0	85,0 - 90,0
Пористость, %	35,0	16,0÷25,0	79,0÷83,0	47,0÷50,0
Реакционная способность, см ³ /Г·с	0,27	0,31	8,0÷12,0	4,00÷8,00
Удельное электро-сопротивление, ρ, Ом·см (при 1600°K)	0,32	0,45	1,32	3,00÷8,00

Руднотермическая электропечь РКО-14,0 мощностью 14,0 МВА “Западно-Сибирского электрометаллургического завода” производит силикомарганец MnC17. В предопытный период электропечь работала с избытком восстановителя, глубина посадки электродов составляла 1,1-1,3 метра. Электропечь, в среднем, производила 24,3 тонны в сутки ферросплава, количество пылевых выбросов достигало до 250 кг на тонну сплава.

После перехода на “КарбоСил-Э”TM, при прочих равных условиях, параметры процесса изменились (рисунок 5): глубина посадки электродов возросла до более 1,7 метра (здесь глубина посадки – расстояние от уровня колошника до концов электродов), пылевых выбросы уменьшились с 250 до 40 кг/т сплава, потери марганца со шлаком снизились с 11,5 до 3,5-5,0%, коэффициент извлечения марганца возрос с 71,5 до 95-96%. Изменение в режиме печи: глубокая посадка электродов, более полное использование мощности печи, стабильное горение дуг, спокойный режим, хорошая работа газоочистки, отсутствие загазованности в рабочей зоне, снижение температуры газа на колошнике.

При одинаковой мощности печи производительность резко увеличивается, снижение удельного расхода электроэнергии – на 2,2 МВтч на тонну, производство сплава возрастает с 24-30 тонн до 58-59 тонн в сутки на одну электропечь.

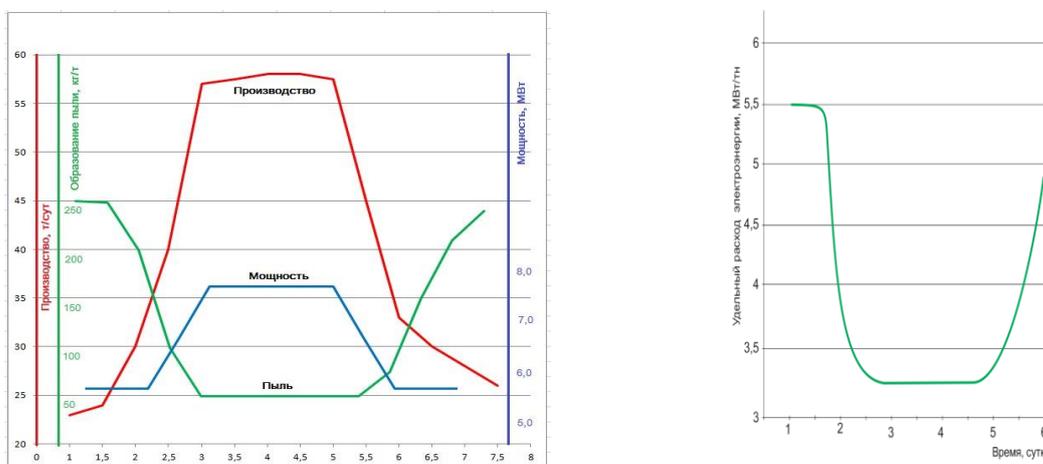


Рисунок 5 - Режимы работы ферросплавной печи РКО-14 (посуточно) на восстановителе “КарбоСил-Э”TM

Таким образом, подтверждена высокая эффективность указанного восстановителя для производства ферросплавов.

Оригинальная патентозащищенная технология и оборудование для массового производства указанного восстановителя отработана. Из любого угля можно получить карбонизат определённого качества, с набором свойств, зависящих, в т.ч., от характеристик угля.

Производство продукта не сопровождается большим количеством выбросов вредных веществ, как при производстве кокса или полукокса, при этом дополнительно выделяется большое количество горячего высококалорийного газа, пригодного для производства тепло- и электроэнергии. Количество газа определяется видом процесса и видом исходного угля, и может достигать по массе количество “КарбоСила-Э”™.

Карбонизат может содержать карбид кремния SiC, если в исходном угле в золе содержится диоксид кремния SiO₂, который, в ходе получения карбонизата (что не наблюдается в печах другого типа), переходит в SiC, что приводит к резкому увеличению результативности и эффективности процесса руднотермического получения сложных кремнистых ферросплавов и кремния, карбонизат может также содержать твёрдофазно восстановленное железо, если в исходном угле в золе содержатся окислы железа.

Из 1 тонны угля можно получить:

- от 0,5 до 0,65 тонн карбонизата (зависит от генезиса угля);
- 2-3 МВт тепловой и электрической энергии (например, посредством газовых энергетических котла и котла утилизатора, с получением пара высокого давления и горячей воды, с последующим получением электроэнергии с использованием ГЗТУ или газопоршневых энергетических блоков).

В условия промплощадки ООО «ЭПОС-Инжиниринг», на основании проведенных исследований по получению образцов карбонизата, были дополнительно получены образцы, которые прошли высокотемпературную обработку (при температурах 1600 - 2100°C), с повышенной концентрацией карбидов и иных соединений, свойства которых и возможности применения, подлежат изучению дополнительно.

Оценки показывают, что для покрытия собственных потребностей в восстановителе предприятию - производителю ферросплавов целесообразно производить восстановитель, технологическая себестоимость которого составит 5-6 тыс. руб. за тонну, при свойствах для этих целей, как подтверждено опытным путем, значительно превосходящих традиционно используемые восстановители.

Производство ферросплавов - не единственное направление использования восстановителя. В настоящее время активно изучаются, для практического применения, следующие направления:

Металлургия:

- высокорекреационные восстановители нового поколения для производства кремния металлического, ферросилиция, ферросиликомарганца, процессы твёрдофазного восстановления с получением железа и диоксида титана и др.;

Химическая промышленность: высокоэффективные сорбенты и катализаторы, спецтопливо для технологических процессов.

ЖКХ: бездымные бытовые брикеты, высокоэффективные фильтры очистки выбросов, экологически чистое газообразное топливо;

Энергетика: высококалорийные смеси из низкосортных углей, экологически чистое газообразное топливо;

Экология: материалы промышленной водоподготовки, материалы специального назначения, материалы очистки сточных вод, сорбенты для ликвидации разливов нефтепродуктов, горюче-смазочных материалов, агрессивных жидкостей.

Проверка показала возможность применения технологии и продукта как безотходного процесса с высокими технико-коммерческими показателями. Представляется целесообразной реализация схемы комплексного использования продуктов технологии в соответствии с представленной схемой, рисунок 6.

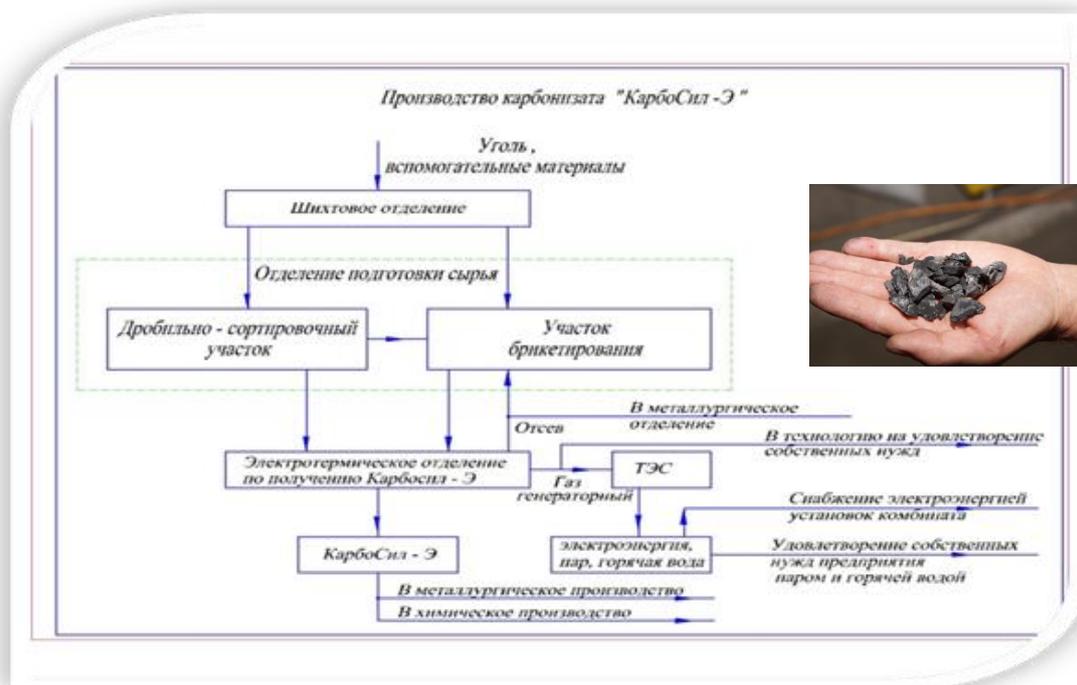


Рисунок 6 - Схема переработки углей при производстве продукта "КарбоСил-Э"TM

Проверенные результаты промышленного применения нового восстановителя позволяют производителям значительно улучшить показатели производства и поднять конкурентоспособность продукции.

Библиографический список

1. Углеродистые восстановители для ферросплавов. Мизин В.Г., Серов Г.В. М., Металлургия, 1976. 272 с.
2. Агроскин А.А. Теплофизика твёрдого топлива.
3. Щедровицкий Я.С. Высококремнистые ферросплавы. Свердловск, Metallurgizdat, 1961, 256с.
4. Вирозуб И.В, Лейбович Р.Б. Расчеты коксовых печей и процессов коксования.
5. Школлер М.Б. Полукоксование каменных и бурых углей.-Новокузнецк: Инженерная академия России. Кузбасский филиал, 2001.-232 с.
6. Акт испытаний карбонизата при выплавке ферросиликомарганца на Западно-Сибирском Электрометаллургическом заводе. 2016.-2с.
7. Ульева Г.А. Исследование физико-химических свойств специальных видов кокса и его применение для выплавки высококремнистых сплавов. Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.т.н., 2013г.

УДК 658.567.004.82

ПУТИ РЕШЕНИЯ ВОПРОСОВ УТИЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ В ПОЛЬШЕ

Медиокритский Е.Л.

Представительство Международной академии наук экологии и безопасности жизнедеятельности (МАНЭБ) в Польше, evgenij.mel@gmail.com

Аннотация. Представлена экспертная оценка практического опыта уничтожения, утилизации и захоронения твердых бытовых отходов в Польше и Российской Федерации.

Показана эволюция решения этой проблемы. Рассмотрена концепция решения проблемы утилизации твердых бытовых отходов.

Ключевые слова: твердые бытовые отходы, утилизация, захоронение, мусоросжигающие предприятия, мусороперерабатывающие предприятия.

WAYS TO SOLVE THE ISSUES OF SOLID DOMESTIC WASTE DISPOSAL WASTE IN POLAND

Mediokritskii E.L.

Representative office of International Academy of Ecology and Life Protection Sciences (IAELPS) in Poland, evgenij.mel@gmail.com

***Abstract.** The expert assessment of practical experience of destruction, utilization and burial of municipal solid waste in Poland and the Russian Federation is presented. The evolution of the solution of this problem is shown. The concept of solving the problem of solid waste disposal is considered.*

***Keywords:** municipal solid waste, disposal, burial, incineration enterprises, waste processing enterprises.*

В работах [1 – 3] представлена экспертная оценка опыта уничтожения, утилизации и захоронения твердых бытовых отходов (ТБО) в Польше и Российской Федерации, показана эволюция этой проблемы. Анализ существующей ситуации и существующих на данный момент методов обращения с ТБО позволил сделать ряд выводов и предложить концепцию по решению проблемы утилизации ТБО в Польше.

В настоящее время в странах Европейского Союза утилизируется более 50 % всех получаемых ТБО [4]. Эта проблема весьма актуальна и для Польши, в малых городах, поселениях, селах и деревнях, объединяемых Гминами и Повятами, она решается по-разному. Каждый Повят включает 4 – 8 Гмин с населением 20 – 80 тыс. человек (в крупных городах больше). В Польше около 2500 городских и сельских Гмин, входящих в 380 Повятов, имеющих более 1000 мусорных полигонов и свалок площадью свыше 3000 га для приема ТБО. Компостированием (действует пять мусороперерабатывающих заводов (МПЗ) и сжиганием (совместное компостирование и сортировка на единственном многофункциональном мусоросжигающем заводе (МСЗ) в Варшаве) утилизируется только 2 % ТБО. Однако согласно новым международным директивам, которые касаются вопросов утилизации ТБО, необходимо, чтобы полезные компоненты вторично использовались и полностью перерабатывались.

Проблему утилизации ТБО ранее и в настоящее время решали и решают по нескольким направлениям.

– Сжигание. Ранее считалось, что этот метод является решением проблемы уничтожения ТБО. Однако при эксплуатации МСЗ образуются большие количества вредных выбросов и отходов. Очень высоки эксплуатационные расходы МСЗ. Инвестиции в сооружение МСЗ мощностью 400 тыс. т ТБО/год составляют по данным фирмы «Имабе-Иберика» не менее 200 – 400 млн. евро.

– Компостирование. Мусороперерабатывающие заводы (МПЗ) для компоста не получили широкого распространения и не стали экономически оправданными предприятиями в первую очередь из-за большого количества стекла в компосте. Инвестиции в строительство и эксплуатацию МПЗ на порядок меньше, чем в МСЗ, составляют десятки млн. евро.

– Использование традиционных свалок и полигонов. В настоящее время огромные площади часто плодородных земель заняты свалками и полигонами для ТБО. К этому необходимо добавить неприятные запахи, газы, загрязнение земель и водоносных слоев, присутствие птиц и грызунов, являющихся опасными разносчиками различных болезней.

– Быстро развивающаяся технология утилизации ТБО путем глубокого прессования в брикеты после сортировки отходов. Это направление является выгодной альтернативой всем

трем предыдущим. Учитывая прогрессирующее увеличение объема образуемых ТБО на душу населения (1 кг в день и более) и увеличение расстояния между крупными центрами их образования и предприятиями по их захоронению, факторы транспортировки и экономии земельных площадей становятся решающими.

Преимущества метода глубокого прессования с сортировкой показаны в работе [1]. Исходя из проведенного анализа метод глубокого прессования с сортировкой обладает наилучшими экологическими показателями при сравнении с перечисленными выше методами утилизации ТБО. Энергоемкость этого метода намного меньше энергоемкости методов компостирования и сжигания. Соотношение энергоемкостей этих методов составляет приблизительно 1:10:100.

В крупных и средних городах многих стран (Швеция, Швейцария, Германия, Испания, Франция, Великобритания, Португалия, Мексика, Аргентина, Чили, Марокко и т.д.) проблема утилизации ТБО решена путем широкого использования крупных мусоросортировочных комплексов (КМСК) и многофункциональных мусоросжигательных заводов (МСЗ). Инвестиции в такие проекты значительно меньше по сравнению с постройкой и эксплуатацией МСЗ и МПЗ равной производительности.

В Польше для Гмины или группы Гмин наилучшим вариантом является эксплуатация малого мусоросортировочного комплекса (ММСК) производительностью от 5 до 25 тыс. т в год, применение глубокого прессования с сортировкой ТБО. Инвестиции в такие проекты составляют от 100 до 500 тыс. евро (в зависимости от численности населения Гмины).

Таким образом, в условиях Польши решение рассматриваемой проблемы утилизации ТБО может быть осуществлено путем использования ММСК и КМСК. Более конкретно эту концепцию можно выразить так: «Каждой Гмине свой ММСК, а группе гмин – КМСК».

Большой интерес представляет опыт работы многофункционального мусоросжигающего завода (ZUSOK) в Варшаве [3], введенного в строй в сентябре 2001 г. и рассчитанного на переработку 126 тыс. т ТБО в год. Этот завод работает по технологиям западноевропейских фирм (в первую очередь, Германии), выполняет следующие функции: сортировку ТБО с частичным отбором вторсырья, термическую переработку (сжигание) отходов, компостирование отходов органического происхождения и выработку электроэнергии. Эксплуатация Варшавского ZUSOK в течение 12 лет показала удовлетворительные результаты, хотя линия сортировки перерабатывала не более 60 тыс. т ТБО в год. Однако в 2012 г. завод был передан частной фирме, которая со временем поставила его на консервацию из-за невозможности реализации компоста для сельского хозяйства.

Необходимо отразить положительный опыт работы Прушковского завода коммунальных отходов [5, 6], на котором в 2009 г. был пущен в системе КМСК модуль для получения альтернативного топлива из коммунальных отходов. Ожидалось, что к 2014 г. этот завод по утилизации отходов полностью прекратит вывоз минеральных составляющих на полигон.

Уместно отметить, что к настоящему времени в ведущих странах Евросоюза путем утилизации, переработки и сжигания перерабатывается большое количество ТБО: в Швейцарии – 100 %; в Швеции – 99 %; в Германии – 90 % и т.д.

По степени утилизации ТБО Польша к 2011 г. занимала в Евроунии последнее место (92 % коммунальных отходов захоранивались на полигонах и свалках) [4]. К настоящему времени положение улучшилось, но до сих пор не решена проблема воспитания населения в духе жесткой необходимости сегрегации ТБО.

Представленная концепция остается актуальной для большей территории Польши из-за финансовых возможностей самих Гмин. В случае финансовой поддержки со стороны Евроунии (ориентировочно в размере 600 млн. евро) можно обеспечить всю территорию Польши перспективной технологией утилизации ТБО с получением из мусора альтернативного топлива.

По данным фирмы «ROCZNIAK RECYKLING SYSTEM» (RRS) (на 2019 г.) в Польше функционирует около 300 МСК, 60 из них изготовлены этой фирмой. Польские заводы производят МСК производительностью от 5 до 200 тыс. т ТБО в год.

В большинстве стран ЕС с 1990 г. используются различные методы утилизации ТБО:

все идет на переработку. Эти методы (системы-схемы) внедрены на муниципальном уровне. В странах Евросоюза решено, что к 2030 г. на свалках должно поступать не более 10 % отходов. В Польше в настоящее время этот показатель составляет более 60 %.

Несмотря на закон об утилизации и управлении ТБО (2013 г.) и изменения к нему, принятые через четыре года, согласно требованиям ЕС к 2020 г. Польша должна перерабатывать и готовить к повторному использованию не менее 50 % отходов по всей стране. В первую очередь это изделия из пластика, металл, бумага, картон, стекло. По состоянию на 2017 г. Польша перерабатывала чуть более половины от необходимой нормы – 26 %, динамика роста этого показателя – 0,7 % в год. Такими темпами перерабатывать более 50 % отходов возможно в Польше не ранее 2050 г. По-прежнему недостаточным остается воспитание населения в духе неукоснительного соблюдения правил сегрегации ТБО. С такой задачей Швеция, например, справилась только за двадцать лет при населении 10 млн. человек и 4,5 млн. т собираемого мусора, перерабатываемого на 32 МПЗ.

В марте 2019 г. появилась информация [7] о результатах трехгодичной эксплуатации КМСК на Западе Польши в г. Жарах. Это предприятие (согласно рассмотренной концепции) забирает мусор из двух десятков сел и городков, в которых проживают около 200 тыс. человек. Завод перерабатывает 60 тыс. т отходов в год. За вывоз и переработку мусора каждый житель ежемесячно оплачивает 12,5 – 19,5 злотых (3,0 – 4,5 евро). Первый тариф – за сортированный мусор, второй – за не сортированный. Завод вблизи 40-тысячного города Жары справляется со смешанными и отсортированными отходами. Каждый мусоровоз перед заездом на территорию взвешивается, после чего разгружается. Со склада мусор поступает на автоматическое устройство, которое разрывает пакеты и подает отходы на специальную линию. Большинство процессов на заводе автоматизировано, хотя некоторые операции приходится выполнять вручную. На первой линии сортировки задействованы только два человека, которые забирают с конвейера крупногабаритные предметы. Далее в специальные контейнеры работники сортировочного участка отбирают большие стеклянные, металлические и деревянные отходы, чтобы они не блокировали сита, разделяющие отходы. Рабочий процесс на предприятии контролирует оператор линии с помощью системы видеонаблюдения.

В «сердце» завода расположены десятки конвейерных лент и специальные сепараторы, которые «отбирают» свой тип мусора. На данном этапе отходы сортируют на несколько фракций: бумага, картон, стекло, пластик, металл. Это сырье используется еще раз, поэтому его отправляют на предприятия по глубокой переработке ТБО. Очищенные от металла органические отходы поступают в специальные закрытые тоннели, где мусор превращается в компост. Уже существуют конструкции-емкости с принудительной подачей кислорода, которые позволяют резко сокращать время процесса компостирования. Отработанный воздух пропускают через специальные биофильтры, поэтому рядом с предприятием не ощущается неприятных запахов. Фильтры меняют каждые три года. Благодаря современному оборудованию завода после обработки на полигон поступает 20 – 25 % отходов.

Жители Польши имеют возможность не сортировать мусор, но налог за его вывоз сразу увеличивается в три раза. Утилизацией занимаются Гмины – административные волости. У каждой Гмины свои правила по сортировке и вывозу отходов. В зависимости от правил у многоквартирного/частного дома устанавливается свой определенный набор контейнеров. Среди частных организаций раз в три года Гмины проводят тендеры на вывоз и утилизацию мусора, которые должны обеспечивать жилые дома контейнерами для вторсырья, ежедневным экспортированием бытовых отходов машинами, оборудованными GPS для отслеживания их перемещения в режиме онлайн и электронными весами, контролем за добросовестностью выполнения жителями условий по сортировке мусора. При попадании в контейнеры несортированного мусора водитель машины должен заявить о нарушении в соответствующие административные органы, а жильцы дома, возле которого был обнаружен бак со смешанными отходами, должны будут заплатить штраф.

К середине 2019 г. появились новые сообщения о ситуации с утилизацией и управлением ТБО в России, Китае и других странах. В 2017 г. в России функционировали 243 мусо-

роперерабатывающих завода, 50 мусоросортировочных комплексов и 10 мусоросжигательных заводов. При этом свалками заняты семь миллионов гектаров земли. Ежегодно на них вывозят свыше 250 млн. м³ ТБО. По статистике, за 2015 г. из жилых зон вывезли 282,3 млн. м³ твердых бытовых отходов. На мусоросжигательные заводы было направлено только 2,4 %, на перерабатывающие объекты – 7 %, остальные 90,6 % (или 255,2 млн. т) отходов захоронили на свалках и полигонах.

По данным государственной корпорации «Ростех», являющейся крупнейшим участником рынка мусоропереработки в стране, на территории России скопилось более 30 млрд. т неутрализованных отходов. И их количество ежегодно увеличивается более, чем на 60 млн. т.

По подсчетам Министерства природных ресурсов России на каждого россиянина приходится по 400 кг отходов в год. Согласно статистике в среднем российская семья из четырех человек выбрасывает за год около 150 кг разного рода пластмасс, примерно 100 кг макулатуры и около 1000 стеклянных бутылок.

В ближайшие годы должны быть введены в эксплуатацию еще 131 мусороперерабатывающий комплекс в рамках нацпроекта «Экология».

В Кузбассе в г. Новокузнецк находится КМСК с уникальным опытом по утилизации ТБО. Этот завод является примером для всей России и многих стран мира. Этот опыт КМСК начался в 2008 г. и успешно продолжается до настоящего времени. Производительность предприятия «Эко-Лэнд» вместе с прилегающим к нему полигоном для неутрализуемых отходов составляет (по проекту) 200 тыс. т ТБО в год [8]. После проведенных двух модернизаций на Новокузнецком мусороперерабатывающем заводе мощность его составляет 400 тыс. т ТБО в год, а численность работников, занятой ручной сортировкой, уменьшилась с 47 до 21 человек. Завод способен обеспечить высокой утилизацией ТБО весь Юг Кузбасса. Достойный пример для подражания всей России и не только!

Рассмотрим и другие примеры.

Можно рассмотреть китайские инновационные методы утилизации мусора [9]. Мир уверен, что Китай является главной мировой фабрикой товаров народного потребления. Однако далеко не всем известно, что в Китае тратятся огромные средства на внедрение передовых технологий по утилизации мусора. Твердые бытовые отходы перестали быть «мусором», они стали ценным товаром, представляющим важный сегмент сегодняшнего китайского рынка товаров. Переработка этих материалов приносит Китаю экономический эффект, заключающийся в создании дополнительных рабочих мест и добавленной стоимости – части ВВП страны, образующихся в отраслях, производящих продукцию из вторичных материалов.

Однако более важен экологический эффект, состоящий, в основном, в сохранении природных ресурсов страны и энергии, а также в уменьшении выбросов в атмосферу планеты парниковых газов, способствующих процессу глобального потепления климата Земли.

В 2004 г. Китай превзошел США в качестве самого крупного производителя твердых бытовых отходов. Согласно прогнозам через 15 лет годовой объем ТБО в Китае возрастет еще на 150 % – с 190 млн. т в 2004 г. до 480 млн. т в 2030 г. Это подтолкнуло правительство США к решению вывозить мусор в Китай, где сегодня работают десятки тысяч компаний, специализирующихся на утилизации и переработке отходов. За последнее десятилетие объем ввозимого в КНР мусора вырос в десятки раз. По данным, предоставленным Комиссией по международной торговле Соединенных Штатов, с 2000 по 2014 гг. доходы от утилизации отходов, импортированных из США, увеличились с 750 млн. до 13,5 млн. долларов (почти в 20 раз). Благодаря более чем 20-летним усилиям в защите окружающей среды, Китай добился впечатляющих успехов.

В Китае сложился давний и богатый рынок вторичного сырья. Система сбора, сортировки, хранения и утилизации бытовых отходов, действующая в стране до Олимпийских Игр 2008 г., в ходе подготовки к ним была в корне модернизирована и ныне соответствует самым современным санитарным требованиям.

В качестве приоритетной цели государство рассматривает реализацию программ по воспитанию общественного сознания в области бережного отношения к окружающей среде.

Системно организован прием у населения различных видов отходов за плату с целью стимулирования его к сортировке ТБО и передаче этих отходов для использования. Так, в Пекинском метро еще в 2012 г. появились первые автоматы-сборщики пластиковых бутылок, за каждую выброшенную в утилизатор бутылку автомат зачисляет деньги на карточку поездок. За прошедший год таким образом было обработано 50 тыс. т бутылок.

Отсортированный домашний мусор подразделяется на несколько фракций: 1 – стеклянные бутылки; 2 – тонкий пластик; 3 – толстый пластик; 4 – картон; 5 – смешанный мусор; 6 – железные банки; 7 – бумага; 8 – полистирол; 9 – стекло; 10 – батареи; 11 – металл; 12 – органические отходы; 13 – упаковка «Тетрапак»; 14 – ткань; 15 – туалетный мусор. Все ценные фракции выбираются на первоначальном уровне сбора и транспортировки. Можно сказать, что первичная сортировка начинается еще на площадке у подъезда многоэтажного дома.

В настоящее время основную работу по сортировке отходов осуществляют частные лица. Они скупают мусор в городских кварталах и перепродают его лицензированным утилизаторам на вес (алюминий, бумага, картон, пластик, резина, цветные металлы). Так, кипа старых газет стоит 62 цента, сломанная оргтехника – до 40 центов за кг, пара сношенной обуви – 12 центов, картон – 15 центов за кг.

По данным газеты Guardian только в Пекине таким видом бизнеса занимаются порядка 160 тыс. человек [10]. Они трудятся по 12 – 15 часов в день, зарабатывая таким образом несколько сотен юаней в месяц.

Острый дефицит пахотной земли и перенаселенность в Китае обостряют проблему отвода территорий под полигоны ТБО. Хотя их количество ежегодно существенно сокращается, в стране имеется 372 действующих полигона с общей приемной пропускной способностью 194 700 т/день.

Значительную пользу окружающей среде приносит утилизация свалочного газа, при этом сокращаются загрязнение и выбросы парниковых газов. Свалочный газ также используется для выработки электроэнергии. Мусор, привезенный на полигон, ежедневно накрывается специальной пленкой. На территории полигонов и в его окрестностях совершенно отсутствует запахи отходов, нет птиц.

В последнее время ученые из Нидерландов представили КНР последние разработки в сфере переработки отходов: улучшенную технологию, по которой без предварительной сортировки, в рамках одной системы, разделяются и очищаются все отходы до первоначального сырья. Система полностью перерабатывает все виды отходов (медицинские, бытовые, технические) в закрытом цикле. Сырье полностью очищается от примесей (вредных веществ, красителей и т. д.) и может быть использовано вторично. При этом система экологически нейтральна.

На базе своей индустрии в КНР построен и проверен завод, который успешно работает по данной технологии уже 10 лет в тестовом режиме. Уже построено 20 и строятся еще более 80 таких предприятий. Правительство Китая и китайский бизнес рассматривают вопрос о строительстве таких заводов не только на территории своей страны, но и за рубежом. Страна уже давно пришла к выводу о необходимости крупномасштабного внедрения технологий переработки в повседневность. Цены на сырье и спрос на него растут по всей Азии, создавая тем самым экономические стимулы для развития экологического бизнеса.

В КНР полагают, что отходы должны приносить существенные доходы. Например, до 50 % всех ПЭТ-упаковок из Великобритании попадает в Китай и перерабатывается. До 60 % сырья при производстве бумаги в стране берется из макулатуры. Импорт макулатуры в КНР увеличился в пять раз и более: с 3,1 млн. т (1996 г.) до 19,6 млн. т (2006 г.) и выше.

На проблему окружающей среды еще в 2008 г. в маленькой Эстонии [7] пытался обратить внимание предприниматель, защитник природы, спортсмен Райнер Нылвак. На своем примере он доказал: бизнесмены могут не только зарабатывать деньги, но и делать мир вокруг лучше. Карьера защитника природы сложилась у бизнесмена случайно параллельно с основной деятельностью. Все дело в его убеждениях: его раздражала привычка людей бросать мусор мимо специальных урн. По вопросу окружающей среды Нылвак слышал лишь многообещающие слова местных властей, а на деле все оставалось так, как было. Он понял,

что вдохновить людей может лишь его личный пример, объявил о совершенно безумном плане: самый обычный житель страны может очистить всю Эстонию от мусора за один день. Третьего мая 2008 г. с командой единомышленников из четырех друзей, затем из 20-ти, а после семимесячной подготовки из 650 волонтеров по всей Эстонии под руководством автора идеи осуществили задуманное.

Библиографический список

1. Медиокритский Е.Л., Бенедыкцински Г., Цесля З., Сычѳв В.В. О проблемах утилизации и захоронения твердых бытовых отходов в России и Польше // Безопасность жизнедеятельности. 2000. Вып. 4. С. 47 – 49.

2. Медиокритский Е.Л., Миссон Е., Бенедыкцински Г., Цесля З., Левандовский Р. О проблемах утилизации и складирования твердых бытовых отходов в Гмине Гродзиск Мазовецкий // Безопасность жизнедеятельности. Охрана труда и окружающей среды: Межвуз. сб. науч. тр. Вып. 5. – Ростов н/Д.: РГАСХМ, 2001. – С. 24, 25.

3. Медиокритский Е.Л., Капустинский Е., Колодзейчак А. Защита окружающей среды многофункциональным мусоросжигающим заводом в Варшаве // Безопасность жизнедеятельности. Охрана труда и окружающей среды: Межвуз. сб. науч. тр. Вып.6. – Ростов н/Д.: РГАСХМ, 2002. С. 90 – 92.

4. Медиокритский Е.Л., Богурадски К. О концепции решения проблемы управления отходами в Польше // Управление отходами – основа восстановления экологического равновесия в Кузбассе: Сб. докладов Первой Международ. научно-практ. конф. – Новокузнецк: изд. СибГИУ, 2005. С. 16 – 19.

5. Jasiński A. Obecny i perspektywiczny rynek paliw alternatywnych – rynek odbiorców paliw alternatywnych [Электронный ресурс]. – Режим доступа http://www.forum-dyrektorow.pl/zipy/mat,wisla,2011/A.Jasinski_Obecny_i_perspektywiczny_rynek_paliw_alternatywnych.pdf (Дата обращения 20.08.2019).

6. Kaćki W. Produkcja paliwa alternatywnego MZO w Pruszkowie. Zegrze 10-11.03.2011 [Электронный ресурс]. – Режим доступа

7. building-tech.com [Электронный ресурс]. – Режим доступа http://www.google.com/search?q=building-tech.com&rlz=1C1GCEU_ruRU819RU819&oq=building-tech.com&aqs=chrome..69i58j69i57j0l3j69i61.42641j0j7&sourceid=chrome&ie=UTF-8 (Дата обращения 20.08.2019).

8. Переработка твердых бытовых отходов – ООО «ЭкоЛэнд» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ecoland-nk.ru/> (Дата обращения 20.08.2019).

9. Санников С. Строители Урала и Сибири о точках роста строительной отрасли [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ardexpert.ru/article/9971> (Дата обращения 20.08.2019).

10. Guardian. Tania Branigan. 2015. 09 января [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.theguardian.com/profile/taniabranigan> (Дата обращения 20.08.2019).

УТИЛИЗАЦИЯ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Ахметвалиева З.М.¹, Куленова Н.А.², Такасаки Я.³, Мамяченков С.В.⁴,
Анисимова О.С.⁵, Мудаширу Л.К.⁶, Фокина Е.Л.⁷

¹*Восточно-Казахстанский государственный технический университет (ВКГТУ)*

им. Д. Серикбаева,

г. Усть-Каменогорск, Казахстан, zakhmetyali@gmail.com

²*Научно-производственный комплекс «Металлургия»*

ВКГТУ им. Д. Серикбаева,

г. Усть-Каменогорск, Казахстан, 3007kulenova53@gmail.com

³*Университет Акита,*

г. Акита, Япония, yas-tksk@gipc.akita-u.ac.jp

^{4,5}*Уральский федеральный университет (УрФУ) им. первого*

Президента России Б. Н. Ельцина,

г. Екатеринбург, Россия (РФ), svtamyachenkov@yandex.ru, osanis@mail.ru

⁶*Даремский университет,*

г. Дарем, Великобритания, liadi.mudashiru@durham.ac.uk

⁷*Санкт-Петербургский государственный университет (СПбГУ),*

г. Санкт-Петербург, РФ, albite@yandex.ru

Аннотация. Проводили исследования с целью извлечения ценных металлов из электронных отходов. Образцы э-отходов измельчали и термически активировали при 450 °С в течение 1 часа. Определена оптимальная температура термической обработки, при которой удаляются органические фазы, а металлические фазы переходят в оксиды. Результаты выщелачивания термически активированного материала с использованием ЭДТА при комнатной температуре и pH-7 в течение 1 часа показали извлечение Pb более 95 %. Цветные металлы выщелачивали при 85 °С раствором 2М H₂SO₄ в течение 3 часов, что привело к извлечению более 98 % Cu.

Ключевые слова: электронные отходы, печатные платы, рециркуляция, ЭДТА, выщелачивание, комплекс металлов, селективность.

SELECTIVE RECOVERY OF VALUABLE METALS FROM CRUSHED ELECTRONIC WASTE

Akhmetvaliyeva Z.M.¹, Kulenova N.A.², Takasaki Ya.³, Mamyachenkov S.V.⁴,
Anisimova O.S.⁵, Mudashiru L.K.⁶, Fokina E.L.⁷

¹*East Kazakhstan State Technical University (EKSTU),*

Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan, zakhmetyali@gmail.com

²*Research and industrial complex "Metallurgy", EKSTU,*

Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan, 3007kulenova53@gmail.com

³*Akita University,*

Akita, Japan, yas-tksk@gipc.akita-u.ac.jp

^{4,5}*Ural Federal University (UrFU),*

Ekaterinburg, Russia, svtamyachenkov@yandex.ru, osanis@mail.ru

⁶*Durham University,*

Durham, Great Britain, liadi.mudashiru@durham.ac.uk

⁷*Saint Petersburg University (SPbU),*

Saint Petersburg, Russia, albite@yandex.ru

Abstract. This study was carried out to recover valuable metals from the electronic waste. E-waste samples were crushed and thermally activated under 450 °C within 1 hr. The optimal temperature of the thermal treatment, at which all organic phases are removed and metal's forms turned into oxides was determined. Leaching of thermally activated material using EDTA at room temperature, pH - 7 for 1 hr resulted in greater than 95 % extraction of Pb. Non-ferrous metals were extracted at 85 °C with a leaching solution of 2 M H₂SO₄ which resulted in recovery of more than 98 % of Cu within 3 hr.

Keywords: E-waste, printed circuit boards, recycling, EDTA, leaching, metal complex, selectivity.

Introduction

The electronic waste (e-waste) is a very attractive kind of raw materials for the extraction of non-ferrous, precious and rare metals. According to [1, 2], there is about 20-50 % by weight of copper and other valuable components, including Pb, Sn, Zn, Al, Ag, Au, Pd, etc. are contained in the e-waste depending on the type of device.

There are various methods for the e-waste recycling well known today, which in the majority are based on the combination of pyrometallurgical, hydrometallurgical and electrometallurgical technologies [2, 4, 5].

Hydrometallurgical routes for the e-waste processing are described by a high degree of recovery of the target components (Cu, Zn, Pb and precious metals), by a flexible mode of operation and by the possibility of application on a small scale. These factors make hydrometallurgical processes more economically stable for processing a wide range of the e-waste, including low-grade ones. Nevertheless, there is no existing technology for the e-waste recycling, completely based on hydrometallurgical processes on an industrial scale.

Different acids could be used as the leaching agents for metals extraction from the e-waste - sulfuric acid, nitric acid, hydrochloric acid and their mixtures [6, 7]. Basically, during the leaching process several metals are simultaneously dissolute in the solution (Cu, Pb, Zn, Sn etc.), which leads to the further difficulties on the step of the re-extraction of metals from productive solutions. Considering this point, the authors of this article recommend to conduct the e-waste leaching in stages using different leaching agents for the selective extraction of metals.

Methods for the selective extraction of oxidized forms of lead from industrial products using various organic solvents (alkylamines) are given in several published works [8, 9]. One of the main advantages of leaching with organic solvents is the possibility of separation of Pb and Ag. Authors [9] also note that the use of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) for lead leaching from industrial products of zinc production allows the selective separation of Pb, Cu, Zn and Feⁿ⁺.

The main purpose of this research was to experimentally confirm the possibility of the recovery of valuable metals from the e-waste via physical pre-treatment, thermal treatment and chemical treatment (leaching with different solutions).

1 Experimental Procedures

1.1 Materials and Methods

The samples used in the experiment were printed circuit boards (PCBs) and automobile microcircuits weighed to a specified mass, sourced from various waste computers and automobiles regardless of brand. Component analysis of the PCBs used in this experiment determined the metal component to be 53 % by weight, and this consisted of base metals (Cu 32.87 %, Fe 5.49 %, Ni 0.69 %, Sn 3.55 %, Pb 2.05 %, Al 5.50 %, and Zn 2.44 %) and precious metals (Au 5.1 g/ton, Ag 1346 g/ton, and Pd 182.7 g/ton). Plastic materials were 20 % by weight and consisted of more than 16 % C-H polymers, which included polypropylenes and α -polypropylenes; less than 4 % halogenated polymers (mainly polyvinyl chloride (PVC), traces of polytetrafluoroethylene (PTFE), and polybromo compounds); and less than 1 % N-containing polymers, including nylon and polyurethanes. Also, metal oxides were 27 % by weight and included 11 % silica, 4.5 % alkaline and alkaline earth oxides, 4 % alumina, and 7.5 % other oxides.

To extract valuable metals, Pb was dissolved in EDTA solution (crystalline powder dissolute

in water), Cu, Fe, Zn, Ni, and Sn were dissolved in H₂SO₄ (98 %, extra pure (EP) grade). Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (DEHPA) was used to selectively extract Zn²⁺ and LIX extraction agent and kerosene were used in combination to selectively extract Cu²⁺ from SO₄²⁻ solution.

1.2 Experimental Setup

Figure 1 shows a flowchart for the recovery of valuable metals from the e-waste samples, developed in the framework of this research. The e-waste samples were firstly shredded by plastic cutter “Scutter SA-22 (Stolz Co., Ltd)” and then crushed by a disc mill. Crushed e-waste samples were sorted by size using a sieve that allowed only pieces within 0.08-0.25 mm to pass through. Pieces larger than 0.25 mm were crushed again to a suitably smaller size and re-sieved.

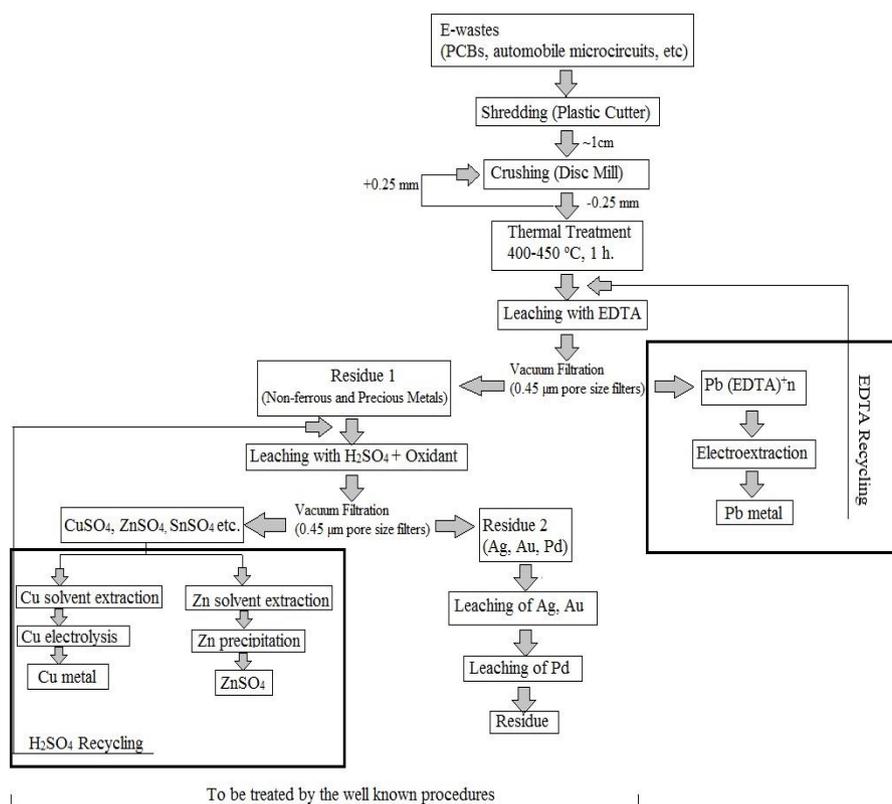


Figure 1 – Flowchart for the recovery of valuable metals from the e-waste

Crushed materials were thermally treated in a laboratory muffle furnace SNOL 7,2/1100 at temperature range 400-450 °C. The time of the thermal treatment of the sample (1 hr) was determined according to the differential scanning calorimetry (DSC) results, which correspond to the rate of oxidation of the organic components. The thermally treated materials were used as the source from which valuable metals were extracted.

The leaching experiments were carried out in heat-resistant fluoroplastic beakers with capacity of 500 ml equipped with a pH meter, a top-drive electrical laboratory stirring device “IKA RW 16 basic” set at 500 rpm, and a condenser in a thermostatically controlled water bath. Analyses of components of the starting material were carried out using an atomic absorption spectrometer (AAS) and inductively coupled plasma-mass spectrometer (ICP-MS).

2 Results and Discussion

2.1 Thermal Treatment Effect

The crushed materials (average particle size of 0.08-0.25 mm) were thermally treated in the laboratory muffle furnace SNOL 7,2/1100. The efficiency of the thermal treatment was investigated using the synchronous thermal analyzer Mettler Toledo for the thermo-gravimetric analysis (TGA) and DSC.

According to the DSC analysis results of the starting material, a significant exothermic effect

is observed on the curve of the dependence of energy on the increasing of temperature with time duration (Fig. 2). Based on the qualitative content of the e-waste samples, this effect is associated with the release of large amount of heat due to the burnout of organic components (polypropylene, α -polypropylene, etc.). It was determined that the percentage of organic phases varies between 20-25 % by mass of the crushed e-waste samples.

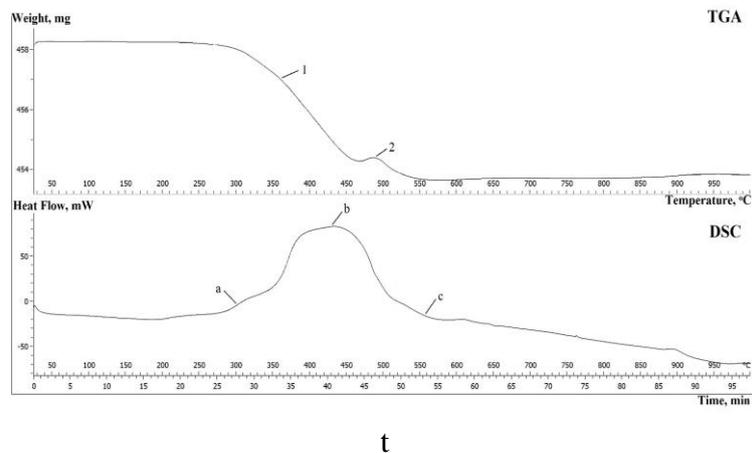


Figure 2 – TGA and DSC curves of the e-waste in air atmosphere, heating rate $10\text{ }^{\circ}\text{C}, \text{min}^{-1}$. TGA curve: 1 - weight loss, process of burning out of organic phases; 2 - peak of phase transition, oxidation. DSC: a - beginning of the exothermic effect, b - peak of the effect, c - end of the effect

Laboratory tests of the thermal treatment of the starting material were conducted in the temperature range $25\text{-}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ to determine the temperature zone of the complete removal of organic phases from the e-waste materials. The process time in the furnace was determined by the rate of oxidation of organic components, based on the results of DSC, and was 1 hour. It was found that the maximum percentage of the removal of organic phases is observed in the temperature range $400\text{-}450\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Phase analysis of the material after the thermal treatment at $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ showed the presence of oxide forms of Pb, Cu and Zn, etc. At the same time, the content of all valuable metals after the thermal treatment increased by 25 % by mass of the e-waste, including: Cu (41 %); Pb (2.56 %); Zn (3 %); Ag (1750 g/ton); Au (12.5 g/ton). DSC analysis results of the thermally activated material are presented in Figure 3.

The formation of the metals' oxide forms as a result of the thermal treatment makes possible to conduct at the next stage the leaching process with EDTA for the selective Pb extraction.

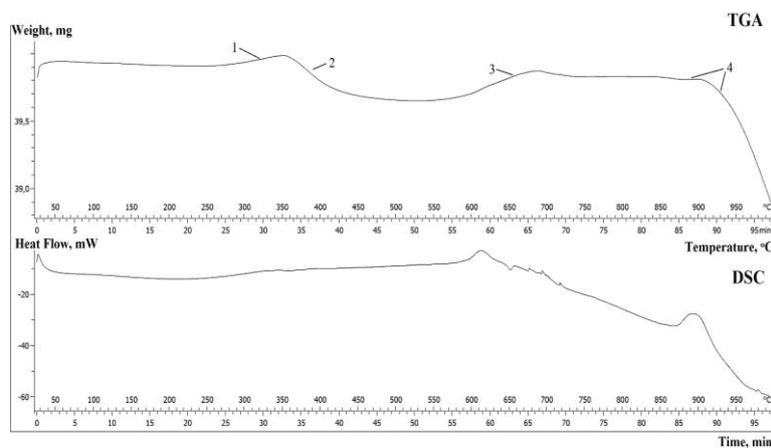


Figure 3 – TGA and DSC curves of the thermally activated e-waste in air atmosphere, heating rate $10\text{ }^{\circ}\text{C}, \text{min}^{-1}$. TGA curve: 1 - weight increase by 0,19 %; 2 - weight loss by 0.84 %; 3 - weight increase by 0.55 %; 4 - weight loss by 2.47 %

2.2 Selective Leaching of Pb with EDTA

Authors [10] investigated that EDTA selectively forms complex compounds with cations of non-ferrous metals in different pH ranges and the strength and solubility of the formed metal complexes depend on the pH and density of the solution.

Complexing reagent EDTA (concentration of 100 g/l) was used as the leaching solvent to selectively extract Pb oxide forms from the crushed thermally activated e-wastes. Leaching experiment was carried out at 25 °C and 60 min. An aqueous solution of caustic soda (concentration of 200 g/l) was supplied in order to achieve and maintain a predetermined pH value. pH was maintained constant during the experiment process, dosing the required volume of alkali (NaOH).

In order to investigate effects of pH and solution's density on the Pb (EDTA)ⁿ complexes formation, experimental tests for different pH (5; 7; 10) and density values (liquid-solid ratio: 3:1; 7:1; 10:1) were carried out. Productive solutions after leaching with EDTA was filtered through 0.45 micron filter using a system of vacuum filtration. Residues were dried overnight and analyzed by X-Ray fluorescent analysis to determine content of Pb, Cu and Zn. Figure 4 shows the extraction rates of these three metals in different pH, while Figure 5 shows the effect of density (liquid-solid ratio) on the leaching of the metals with EDTA.

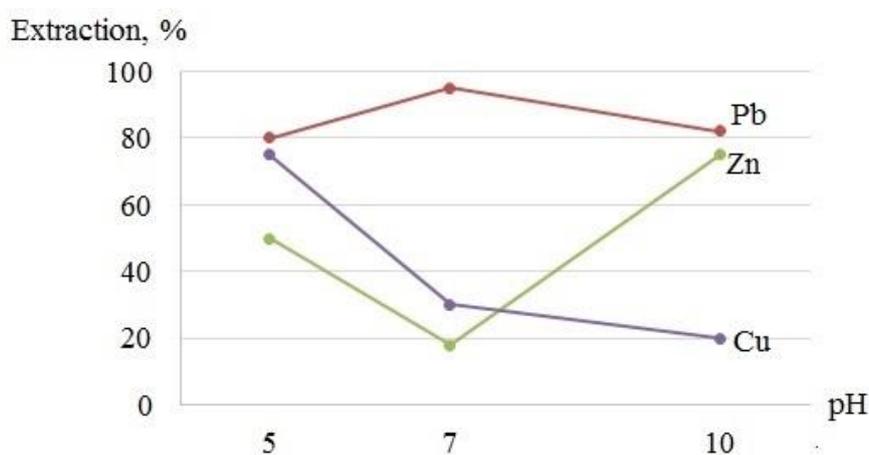


Figure 4 – Dependence of metals extraction in the solution on the pH value at 25 °C and liquid-solid ratio (L: S) - 10:1

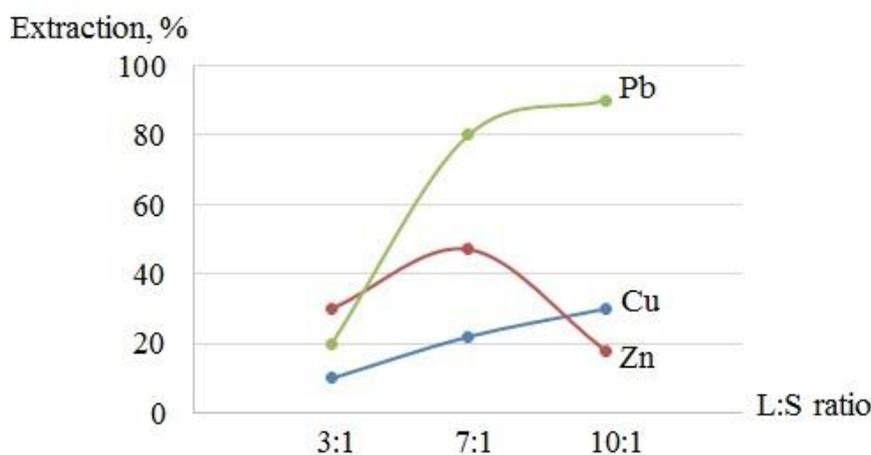


Figure 5 – Dependence of metals extraction in the solution on the L:S ratio at 25 °C and pH – 7

The optimal conditions for EDTA leaching were found to be a solution 100 g/l EDTA, pH – 7, L:S ratio 10:1 and a reaction temperature of 25 °C, which achieved 92-95 % selective extraction of Pb within 1 hr, while Cu and Zn remained in the residue.

2.3 Leaching of Metals with H₂SO₄

Sulfuric acid was used as the leaching solvent to extract the base metals, with air oxygen as

an oxidant. The aeration of the system was achieved using a glass tube and an aquarium pump. The remaining solid material was filtered through 0.45 micron filter using a system of vacuum filtration, washed and leached in the next stage. Leaching with the H_2SO_4 solution was carried out at 40, 65, and 85 °C over a period of time. The H_2SO_4 concentration ranged from 0.5 to 2 M, 10 g of sample per L of leaching solution were added.

The main target component at the H_2SO_4 leaching stage is copper, because of its high content in the sample (32.87 %). In order to optimize the leaching parameters, 3D surface characterizing the dependence of copper extraction in the solution on the temperature and leaching time (see Figure 6a) and 3D surface characterizing the dependence of copper extraction on the temperature and H_2SO_4 concentration (Figure 6b) were constructed applying the program STATISTICS 10.0.

The optimal conditions for H_2SO_4 oxidative leaching were found to be a solution 2 M of H_2SO_4 and a reaction temperature of 85 °C, which achieved ~ 98 % recovery of Cu within 3 hr.

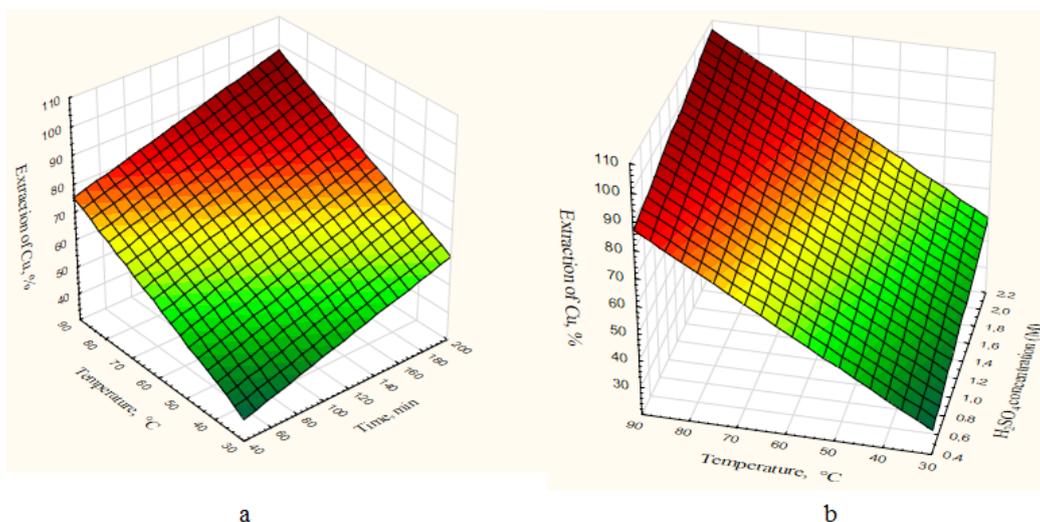


Figure 6 – Dependence of copper extraction in the solution on the temperature and leaching time (6a) and on the temperature and H_2SO_4 concentration (6b)

Conclusions

The present research developed a leaching procedure for the recovery of valuable metals from e-wastes via physical pre-treatment, thermal treatment and chemical treatment, and the results at each stage are as follows.

(1) The results of the thermal treatment showed that the maximum percentage of the removal of organic phases and formation of the metals' oxide forms are observed in the temperature range 400-450 °C. Presence of metals' oxide forms makes possible to conduct further step of the leaching with EDTA for Pb selective extraction.

(2) In the leaching reaction using 100 g/l EDTA at 25 °C, pH 7, L:S - 10:1, 95 % of Pb was selectively leached out within 1 hr.

(3) In the case of leaching with the leaching solution of 2M of H_2SO_4 solution at a reaction temperature of 85 °C, 98 % of Cu was leached out within 3 hr.

Bibliography

1. Cui J., Zhang L. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. J. Hazard. Mater. 2008. No. 158. P. 228–256.
2. Veit H.M., Bernardes A.M., Ferreira J.Z., Tenório J.A., de Fraga Malfatti C. Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy. J. Hazard. Mater. 2006. No. 137. P. 1704–1709.
3. Wong M.H., Wu S.C., Deng W.J., Yu X.Z., Luo Q., Leung A.O.W., Wong C.S.C., Luksemburg A.S., Wong A.S. Export of toxic chemicals – a review of the case of uncontrolled electronic waste recycling. J. Environ Pollut. 2007. No. 149. P. 131-140.

4. *Dhawan N., Kumar V., Kumar M.* Recovery of Metals from Electronic Scrap by Hydro-metallurgical Route. In: Extraction and Processing Division (EPD) Congress: The Minerals, Metals and Materials Society (Warrendale, PA, USA, 2009). P. 1107–1109.

5. *Hagelu'ken C.* Recycling of electronic scrap at Umicore's integrated metals smelter and refinery. *World Metall. – Erzmetall.* 2006. No. 59. P. 152–161.

6. *Loleit S.I.* Razrabotka ekologicheskikh chistykh tekhnologii kompleksnogo izvlecheniya blagorodnykh i tsvetnykh metallov iz elektronnoho loma [Development of environmentally friendly technologies of complex extraction of precious and non-ferrous metals from the electronic scrap]: Abstract of the dissertation of Dr. Sci. (Eng.). Moscow: 2010.

7. *Kolmakova A.A.* Fiziko-khimicheskie zakonomernosti protsessov vskrytiya elektronnoho loma, sodержashchego blagorodnye metally smes'yu azotnoi i sernoi kislot [Physical and chemical regularities of the electronic scrap processing containing noble metals by a mixture of nitric and sulfuric acids]: Abstract of the dissertation of Cand. Sci. (Eng.). Krasnoyarsk: State University of Non-ferrous metals and gold, 2004.

8. Sherrit Gordon Mines Ltd. Sposob polucheniya svintsa [A method of lead producing]: Pat. 243311 (Australia). 1965.

9. *Karelov S.V., Anisimova O.S., Mamyachenkov S.V., Sergeev V.A.* Vyshchelachivanie svintsovykh kekov tsinkovogo proizvodstva v kompleksobrazuyushchem rastvoritelei [Leaching of lead cakes of zinc production with complex-forming solutions.]. *J. Non-ferrous Metallurgy.* 2008. No 2. P. 20-23.

10. *Dyatlova N.M., Temkina V.Ya., Kolpakova I.D.* Kompleksy [Complexes]. Moscow: Chemistry, 1970.

УДК 669

ПРИМЕНЕНИЕ ГОРЕЛОЧНЫХ УСТРОЙСТВ И ИНЖЕКТОРОВ В ЭЛЕКТРОДУГОВЫХ ПЕЧАХ

Корнеев С.В., Трусова И.А.

*Белорусский национальный технический университет
Минск, Республика Беларусь, korneev@bntu.by*

Аннотация. В работе предложен подход к анализу эффективности использования альтернативных источников энергии в виде горелочных устройств и инжекторов с целью определения необходимости их установки в ЭДП. Представлены результаты анализа показателей работы действующей высокоомощной ЭДП после модернизации.

Ключевые слова: электродуговая печь, горелки, инжекторы, интенсификация, эффективность.

EFFICIENCY OF USE IN ELECTRIC ARCS OF ALTERNATIVE SOURCES OF ENERGY AS A BROADCASTING DEVICE AND INJECTORS

Korneev S.V., Trusova I.A.

*Belarusian National Technical University,
Minsk, Republic of Belarus, korneev@bntu.by*

Abstract. The paper suggests an approach to the analysis of the efficiency of using alternative energy sources in the form of burners and injectors in order to determine the need for their installation in the EAF. The results of the analysis of the performance of the current high-power EAF after modernization are presented.

Keywords: Electric arc furnace, burners, injectors, intensification, efficiency.

Экономические предпосылки применения природного газа в электродуговых печах.

Применение природного газа для интенсификации процесса плавления металлошихты в электродуговых печах большой емкости осуществляется уже на протяжении нескольких десятков лет. Вместе с тем в электродуговых печах малой емкости, широко распространенных в литейных цехах, данный элемент технологии в настоящее время используется крайне редко.

Помимо газогорелочных устройств для интенсификации плавки на дуговых сталеплавильных печах также широко применяется кислород. На большинстве заводов кислород в ванну электропечи вводят через рабочее окно с помощью трубок диаметром 1/2-1" или через водоохлаждаемую фурму [1]. Кроме окисления примесей ванны, кислород применяется для ускорения плавления шихты и предотвращения образования мостов.

Экономический эффект от применения топливных горелок в электродуговых печах можно упрощенно определить используя выражение

$$\dot{Y} = \Delta C_{\dot{Y}} - C_{\dot{O}} - C_{\dot{I}} - C_{\dot{a},i} + \Delta C_{\dot{a},i} + \Delta \dot{I} \quad (1)$$

где: \dot{Y} – годовой экономический эффект, у.е.;

$\Delta C_{\dot{Y}}$ – экономия затрат на электрическую энергию при использовании топливных горелок, у.е.;

$C_{\dot{O}}$ – затраты на топливо, у.е.;

$C_{\dot{I}}$ – затраты на производство и доставку окислителя топлива, у.е.;

$C_{\dot{a},i}$ – затраты на амортизацию газового оборудования, у.е.;

$\Delta C_{\dot{a},i}$ – экономия вспомогательных материалов, у.е.;

$\Delta \dot{I}$ – дополнительная прибыль, полученная в результате увеличения производительности агрегата, у.е.

Далее будем оперировать удельными величинами, отнесенными к тонне жидкой стали.

$$\dot{Y}_1 = \frac{G_{\text{газ}} \cdot Q_i^0}{3,6} \cdot \frac{\eta_{\text{аац}}}{\eta_{\text{вэ}}} \cdot \tilde{N}_{\text{вэ}} - G_{\text{аац}} \cdot \tilde{N}_{\text{аац}} - G_{\text{иэ}} \cdot \tilde{N}_{\text{иэ}} - \frac{\%A \cdot C_i \cdot 1,1}{100 \cdot M} + \Sigma(m_{ii} \cdot C_{ii}) + \frac{\Delta \dot{I}}{M}$$

где: $G_{\text{газ}}$ – удельный расход природного газа, м³/т;

Q_i^0 – низшая рабочая теплота сгорания природного газа, МДж/м³;

3,6 – коэффициент перевода МДж в кВт·ч;

$\eta_{\text{аац}}$ – коэффициент полезного использования газа;

$\eta_{\text{вэ}}$ – коэффициент полезного использования электрической энергии;

$\tilde{N}_{\text{вэ}}$ – стоимость электрической энергии, у.е./(кВт·ч);

$C_{\text{аац}}$ – стоимость природного газа, у.е./м³;

$G_{\text{ок}}$ – удельный расход окислителя, м³/т;

$\tilde{N}_{\text{иэ}}$ – стоимость окислителя, у.е./м³;

%A – процент амортизации газового оборудования;

C_i – стоимость установленного газового оборудования, у.е.;

1,1 – коэффициент, учитывающий затраты на обслуживание газового оборудования;

M – годовой выпуск жидкой стали, т;

m_{ii} – масса сэкономленного i-го материала, кг/т;

C_{ii} – стоимость i-го материала, у.е./кг;

$$\eta_{\text{аац}} = \left(1 - \frac{(V_{i,n} \cdot \tilde{n}_{i,n} \cdot t_{i,n} + q_{\text{оэи}})}{Q_i^0} \right), \quad (2)$$

где: $V_{n,c}$ – объем продуктов сгорания, м³/м³;

$c_{n.c}$ – теплоемкость продуктов сгорания, МДж/(м³·К);

$t_{n.c}$ – температура продуктов сгорания, °С;

$q_{хим}$ – химический недожог, МДж/м³;

Коэффициент полезного использования газа и коэффициент полезного использования электрической энергии содержат только потери, индивидуальные для данных источников теплоты. Для сжигаемого газа это потери с продуктами сгорания, а для электрической энергии – потери в короткой сети. Тепловые потери через подину, футеровку, водоохлаждаемые элементы печи, с газами, образующимися в результате окисления элементов металлошихты и т.д., будем относить к тепловому КПД процесса плавки η_m , который присутствует в обоих случаях, а, следовательно, в формуле (2) сокращается.

Рассмотрим два случая применения природного газа в электродуговых печах: сжигание газа с использованием кислорода, сжигание газа в высокоскоростных горелках с использованием воздуха.

Так как экономический эффект применения горелочных устройств зависит от емкости печи, то в качестве исходных данных для расчетов использовали затраты на установку горелок, газовой обвязки печи и системы управления в зависимости от производительности (емкости) печи, цены на энергоресурсы принимались одинаковыми.

Один из вариантов результатов расчета при использовании в качестве окислителя кислорода или воздуха и без учета увеличения производительности представлен на рисунке 1.

Сравнительный анализ полученных результатов свидетельствует о том, что применение горелок на печах литейного класса менее эффективно, чем на металлургических печах большой емкости. Также для небольших цехов актуальна проблема наличия дешевого кислорода. Кроме того для небольших печей при стабильных объемах производства или их снижении использование природного газа может оказаться неэффективным, особенно при увеличении цен на газ быстрее чем на электрическую энергию.

Также из рисунка 1 следует, что температура поверхности металлошихты оказывает влияние на КИТ горелок и на результирующий экономический эффект их применения. Для повышения эффективности работы горелочных устройств необходимо стремиться к тому, чтобы температура поверхности кусков металлошихты, участвующих в теплообмене, была близка к среднemasсовой температуре завалки.

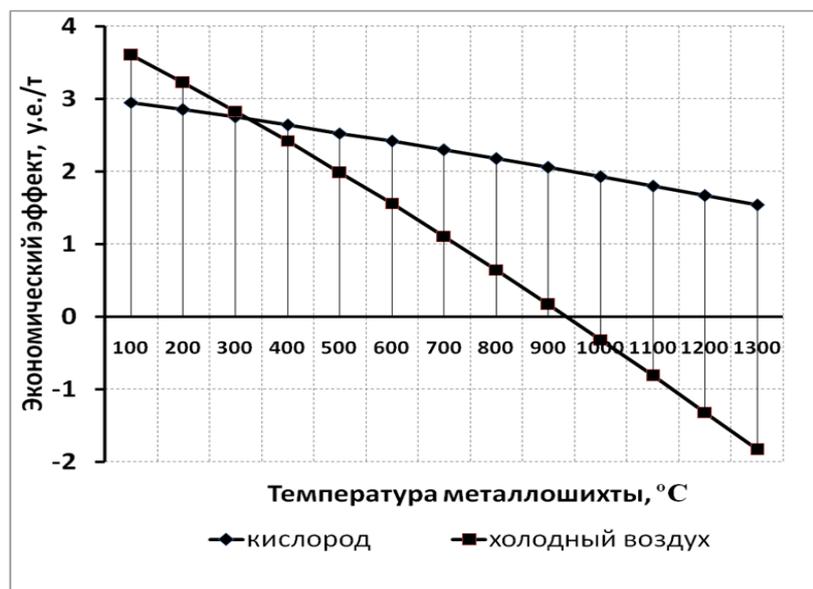


Рисунок 1 – Экономический эффект применения в электродуговой печи природного газа в количестве 5 м³/т применительно к печи производительностью 12 тысяч тонн в год (емкость печи 5 тонн)

Поворот горелки в процессе ее работы позволяет устранить локальный перегрев металлошихты и, следовательно, снизить температуру продуктов сгорания, покидающих печь, что в свою очередь позволяет обеспечить большую эффективность работы газовой горелки и получить больший экономический эффект.

Результаты проведенных расчетов также свидетельствуют о том, что экономический эффект от простой замены части электрической энергии теплотой топлива составляет не большую величину. Однако в случае работы печи с полной загрузкой и необходимости дальнейшего повышения производительности использование природного газа, позволяющего обеспечить повышение производительности в определенных пределах предпочтительно.

При использовании кислорода в качестве окислителя при текущих ценах на энергоносители использование природного газа оправдано до температур плавления металлошихты, и даже выше. Таким образом, при использовании горелок необходимо стремиться к тому, чтобы температура продуктов сгорания была близка к температуре металлошихты, т.е. расход природного газа по ходу процесса плавки целесообразно уменьшать, вплоть до отключения при расплавлении металлошихты. То же касается использования в качестве окислителя «холодного» воздуха, но в этом случае горелки необходимо отключать до достижения температуры металлошихты, равной 800-1000 °С, или использовать обогащение воздуха кислородом.

Полученные результаты можно распространить на весь диапазон от 5 м³/т до 10 м³/т. При дальнейшем увеличении расхода газа будет несколько снижаться коэффициент его полезного использования, который зависит от теплообмена продуктов сгорания с металлошихтой.

Как было сказано выше, применение горелок на печах литейного класса менее эффективно, чем на металлургических печах большой емкости, поэтому были рассмотрены особенности применения средств интенсификации плавки в печах различной емкости.

Анализ показал, что системы, применяемые для интенсификации процесса плавки, состоят из оборудования, незначительно различающегося в зависимости от мощности печей, на которых их применяют, однако на эффективность их применения принципиальное значение оказывает относительная стоимость отдельных составляющих, к которым относятся фурмы, горелочные устройства, бункеры, компрессоры, электродвигатели, клапаны и другие элементы, составляющие капитальные затраты и входящие в представленные выше зависимости. Из прайсов, предоставляемых различными производителями газового оборудования, электродвигателей и автоматики, следует, что относительная стоимость (у.е./кВт) комплектующих существенно зависит от их мощности (кВт), что необходимо учитывать при анализе возможности использования систем интенсификации плавки в печах небольшой емкости.

Эффективность применения альтернативных источников в высокомоощных печах в действующем производстве

Рассмотрим изменение технико-экономических показателей на примере 100-тонной ДСП №1 ОАО БМЗ.

ДСП №1 включает в себя трансформатор мощностью 95 МВ·А, систему донной продувки ванны инертными газами. Для интенсификации процесса выплавки стали в ДСП №1 используется система «Модуль». Система «Модуль» состоит из элементов, установленных на корпусе печи:

- четыре когерентных газокислородных горелки/фурмы PyreJet с водоохлаждаемым блоком;
- три инжектора подачи угольной пыли;
- два инжектора кислорода Alarc-PC на дожигание СО с водоохлаждаемым блоком.

Схема расположения кислородных горелок и угольных инжекторов в каркасе печи приведена на рисунке 2.

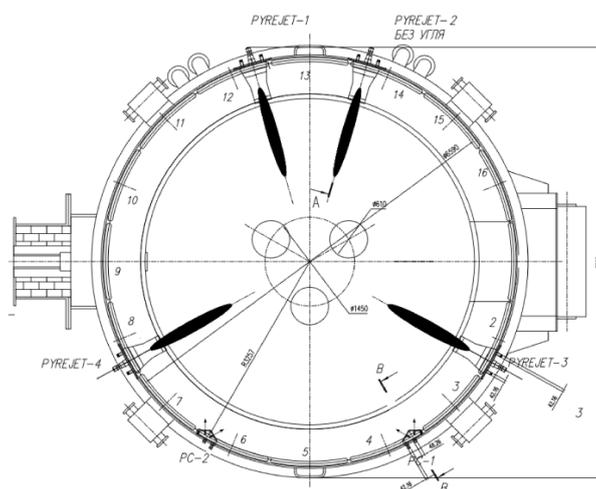


Рисунок 2 – Схема расположения горелок в каркасе ДСП №1

Основные функции горелки PYREJET:

- сжигание природного газа и выделение тепловой энергии для подогрева и плавления стального скрапа;
- ввод кислорода со сверхзвуковыми скоростями для ускорения процессов рафинирования и выделения дополнительной химической энергии в жидкой ванне;
- ввод дополнительного кислорода для дожигания CO.

Инжектор для вдувания углеродосодержащего материала используется для вспенивания шлака и повышения тепловой эффективности электрической дуги.

Конструктивно углеродный инжектор представляет собой металлическую трубу внутренним диаметром 25 мм, установленную в водоохлаждаемый блок горелки PyreJet, и подключенную к транспортному трубопроводу углеродосодержащего материала. Инжектор кислорода Alarc-PC предназначен для дожигания CO в рабочем пространстве дуговой сталеплавильной печи.

Система «Модуль» была установлена на печь в результате реконструкции в 2014 году. Отметим, что система интенсификации плавки продолжает работу и после расплавления металлошихты, несмотря на падение КИТ, так как получаемый эффект перекрывает снижение эффективности работы горелочных устройств с ростом температуры металла.

Анализ показателей работы ДСП № 1 ЭСПЦ-1

Для оценки и сравнения технико-экономических показателей были выбраны массивы плавок с 2008 по 2016 год с периодичностью 2–3 года. За этот период можно проследить по годам как изменялись показатели работы. Для дальнейшего сравнения была выбрана марка стали СтЗсп.

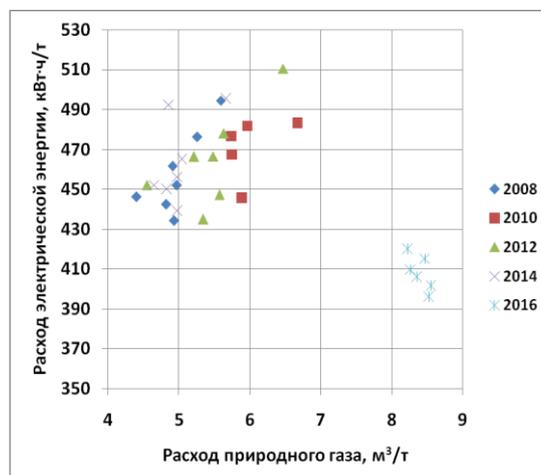


Рисунок 3 – Зависимость расхода электрической энергии от расхода газа

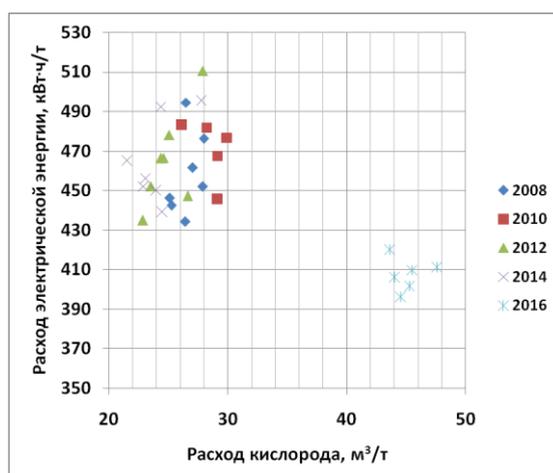


Рисунок 4 – Зависимость расхода электрической энергии от расхода кислорода

Как видно из графиков, показатели работы находятся примерно на одном уровне за период с 2008 по 2014 годы. После проведения реконструкции в 2014 году показатели по расходу электрической энергии улучшились. Это было достигнуто за счет замены горелок на более современные и мощные (до модернизации функционировало 3 горелки общей мощностью 10,8 МВт, после – 4 горелки суммарной мощностью около 20 МВт). В таблицу 1 сведены параметры плавки до и после модернизации.

Таблица 1 – Технологические параметры до и после модернизации ДСП №1

Технологические параметры	До модернизации	После модернизации
Длительность плавки, мин: общая	58,8	52
под током	42,2	36
Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/т	442,8	408,11
Удельный расход кислорода на плавку, м ³ /т	27,73	45,16
Удельный расход природного газа на плавку, м ³ /т	5,4	8,5
Производительность, т/ч	109,6	120

Расход природного газа увеличился в среднем на 3,1 м³/т, кислорода на 17,43 м³ на тонну, также незначительно был увеличен расход извести. Эти параметры в комплексе дали экономию электроэнергии около 34,7 кВт·ч/т.

Таким образом, даже без учета увеличения производительности, только замещение электрической энергии альтернативными источниками в денежном эквиваленте имеет положительный результат.

Библиографический список

1. Азиков, Б.А. Зинуров И.Ю. Механизация работ в электросталеплавильных цехах. М. Металлургия, 1982, 66 с.

УДК 669.15-198: 621.365

АНАЛИЗ ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА ПРИ ВЫПЛАВКЕ ФЕРРОСИЛИЦИЯ

Павлов В.В., Романенко Ю.Е.

ООО «Управляющая Компания «Сибирская Горно-Металлургическая Компания»,
г. Новокузнецк, romanenko_je@sgmk-group.ru

Аннотация. Рассмотрена возможность улучшения технико-экономических показателей производства ферросилиция марки ФС65 путем оптимизации энерготехнологическо-

го режима плавки. Опробован опытный электротехнологический режим работы при выплавке сплава ФС65. Отмечены положительные результаты работы печи: увеличение производительности печи, снижение удельного расхода электроэнергии и пылеобразования.

Ключевые слова: производство ферросилиция, технико-экономические показатели производства, энерготехнологический режим плавки

ANALYSIS OF THE ENERGY-TECHNOLOGICAL REGIME IN THE SMELTING OF FERROSILICON

Pavlov V.V., Romanenko Yu.E.

**LLC "Management Company" Siberian Mining and Metallurgical
Company",**

Novokuznetsk, romanenko_je@sgmk-group.ru

Abstract. The possibility of improving the technical and economic indicators of the production of ferrosilicon grade FS65 by optimizing the energy-technological mode of smelting is considered. An experimental electrotechnological operating mode was tested during smelting of the FS65 alloy. Positive results of the furnace operation were noted: an increase in the furnace productivity, a decrease in the specific energy consumption and dust generation.

Keywords: ferrosilicon production, technical and economic indicators of production, energy-technological mode of smelting

При производстве ферросилиция в условиях печи РКО-9 было отмечено, что при уменьшении длительности плавки, но при незначительном снижении снимаемой мощности на плавку происходит улучшение технико-экономических показателей производства. Тем самым, оптимизируя энерготехнологический режим плавки, можно существенно улучшить технико-экономические показатели выплавки сплава.

Для анализа был определен экспериментальный энерготехнологического режим из соображений оптимального позиционирования электродов в печи по ходу плавки. После выпуска металла, период обработки колошника производят на пониженной мощности трансформатора. После выравнивания колошника электроды посажены глубоко и съем электроэнергии производить на максимальной активной мощности трансформатора. По мере наполнения колодцев жидким расплавом происходит подъем электродов и в этот период съем электроэнергии производят при более низкой активной мощности трансформатора.

Опытный режим плавки (от выпуска до выпуска), длительностью 3 часа (8 плавков в сутки), условно разделили на четыре стадии (I-IV). Стадия I – начало выпуска, характеризуется значением пониженной мощности и технологической операцией обработкой колошника. Стадия II, III – активная фаза введения максимально возможной мощности; стадия IV – подготовка к выпуску, таблица 1.

Таблица 1 – Опытный энерготехнологический режим работы печи

Стадия	I	II	III	IV	Σ
Полезная снимаемая мощность, МВт	9,5	10,0	9,5	8,5	9,3
Съем, МВт/час	7,04	5,0	4,75	11,0	28

Проверочный балансовый расчет среднесуточного производства за каждый период (до, опытный, после) производили на базе фактического производства по бригадам, исходя из средневзвешанной бригадной производительности в каждый период. Результаты расчет приведены в таблице 2. Видно, что расчетная и фактическая производительность отличаются не значительно.

Таблица 2 – Расчетное и фактическое суточное производство сплава по ходу эксперимента

Периоды выплавки		до	опытный	после
Производство, т/сут	расчет	28,84	32,24	30,1
	факт	28,6	31,7	29,36
Расхождение «расчет-факт», %		0,83	1,7	1,7

Незначительная ошибка в 1,7 % отн. позволяет в дальнейшем анализе принимать расчетные данные как достоверные.

На рисунке 1 представлено графическое изображение фактического энерготехнологического режима плавки по бригадам, для возможности визуального определения «почерка» ведения плавки разными бригадами.

По действующей технологии (до опытный период) можно выделить три фазы плавки:

1. Начало – загрузка шихты, обработка колошника, активная мощность трансформатора 8,2 – 8,6 МВт. Продолжительность периода составляет 0,4 – 0,6 часа.

2. Основной период – съем заданной электроэнергии. Мощность трансформатора при этом составляет 8,8 – 8,9 МВт. Продолжительность периода- 2,4 – 2,6 часа.

3. Снижение мощности трансформатора в конце плавки перед выпуском до величин 8,4 – 8,6 МВт. Продолжительность периода составляет 0,3 – 0,6 часа.

В целом все бригады обеспечивают заданную технологию.

Учитывая вышеизложенное, на базе показателей работы бригад I – III можно стандартизировать параметры ведения плавки по действующей технологии (рисунок 2).

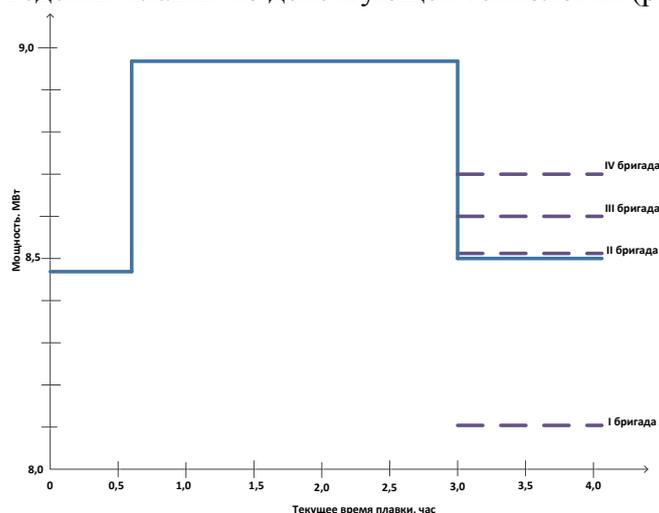


Рисунок 2 – Энерготехнологические параметры технологии до эксперимента

Работа печи в конце плавки на высокой мощности трансформатора, когда уровень жидкого сплава заполняет подэлектродные колодцы и, соответственно, приводит к поднятию электродов. Большая снимаемая активная мощность трансформатора в этот период усугубляет этот процесс. На третьей фазе плавки печь работает «верхом», что существенно снижает технико-экономические показатели плавки. Работа печи на третьей фазе плавки с активной мощностью трансформатора 8,4 МВт не приводит к существенному снижению технико-экономических показателей. Из стандартной диаграммы видно, что все бригады заканчивают 1 и 2 фазы плавки за три часа, и кто имеет меньший съем электроэнергии в 3 фазу, имеет и лучшие показатели эффективности плавки (таблица 3).

Таким образом, представляется существенным влияние алгоритма распределения снимаемой мощности по ходу плавки. В период глубокой посадки необходимо снять вест на высокой активной мощности трансформатора. Необходимо уменьшить продолжительность 1 фазы плавки до 0,3 – 0,4 часа и за счет этого увеличить эффективный период плавки.

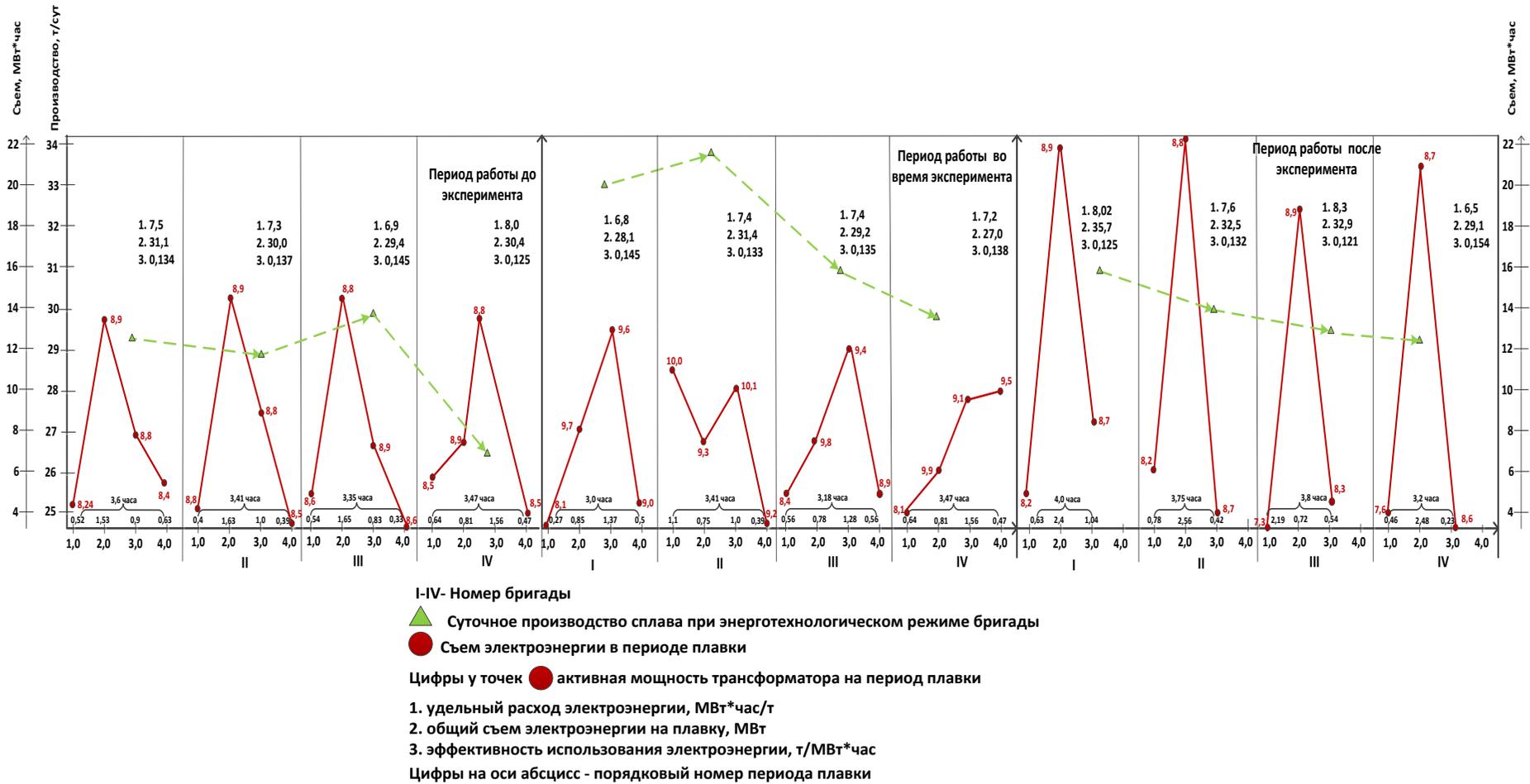


Рисунок 1 – Циклограмма энерготехнологической работы печи

Таблица 3 – Техничко-экономические показатели плавки действующей технологии

Показатель \ Бригада	I	II	III	IV
Доля съема на 3 фазе % (мощность тр-ра)	17 (8,4)	11 (8,5)	9,5 (8,6)	13,5 (8,7)
Эффективность использования эл.эн., т/МВт*ч	0,134	0,137	0,145	0,125
Удельный расход эл.эн., МВт*ч/т	7,5	7,3	6,9	8,0
Суточное пр-во, т	29,1	28,9	29,8	26,5
Съем. МВт*ч	31,1	30,0	29,4	30,4

Учитывая влияние съема электроэнергии на производительность печи и на удельный расход электроэнергии (рисунок 3) установить норматив съема на плавку 28 – 30 МВт*час.

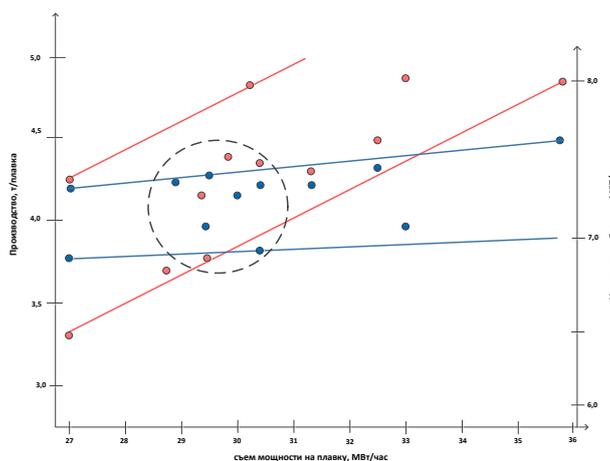
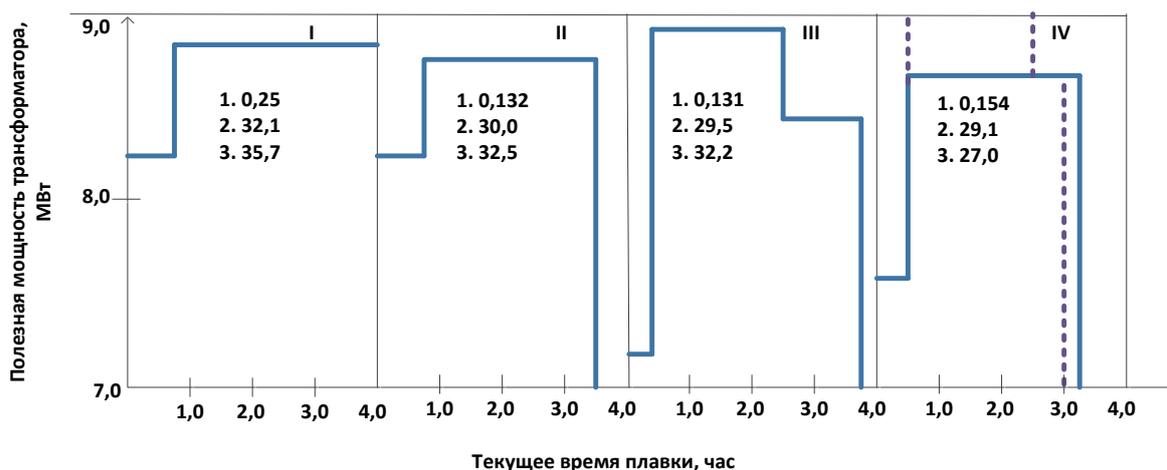


Рисунок 3 – Зависимость массы плавки (●) и удельного расхода электроэнергии (●) от съема мощности на плавку

Большой размах значений удельного расхода электроэнергии и, соответственно, коэффициентов эффективности плавки связаны, как раз, с ее энерготехнологическим режимом. На рисунке 4 приведены диаграммы энерготехнологического.



1 – коэффициент эффективности; 2 – суточное производство; 3 – съем электроэнергии на плавку

Рисунок 4 – Приведенные диаграммы энерготехнологического режима бригад в опытный период и после проведения эксперимента

В ходе опробования опытного электротехнологического режима в предложенном варианте при выплавке сплава ФС65 отмечены положительные результаты работы печи: уве-

личение производительности печи, снижение удельного расхода электроэнергии и пылеобразования. При изменении энерготехнологического режима, графически отображенного на рисунке 4 штрихпунктирной линией, возможно ожидать увеличения съема до 28,2 МВт*ч, а производство на уровне 33 – 34 т/сут. Таким образом, стандартизация энерготехнологического режима выплавки сплавов позволит существенно улучшить технико-экономические показатели работы печи.

Библиографический список

1. Воскобойников В.Г. Общая металлургия: учебник для вузов / В.Г. Воскобойников, В.А. Кудрин, А.Н. Якушев. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. – 768 с.
2. Роцин В.Е. Электрометаллургия и металлургия стали / В.Е. Роцин, А.В. Роцин. – Челябинск: ИЦ ЮУрГУ, 2013. – 569 с.
3. Электрические промышленные печи. Дуговые печи и установки специального нагрева / А.Д. Свенчанский [и др.]. – М.: Энергоиздат, 1981. – 293 с.
4. Справочник Производство ферросилиция / Ю.П. Снитко, С.С. Жилияков, Г.А. Чашин, В.Ф. Гуменный, В.Ф. Сорокин, Ю.П. Канаев, Э.И. Шкрабов, М.М. Долин. – Новокузнецк: Металлургическое предприятие, 2001 – с. 342–344.

УДК 669

ПРИМЕНЕНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ПРИ ВЫПЛАВКЕ РЕЛЬСОВОЙ СТАЛИ

Павлов В.В., Годик Л.А., Фейлер С.В., Израильский А.О.

ООО «Регионстрой»

г. Новокузнецк, Россия, fejler_sv@sgmk-group.ru

***Аннотация.** рассмотрены результаты опытно-промышленных исследований выплавки рельсовой стали при использовании в шихте железо-углеродсодержащих брикетов, основным компонентом которых является окалина прокатного производства. Определены технические показатели выплавки стали в дуговой сталеплавильной печи при замене твердого чугуна железо-углеродсодержащими брикетами.*

***Ключевые слова:** сталь, прокатная окалина, дуговая сталеплавильная печь, чугун, железосодержащие отходы, брикетирование.*

APPLICATION OF IRON-CONTAINING WASTES OF METALLURGICAL PRODUCTION IN SMELTING RAIL STEEL

Pavlov V.V., Godik L.A., Feiler S.V., Izrailskiy A.O.

LLC «Regionstroy»

Novokuznetsk, Russia, fejler_sv@sgmk-group.ru

***Abstract.** The results of pilot industrial studies of rail steel smelting using iron-carbon briquettes in the charge, the main component of which is mill scale, are considered. The technical indicators of steel smelting in an arc steel furnace are determined when replacing solid cast iron with iron-carbon briquettes.*

***Keywords:** steel, mill scale, arc steel-smelting furnace, cast iron, iron-containing waste, briquetting.*

Возрастающее накопление техногенных отходов, повышение стоимости энергетических ресурсов и шихтовых материалов, ужесточение природоохранных нормативов приводят к необходимости разработки экономически выгодных и эффективных способов рециклинга

различных железосодержащих отходов [1-3]. Одним из наиболее эффективных способов подготовки мелкодисперсных железосодержащих отходов металлургического производства к рециклингу является брикетирование [4-6].

Для оценки технологической эффективности возврата окалины прокатного производства в металлургический передел были проведены экспериментальные плавки рельсовой стали в дуговой сталеплавильной печи с использованием брикетов железоуглеродсодержащих (БЖУ). В качестве исходных материалов были использованы окалина прокатного производства с содержанием масла не более 1,0 %, антрацит с содержанием летучих не более 5 % и золы – не более 8 %, связующий полимерный материал. Геометрические размеры брикетов - 70×70×40 мм.

При шихтовке опытных плавков количество брикетов в бадье изменяли от 3 до 11,2 т. На первом этапе опытно-промышленных исследований было проведено 6 плавков с использованием в завалке брикетов в количестве 3,0; 4,9; 5,2; 5,6; 8,0; 8,2 т. Сравнительный анализ результатов опытных плавков с плавками, проведенными по базовой технологии, показал, что средний расход электроэнергии на плавках с использованием железоуглеродистых брикетов увеличился на 5,7 %, при этом среднее количество металла, выпущенного из печи, как на опытных, так и на сравнительных плавках составило 114,5 т, средняя температура металла перед выпуском составила 1668 °С (на сравнительных плавках – 1670,5 °С), длительность работы под током – 40,1 мин (на сравнительных плавках – 38,9 мин). При повышении количества брикетов, подаваемых в завалку, наблюдается тенденция увеличения расхода электроэнергии на плавку (рисунок 1).

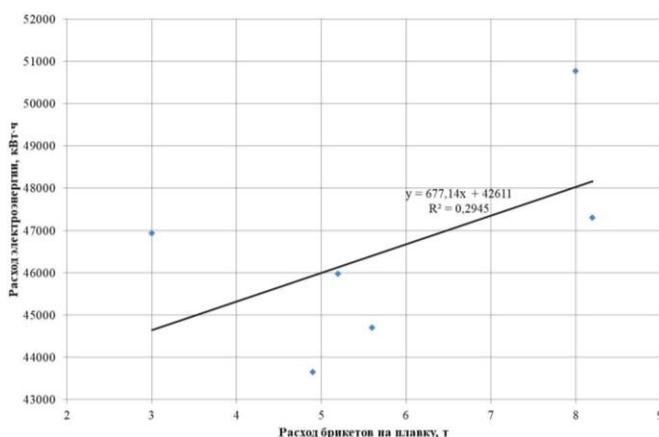


Рисунок 1 – Зависимость расхода электроэнергии от количества брикетов в завалке

Зависимости содержания (FeO) в шлаке от концентрации углерода в металле на выпуске и расхода угольной пыли представлены на рисунке 2.

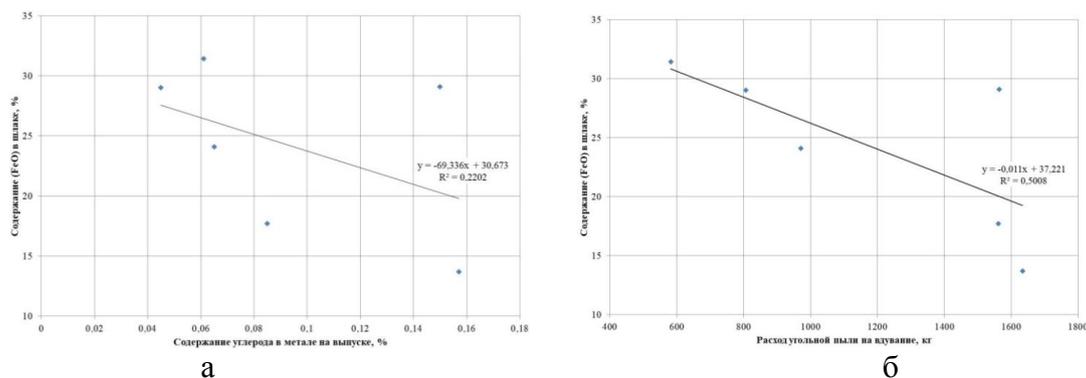


Рисунок 2 – Зависимость содержания (FeO) в шлаке от содержания углерода в металле на выпуске (а) и расхода угольной пыли на вдувание (б)

Из графиков, представленных на рисунке 2, видно, что окисленность шлака снижается при увеличении расхода угольной пыли на вдувание и увеличении содержания углерода в ме-

талле на выпуске. При этом с увеличением расхода брикетов на плавку наблюдается снижение окисленности шлака (рисунок 3), что свидетельствует о протекании восстановительных реакций при взаимодействии оксидов железа с углеродсодержащими компонентами БЖУ.

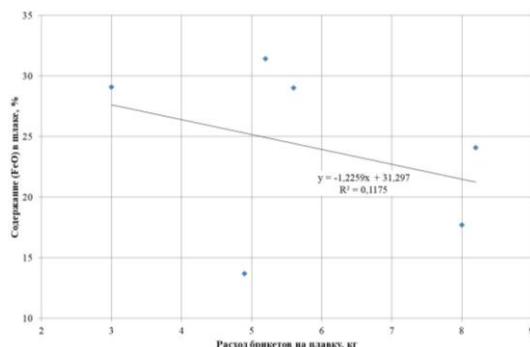


Рисунок 3 – Зависимость содержания (FeO) в шлаке от расхода брикетов на плавку

На втором этапе опытно-промышленных исследований производили снижение доли чугуна в шихтовке ДСП пропорционально увеличению расхода БЖУ в соотношении 1 к 2, т.е. производилась замена 1 т чугуна на 2 т БЖУ. Перед проведением опытных плавов, а также по их окончании для расчета материального баланса был произведен выпуск металла из печи «насухо».

Технические показатели выплавки стали с использованием БЖУ и плавов сравнения из марок стали Э76ХФ представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Технические показатели выплавки стали в ДСП

Показатель	Единицы измерения	База сравнения	Плавки с БЖУ	Разница
Количество плавов		201	10	
Длительность плавки	мин.	62,04	65,27	+3,23
Длительность плавки под током	мин.	39,04	43,07	+4,03
Длительность плавки без простоев	мин.	53,92	57,57	+3,65
Длительность простоев	мин.	8,12	7,70	-0,42
Вес металлошихты (физ. вес)*	т	123,70	118,50	-8,04
Металлошихта (со снятием засоренности)*	т	122,17	117,53	-7,48
БЖУ	т	0,00	9,89	+9,89
Чугун твердый	т	26,44	20,19	-6,25
Вес жидкой стали без добавок	т	112,42	113,7	+1,28
Известь в ДСП	кг/т	40,11	39,29	-0,82
Кокс добавочный в ДСП	кг/т	13,84	16,32	+2,48
Мука известковая	кг/т	5,35	5,49	+0,14
Коксовая пыль	кг/т	7,81	8,76	+0,95
Электроды	кг/т	1,53	1,75	+0,22
Электроэнергия	кВт·ч/т	402,27	441,90	+39,63
Кислород	м ³ /т	41,32	46,95	+5,63
Природный газ	м ³ /т	4,98	5,48	+0,50
Температура последнего замера стали	°С	1668,50	1678,30	+9,80
С в первой пробе	%	0,2051	0,1448	-0,060
Мn в первой пробе	%	0,1705	0,1520	-0,018
Р в первой пробе	%	0,0107	0,0063	-0,004
С в последней пробе	%	0,1587	0,0901	-0,069
Мn в последней пробе	%	0,1733	0,1500	-0,023
Р в последней пробе	%	0,0094	0,0060	-0,003

* - показатели рассчитаны с учетом жидкого остатка в печи.

При проведении опытных плавов проводили дополнительные отборы проб шлака. Результаты химического анализа печного шлака опытных плавов с БЖУ представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты химического анализа печного шлака опытных плавов с БЖУ

Номер плавки по порядку	Содержание в шлаке, %								Основность
	FeO	CaO	SiO ₂	MnO	MgO	S	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	
1	17,3	40,8	17,9	5,9	7,6	0,23	5,0	0,71	2,3
2	28,9	38,2	15,0	4,9	5,3	0,20	3,8	0,67	2,6
3	28,9	39,1	15,2	4,8	5,1	0,29	4,5	0,65	2,6
4	25,7	38,1	18,2	5,2	5,9	0,40	4,3	0,56	2,1
5	37,0	36,7	13,0	4,7	4,5	0,29	3,0	0,59	2,8
6	24,7	42,6	15,2	4,8	5,0	0,43	3,8	0,54	2,8
7	26,9	42,0	14,7	4,9	4,8	0,35	3,8	0,61	2,9
8	22,3	43,7	15,3	5,5	4,6	0,34	3,9	0,64	2,9
9	26,5	42,3	12,9	5,4	4,0	0,25	3,2	0,63	3,3
10	22,1	44,7	14,4	4,9	5,2	0,36	3,9	0,60	3,1

Таким образом, по результатам выплавки опытных плавов с использованием БЖУ на плавках рельсовой стали получено изменение следующих технических показателей выплавки стали:

1. Увеличение длительности плавки - на 3,65 мин;
2. Увеличение длительности плавки под током – на 4,01 мин;
3. Увеличение расхода электроэнергии на 39,63 кВт·ч/т;
4. Увеличение расхода электродов 610 мм – на 0,22 кг/т;
5. Увеличение расхода кислорода – на 5,63 м³/т;
6. Увеличение расхода природного газа – на 0,5 м³/т;
7. Увеличение расхода коксовой пыли - на 0,95 кг/т;
8. Снижение расхода металлошихты - на 53 кг/т.

Библиографический список

1. Ровин Л.Е., Ровин С.Л. Рециклинг железосодержащих отходов // Литье и металлургия. – 2006. – № 2. – С. 159-164.
2. Ровин С.Л., Калинин А.С., Ровин Л.Е. Возвращение дисперсных металлоотходов в производство // Литье и металлургия. – 2019. – № 1. – С. 45-48.
3. Абрамов А.В. Оценка эффективности рециклинга // Научно-аналитический журнал «Вестник Санкт-Петербургского университета Государственной противопожарной службы МЧС России». – 2009. – С. 36-38.
4. Логинов Ю.Н., Бабайлов Н.А., Буркин С.П. Объемные деформации при валковом брикетировании отходов металлургического производства // Металлы. – 2000. – № 1. – С. 48.
5. Гоник И.Л., Лсмякин В.П., Новицкий Н.А. Особенности применения брикетируемых железосодержащих отходов // Металлург. – 2011. – №5. – С. 25-27.
6. Носков В.А. Брикетирование как технология рециклирования мелкофракционных промышленных отходов // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 1998. – № 3. – С. 119-121.

УДК 544.723

УТИЛИЗАЦИЯ БЕКАБАДСКОГО СТАЛЕЛИТЕЙНОГО ШЛАКА ПУТЕМ СОЗДАНИЯ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ВОДООЧИСТКИ

Кадилова З.Ч.

*Ташкентский химико-технологический институт,
г. Ташкент, Узбекистан, zuhra_Uadirova@yahoo.com*

Аннотация. Методом термической активации получены и охарактеризованы образцы сорбентов на основе сталелитейного шлака Бекабадского металлургического завода.

Изучена сорбционная активность по отношению к ионам никеля и фосфатионам.

Ключевые слова: Сорбция, термическая активация, утилизация.

UTILIZATION OF BEKABAD STEELMAKING SLAG BY PREPARATION OF SORBENTS FOR WATER TREATMENT

Kadirova Z.Ch.

*Tashkent chemical technological Institute, Tashkent,
Uzbekistan, zuhra_uadirova@yahoo.com*

Abstract. *The samples of sorbents based on Bekabad Metallurgical Plant steel-making slag were obtained by thermal activation and characterized. The sorption activity related to nickel ions and phosphate- ions was studied.*

Key words: *Sorption, thermal activation, utilization.*

Актуальность создания неорганических сорбентов, содержащих $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, связана с тем, что сочетание различных компонентов в этой системе (шлак сталелитейной промышленности) позволяет получить материалы, способные эффективно сорбировать, как неорганические катионы (тяжелые металлы, аммоний и др.) так и анионы (фосфат, арсенат и др.) из растворов.

Известно, что шлаки сталелитейной промышленности могут быть эффективными сорбентами при очистке воды от тяжелых металлов, фосфат- и аммоний-ионов, которые являются одними из самых распространенных загрязнителей воды во всем мире. С другой стороны комплексная утилизация отходов металлургических производств является не менее актуальной задачей [1-4].

Цель работы состояла в анализе и проведении испытаний на сорбционную активность материалов полученных из сталелитейного шлака Бекабадского металлургического комбината.

Для улучшения сорбционной активности шлак обжигали при разных температурах (500 - 900 °С). Сорбционные эксперименты проводили с использованием полученных образцов для исходных растворов хлорида никеля, дигидрофосфата аммония с концентрацией 2 мМ, масса сорбента 100 мг, объем раствора 100 мл, температура 25 °С, время до достижения равновесия - 24 часа. Концентрацию сорбата определяли с помощью атомно-абсорбционного анализа (AAS-30-USA-690, Perkin - Elmer), масс-спектрометрического анализа (Elan-600, ISP MS Perkin-Elmer), pH контролировали с помощью цифрового pH-метра. Для характеристики сорбента использовали рентгенофазовый анализ (XRD Shimadzu 6100), электронную микроскопию (Jeol), порозиметр (Autosorb Quantochrom).

Для исследования изотерм сорбции в химические стаканы емкостью 100 мл (V) помещали по 0,001 г (m) сорбента, вводили аликвоты рабочего раствора элемента с возрастающим содержанием элемента и доводили pH до определенного значения при оптимальном времени (24 часа) и температуре 25 ± 2 °С. Затем определяли концентрацию сорбированного вещества в элюате до и после сорбции (в фильтрате), в каждом опыте по полученным данным строили графическую зависимость - изотерму (рисунок 1) в координатах q_e (ммоль/л) от C_e - равновесная концентрация введенного элемента в растворе, ммоль/л, где: $q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{C_i \cdot m}$

В таблицах 1, 2 приведены экспериментальные данные по изучению сорбционной активности термически активированных образцов сталелитейного шлака. Для исследованных сорбционных систем характерны изотермы Лэнгмюровского типа и по Фрейндлиху, которые являются наиболее распространенными моделями для рассмотрения сорбции в растворе. Для оценки достоверности изотерм сорбции (по Лэнгмюру и Фрейндлиху) использовали квадратичное отклонение от рассчитанной прямой экспериментально найденных точек R^2 .

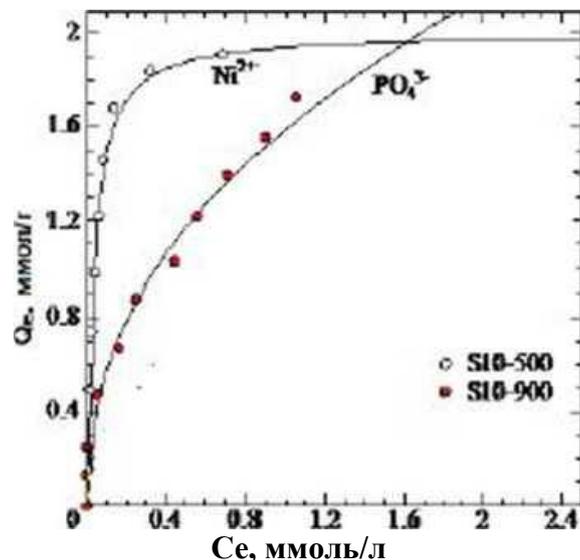


Рисунок 1 - Изотермы сорбции

Таблица 1 - Сорбционные данные сталелитейного шлака Бекабадского металлургического комбината

Температура обжига	C _f (ммол/л)	Сорбция (%)	Сорбция (ммол/г)	pH _i	pH _f
Ni ²⁺					
0	9.04	9.60	0.48	5,73	5,21
500	8.98	10.20	0.51	5.79	5.37
600	9	10.00	0.50	5,74	5.56
700	9,23	7,70	0.39	5,73	5,74
800	9,26	7.40	0.37	5,74	5,7
900	9.2	8.00	0.40	5.76	5.69
1000	9,32	6.80	0.34	5,75	5.66
PO ₄ ³⁻					
0	7,33	26.70	1.34	4.52	5.81
500	7,03	29.70	1.49	4,53	6.27
600	7.08	29.20	1.46	4.52	6.2
700	7,43	25,70	1.29	4.56	6.19
800	7,18	28.20	1.41	4,57	6.1
900	8.42	15.80	0.79	4,55	5,95
1000	8.79	12,10	0.61	4,51	5,84

Таблица 2 - Расчетные параметры изотерм сорбции

Образец	Сорбат	Сорбция по Лангмюру				Сорбция по Фрейндлиху		
		Q ₀ (ммол/г)	b (л/ммол)	R ²	ΔG (кДж/моль)	K _F (ммоль/г)	n	R ²
S10-500	Ni ²⁺	2,03	25,41	0,9989	-4,98	5,14	1,75	0,9601
S10-900	PO ₄ ³⁻	2,09	3,21	0,9599	-3,96	1.61	2,26	0,9912

Уравнение Лэнгмюра:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \left(\frac{1}{K_L Q_0}\right) + \left(\frac{1}{Q_0}\right)C_e$$

где C_e - равновесная концентрация после сорбции (мг/л);

Q_e - количество адсорбированного меди при равновесии (ммол /г);

Q₀ - адсорбционная емкость, соответствующая образованию монослоя из адсорбирован-

ных ионов на поверхности адсорбента;

K_L - константа Лэнгмюра, показывающая энергию адсорбции. С помощью построения графика с отложенными на оси ординат (C_e/Q_e) и C_e на оси абсцисс, получали значения K_L по отрезку на оси ординат) и Q_0 (по тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс).

Уравнение Фрейндлиха:

$$\log Q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e$$

где C_e - равновесная концентрация после сорбции (ммол/л);

Q_e - количество адсорбированного вещества при равновесии на единицу массы сорбента (ммол/г);

K_F и n - константы, рассчитанные из отрезка на оси ординат и угла наклона на графике зависимости $\log Q_e$ от $\log C_e$. Значение n находящееся между 1 и 10 соответствует преимущественной сорбции на сорбенте.

Согласно данным элементного анализа в составе шлака имеются следующие компоненты (%): SiO_2 -23,40, Al_2O_3 - 8,46, Fe_2O_3 -31,66, TiO_2 – 0,95, CaO -22,14, MgO -6,47, Na_2O_3 - 3,26, MnO -3,66, плотность 3,72 г/см³. По данным рентгенофазового анализа на рисунке 2 в составе шлака имеются следующие кристаллические фазы – FeO, гибсит – $Ca_3Al_2(SiO_4)_3OH_4$, браунмиллерит – $Ca_2(Al,Fe^{+3})_2O_5$ и ларнит – Ca_2SiO_4 . Причем две последние фазы присутствуют во всех образцах, нагретых до 1000 °С. При нагревании исходного шлака до 500 °С не разрушаются исходные FeO, – $Ca_2Al,Fe^{+3})_2O_5, Ca_2SiO_4$ но исчезает фаза гибсита и происходит образование новых фаз, содержащих Mg и Mn, Al, Ca, Fe ($54CaO \cdot 16SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot MgO$, $CaMn_2O_4$, Mn_3O_4 , $CaFeO_2, CaO$). В таком виде шлак остается неизменным до 700 °С, когда происходит переход фазы FeO в магнетит $Fe^{2+}(Fe^{3+})O_4$, а также исчезает кристаллическая фаза $CaMn_2O_4$. При 800 °С полностью исчезают пики $54CaO \cdot 16SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot MgO$, который разлагается до CaO, а также появляются кристаллические магний содержащей фазы магнезио- ферита – $MgFe^{2+}(Fe^{3+})O_4$ и энстантига - $MgSiO_3$. Вместо кристаллической фазы $CaMn_2O_4$ появляется фаза Mn_3O_4 . Дальнейшее нагревание до 900 °С приводит к исчезновению этой фазы - Mn_3O_4 и фаз – $MgFe^{2+3+}O_4$ и $CaFeO_2$ и появлению новой магний- и марганецсодержащей фазы – Mg_6MnO_8 . При 1000 °С образуется новая фаза кандилита - $(Mg,Fe^{+2})_2(Ti, Fe^{3+}Al)O_4$.

Данные электронной микроскопии также подтверждают неоднородную структуру и наличие частиц нескольких компонентов составе шлака (рисунок 3).

Данные термического анализа подтверждают данные рентгенофазового анализа и свидетельствуют о фазовых трансформациях, начиная с 800 °С, сопровождающихся прибылью массы (рисунок 4).

При сравнении данных сорбционной активности видно, что активность сорбента по отношению к ионам PO_4^{3-} выше, чем по отношению к ионам Ni^{2+} . После обжига наиболее активным образцом для сорбции фосфата является образец, активированный при температуре 900 °С, а для сорбции никеля - образец, активированный при температуре 500 °С.

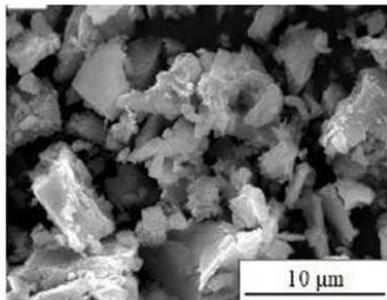


Рисунок 2 - Данные рентгенофазового анализа образцов сталелитейного шлака, обожженных при разных температурах

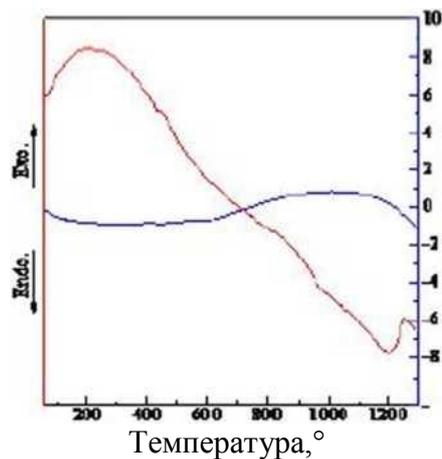


Рисунок 3 - Микрофотография образца сталелитейного шлака

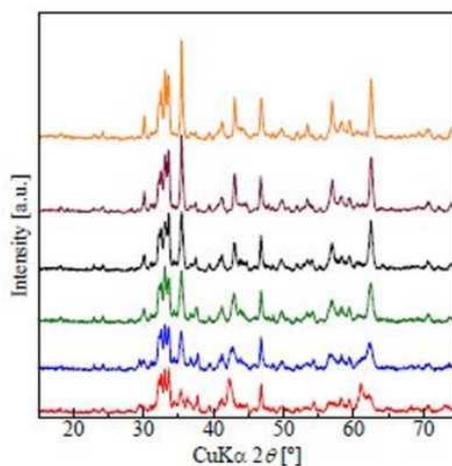


Рисунок 4 - Данные термического анализа образца сталелитейного шлака

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что образцы, термически активированного сталелитейного шлака, обладают способностью сорбировать ионы никеля и фосфата из водных растворов и могут быть потенциальными сорбентами при водоочистке.

Библиографический список

1. T. Takahashi, K. Yabuta. New applications for iron and steelmaking slag. NKK Technical Review 87 (2002) 38-44.
2. S. V. Dimitrova. Metal sorption on blast-furnace slag. Water Res. 30 (1996) 228-232.
3. V. K. Jha, Y. Kameshima, A. Nakajima, K. Okada. Hazardous ions uptake behavior of thermally activated steel-making slag. J. Hazard. Mater. B114 (2004) 139-144.
4. V. K. Jha, Y. Kameshima, A. Nakajima, K. Okada. Utilization of steel-making slag for the uptake of ammonium and phosphate ions from aqueous solution, J. Hazard Mater. 156 (2008) 156-162.

СОДЕРЖАНИЕ

СЕКЦИЯ 1: ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ, ТЕОРИЯ, МОДЕЛИРОВАНИЕ И ТЕХНОЛОГИИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	4
О ВЛИЯНИИ ГЕНЕТИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ КВАРЦИТОВ НА ПОКАЗАТЕЛИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПЛАВКИ КРЕМНИЯ И ВЫСОКОПРОЦЕНТНОГО ФЕРРОСИЛИЦИЯ <i>Ёлкин К.С., Рожихина И.Д., Нохрина О.И., Сивцов А.В., Кашилев И.М., Карлина А.И., Ёлкин Д.К.</i>	4
ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВНОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ <i>Ёлкин Д.К., Ёлкин К.С., Сивцов А.В.</i>	13
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ КОЛЕСНОЙ СТАЛИ КАЛЬЦИЕМ И БАРИЕМ НА МОДИФИЦИРОВАНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ <i>Гайворонский А.В., Павлова Н.В.</i>	16
ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВАХ NI-CO <i>Александров А.А., Дашевский В.Я.</i>	23
РАЗВИТИЕ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ДЕФЕКТОВ МЕТАЛЛА ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА РЕЗУЛЬТАТЫ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ <i>Жуков Д.В., Коновалов С.В.</i>	29
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МАРГАНЦА ПРИ КАРБО- И МЕТАЛЛОТЕРМИИ <i>Есенгалиев Д.А., Исагулов А.З., Байсанов С.О., Байсанов А.С., Заякин О.В.</i>	33
ИНЖЕНЕРНАЯ МЕТОДИКА УПРАВЛЕНИЯ НАГРЕВОМ МЕТАЛЛА В ПЕЧАХ <i>Стерлигов В.В., Михайличенко Т.А.</i>	38
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОСТИ И ТЕМПЕРАТУРЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВЫСОКООСНОВНЫХ БОРСОДЕРЖАЩИХ ШЛАКОВ <i>Бабенко А.А., Шартдинов Р.Р., Уполовникова А.Г., Сметанников А.Н., Гуляков В.С.</i>	43
АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЙ И ПРАКТИКА ОЧИСТКИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ И КРЕМНИСТЫХ ФЕРРОСПЛАВОВ ОТ НЕЖЕЛАТЕЛЬНЫХ ПРИМЕСЕЙ <i>Ёлкин К.С., Кашилев И.М., Карлина А.И.</i>	47
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ПУЗЫРЬКОВ ОКСИДА УГЛЕРОДА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ГАЗОВОЙ СТРУИ И ВАННЫ РАСПЛАВА В КИСЛОРОДНОМ КОНВЕРТЕРЕ <i>Солоненко В.В., Протопопов Е.В., Сарычев В.Д., Грановский А.Ю., Темлянец М.В.</i>	53
СТРОИТЕЛЬСТВО ПЕЧЕЙ ОБЖИГА ИЗВЕСТНЯКА В ЕВРАЗ ЗСМК <i>Леонтьев А.С.</i>	57
НАУЧНЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РЕЗОНАНСНО-ПУЛЬСИРУЮЩЕГО РАФИНИРОВАНИЯ МЕТАЛЛА <i>Лубяной Д.А., Толстикова Ю.А., Буймов Д.В., Мусохранов В.В., Кузин Е.Г., Марченко И.А.</i>	62
ЛИНЕЙКА ДЛЯ РАСЧЕТА ШИХТЫ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ КУЗЬМИЧЕВА И.Я. – ПРООБРАЗ СОВРЕМЕННЫХ КОМПЬЮТЕРОВ ДЛЯ РАСЧЕТА ШИХТЫ <i>Лубяной Д.А.</i>	62
ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПЕСКОВ ПРИБАЙКАЛЬЯ В КАЧЕСТВЕ СУХИХ БАРЬЕРНЫХ СМЕСЕЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ АЛЮМИНИЯ <i>Немчинова Н.В., Яковлева А.А., Тютрин А.А., Гудкова О.П.</i>	71
РАСЧЕТ СЕРОПОГЛОТИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ ШЛАКА ДСП В РАЗЛИЧНЫЕ ПЕРИОДЫ ПЛАВКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОПТИЧЕСКОЙ ОСНОВНОСТИ <i>Журавлев А.А.</i>	76
РАСЧЕТ УДАЛЕНИЯ АЗОТА ИЗ СТАЛИ ШЛАКОВЫМИ СМЕСЯМИ С ВЫСОКОЙ НИТРИДНОЙ ЕМКОСТЬЮ <i>Журавлев А.А.</i>	77
ВЛИЯНИЕ ВНЕДРЕНИЯ НАНОПОРОШКА W НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТЕЙНОГО СПЛАВА МАРКИ АК12 <i>Башев В.С.</i>	79
ДИВЕРСИФИКАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА И ПЕРЕРАБОТКА ПЫЛЕВИДНЫХ ОТХОДОВ И РУД НА ОСНОВЕ СТРУЙНО-ЭМУЛЬСИОННОГО АГРЕГАТА СЭР <i>Цымбал В.П., Рыбушкин А.А., Рыбенко И.А., Кожемяченко В.И., Калашников С.Н., Ермакова Л.А.</i>	85

МОДЕЛИРОВАНИЕ УСЛОВИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МАРГАНЦА УГЛЕРОДОМ, КРЕМНИЕМ И АЛЮМИНИЕМ <i>Рыбенко И.А., Нохрина О.И., Рожихина И.Д., Прошунин И.Е., Голодова М.А.</i>	93
РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ, ПОВЫШАЮЩИХ КАЧЕСТВО ПРОЦЕССА ЛИТЬЯ ЛОПАТОК ТУРБИНЫ <i>Вдовин Р.А.</i>	100
РАЗРАБОТКА МЕТОДА ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ОПТИМИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ПРОЦЕССОВ ПРЯМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ <i>Рыбенко И.А.</i>	108
АНАЛИЗ ОСНОВНЫХ ТЕНДЕНЦИЙ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА МЕЛЮЩИХ ШАРОВ В РОССИИ И ЗА РУБЕЖОМ <i>Уманский А.А., Головатенко А.В.</i>	116
МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРНЫХ УСЛОВИЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ РЕЛЬСОВ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКАЯ МАТРИЦА – НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ (ММ – НВ) <i>Павлов В.В.</i>	120
АКУСТИЧЕСКАЯ КОМПЬЮТЕРНАЯ СИСТЕМА ACCUSTEEL КОНТРОЛЯ И УПРАВЛЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ ПРОЦЕССОМ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО И КОНВЕРТЕРНОГО ПЕРЕДЕЛОВ СТАЛИ – ТЕХНОЛОГИЯ XXI ВЕКА <i>Шлик О., Шлик А., Шлик А.</i>	127
ТЕХНОЛОГИИ ВЫПЛАВКИ РАФИНИРОВАННОГО ФЕРРОХРОМА И ПРЕДПОСЫЛКИ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ШЛАКА ОТ САМОРАССЫПАНИЯ <i>Акуев А.М., Келаманов Б.С., Самуратов Е.К., Жумагалиев Е.У., Куантаева М.Т., Өтесін А.А.</i>	143
ОБЪЕМНЫЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ НИКЕЛЯ, СОДЕРЖАЩИХ ВРЕДНЫЕ ПРИМЕСИ ВИСМУТ, СУРЬМУ, СВИНЕЦ. <i>Филиппов К.С.</i>	147
ЗАРОЖДЕНИЕ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ РАСПЛАВЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ СФЕРИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ <i>Черепанова В.К., Черепанов А.Н.</i>	153
ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ЧУГУНА И СТАЛИ В РАМКАХ ПАРИЖСКОГО СОГЛАШЕНИЯ ПО КЛИМАТУ <i>Шевелев Л.Н.</i>	159
АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ ВЫПУСКА ПРОДУКТОВ ПЛАВКИ <i>Пантелеев В.В., Половец М.В.</i>	164
РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ ОКСИДОВ <i>Роцин В.Е., Роцин А.В.</i>	169
СЕКЦИЯ 2: ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ, ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ: ЛИТЕЙНОЕ ПРОИЗВОДСТВО, ОБРАБОТКА ДАВЛЕНИЕМ, ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА	175
УЧЕТ ОСНОВНЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛА ПРИ КОМПОНОВКЕ ОБОРУДОВАНИЯ НЕПРЕРЫВНОГО ШИРОКОПОЛОСНОГО СТАНА ГОРЯЧЕЙ ПРОКАТКИ <i>Алдунин А.В.</i>	175
ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА КОКИЛЬНОГО ЛИТЬЯ <i>Воеводина М.А., Пузакова Н.В.</i>	179
АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ НОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОКАТКИ С МАКРОСДВИГОМ <i>Найзабеков А.Б., Лежнев С.Н., Панин Е.А.</i>	185
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОНТУРНОЙ ЛАЗЕРНОЙ РЕЗКИ ЛИСТОВОГО МЕТАЛОПРОКАТА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ХОЛОДНОЙ ПРОКАТКИ <i>Кокорин В.Н., Подмарев Д.Р., Мишов Н.В., Шиллер Н.П.</i>	191
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТИТАНОВОГО СТЕРЖНЯ И СТАЛЬНОЙ МИШЕНИ В РЕЗУЛЬТАТЕ УДАРНОГО ТЕСТА ТЕЙЛОРА <i>Руденя Е.А., Иванов И.В.</i>	197

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ЦИРКОНИЕМ, ПОЛУЧЕННОГО SPS-МЕТОДОМ <i>Немолочнов Д.А., Шевицова Л.И., Скороход К.А., Зимоглядова Т.А., Черкасова Н.Ю.</i>	200
ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ПЕРВИЧНЫХ ЛИТЕЙНЫХ СИЛУМИНОВ <i>Немчинова Н.В., Кузьмин М.П., Тимофеев А.А.</i>	205
ИНСТРУМЕНТ ИЗ ДОМЕННОГО ЧУГУНА БЕЗ ВЫДЕЛЕНИЙ ГРАФИТА <i>Афанасьев В.К., Попова М.В., Сагалакова М.М., Черныш А.П.</i>	209
ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ, ОТЖИГ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ 10 <i>Прудников А.Н., Прудников В.А.</i>	214
ПРОГРАММНО-АППАРАТНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ АСУ КАЧЕСТВОМ ОТЛИВОК <i>Князев С.В., Усольцев А.А., Скопич Д.В., Соколов Б.М., Ознобихина Н.В.</i>	220
КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ БЕЛОГО НЕЛЕГИРОВАННОГО ДОМЕННОГО ЧУГУНА <i>Афанасьев В.К., Попова М.В., Черныш А.П., Сагалакова М.М., Прудников А.Н.</i>	224
ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ И ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ AL-SI-CU <i>Афанасьев В. К., Попова М.В., Малюх М.А.</i>	228
ОБРАБОТКА СТАЛИ НАНОСЕКУНДНЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ <i>Ноздрин О.В., Мельников А.Г., Зыков И.Ю., Ципилев В.П.</i>	235
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ2.18 С ПРАЗЕОДИМОМ <i>Эсанов Н.Р., Ганиев И.Н., Хахимов А.Х.¹, Иброхимов Н.Ф.</i>	240
ВЛИЯНИИ ДОБАВОК СВИНЦА НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВА АЖ4.5, В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ <i>Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Одинаев Ф.Р., Якубов У.Ш.¹, Ганиева Н.И.</i>	245
ВЛИЯНИИ ДОБАВОК ИТТРИЯ НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ МАРОК АМГ2, АМГ3 И АМГ4	250
<i>Ганиев И.Н., Норова М.Т., Иброхимов Н.Ф., Иброхимов С.Ж.</i>	250
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СПЛАВОВ СВИНЦА С БЕРИЛЛИЕМ, МАГНИЕМ И АЛЮМИНИЕМ <i>Ганиев И.Н., Умаров М.А., Махмадуллозода Х., Муллоева Н.М.</i>	255
КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ5К10 С КАЛЬЦИЕМ <i>Якубов У.Ш., Ганиев И.Н., Хахимов А.Х., Ганиева Н.И., Джайлоев Дж.Х.</i>	260
КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СВИНЦОВОГО СПЛАВА ССУЗ С КАЛЬЦИЕМ, В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ <i>Ганиев И.Н., Ниезов О.Х., Муллоева Н.М., Якубов У.Ш.</i>	265
СЕКЦИЯ 3: ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОЦЕССОВ СВАРКИ, ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ И ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ	271
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ <i>Ширяева Л.С., Галевский Г.В., Саркенов Б.Б., Гладких И.В.</i>	271
КЛАССИФИКАЦИЯ И АНАЛИЗ СПОСОБОВ ПРОИЗВОДСТВА И СФЕР ПРИМЕНЕНИЯ ПОРОШКА МОЛИБДЕНА <i>Ширяева Л.С., Галевский Г.В., Саркенов Б.Б., Гладких И.В.</i>	276
ТЕХНОЛОГИЯ ПРОЦЕССА ФОРМООБРАЗОВАНИЯ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ <i>Ким К.К., Иванов С.Н.</i>	280
ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО РАЗРЯДА ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ПОЛУЧЕНИИ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА НИКЕЛЯ <i>Ким С.В., Байкенов М.И., Ибишев К.С.</i>	287
О ВОЗМОЖНОСТИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ БЕСКИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМАХ В ₄ C-MEВ ₂ (ME = TI, V, CR, ZR) <i>Гудыма Т.С., Крутский Ю.Л., Уваров Н.Ф., Крутская Т.М., Дубровская М.В., Саломатина А.А.</i>	290
ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БРОНЗОВЫХ ПОКРЫТИЙ, НАНЕСЕННЫХ НА КОНСТРУКЦИОННУЮ СТАЛЬ ЭЛЕКТРОИСКРОВОМ ЛЕГИРОВАНИЕМ <i>Куксёнова Л.И., Козлов Д.А.</i>	294

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА БАЛЛИСТИЧЕСКУЮ ЭФФЕКТИВНОСТЬ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА БОРА <i>Непочатов Ю.К., Кузнецов В.А., Богаев А.А., Бандин А.Е., Абрамян А.С., Кучумова И.Д., Матиц О.Э.</i>	301
ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ ИЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ С ДОБАВКОЙ НАНОПОРОШКА ЭТОГО СОЕДИНЕНИЯ <i>Непочатов Ю.К., Богаев А.А., Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Матиц О.Э., Кучумова И.Д.</i>	305
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТВЕРДОГО СПЛАВА ВК8 С СУБМИКРОННОЙ СТРУКТУРОЙ <i>Крутский Ю.Л., Веселов С.В., Черкасова Н.Ю., Кузьмин Р.И., Крутская Т.М., Тюрин А.Г., Квашин В.И., Зыкова Е.Д.</i>	309
ВЛИЯНИЕ САМАРИЯ И ЕВРОПИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МИКРОСТРУКТУРУ СПЛАВА AL+1.9%Mn <i>Умарова Т.М., Нормамедов О.</i>	313
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ТИТАНОВЫХ ДЕТАЛЕЙ ПОД СВАРКУ НА КАЧЕСТВО СОЕДИНЕНИЙ, ВЫПОЛНЕННЫХ ЭЛС <i>Борисенко В.Ю., Бахматов П.В.</i>	317
РАЗРАБОТКА УСТРОЙСТВА И ОТРАБОТКА РЕЖИМОВ АВТОМАТИЧЕСКОЙ СВАРКИ ТРУБНЫХ ДОСОК <i>Павлюченко П.В., Бахматов П.В., Фролов А.В.</i>	323
ПРИМЕНЕНИЕ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ СВАРНОГО ШВА <i>Тишкова Е.Е., Жуков М.А., Бахматов П.В.</i>	329
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАЧЕСТВА ПРИСАДОЧНОЙ ПРОВОЛОКИ НА СВОЙСТВА СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ СПЛАВА ВТ 20 <i>Улановская А.И., Евин А.М., Бахматов П.В.</i>	335
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ И ОСОБЕННОСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ СВАРКИ НА ПРОЦЕССЫ РАЗРУШЕНИЯ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ <i>Григорьев В.В., Муравьев В.И., Бахматов П.В.</i>	339
ИССЛЕДОВАНИЕ ПО ПРИМЕНЕНИЮ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ШЛАКА В КАЧЕСТВЕ СВАРОЧНОГО ФЛЮСА <i>Старцев Е.А., Соболев Б.М., Бахматов П.В.</i>	347
ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ЗЕРЕННОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ В МАГНИЕВЫХ СПЛАВАХ ПОСЛЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И СВАРКИ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ <i>Рыспаев Т.А., Веслинг Ф., Вагнер Л.</i>	351
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РОБОТИЗИРОВАННОЙ ЛАЗЕРНОЙ СВАРКИ АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ <i>Рубан К.Е., Бахматов П.В.</i>	358
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ НАНОСТРУКТУРНЫХ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ Фуллереном C ₆₀ <i>Хайруллин Р.Р., Евдокимов И.А., Прокудин С.В., Перфилов С.А., Усеинов А.С.</i>	364
ПОВЫШЕНИЕ СТОЙКОСТИ РАБОЧИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ШТАМПОВОГО ИНСТРУМЕНТА С ПОКРЫТИЕМ И МОДЕЛИРОВАНИЕ НДС ПРОЦЕССА ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ РАБОЧИХ ДЕТАЛЕЙ ШТАМПА <i>Морозов О.И., Табаков В.П., Кокорин В.Н., Журавлев А.С.</i>	368
ОСОБЕННОСТИ ЛЕГИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ МЕТАЛЛОВ ИМПУЛЬСНЫМИ ПЛАЗМЕННЫМИ СТРУЯМИ, ФОРМИРУЕМЫМИ ПРИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ВЗРЫВЕ ПРОВОДНИКОВ <i>Будовских Е.А., Бащенко Л.П., Райков С.В.</i>	374
СОЗДАНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ПОМОЩИ ПЛАЗМЕННОГО И ЭЛЕКТРОПУЧКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПОВЕРХНОСТЬ СТАЛИ 35Л	377
<i>Волокитин Г.Г., Клопотов А.А., Иванов Ю.Ф., Чумаевский А.В., Калашников М.П., Волокитин О.Г., Безухов К.А.</i>	377

СЕКЦИЯ 4: ТЕПЛО- И МАССОПЕРЕНОС В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ И АГРЕГАТАХ. РЕСУРСО- И ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ, ЭКОЛОГИЯ И УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ.....	380
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТВАЛЬНЫХ ШЛАМОВ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ В КАЧЕСТВЕ ВТОРИЧНОГО МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО СЫРЬЯ <i>Кривошеев С.В., Гордиевский О.И., Ноздрин И.В., Гараев Р.Г.</i>	380
ОЦЕНКА ТРЕБУЕМОЙ ДОХОДНОСТИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ КОМПАНИЙ НА ОСНОВЕ СУБЪЕКТНО-ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОДХОДА <i>Галевский С.Г.</i>	385
КОРРЕКТНЫЙ УЧЕТ РИСКОВ ПРИ ОЦЕНКЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНВЕСТИЦИОННЫХ ПРОЕКТОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ КОМПАНИЙ <i>Галевский С.Г.</i>	392
О КОНТРОЛЕ ТЕПЛОВЫХ ПОТЕРЬ В НИЖНЕЙ ЧАСТИ ДОМЕННОЙ ПЕЧИ <i>Спирин Н.А., Онорин О.П., Гурин И.А., Бегинюк В.А., Пишинограев С.Н.</i>	399
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ БАРАБАННЫХ СУШИЛОК МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ ПРИ СУШКЕ СЫПУЧИХ ЛЕГКОВОСПЛАМЕНЯЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ <i>Кокорин В.Н., Еменев П. В., Дуюн О.Г., Крупенников О.Г.</i>	404
ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ГОРИЗОНТАЛЬНОЙ БАРАБАННОЙ ПЕЧИ С ЛОКАЛИЗАЦИЕЙ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОТОКОВ <i>Кокорин В.Н., Еменев П.В., Дуюн О.Г., Бродский И.А.</i>	410
ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД <i>Нестер А.А.</i>	416
ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДИСТОГО ВОССТАНОВИТЕЛЯ “КАРБОСИЛ-Э”ТМ ПО ТЕХНОЛОГИИ «ЭПОС-ИНЖИНИРИНГ» ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРОСПЛАВА НА ЗАПАДНО-СИБИРСКОМ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМ ЗАВОДЕ <i>Павлов В.В., Безруков И.А., Мальшев С.Н., Филимоненко В.Н., Артамошкин А.С.</i>	420
ПУТИ РЕШЕНИЯ ВОПРОСОВ УТИЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ В ПОЛЬШЕ <i>Медиокритский Е.Л.</i>	427
УТИЛИЗАЦИЯ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ СПОСОБОМ <i>Ахметвалиева З.М., Куленова Н.А., Такасаки Я., Мамяченков С.В., Анисимова О.С., Мудаширу Л.К., Фокина Е.Л.</i>	434
ПРИМЕНЕНИЕ ГОРЕЛОЧНЫХ УСТРОЙСТВ И ИНЖЕКТОРОВ В ЭЛЕКТРОДУГОВЫХ ПЕЧАХ <i>Корнеев С.В., Трусова И.А.</i>	440
АНАЛИЗ ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА ПРИ ВЫПЛАВКЕ ФЕРРОСИЛИЦИЯ <i>Павлов В.В., Романенко Ю.Е.</i>	445
ПРИМЕНЕНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ПРИ ВЫПЛАВКЕ РЕЛЬСОВОЙ СТАЛИ <i>Павлов В.В., Годик Л.А., Фейлер С.В., Израильский А.О.</i>	450
УТИЛИЗАЦИЯ БЕКАБАДСКОГО СТАЛЕЛИТЕЙНОГО ШЛАКА ПУТЕМ СОЗДАНИЯ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ВОДООЧИСТКИ <i>Кадирова З.Ч.</i>	453

Научное издание

**МЕТАЛЛУРГИЯ:
ТЕХНОЛОГИИ, ИННОВАЦИИ, КАЧЕСТВО**
«Металлургия – 2019»

Труды XXI Международной научно-практической конференции

Часть 2

Под общей редакцией профессора Е.В. Протопопова

Технический редактор	В.Е. Хомичева
Компьютерная верстка	Н.В. Ознобихина

Подписано в печать 04.10.2019 г.

Формат бумаги 60×84 1/16. Бумага офисная. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 27,0 Уч.-изд. л. 29,4 Тираж 300 экз. Заказ № 236

Сибирский государственный индустриальный университет
654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42
Издательский центр СибГИУ