

ВЕСТНИК

ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА

№ 13 (85)
2007

ISSN 1990-8482

СЕРИЯ

«МЕТАЛЛУРГИЯ»

Выпуск 8

Журнал включен в Реферативный журнал и Базы данных ВИНТИ. Сведения о журнале ежегодно публикуются в международной справочной системе по периодическим и продолжающимся изданиям «Ulrich's Periodicals Directory».

Редакционная коллегия:

Поволоцкий Д.Я. (*отв. редактор*), Смолко В.А. (*зам. отв. редактора*),
Дукмасов В.Г., Корягин Ю.Д., Кулаков Б.А., Михайлов Г.Г., Роцин В.Е.

СОДЕРЖАНИЕ

РЯБУХИН А.Г., РОЦИН А.В., РОЦИН В.Е. Расчет параметров структуры и энтальпии образования кристаллических оксидов кремния	3
ПОВОЛОЦКИЙ Д.Я. Физико-химические процессы рафинирования высокохромистого металлического расплава при производстве нержавеющей стали	11
ДИЛЬДИН А.Н., ЧУМАНОВ В.И., БЕНДЕРА Т.А. Утилизация шлаков сталеплавильного производства	15
СЕНИН А.В., МУКСИНОВА Т.А., КУЗНЕЦОВА О.В. Пористость хромовых руд после нагрева в восстановительных условиях	17
ЧУМАНОВ И.В., ПОРСЕВ М.А. Получение трехслойных слитков электрошлаковым переплавом	19

Содержание

КОВАЛЬ Г.И. Формоизменение металла при шаговой прокатке прямым и обратным ходом	21
ДУБИНСКИЙ Ф.С., ВЫДРИН А.В., МАЛЫЦЕВ П.А., СОСЕДКОВА М.А. Моделирование и проектирование технологических процессов прокатки	24
РУЩИЦ С.В., ИЛЬИЧЕВ В.Л. Структура мартенситных фаз лития и натрия	28
КОРЯГИН Ю.Д., ШАБУРОВА Н.А. Структура и свойства литейного сплава АЛ9, подвергнутого термомеханическому упрочнению	32
ПАШНИНА О.М., ДУБРОВИН В.К., КУЛАКОВ Б.А. Эффективные способы активации формовочных материалов при литье в кристаллогидратные формы	36
ЗНАМЕНСКИЙ Л.Г., ИВОЧКИНА О.В., ЕРДАКОВ И.Н. Электроимпульсно-фильтрационные технологии изготовления литейных стержней и форм	39
АНТОШКИНА Е.Г., СМОЛКО В.А., ДЫСКИНА Б.Ш. Электронно-микроскопические исследования огнеупорных глин, применяемых в литейном производстве	43
ДУБРОВИН В.К. Влияние материалов форм и условий заливки на качество отливок из никелевых и титановых сплавов	46
КАТЮШЕНКО О.М. Получение комбинированного материала для защиты металлов от коррозии	48
ДЫСКИНА Б.Ш. Об ингибировании вспучивания коксов добавками железа разной степени окисления	50

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ СТРУКТУРЫ И ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИДОВ КРЕМНИЯ

А.Г. Рябухин, А.В. Роцин, В.Е. Роцин

Результаты экспериментов по твердофазному восстановлению вкрапленных руд показали, что восстановление металлов в рудных зернах, заключенных в невосстанавливаемую силикатную оболочку, происходит путем перемещения в объеме оксидов отрицательно заряженных кислородных вакансий, которые образуются в местах контакта руды с восстановителем [1–5]. По ходу реакции восстановления в оксиде непрерывно меняется соотношение ионов кислорода и металла, а в его кристаллической решетке постепенно накапливаются «лишние» электроны, понижающие заряд отдельных катионов вплоть до нуля [4–6]. При медленном восстановлении многозарядных катионов в исходном оксиде удается обнаруживать одновременное присутствие неодинаково заряженных катионов одного и того же металла, а также формирование кристаллов низших оксидов [5, 6]. Поскольку многие низшие оксиды являются неустойчивыми, определение типа и параметров их решетки, межъядерных расстояний, а также термодимических констант – энтальпии решетки, теплоемкости, энтальпии, энтропии, энергии Гиббса образования соединения затруднены и для многих оксидов такие данные отсутствуют. Тем более они отсутствуют для оксидов промежуточного состава, что делает целесообразным определение структурных и термодимических констант для них расчетным путем.

Такие расчеты особенно важны для системы кремний–кислород, поскольку постепенное уменьшение заряда четырехзарядного катиона кремния может привести к образованию нескольких стехиометрических и множества промежуточных оксидов кремния. В соответствии с электронной структурой кремния ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$) возможны степени его окисления $1+$ ($3s^2 3p^1$); $2+$ ($3s^2$); $3+$ ($3s^1$); $4+$ ($2s^2 2p^6$). Таким степеням окисления могут отвечать оксиды состава Si_2O , SiO , Si_2O_3 , Si_3O_4 и SiO_2 , возможность существования которых в кристаллическом состоянии обсуждается в работах [7–17].

Для кремния и его высшего оксида SiO_2 известны и структурные, и кристаллохимические параметры. Для монооксида SiO приводятся некоторые структурные константы [9–11], а для остальных оксидов необходимые данные отсутствуют. Однако приводимые в литературе структурные параметры и для SiO недостаточно надежны, поскольку получены они либо методом электронной дифракции, что предопределяет невысокую точность [9], либо для возможных смесей разных оксидов с недостаточной дифференциацией фаз [10, 11].

Целью данной работы является определение расчетным путем структурных и некоторых термодимических констант низших и промежуточных кристаллических оксидов кремния, что могло бы способствовать последующему их экспериментальному определению и идентификации.

Структурные параметры

Расчеты проводили по методике, ранее использованной в работе [18] для определения ионных радиусов разных катионов алюминия и параметров кристаллической структуры низших оксидов алюминия и в работе [19] – для определения параметров комплексных шпинелей, содержащих до пяти разных катионов. Методика расчета обобщена и изложена в работах [20–22].

Радиус катиона r_k в кубических структурах с одним катионом можно определить из уравнения

$$r_k = \frac{r_p - r_a^0 + (r_a^0)^2 r_D^{-1}}{2} + \left\{ \left[\frac{r_p - r_a^0 + (r_a^0)^2 r_D^{-1}}{2} \right]^2 - r_p \cdot (r_a^0)^2 \cdot r_D^{-1} \right\}^{1/2}, \quad (1)$$

где r_p – межъядерное расстояние; r_a^0 – минимальный радиус аниона O^{2-} равный 1,35806 [19,20]; r_D – дебаевский радиус экранирования

$$r_D = 13,73718 \cdot \sqrt{A_M} \cdot \phi(z),$$

где A_M – число Маделунга; $\phi(z)$ – функция зарядов ионов.

В шпинелях, образованных катионами с разной величиной заряда, r_p – расстояние между центрами фрагментов шпинели. При этом нормальные оксидные шпинели типа 2–3 представляются в виде $Me^{2+}[Me^{3+}_2O_4]$, а обращенные как $Me^{3+}[Me^{2+}Me^{3+}O_4]$. Чтобы рассчитать межструктурное расстояние r_p шпинели, сначала по формуле

$$r_{[1]} = r_{cpin} + \frac{(r_{DMe_m^{3+}} - r_{DMe_{ex}^{2+}}) \cdot r_{cpin} \cdot r_{O^{2-}}^0}{(r_{DMe_m^{3+}} - r_{DMe_{ex}^{2+}}) \cdot r_{cpin} - (r_{O^{2-}}^0)^2} \quad (2)$$

необходимо определить размер внутренней сферы $r_{[1]}$ (фрагмента. $[Me^{3+}_2O_4]^{2-}$ или $[Me^{2+}Me^{3+}O_4]^{2-}$ соответственно). Здесь r_{cpin} – средний радиус катионов во внутренней сфере, $r_{DMe_m^{3+}}$ и $r_{DMe_{ex}^{2+}}$ – дебаевский радиус экранирования внутренней и внешней сфер.

Зная радиус катиона и тип решетки, из соотношения

$$r_p = \alpha a, \quad (3)$$

можно рассчитать параметр решетки a или, наоборот, зная параметр и тип решетки, можно рассчитать радиус иона. В уравнении (3) α – структурная константа, определяемая типом решетки.

Как уже отмечалось, в системе кремний–кислород известны все структурные характеристики только кремния и диоксида кремния SiO_2 . В литературе [9–11] приведены некоторые сведения о структуре монооксида SiO , однако методика получения объектов исследования не исключает, что препарат содержал не один низший оксид кремния, а несколько. Поэтому приведенные в этих источниках рентгенографические и электронографические данные подвергли теоретическому анализу и обработке в предположении, что в препарате могли присутствовать разные низшие оксиды кремния – Si_2O , SiO , Si_2O_3 , Si_3O_4 .

Результаты расчета параметров решетки оксидов кремния, присутствие которых можно было предполагать в исследованных препаратах, приведены в табл. 1.

Из результатов расчета следует, что в исследованных препаратах не исключено присутствие кремния, которому соответствует

$$a = 5,439 \pm 0,0030 \text{ \AA},$$

и четырех оксидов, кристаллические решетки которых имеют параметры $4,3645 \pm 0,0005$; $4,9943 \pm 0,0016$; $7,8910 \pm 0,0020$ и $9,2473 \pm 0,0014 \text{ \AA}$.

Рассмотрим последовательно эти соединения кремния.

Кремний Si

Кремний, как и алмаз, кристаллизуется в кубической структуре типа сфалерита ZnS (F43m-4). Структурная константа такой решетки $\alpha = \sqrt{3}/4$, параметр решетки $a = 5,43077 \pm 0,00008 \text{ \AA}$ [12–17].

Отсюда межъядерное расстояние $r_p = \alpha \cdot d = 2,35159 \pm 0,00003 \text{ \AA}$ и радиус атома $= \frac{1}{2} \cdot r_p = 1,175795 \pm 0,000015 \text{ \AA}$.

Сравнение с данными табл. 1 свидетельствует, что в нашем эксперименте параметр решетки больше. Возможно, это обусловлено присутствием в решетке кремния примеси кислорода, что не исключается условиями эксперимента.

Гемиоксид кремния Si_2O

Подобному составу могут отвечать две структуры – куприт (Cu_2O) и антифлюорит (анти- CaF_2).

Молекула Si_2O образуется в результате гибридизации двух p -электронов атома кислорода и по одному p -электрону атомов кремния. В трехатомных молекулах (одна двухзарядная и две однозарядные частицы) при образовании sp - или pp -гибридных связей реализуются равнобедренные плоские или линейные конфигурации. В обоих случаях размер молекулы Si_2O будет больше размера двухатомной молекулы SiO , состоящей из тех же атомов. Поэтому из двух обнаруженных относительно малых параметров кристаллических решеток $a = 4,3646 \pm 0,0004 \text{ \AA}$ и $a = 4,994 \pm 0,002 \text{ \AA}$ предпочтение следует отдать второму.

Рассмотрим возможность кристаллизации Si_2O в структуре куприта. Для этой структуры характерны структурные константы

$$\alpha = \frac{3\sqrt{2}}{8} = 0,53033.$$

Поэтому

$$r_D = r_{DZnS} \cdot 6(\sqrt{3}-1) = 17,581767 \cdot 6(\sqrt{3}-1) = 77,22448 \text{ \AA}; r_p = 0,53033 \cdot 4,994 = 2,64847.$$

После подстановки полученных значений в уравнение (1) получим

Таблица 1

Параметры решетки (Å) предполагаемых оксидов кремния по данным [9–11]

Межплоскостное расстояние, a	Индексы плоскостей, hkl	Параметр решетки, d	Межплоскостное расстояние, d	Индексы плоскостей, hkl	Параметр решетки, a
2,52 [9-11]	111	4,365	1,64 [10]	311	5439
1,543 [11]	220	4,364	1,36 [10]	400	5,440
1,316 [11]	311	4,363	1,11 [10]	422	5,438
1,091 [11]	400	4,363	1,087 [9]	500	5,435
0,891 [9,11]	422	4,365	0,96 [10]	440	5,431
0,84 [9]	333, 511	4,365	0,92 [10]	531	5,443
среднее		$4,3645 \pm 0,0005$	0,86 [10]	620	5,439
0,999 [11]	430	4,995	0,83 [10]	533	5,443
0,832 [11]	600	4,992	среднее		$5,439 \pm 0,003$
0,79 [9]	620	4,996	1,541 [9]	442	9,246
среднее		$4,9943 \pm 0,0016$			
2,79 [10]	220	7,891	1,321 [9]	632	9,250
2,63 [10]	300	7,890	0,92 [9]	764	9,246
2,496 [11]	310	7,893	0,79 [9]	883	9,247
0,729 [11]	872	7,890	среднее		$9,2473 \pm 0,0014$
среднее		$7,8910 \pm 0,0020$			

$$r_{\text{Si}^{2+}} = \frac{2,64847 - 1,35806 + 0,02388}{2} + \sqrt{0,431841 - 0,063253} = 0,26426 \text{ Е.}$$

Эта величина радиуса катиона Si^{2+} больше экспериментально определенного радиуса кремния, чего быть не может. Следовательно, оксид Si_2O кристаллизоваться в структуре куприта не может.

По аналогии рассмотрим возможность кристаллизации Si_2O в структуре антифлюорита. Для этой структуры характерны константы

$$\alpha = \frac{\sqrt{3}}{2} = 0,4714045;$$

$$r_D = r_{D\text{CaF}_2} \cdot \frac{2\sqrt{2}}{3(\sqrt{2}-1)} = 34,99597 \cdot 2,276145 =$$

$$= 79,65587 \text{ \AA};$$

$$r_p = 0,4714045 \cdot 4,994 = 2,35419 \text{ \AA}.$$

Отсюда

$$r_{\text{Si}^{2+}} = \frac{2,35419 - 1,35806 + 0,023154}{2} + \sqrt{0,259735 - 0,054509} = 0,96266 \text{ \AA}.$$

Эта величина радиуса катиона Si^{2+} меньше экспериментально определенного радиуса кремния $r_{\text{Si}} = 1,175795 \pm 0,000015 \text{ \AA}$, следовательно, оксид Si_2O может кристаллизоваться в структуре антифлюорита.

Моноксид кремния SiO

Такому составу могут соответствовать две структуры – галенита (NaCl) и сфалерита (ZnS). Проведем проверку аналогично приведенным для Si_2O рассуждениям и сравним с приведенным в табл. 1 значением параметра решетки

$$a = 4,3645 \pm 0,0005.$$

Рассмотрим возможность кристаллизации SiO в структуре галенита ($\text{Fm}3\text{m}-4$). Для этой структуры характерны константы

$$\alpha = 0,5;$$

$$r_p = 2,18230;$$

$$r_D = r_{D\text{NaCl}} \cdot (1 + \sqrt{Z^2 - 1}) = 31,45393 \cdot (1 + \sqrt{3}) =$$

$$= 85,933735 \text{ \AA} [20].$$

Расчет по уравнению (1) дает

$$r_{\text{Si}^{2+}} = 0,78623 \text{ \AA}.$$

Аналогично, допуская возможность кристаллизации SiO в структуре сфалерита ($\text{Fd}3\text{m}-4$) получим следующее. Для этой структуры характерны константы

$$\alpha = \sqrt{2}/3 = 0,4714045;$$

$$r_p = 2,05749 \text{ \AA};$$

$$r_D = r_{D\text{ZnS}} \cdot 6\sqrt{2} = 17,581767 \cdot 6\sqrt{2} =$$

$$= 149,18624 \text{ \AA} [20].$$

Расчет по уравнению (1) дает

$$r_{\text{Si}^{2+}} = 0,66476 \text{ \AA}.$$

Расхождения между рассчитанными значе-

ниями $r_{\text{Si}^{2+}}$ достаточно велики, однако отсутствие надежных данных по этой величине не позволяет отвергнуть ни одну из них. Это можно будет сделать позднее по результатам расчета термодинамических величин.

Сесквиоксид кремния Si_2O_3

Составам типа Me_2O_3 отвечает одна кубическая структура Mn_2O_3 (Ia3-16) [12]. Для этой структуры характерны константы

$$\alpha = 2/9;$$

$$r_D = 38,281201 \text{ \AA} [20];$$

в табл. 1 ему соответствует значение параметра решетки

$$a = 9,2473 \pm 0,0014 \text{ \AA}.$$

Расчеты по аналогичной методике приводят к величине

$$r_{\text{Si}^{3+}} = 0,57190 \text{ \AA}.$$

Проверкой правильности расчетов радиусов двух- и трехзарядного ионов кремния могут служить:

1. Расчет параметра решетки шпинели Si_3O_4 , содержащей оба катиона, и сравнение результатов расчета с экспериментальными данными табл. 1.

2. Расчет энтальпии кристаллической решетки $\Delta_p H$ (Si_2O_3) и $\Delta_p H$ (Si_3O_4) с использованием вычисленных значений радиусов ионов, энтальпии разрушения (образования) SiO , Si_2O_3 и Si_3O_4 .

Оксид кремния Si_3O_4 ($\text{SiO} \cdot \text{Si}_2\text{O}_3$)

Методика расчета параметров кристаллических решеток нормальных и обращенных шпинелей изложена в работах [20–22]. Из сочетания в структуре 2–3 шпинелей тетраэдров и октаэдров следует структурная константа

$$\alpha = \frac{8}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{1}{4} = 0,384900 [21, 22];$$

$$a = r_p / \alpha = 2,598077 \cdot r_p.$$

В табл. 2 приведена схема расчета межструктурного расстояния r_p нормальных и обращенных шпинелей.

Примем $r_{\text{Si}^{2+}} = 0,66476 \text{ \AA}$ и нормальный тип шпинели. Исходя из $r_{\text{Si}^{3+}} = 0,57190 \text{ \AA}$, средний радиус катиона в шпинели $r_{\text{cp}} = 0,61833 \text{ \AA}$.

Расчет эффективного радиуса внутренней сферы r_{I}

$$r_{\text{I}} = 0,57190 + \frac{21,47544 \cdot 0,57190 \cdot 1,35806}{21,47544 \cdot 0,57190 - 1,844327} =$$

$$= 0,57190 + 1,59803 = 2,16993 \text{ \AA}.$$

Расчет параметра решетки нормальной шпинели

$$r_p = 0,64476 + \frac{74,59312 \cdot 0,64476 \cdot 2,16993}{74,59312 \cdot 0,64476 - 4,708596} =$$

$$= 0,64476 + 2,39760 = 3,06236 \text{ \AA}.$$

Отсюда при этих допущениях параметр решетки нормальной шпинели

$$a = 2,598077 \cdot 3,06236 = 7,95625 \text{ \AA}.$$

Уравнения для расчета параметров нормальной и обращенной шпинелей Si_3O_4

Определяемая величина	Нормальная шпинель $\text{Si}^{2+}[\text{Si}^{3+}_2\text{O}_4]$	Обращенная шпинель $\text{Si}^{3+}[\text{Si}^{2+}\text{Si}^{3+}\text{O}_4]$
r_{ex}	$r_{\text{Si}^{2+}}$	$r_{\text{Si}^{3+}}$
r_{in}	$r_{\text{Si}^{3+}}$	$r_{cp} = 1/2(r_{\text{Si}^{2+}} + r_{\text{Si}^{3+}})$
$r_{D_{ex}}$	$r_{DZnS} \cdot 3\sqrt{2} = 74,59312$	$r_{DZnS} \cdot 6 \cdot (\sqrt{3} - 1) = 77,22448$
$r_{D_{in}}$	$r_{DZnS} \cdot 2 \cdot (1 + \sqrt{3}) = 96,06856$	$r_{DZnS} \cdot 3/4 \cdot (3 + \sqrt{3}) \cdot \sqrt{2,5} = 98,66047$
$r_{D_{ex}} - r_{D_{in}}$	21,47544	21,43599
$r_{[1]}$	$r_{in} + \frac{(r_{D_{ex}} - r_{D_{in}}) \cdot r_{in} \cdot r_{\text{O}^{2-}}^0}{(r_{D_{ex}} - r_{D_{in}}) \cdot r_{in} - (r_{\text{O}^{2-}}^0)^2}$	$r_{cp} + \frac{(r_{D_{ex}} - r_{D_{in}}) \cdot r_{cp} \cdot r_{\text{O}^{2-}}^0}{(r_{D_{ex}} - r_{D_{in}}) \cdot r_{cp} - (r_{\text{O}^{2-}}^0)^2}$
r_p	$r_{ex} + \frac{r_{D_{ex}} \cdot r_{ex} \cdot r_{[1]}}{r_{D_{ex}} \cdot r_{ex} - (r_{[1]})^2}$	$r_{ex} + \frac{r_{D_{ex}} \cdot r_{ex} \cdot r_{[1]}}{r_{D_{ex}} \cdot r_{ex} - (r_{[1]})^2}$

Здесь r_{ex} (r_{in}) – эффективный радиус катиона во внешней (внутренней) сфере.

Аналогичный расчет обращенной шпинели при допущении $r_{\text{Si}^{2+}} = 0,66476 \text{ \AA}$:

Расчет эффективного радиуса внутренней сферы $r_{[1]}$

$$r_{[1]} = 0,61833 + \frac{21,43599 \cdot 0,61833 \cdot 1,35806}{21,43599 \cdot 0,61833 - 1,844327} = 0,61833 + 1,57758 = 2,19591 \text{ \AA}.$$

Расчет параметра решетки обращенной шпинели

$$r_p = 0,57190 + \frac{77,22448 \cdot 0,57190 \cdot 2,19591}{77,22448 \cdot 0,57190 - 4,882021} = 0,57190 + 2,46505 = 3,03695 \text{ \AA}.$$

Отсюда параметр решетки обращенной шпинели при этих допущениях

$$a = 2,598077 \cdot 3,03695 = 7,89023 \text{ \AA}.$$

Аналогичные расчеты, исходя из допущения

радиуса $r_{\text{Si}^{2+}} = 0,78623 \text{ \AA}$, приводят к значениям $a = 8,17246 \text{ \AA}$ для нормальной и $a = 8,02998 \text{ \AA}$ для обращенной шпинели. Из экспериментальных данных определено значение $a = 7,8910 \pm 0,0020$.

Исходя из этих результатов, следует, что в экспериментах наблюдали именно обращенную шпинель Si_3O_4 , так как рассчитанный из ионных радиусов параметр обращенной шпинели $a = 7,89023 \text{ \AA}$ практически точно совпадает с величиной $a = 7,8910 \pm 0,0020 \text{ \AA}$, определенной из рентгеноструктурных данных (см. табл. 1). Это подтверждает также правильность расчета радиусов ионов кремния $r_{\text{Si}^{2+}} = 0,66476 \text{ \AA}$ и $r_{\text{Si}^{3+}} = 0,57190 \text{ \AA}$, выполненного по данным работ [9–11].

Результаты расчета характеристик кристаллических структур в системе кремний–кислород приведены в табл. 3.

Таблица 3

Параметры кристаллической структуры (Å) в системе кремний–кислород

Вещество	Si	Si_2O	SiO	Si_2O_3	Si_3O_4	SiO_2
Структура	ZnS F43m-4	анти-CaF ₂ Fm3m-4	ZnS Fd3m-4	Mn_2O_3 Ia3-16	MgAl_2O_4	β -крист.
Заряд катиона	0	1+	2+	3+	(ср.) 2,5+	4+
Радиус катиона	1,7715 $\pm 0,00065$	0,96266 $\pm 0,00094$	0,66476 $\pm 0,00024$	0,57190 $\pm 0,00022$	(ср.) 0,61833 $\pm 0,00077$	0,48124 $\pm 0,00080$
Структурная константа, α	$\sqrt{3}/4$	$\sqrt{2}/3$	$\sqrt{2}/3$	$(\sqrt{2}/3)^2$	$1/4 \cdot (2/\sqrt{3})^2$	$1/2 \cdot 3\sqrt{2}/8$
Дебаевский радиус экранирования, r_D	–	79,65587	149,18624	38,28120	–	96,89932
Межъядерное расстояние, r_p	2,35429 $\pm 0,00130$	2,35419 $\pm 0,00094$	2,05745 $\pm 0,00024$	2,05489 $\pm 0,00022$	3,03725 $\pm 0,00077$	1,89460 $\pm 0,00080$
Параметр решетки, a	5,437 $\pm 0,003$	4,994 $\pm 0,002$	4,3645 $\pm 0,0005$	9,247 $\pm 0,001$	7,891 $\pm 0,002$	7,145 $\pm 0,003$

Энтальпия образования кристаллических оксидов и энтальпия образования (разрушения) их кристаллических решеток

Результаты расчета структурных констант позволяют, в свою очередь, рассчитать энтальпию образования кристаллических оксидов и энтальпию их кристаллических решеток. Методика расчета изложена ранее в работе [20].

Согласно [20] энтальпию кристаллической решетки можно представить в виде суммы двух слагаемых

$$\Delta_p H(\text{Me}_x\text{A}_y) = \Delta H_0 + \Delta H_{\text{вз}}. \quad (4)$$

Здесь ΔH_0 – энтальпия нулевого уровня, от которого ведется отсчет. Величина ΔH_0 постоянна для данного типа кристаллической структуры, зарядов частиц и их электронного строения; $\Delta H_{\text{вз}}$ – энтальпия взаимодействия, которая зависит от величины зарядов частиц и, в свою очередь, определяет структуру кристаллической решетки.

Примем, что отсчет ведется от простейших атомов водорода. Тогда

$$\Delta H_0 = N_A \cdot \frac{e^2}{a_0} \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-3} \cdot f_1(Z) \cdot f_{1(\text{стр})},$$

где $N_A = 6,022045 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авогадро; $e = 4,803242 \cdot 10^{-10}$ CGSE (г^{1/2}см^{3/2}с⁻¹); 10^{-8} и 10^{-3} – численные коэффициенты перевода единиц в систему СИ; $a_0 = 0,52912 \cdot 10^{-8}$ см – боровский радиус атома водорода; $f_1(Z)$ – функция заряда, которая включает в себя произведение $Z_k^2 \cdot Z_a^2$ (Z_k и Z_a – величина зарядов катиона и аниона соответственно); $f_{1(\text{стр})}$ – структурная константа.

После подстановки численных значений получим $\Delta H_0 = 114,174 \cdot f_1(Z) \cdot f_{1(\text{стр})}$.

Энтальпия взаимодействия

$$\Delta H_{\text{вз}} = N_A \cdot \frac{e^2}{\pi \cdot r_p} \cdot A_M \cdot \text{КЧ} \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-3} \cdot f_2(Z) \cdot f_{2(\text{стр})},$$

где $r_p = \alpha \cdot a$ – межъядерное расстояние; α – геометрическая константа; a – параметр кристаллической решетки; A_M – число Моделунга; КЧ – координационное число (КЧ = 6); $f_2(Z)$ – функция зарядов, которая включает в себя произведение $Z_k \cdot Z_a$; $f_{2(\text{стр})}$ – структурная константа.

После подстановки численных величин для соединения получим

$$\Delta_p H = 114,174 \cdot f_1(Z) \cdot f_{1(\text{стр})} + \frac{103,7074}{r_p} \cdot A_M \cdot f_2(Z) \cdot f_{2(\text{стр})} \quad (5)$$

или для конкретных оксидов:

Оксид SiO

$$\Delta_p H = 114,174 \cdot 1^2 \cdot 2^2 \cdot 1 + \frac{103,7074 \cdot 1 \cdot 2597 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 6}{2,35419} \cdot 3\sqrt{3} = 3916,874 \pm 1,382.$$

Оксид SiO

$$\Delta_p H = 114,174 \cdot 2^2 \cdot 2^2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \sqrt{2^2 + 1} + \frac{103,7074 \cdot 1 \cdot 63806 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 4}{2,05745} \cdot \sqrt{3} = 4330,591 \pm 0,267.$$

Оксид Si₃O₄

$$\Delta_p H = 114,174 \cdot 3^2 \cdot 2 \cdot 5^2 \cdot \frac{3}{2} \cdot \left(1 + \frac{3\sqrt{3}}{4}\right) + \frac{103,7074 \cdot 1 \cdot 63806 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 5 \cdot 8 \cdot 6 \cdot (\sqrt{3} - 1) \cdot \frac{3\sqrt{3}}{4\sqrt{2}}}{3,03725} = 20922,262 \pm 3,403.$$

Оксид Si₂O₃

$$\Delta_p H = 114,174 \cdot 3^2 \cdot 2^2 \cdot \left(1 + \frac{3\sqrt{2}}{8}\right) + \frac{103,7074 \cdot 1 \cdot 63806 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 4}{2,05489} \cdot 3\sqrt{3} = 16599,715 \pm 1,104.$$

Оксид SiO₂ (β-кristобалит)

$$\Delta_p H = 114,174 \cdot 4^2 \cdot 2^2 \cdot \frac{2\sqrt{3}}{3} + \frac{103,7074 \cdot 1 \cdot 2597 \cdot 4 \cdot 2 \cdot 6}{1,8946} \cdot \frac{2^3 - 1}{2^3} \cdot \sqrt{3} = 13453,689 \pm 2,118.$$

С другой стороны, согласно определению энергия (энтальпия) кристаллической решетки представляет собой разность энтальпии образования газообразных ионов компонентов с соответствующими коэффициентами и энтальпии образования химического соединения в кристаллическом виде

$$\Delta_p H(\text{Me}_n\text{A}_m \text{кр}) = n \cdot \Delta_f H^0(\text{Me}^{m+}) + m \cdot \Delta_f H^0(\text{A}^{n-}) - \Delta_f H^0(\text{Me}_n\text{A}_m \text{кр}). \quad (6)$$

Стандартные энтальпии образования газообразных ионов определены и составляют 1244±6,276 (Si¹⁺); 2821,137±6,276 (Si²⁺); 6052,859±6,276 (Si³⁺); 10408,403±6,276 (Si⁴⁺); [24] и 1069,128±0,116(O²⁻) кДж/моль [20]. Для сравнения расчетов по ур. (5) и (6) требуется найти энтальпию образования кристаллического соединения $\Delta_f H^0(\text{Me}_n\text{A}_m \text{кр})$.

Стандартную энтальпию образования кристаллического вещества можно рассчитать, исходя из модели [25, 26]. Согласно этой модели на каждый ядерный заряд кристаллического вещества приходится одинаковая энтальпия. Поэтому является эффективной величиной и определяется как

$$h = \frac{-\Delta_f H}{\Sigma Z}, \quad (7)$$

где ΣZ – сумма ядерных зарядов (порядковых номеров элементов), приходящихся на 1 моль метал-

ла. Это уравнение используем для расчета h анализируемых оксидов.

Зависимость h от состава x (x – мольная доля кислорода, приходящаяся на 1 моль кремния непрерывных квазиравновесных соединений) можно отобразить линейным уравнением [20]

$$h = a + k \cdot x, \quad (8)$$

где a и k – константы.

Все поле диаграммы состав–свойство разбивается на области твердых растворов, в которых выделяются кристаллообразующие компоненты. В первой области твердых растворов кристаллообразующим всегда является металл. Поскольку для металла $\Delta_f H = 0$, то для любой системы зависимость $h = f(x)$ начинается с нуля. В других областях твердых растворов кристаллообразующим может быть принят любой устойчивый оксид, для которого известны состав, структура, энтальпия образования. Поскольку в каждой области k имеет разное численное значение, определяемое сочетанием структурных констант и координационных чисел сопрягаемых на границе областей решеток, то координаты самих границ определяются совместным решением уравнений (8) для соответствующих областей.

Из анализа структур (см. табл. 3) следует, что диаграмма кремний–кремнезем состоит из двух областей твердых растворов с границей при $x = 1$. Первая от кремния область включает оксиды с родственной структурой типа ZnS и CaF₂, вторая область образована более сложными оксидами. В табл. 4 приведены исходные данные и результаты расчетов по уравнениям (7) и (8).

Первая область твердых растворов SiO_x ($x = 0 \dots 1$)

По определению $\Delta_f H^0(\text{Si}_{\text{кр}}) = 0$. Вследствие этого уравнение (6) приобретает вид

$$h_1 = k_1 \cdot x. \quad (9)$$

Объемная структурная константа k_1 отражает переход от тетраэдрической структуры кремния с $K_1 = 4$ к структуре сфалерита с $K_2 = 3(\sqrt{2} - 1)$. Координационное число этих структур КЧ = 4. Отсюда

$$k_1 = K_1 \cdot K_2 \cdot \text{КЧ} = 4 \cdot 3(\sqrt{2} - 1) \cdot 4 = 19,8822.$$

Таким образом, в аналитической форме уравнение (7) принимает вид:

$$h_1 = 19,8822 \cdot x. \quad (10)$$

Вторая область твердых растворов SiO_x ($x = 1 \dots 2$)

Квазиравновесному переходу по мере увеличения в оксидах кислорода от структуры сфалерита с $K_2 = 3(\sqrt{2} - 1)$ к структуре β -кristобалита с

$$K_3 = \frac{\sqrt{3}}{3(\sqrt{2} - 1)} \text{ и КЧ} = 6 \text{ соответствует объемная}$$

структурная константа

$$k_2 = K_2 \cdot K_3 \cdot \text{КЧ} = 3(\sqrt{2} - 1) \cdot \frac{\sqrt{3}}{3(\sqrt{2} - 1)} \cdot 6 = 10,3923.$$

Используя $\Delta_f H^0(\text{SiO}_2 \text{ кристоб.}) = -908,263 \pm 1,548$, из уравнения (8) можно определить значение константы $a = 9,4908$. С учетом этого уравнение (8) этой области приобретает форму:

$$h_2 = 9,4908 + 10,3923 \cdot x. \quad (11)$$

Совместное решение уравнений (10) и (11) позволяет определить границу областей $x = 1,00009$. Это позволяет уточнить $\Delta_f H^0(\text{SiO}_{\text{кр}}) = -437,450 \pm 0,042$. Результаты расчетов по уравнениям (10) и (11) приведены в табл. 5 и на рисунке.

Хорошее согласие расчетов $\Delta_f H$ оксидов кремния по уравнению математической модели (ур. 4) и уравнению определения (ур. 6) позволяет считать, что рентгеноструктурные и электронографические данные идентифицированы правильно.

С использованием литературных рентгеноструктурных и электронографических данных рассчитаны эффективные ионные радиусы разнозарядных катионов кремния, параметры решеток, межъядерные расстояния в оксидах кремния и энтальпии их кристаллических решеток, а также стандартные энтальпии образования кристаллических оксидов кремния. Полученные значения стандартной энтальпии образования кристаллических оксидов Si₂O, SiO, Si₃O₄, Si₂O₃ и их кристаллических решеток свидетельствуют о достаточной устойчивости этих оксидов в кристаллическом состоянии при стандартных условиях.

Таблица 4

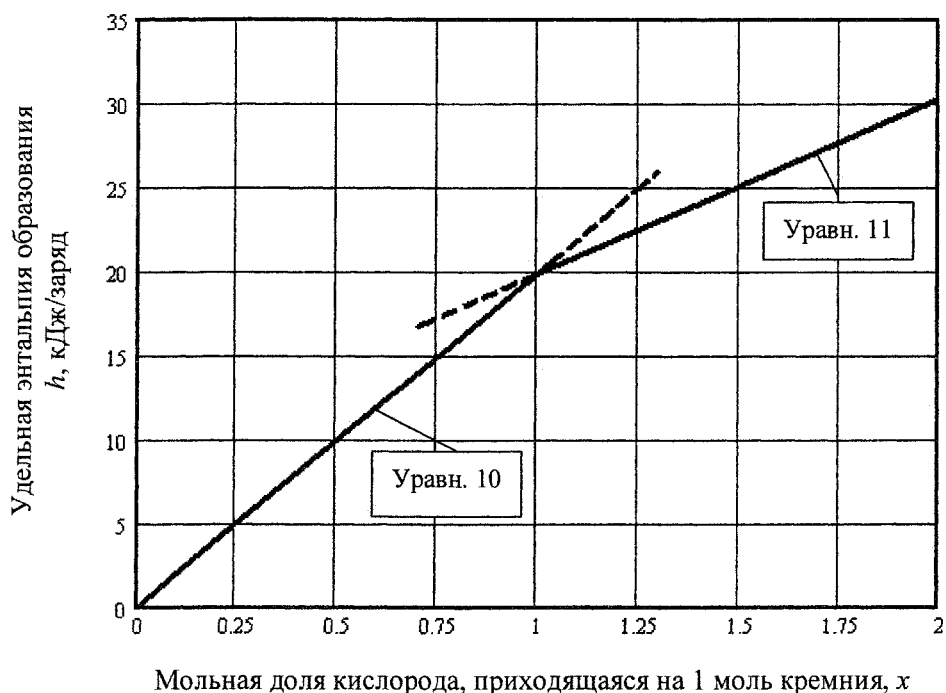
Энергия решеток $\Delta_f H$ (кДж/моль) оксидов кремния

Параметр	Si ₂ O	SiO	Si ₃ O ₄	Si ₂ O ₃	SiO ₂
A_m [23]	1,25970	1,63806	1,63806	1,63806	1,25970
КЧ	6	4	4	4	6
$f_{1(\text{стр})}$	1	$\frac{1}{2} \cdot \sqrt{2^2 + 1}$	$\frac{1}{2} \cdot \left(1 + \frac{3\sqrt{3}}{4}\right)$	$1 + \frac{3\sqrt{2}}{8}$	$\frac{2\sqrt{3}}{3}$
$f_{2(\text{стр})}$	$3\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	$6 \cdot (\sqrt{3} - 1) \cdot \frac{3\sqrt{3}}{4\sqrt{2}}$	$3\sqrt{3}$	$6 \cdot (\sqrt{3} - 1) \cdot \frac{3\sqrt{3}}{4\sqrt{2}}$
$\Delta_f H$ (ур. 4)	3916,874 ± 1,382	4330,591 ± 0,267	20922,262 ± 3,403	16599,713 ± 1,104	13453,689 ± 2,118

Таблица 5

Стандартная энтальпия образования кристаллических оксидов кремния
и энтальпий их кристаллических решеток (кДж/моль)

Параметр	Si ₂ O	SiO	Si ₃ O ₄	Si ₂ O ₃	SiO ₂
ΣZ	18	22	24,6667	26	30
$-\Delta_f H^0$ [23, 27]	–	437,940 ±4,184 [23]	–	–	908,263 ±1,548 [27]
h (ур. 7)	–	19,9064 ±0,1902	–	–	30,2754 ±0,0516
h (ур. 10, 11)	9,9411 (10)	19,8822 (10) 19,8831 (11)	23,3126 (11)	25,0793 (11)	30,2754 (11)
$-\Delta_f H^0$ (ур. 7) и на 1 атом Si	357,880 178,940	437,408 437,428	1725,1317 575,043	1304,122 652,061	908,263
$\Delta_p H$ (ур. 4)	3916,874 ±1,382	4330,591 ±0,267	20922,262 ±3,403	16599,713 ±1,104	13453,689 ±2,118
$\Delta_p H$ (ур. 6)	3916,222 ±6,392	4328,205 ±66392	20929,002 ±12,900	16600,111 ±12,900	13454,922 ±6,508
$\Delta(\Delta_p H)$	0,652	2,386	6,740	0,397	1,233



Зависимость удельной энтальпии образования оксидов
в системе Si – SiO₂ от состава

Литература

1. Твердофазное восстановление хрома из бедных хромовых руд / В.Е. Роцин, Н.В. Мальков, А.В. Роцин, А.В. Речкалова // *Электрометаллургия*. – 1999. – № 11. – С. 22–30.
2. Роцин, В.Е. Электрохимический механизм пирометаллургического восстановления вкрапленных хромитовых руд / В.Е. Роцин, А.В. Роцин, Н.В. Мальков // *Электрометаллургия*. – 2000. – № 6. – С. 38–44.
3. Роцин, А.В. Химическое взаимодействие твердого углерода с твердыми вкрапленными рудами / А.В. Роцин, В.Е. Роцин // *Металлы*. – 2003. – № 4. – С. 3–10.

4. Роцин, В.Е. Электрическая проводимость и перенос массы в кристаллических оксидах / В.Е. Роцин, А.В. Роцин, А.Г. Рябухин // *Металлы*. – 2006. – № 3. – С. 8–16.
5. Роцин, А.В. Термовосстановительные диссоциация и сублимация – этапы перестройки решетки оксидов в решетку металлов / А.В. Роцин, В.Е. Роцин // *Металлы*. – 2006. – № 1. – С. 3–10.
6. Роцин, А.В. Кристаллохимические превращения в оксидах алюминия при восстановительном нагреве / А.В. Роцин, Ю.Н. Гойхенберг, А.Г. Рябухин // *Известия ВУЗов. Черная металлургия*. – 2006. – № 8. – С. 6–9.
7. Лунев, В.В. Неметаллические включения в

сталих, чугунах и ферросплавах / В.В. Лунев, В.П. Пирожкова, С.Г. Грищенко. – Запорожье: Днепровский металлург, 2006. – 384 с.

8. Диаграммы состояния силикатных систем: справочник / под ред. Н.А. Торопова. – Л.: Наука. – 1970. – Вып. 2. – 371 с.

9. Об образовании субокислов алюминия и кремния при раскислении расплавов железа / В.Е. Роцин, Д.Я. Поволоцкий, А.В. Речкалова и др. // Известия АН СССР. Металлы. – 1974. – № 6. – С. 5–10.

10. Powder Diffraction File International Centre for Diffraction Data (PDF-2, ICPDS, 30-1127. Kurdyumov et al. Silicon Oxide. Inorg. Mater. № 2. 1966, p. 1539).

11. Powder Diffraction File International Centre for Diffraction Data (PDF-2, ICPDS, 27-1884. Hoebel, Wieker. Silicon Oxide. Z. Anorg. Allg. Chem. № 384. 1971. S. 43).

12. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин. – М.: Физматгиз. 1961. – 863 с.

13. Нарита, К. Кристаллическая структура неметаллических включений в стали / К. Нарита; пер. с японского. – М.: Металлургия. 1969. – 190 с.

14. Физико-химические свойства окислов: справочник / под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978. – 471 с.

15. Химическая энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия, 1990. – Т. 2. – 671 с.

16. Химическая энциклопедия. – М.: БСЭ, 1995. – Т. 4. – 639 с.

17. Физический энциклопедический словарь. – М.: Советская энциклопедия, 1983. – 928 с.

18. Рябухин, А.Г. Расчет структурных и термодинамических констант низших оксидов алюминия / А.Г. Рябухин, В.Е. Роцин, А.В. Роцин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2005. – Вып. 6, № 10. – С. 27–33.

19. Расчет параметров структуры и энтальпии образования хромшпинелей / А.Г. Рябухин, А.В. Роцин, В.Е. Роцин, А.Д. Дрозин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2006. – Вып. 7. – № 10. – С. 32–37.

20. Рябухин А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидротации ионов: монография. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2000. – 115 с.

21. Рябухин, А.Г. Нормальные и обращенные шпинели / А.Г. Рябухин // Материалы XI международной конференции «Современные проблемы электрометаллургии стали». – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2001. – С. 55–58.

22. Рябухин, А.Г. Эффективные ионные радиусы структурных составляющих шпинелей / А.Г. Рябухин // Высокотемпературные расплавы. ЧНЦ УрО РАН–ЧГТУ. – 1996. – № 1. – С. 39–41.

23. Мелвин-Хьюз, Э.А. Физическая химия / Э.А. Мелвин-Хьюз; пер. с англ. – М.: ИЛ, 1963. – Кн. 1. – 519 с.

24. Термические константы веществ: справочник: в 10 вып. / под ред. В.П. Глушко. – М.: Изд-во АН СССР. – 1970. – Вып. IV. – 509 с.

25. Рябухин, А.Г. Математическая модель расчета энтальпии образования оксидов / А.Г. Рябухин // Известия ЧНЦ УрО РАН. – 2005. – Вып. 4(30) – С. 31–35.

26. Рябухин, А.Г. Расчеты стандартных энтальпий и энергий Гиббса образования карбидов хрома произвольного состава / А.Г. Рябухин, О.Н. Груба // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2005. – Вып. 6. – № 10. – С. 9–13.

27. Физико-химические свойства окислов: справочник / под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978. – 471 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ РАФИНИРОВАНИЯ ВЫСОКОХРОМИСТОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО РАСПЛАВА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ

Д.Я. Поволоцкий

Одной из главных и трудно достигаемых задач производства нержавеющей стали является получение достаточно низкого, часто особонизкого (0,03 %) и даже ультранизкого (0,003 %), содержания углерода при низком угаре хрома. Многочисленные исследования позволили совершенствовать технологию плавки нержавеющей стали, но достигнутое усвоение хрома при плавке монопроцессом в дуговых печах не превышает 85...90 %.

С целью изучения возможности выплавки нержавеющей стали с содержанием углерода менее 0,03 % и понижения угара хрома провели серию плавов стали 03X18H11 и 03X23H28МДТ в 100-т дуговых печах. Обезуглероживание расплава производили одновременной продувкой кислородом через сводовую фурму {0,5 м³/(т·мин)} и аргоном {0,10...0,15 м³/(т·мин)}, вводимым стальными трубками через рабочее окно в течение 9...12 мин. Как показали проведенные ранее исследования [1, 2], такая раздельная продувка обеспечивает интенсивное перемешивание ванны и выравнивание концентраций кислорода в металле в подфурменной зоне и в периферийных зонах ванны. Эта технология продувки позволила получать содержание углерода в стали 0,020 % и уменьшить угар хрома примерно на 2 % (абсолютных).

Однако совершенствование плавки нержавеющей стали в дуговых печах монопроцессом было все же паллиативным решением. Кардинально вопрос получения нержавеющей стали с особонизким содержанием углерода при относительно низком угаре хрома был решен с применением процесса AOD (Argon Oxygen Decarburisation), получившего у нас название аргонокислородное рафинирование (АКР). Этот процесс, разработанный в 1968 г в США, получил широкое применение, и на его долю приходится более 70 % мирового производства нержавеющей стали. В России один агрегат АКР емкостью 100 т имеется на Челябинском металлургическом комбинате (ОАО «Мечел»).

Интенсивное развитие процесса АКР потребовало изучения физико-химических условий его протекания, в частности, особенностей термодинамики и кинетики окисления углерода. Этому посвящены наши исследования последних более 15 лет, проведенные по результатам обработки нержавеющей стали в агрегате АКР ОАО «Мечел».

Термодинамика взаимодействия. При наличии высокохромистого шлака окисление углерода протекает с участием оксидов хрома, что определяет связь между концентрациями этих элементов.

Поэтому основное внимание было уделено изучению возможности повышения величины отношения [%Cr]/[%C], которое определяет степень окисления хрома в зависимости от содержания в металле углерода.

Рядом исследователей было установлено образование соединений Cr₂O₃ и Cr₃O₄ при окислении хрома из высокохромистого металлического расплава. В работах [3–5] при написании реакции окисления хрома принят оксид Cr₃O₄. Например, согласно Хилти [3]

$$\begin{aligned} \text{Cr}_3\text{O}_4 &= 3[\text{Cr}] + 4[\text{O}]; \\ \lg K_{\text{Cr}_3\text{O}_4} &= \lg \left([\% \text{Cr}]^{3/4} [\% \text{O}] f_{\text{Cr}}^{3/4} f_{\text{O}} \right) = \\ &= -\frac{13380}{T} + 5,99. \end{aligned} \quad (1)$$

Согласно исследованию Накамуры и соавторов [15] при температуре 1600...1900 °C образуется Cr₂O₃, и лишь при температуре более 2000 °C образуются Cr₃O₄ и другие шпинели. Соответственно, окисление хрома авторы [6] записывают в виде:

$$\begin{aligned} \text{Cr}_2\text{O}_3 &= 2[\text{Cr}] + 3[\text{O}]; \\ \lg K_{\text{Cr}_2\text{O}_3} &= \lg \left([\% \text{Cr}]^2 [\% \text{O}]^3 \right) + 2e_{\text{Cr}}^{\text{Cr}} [\% \text{Cr}] + \\ &+ 3e_{\text{O}}^{\text{Cr}} [\% \text{Cr}] + 3e_{\text{O}}^{\text{Ni}} [\% \text{Ni}] = -\frac{44040}{T} + 19,42, \end{aligned} \quad (2)$$

где мною добавлено слагаемое $3e_{\text{O}}^{\text{Ni}} [\% \text{Ni}]$, учитывающее влияние никеля на коэффициент активности кислорода в стали.

Для сравнения, результаты расчета по уравнениям (1) и (2) при характерных для АКР нержавеющей стали температурах приведены на рис. 1. Видно, что расчет по этим уравнениям, полученным по экспериментальным данным с учетом образования оксидов Cr₃O₄ или Cr₂O₃, дает весьма близкие результаты. Это позволяет отметить надежность применения любого из приведенных уравнений.

Для определения возможности получения особонизкого ($\leq 0,03$ %) и ультранизкого ($\leq 0,003$ %) содержания углерода при минимальном угаре хрома на рис. 1 приведены прямые равновесных концентраций углерода и кислорода при разном парциальном давлении p_{CO} , рассчитанные по уравнению (3) для стали, содержащей 18 % Cr и 10 % Ni.

$$\begin{aligned} \lg ([\% \text{C}] [\% \text{O}]) &= -\frac{1168}{T} - 2,07 + \lg p_{\text{CO}} - \\ &- e_{\text{C}}^{\text{Cr}} [\% \text{Cr}] - e_{\text{C}}^{\text{Ni}} [\% \text{Ni}] - e_{\text{O}}^{\text{Cr}} [\% \text{Cr}] - e_{\text{O}}^{\text{Ni}} [\% \text{Ni}]. \end{aligned} \quad (3)$$

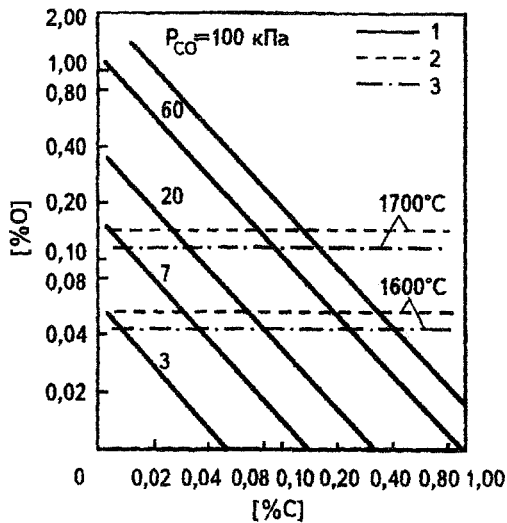


Рис. 1. Концентрация кислорода в железе, содержащем 18 % Cr и 10 % Ni, в равновесии с углеродом (1) при 1600 °C и разных p_{CO} (цифры у прямых в кПа) и с хромом по уравнению Хилти (2) и Накамуры (3)

На рис. 1 можно выделить три области. При концентрации углерода выше линии, отвечающей равновесию его с кислородом при заданном p_{CO} , равновесную концентрацию кислорода в стали, контролирует углерод, и за счет растворенного в металле кислорода термодинамически возможно окисление углерода. При заданных p_{CO} и температуре в области, лежащей левее линии равновесия C–O и выше линии равновесия Cr–O, равновесную концентрацию кислорода в стали контролирует хром, и термодинамически возможно окисление растворенным в металле кислородом хрома. В области ниже этих обеих линий окисление углерода и хрома растворенным в стали кислородом невозможно.

Таким образом, в зависимости от термодинамических условий большим химическим средством к кислороду может обладать либо углерод, либо хром. Вследствие этого хром может ограничивать возможность окисления углерода, что создает большие трудности при производстве нержавеющей стали с особонизкой, тем более с ультранизкой концентрацией углерода.

Чтобы определить предельное отношение концентраций хрома и углерода, которое может быть достигнуто в условиях равновесия, необходимо просуммировать реакции окисления этих элементов. Суммирование реакций (1) и (3) дает известное [3] уравнение:

$$[\%C] + 1/4 Cr_3O_4 = 3/4 [Cr] + CO ;$$

$$\lg K = \lg \left\{ \frac{[\%Cr]^{3/4} p_{CO}}{[\%C] f_C} \right\} = -\frac{11520}{T} + 7,64 . \quad (4)$$

Сравнение результатов расчета соотношения равновесных концентраций хрома и углерода по уравнению (4) с расчетами, сделанными суммированием уравнений (2) и (3), показало [7], для концентраций хрома 12...20 % и углерода до 0,4 %, удовлетворительное согласие при 1600 и 1900 °C и некоторое отличие при 1700 и 1800 °C.

удовлетворительное согласие при 1600 и 1900 °C и некоторое отличие при 1700 и 1800 °C.

При написании константы равновесия реакции окисления углерода оксидом хрома, как в уравнении (4), так и в других [4–6], принято образование шлака, в котором содержание оксидов хрома выше предела его растворимости. Такой шлак находится в равновесии с взвешенными в нем кристаллами оксида хрома, активность которого в растворе, вследствие этого, равна единице. Это представление получило широкое распространение [8, 9] и не вызвало возражений. Между тем, согласно диаграмме CaO–CrO–Cr₂O₃–SiO₂, построенной по экспериментальным данным [10], при содержании CaO 35...50 % в шлаке этой системы раствор сохраняется жидким с температурой ликвидус 1400...1500 °C при содержании оксидов хрома (CrO и Cr₂O₃) до 30 % и более. Эти результаты были подтверждены другими авторами экспериментально [11, 12] и компьютерным моделированием [13].

Поэтому, следует признать ошибочным представление о том, что в процессах выплавки и рафинирования нержавеющей стали шлак всегда насыщен оксидами хрома и активность их равна единице. Следовательно, в уравнении (4) константы равновесия, лежащей в основе теории процессов окисления углерода и хрома при плавке и рафинировании нержавеющей стали, а также в других подобных уравнениях, необходимо учитывать активность оксидов хрома. Для этого уравнение (4) следует преобразовать в уравнение (5).

$$\lg K = \lg \frac{[\%Cr]^{3/4} p_{CO}}{[\%C] f_C a_{Cr_3O_4}^{1/4}} = -\frac{11520}{T} + 7,64 . \quad (5)$$

С целью изучения необходимости такого преобразования мы провели исследование. В качестве показателя предельного отношения содержания хрома и углерода, которое может быть достигнуто в условиях равновесия, была принята функция $[\%Cr]^{3/4} p_{CO} / ([\%C] f_C K)$, соответствующая уравнениям (1) и (5). Такой выбор обусловлен тем, что эта функция учитывает влияние на равновесные концентрации парциального давления p_{CO} , изменявшегося на опытных плавках в пределах 35...91 кПа, и температуры – 1651...1725 °C. Как следует из уравнения константы равновесия, влияние этих параметров весьма велико.

Указанный показатель отношения содержания хрома и углерода в реальных условиях рафинирования нержавеющей стали характеризует степень угара хрома, и возможность получения низкого содержания углерода при высоком содержании хрома в нержавеющей стали. Поэтому, для изучения зависимости этого показателя от активности оксидов хрома в шлаке в промышленных условиях, использовали результаты контроля аргоно-кислородного рафинирования опытных плавки нержавеющей стали. Технологические параметры рафинирования и состав шлаков приведены ранее [14, 15].

Результаты контроля опытных плавок, на которых содержание Cr_2O_3 в шлаке было не более 25 % мас., показаны на рис. 2. Активность Cr_3O_4 здесь принята равной мольной доле Cr_2O_3 в шлаке. Как следует из [11], такое допущение в первом приближении вполне допустимо и не может вызвать большой ошибки. При этом учтено, что содержание Cr_2O_3 в шлаке по данным химического анализа определялось методом пересчета общей концентрации катионов хрома. С таким же успехом можно произвести этот пересчет на Cr_3O_4 , и отличие будет лишь в постоянном коэффициенте.

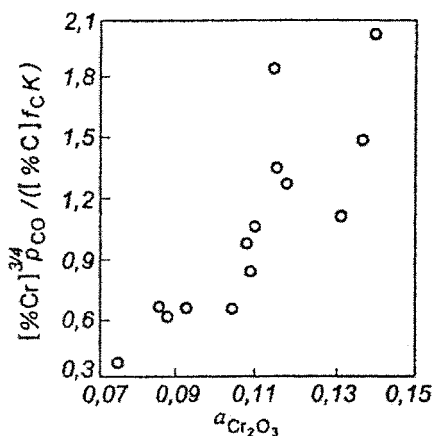


Рис. 2. Влияние активности Cr_2O_3 на показатель предельного отношения концентраций хрома и углерода в процессе АКР

Как видно из приведенных на рис. 2 данных, активность оксидов хрома оказывает существенное влияние на показатель отношения содержания хрома и углерода в металле. С повышением активности Cr_2O_3 он увеличивается. Зависимость эта совершенно определенная и значимая. Это подтверждается корреляционным анализом. Коэффициент корреляции ее $r = 0,736$, а уровень значимости, т.е. вероятность отсутствия выявленной зависимости, равен 0,001, что свидетельствует о большой тесноте связи и ее надежности.

Наличие установленной зависимости позволяет заключить, что при содержании Cr_2O_3 в шлаке выплавки и аргоно-кислородного рафинирования нержавеющей стали примерно до 25 % оксиды хрома находятся в жидком шлаке в растворе. Следовательно, их активность необходимо учитывать при термодинамических расчетах.

При содержании Cr_2O_3 более ~25–27 % мас. связь между активностью (содержанием) Cr_2O_3 в шлаке и величиной $[\%Cr]^{3/4} p_{\text{CO}} / (1\% C) / f_{\text{CK}}$ не обнаружена, что можно объяснить выделением части оксидов хрома в шлаке из раствора в виде кристаллической дисперсной фазы.

Проблемы кинетики. Отличительной особенностью взаимодействия высокохромистого металлического расплава со шлаком является большое влияние существенно меняющихся во времени термодинамических параметров, от кото-

рых в значительной мере зависит кинетика этого взаимодействия.

Лимитирующей стадией взаимодействия металла со шлаком является диффузия [16, 17]. Поэтому скорость перехода элементов между металлом и шлаком можно выразить уравнением

$$dC/d\tau = -k(F/V)(C - C^*), \quad (6)$$

где C – концентрация элемента в металле; τ – время; k – коэффициент скорости массообмена; F и V – поверхность и объем металла; знаком * обозначено состояние равновесия.

Уравнение (6) легко решается интегрированием или упрощением при постоянном значении C^* . Практически таким оно является для реакции окисления углерода (3). В этом случае уравнение (6) можно, например, упростить до $dC/d\tau = -kC^m$ и, определяя величину m , найти порядок процесса, аналогично порядку химической реакции по данному элементу. Это было использовано рядом исследователей [18–20] для оценки лимитирующего звена процесса окисления углерода. Такой метод, однако, непригоден для процессов, по ходу которых изменяются равновесные концентрации. В этом случае, необходимо интегрирование уравнения (6), которое требует учета изменений C^* . Это, в частности, относится к реакции окисления углерода оксидами хрома.

Как видно из уравнений (1) и (2), отношение концентраций $[\%Cr]/[\%C]$ меняется с температурой. Изменение это столь значительно, что оно является одним из главных параметров, используемых при разработке технологии выплавки нержавеющей стали в дуговых печах. Это отношение также значительно меняется с изменением парциального давления p_{CO} , что имеет большое значение при внепечной обработке в вакууме или процессом АКР. Поэтому для изучения кинетики взаимодействия высокохромистого металлического расплава и шлака было предложено решение уравнения (7) методом исчисления конечных разностей [7, 21]. Решая уравнение (6) относительно k и произведя аппроксимацию найденной производной конечными разностями, получили при начальном времени $\tau_0 = 0$ и исходной концентрации элемента C_0 :

$$k = (V/F) \ln \left[\frac{(C_0 - C_0^*)}{(C_\tau - C_\tau^*)} \right]. \quad (7)$$

Как видно, уравнение (7) учитывает как исходную равновесную концентрацию заданного элемента во время, принятое за начало отсчета выбранного периода (C^*), так и его равновесную концентрацию в конце этого периода (C_τ^*). Таким образом с его применением можно изучать k при фиксации дискретных изменений значений равновесных концентраций элемента в металле, соответствующих определенным моментам взятия проб металла и шлака, при одновременном изменении температуры.

Уравнение (7) было использовано для изучения скорости массообмена между металлом и

шлаком в процессе АКР нержавеющей стали. При изучении массообмена марганца, для которого константа равновесия реакции окисления – восстановления достаточно надежно известна [3], получена зависимость коэффициента скорости k от параметров продувки (рис. 3). Установлено, что при обычных для АКР режимах продувки $\{0,3 \dots 0,7 \text{ м}^3 (\text{O}_2 + \text{Ar}) / (\text{т} \cdot \text{мин})\}$ он изменяется в пределах $(0,25 \dots 25) \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$ и находится в экспоненциальной зависимости от расхода газа.

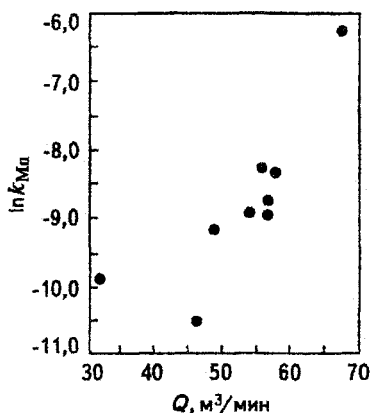


Рис. 3. Влияние расхода газа в процессе АКР на коэффициент скорости массообмена марганца между металлом и шлаком

Однако результаты аналогичных расчетов для реакции (1) оказались неудовлетворительными. Никакой зависимости коэффициента массопереноса k от режима продувки не выявлено. Повидимому, это объясняется тем, что при рафинировании высокохромистого металлического расплава окисление углерода и хрома происходит не только по реакции (1). Существенное значение имеет и прямое окисление этих элементов газообразным кислородом, а также образующейся при продувке высокожелезистой газо-шлако-металлической пеной.

Выводы

1. Выполнен термодинамический анализ процессов взаимодействия высокохромистого металлического расплава со шлаком. Показана необходимость учета активности (концентрации) оксидов хрома в шлаке.

3. Показана возможность исследования скорости массопереноса между металлическим расплавом и шлаком с использованием исчисления конечными разностями.

Литература

1. Поволоцкий, Д.Я. Выплавка легированной стали в дуговых печах / Д.Я. Поволоцкий, Ю.А. Гудим – М.: Металлургия, 1987. – 136 с.

2. Гудим, Ю.А. / Ю.А. Гудим, Д.Я. Поволоцкий, А.М. Шумаков // Известия вузов. Черная металлургия. – 1981. – № 10. – С. 44–47.

3. Эллиот, Д.Ф. Термохимия сталеплавильных процессов / Д.Ф. Эллиот, М. Глейзер, В. Рамакришна. – М.: Металлургия, 1969. – 252 с.

4. Yanke, D. / D. Yanke, A. Fischer // Arch. Eisenhüttenwesen. – 1976. – № 3. – S. 147–151.

5. Ghosh, A. / A. Ghosh, G.V.R. Murthy // Trans. Iron a. Steel Inst. Japan. – 1986. – № 7 – P. 629–637.

6. Nakamura, Y. / Y. Nakamura, T. Ohno, K. Segawa // Proc. ICSTTIS, Suppl. Trans. ISIJ. – 1971. – V. 11. – P. 456–459.

7. Поволоцкий, Д.Я. Производство нержавеющей стали / Д.Я. Поволоцкий, Ю.А. Гудим. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 1998. – 236 с.

8. Григорян, В.А. Теоретические основы электросталеплавильных процессов / В.А. Григорян, Л.Н. Белянчиков, А.Я. Стомахин. – М.: Металлургия, 1987. – 271 с.

9. Поволоцкий, Д.Я. Электросталеплавильная сталь и ферросплавы / Д.Я. Поволоцкий, В.Е. Рощин, Н.В. Мальков. – М.: Металлургия, 1995. – 592 с.

10. Villiers, J. / J. Villiers, A. Muan // Journal of American Ceramic Soc. – 1992. – V. 6, № 6 – P. 1333–1341.

11. Xiao, Y. / Y. Xiao, L. Hollapa // ISIJ Intern. – 1993. – V. 3, № 1. – P. 66–74.

12. K. Morita, M. Mori, M. Guo et al. // Steel Research. – 1999. – № 8–9. – P. 319–324.

13. Degterov, S. / S. Degterov, A.D. Pelton // Metallurgical and Materials Trans. V 28B. – 1997. – № 2. – P. 235–242.

14. Поволоцкий, Д.Я. / Д.Я. Поволоцкий, С.В. Зырянов // Известия вузов. Черная металлургия. – 1995. – № 7. – С. 16–19.

15. Поволоцкий, Д.Я. / Д.Я. Поволоцкий, С.В. Зырянов // Известия вузов. Черная металлургия. – 1995. – № 9. – С. 17–20.

16. Есин, О.А. // Физическая химия пирометаллургических процессов / О.А. Есин, П.В. Гельд. – М.: Металлургия, 1966. – Ч. 2. – 703 с.

17. Явойский, В.И. Теория процессов производства стали / В.И. Явойский. – М.: Металлургия, 1967. – 792 с.

18. Кнютпель, Г. Раскисление и вакуумная обработка стали / Г. Кнютпель. – М.: Металлургия, 1973. – 312 с.

19. Поволоцкий, Д.Я. / Д.Я. Поволоцкий, О.К. Токовой, И.В. Малков // Известия АН СССР. Металлы. – 1989. – № 5. – С. 96–99.

20. Поволоцкий, Д.Я. / Д.Я. Поволоцкий, Ю.А. Гудим // Металлы. – 1993. – № 5 – С. 23–28.

21. Поволоцкий, Д.Я. / Д.Я. Поволоцкий, С.В. Зырянов // Металлы. – 1995. – № 4. – С. 3–8.

УТИЛИЗАЦИЯ ШЛАКОВ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

А.Н. Дильдин, В.И. Чуманов, Т.А. Бендера

В процессе выплавки металлургических расплавов неизбежно образуются шлаки, общее количество которых по отрасли в отвалах превышает 250 млн т [1]. Переработка и утилизация шлаков остается актуальной задачей для всех предприятий черной металлургии, остро стоит эта проблема на передельных заводах типа ОАО «Златоустовский металлургический завод». Согласно проведенной оценке, из 5 млн т. шлаковых отвалов ОАО «ЗМЗ» 61 % приходится на сталеплавильные шлаки, 19 % составляет металлургический материал (скрап, включения в шлаке), 12 % составляет лом огнеупоров, остальное – мусор.

Химический анализ отвальных сталеплавильных шлаков, взятых в различных местах и горизонтах, согласно проведенному анализу изменяется в следующих пределах, % (по массе): MnO – 2,8...5,0; Cr₂O₃ – 1,7...11,9; FeO – 1,0...43,9; NiO – 0,1...0,34; TiO₂ – 0,3...1,5; V₂O₅ – 0,15...0,34.

Целью данной работы является изучение возможности промышленной переработки шлаков указанного состава.

На кафедре общей металлургии разработана схема утилизации отвальных шлаков, основные элементы которой представлены на рис. 1.

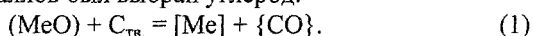
Данная схема отличается от известных [1, 2, 3] разделением шлаков по их плотности с сохранением традиционных операций (типа магнитной сепарации).

С использованием метода ПРKM был проведен термодинамический анализ многокомпонентных оксидных систем, моделирующих состав указанных выше сталеплавильных шлаков для выявления условий стабильного существования оксид-

ных фаз, равновесных как между собой, так и с металлическим расплавом в широком температурном интервале. Было установлено, что при температуре более 1300 °С возможно комплексное восстановление оксидов металлов, с использованием в качестве восстановителя углерода.

Полнота восстановления легирующих зависит от температурных условий протекания процесса, количества восстановителя и активности компонентов шлаковых расплавов. Активность компонентов шлаковых расплавов оценили по теории регулярных ионных растворов. Для анализируемых оксидных систем было установлено, что при температуре 1600 °С активность оксида железа FeO меняется в пределах 0,22...0,66, активность оксида марганца MnO изменяется в пределах 0,015...0,074.

Поскольку фактические концентрации FeO в шлаке превышают равновесные концентрации, согласно оценке равновесия в системе Fe–C–O, в качестве восстановителя при проведении лабораторных исследований по восстановлению оксидов металлов был выбран углерод:



Опытные плавки по жидкофазному восстановлению обогащенного шлака проводили в печи Таммана, восстановлению подвергали отмагниченную и неотмагниченную часть шлака. Шлаки смешивали с коксом в соотношении 10 г. кокса на 100 г. шлака, засыпали в графитовый тигель и помещали в рабочее пространство печи. Температура менялась в пределах 1350...1500 °С, время нагрева до образования жидкой фазы составило 20...50 мин в зависимости от массы навески и степени нагрева.

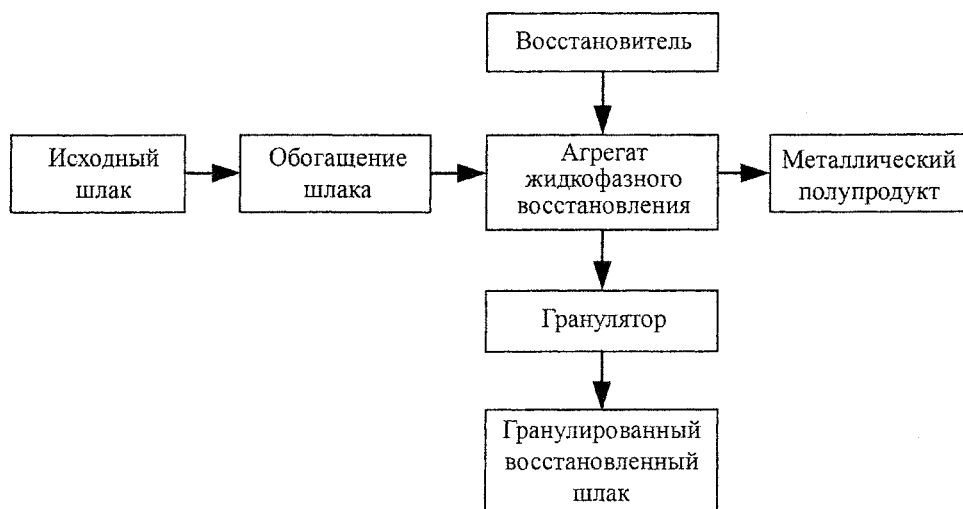


Рис. 1. Схема утилизации шлаков сталеплавильного производства

Химический состав выплавленного металла, %

C	Mn	Si	Ni	Cr	V	Ti	P	S	Cu	Al	Fe
5,34	1,5	0,07	0,75	3,30	0,15	0,02	0,16	0,04	0,2	0,08	87,9
4,92	7,6	3,50	1,26	8,85	0,41	0,45	0,57	0,02	0,3	0,16	70,1
6,34	4,5	2,20	0,6	21,0	0,50	0,55	0,25	0,02	0,1	0,80	62,8

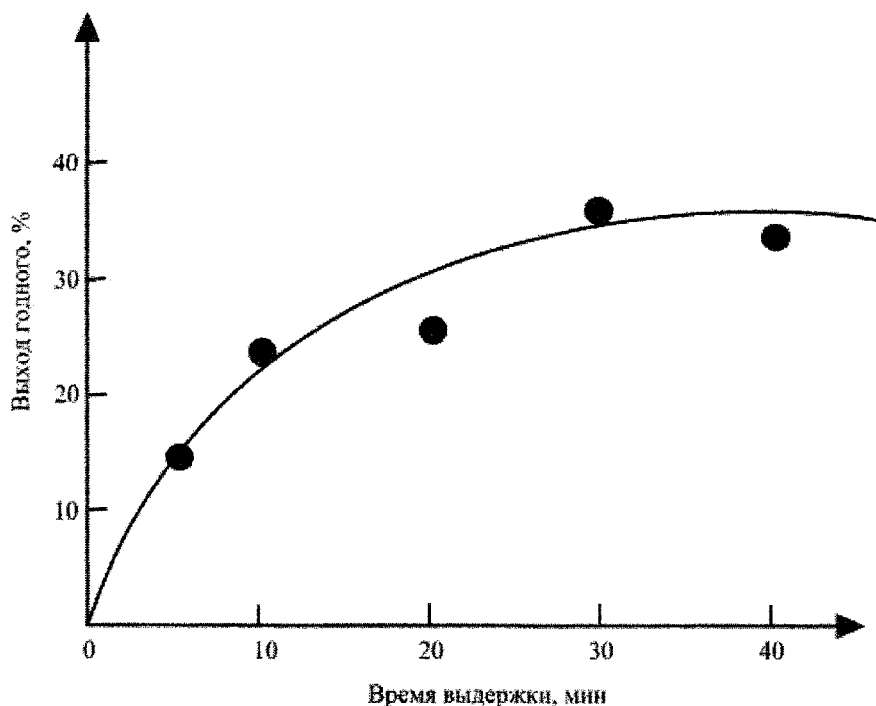


Рис. 2. Зависимость выхода годного металла от времени выдержки

Время восстановления от плавки к плавке увеличивали на 10 мин. Всего было проведено 10 плавков. Химический состав выплавленного металла некоторых из них представлен в таблице. Зависимость выхода годного от времени восстановления представлена на рис. 2.

Высокое содержание углерода в полученном металле можно объяснить его переходом в металлический расплав из графитового тигля.

В целом можно отметить высокую степень восстановления ряда компонентов из шлака, о чем свидетельствуют приведенные значения коэффициентов распределения элементов между металлом и шлаком: $L_{Cr}=5,83$; $L_{Mn}=1,17$; $L_{Ni}=12,37$; $L_{Fe}=14,31$.

Скорость изменения концентрации элементов была оценена с использованием уравнения химической кинетики вида

$$V = -\frac{dC}{d\tau} = \frac{k_C}{m} C^n, \quad (2)$$

где k_C – константа скорости процесса; C – концентрация оксида в расплаве; m – масса расплава; n – порядок реакции.

По результатам обработки экспериментальных данных были получены константы скорости процесса восстановления ряда оксидов: $k_{FeO} = 0,067$ кг/мин, $k_{Cr_2O_3} = 0,011$ кг/мин.

Выводы

1. Проведен термодинамический анализ устойчивости оксидных систем, моделирующих состав отвальных сталеплавильных шлаков в широком температурном интервале.
2. Разработана и в лабораторных условиях опробована технология утилизации шлаковых отходов, позволяющая получать из восстановленных шлаков до 35 % слабелегированной высокоуглеродистой шихтовой болванки.
3. Применительно к печи Таммана, на основе экспериментальных данных получены константы скорости восстановления оксидов металла.

Литература

1. Данилов, Е.В. Современная технология утилизации сталеплавильных шлаков / Е.В. Данилов // *Металлург.* – 2004. – № 6. – С. 38–39.
2. Демин, Б.Л. Техногенные образования из металлургических шлаков как объект комплексной переработки / Б.Л. Демин, Ю.В. Сорокин, А.И. Зимин // *Сталь.* – 2001. – № 11. – С. 99–102.
3. Схемы переработки металлургических шлаков / А.И. Гамей, В.В. Наумкин, Н.В. Сухинова и др. // *Сталь.* – 2007 – № 2. – С. 144–145.

ПОРИСТОСТЬ ХРОМОВЫХ РУД ПОСЛЕ НАГРЕВА В ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

А.В. Сенин, Т.А. Муксинова, О.В. Кузнецова

В работе исследовано изменение открытой пористости кусковых образцов хромовых руд после нагрева в восстановительных условиях в интервале температур 500–1500 °С. Исследованы руды (табл. 1) с различным типом вмещающей породы. Хромовые руды массива Рай-Из (шифр образцов РИ-2) содержат серпентин; в хромовых рудах Уфалейского массива Волчьегогорского рудопроявления (шифр образцов ВЧ-3) вмещающей породой является хлорит.

Ранее было показано [1–3], что заметная пористость возникает в рудах после их нагрева до температур 700–1000 °С. Причиной увеличения пористости является термический распад компонентов вмещающей породы (серпентина и хлорита), сопровождающийся удалением конституционной воды в количестве 13,0–13,6 % от массы серпентина или хлорита, а также растрескивание образцов в результате термических напряжений.

Методика экспериментов состояла в следующем. Образцы для исследований вырезали из одного куска руды в виде кубиков со стороной примерно 20 мм. Каждый образец размещали в графитовом тигле и засыпали графитовой крошкой. Тигель с образцом помещали в изотермическую зону вертикальной печи с угольным нагре-

вателем (печь Таммана), нагрев проводили вместе с печью до заданной температуры, выдерживали образец не менее 1 часа, охлаждали вместе печью. Температуру контролировали с помощью термопар – хромель-алюмелевой (до 1200 °С) и вольфрам-рениевой (более 1200 °С). Термопару в корундовом чехле размещали внутри тигля возле поверхности образца.

Перед измерением пористости поверхность образцов зачищали. Открытую пористость $P_{откр}$, объем V и кажущуюся плотность $\rho_{каж}$ образцов определяли в соответствии с требованиями ГОСТ 2409–95 (ИСО 5017–88) «Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения». В качестве пропитывающей жидкости использовали этиловый спирт с удельной массой 0,803 г/см³. Результаты измерений приведены в табл. 2 и на рис. 1.

Видно, что пористость образцов РИ-2 заметно возрастает с 9 до 23 об.% в интервале температур 500 – 900 °С, что совпадает с температурным интервалом дегидратации брусита и серпентина. При более высоких температурах среднее значение пористости не меняется и составляет примерно 20 об.%. Характерно, что по внешнему виду образцы с различными типами вмещающей породы

Таблица 1

Химический состав образцов хромовых руд

Шифр образца	Содержание компонентов, мас.%							п.п.п.	Сумма
	Cr ₂ O ₃	FeO _{общ}	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	CaO			
РИ-2	41,94	12,52	7,58	23,55	10,26	не обн.	3,44	99,62	
ВЧ-3	26,90	13,77	10,41	23,44	17,48	0,1	7,00	99,10	

Таблица 2

Результаты исследований

Температура T , °С	Масса прокаленного образца m , г	Объем образца V , см ³	Кажущаяся плотность $\rho_{каж}$, г/см ³	Открытая пористость $P_{откр}$, об.%
Образцы РИ-2				
495	18,92	5,73	3,30	9,31
590	20,782	6,42	3,24	12,8
775	20,534	6,50	3,16	19,3
905	18,053	6,20	2,91	23,2
980	16,716	5,63	2,97	22,7
1095	13,718	4,57	3,00	21,5
1240	20,379	6,44	3,17	19,1
1420	23,401	7,75	3,02	21,9
1520	22,102	6,90	3,21	20,0
Образцы ВЧ-3				
1340	20,743	7,20	2,88	18,4
1520	16,148	5,31	3,04	20,8

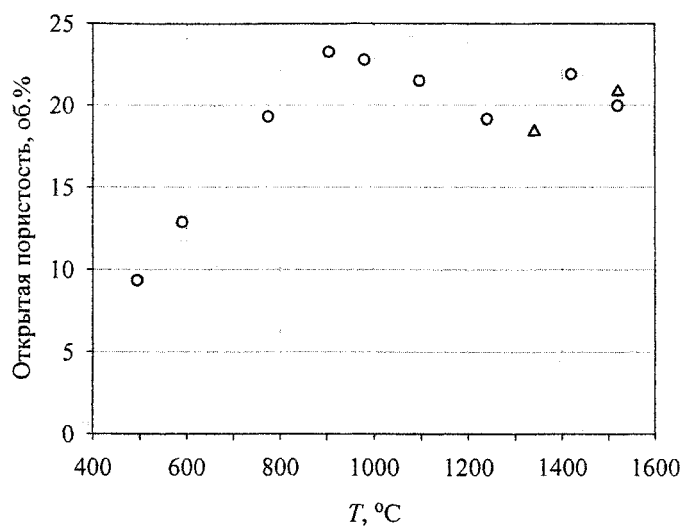


Рис. 1. Открытая пористость кусковых образцов хромовых руд в зависимости от температуры восстановительного нагрева: ○ – образцы руды РИ-2; △ – образцы руды ВЧ-3

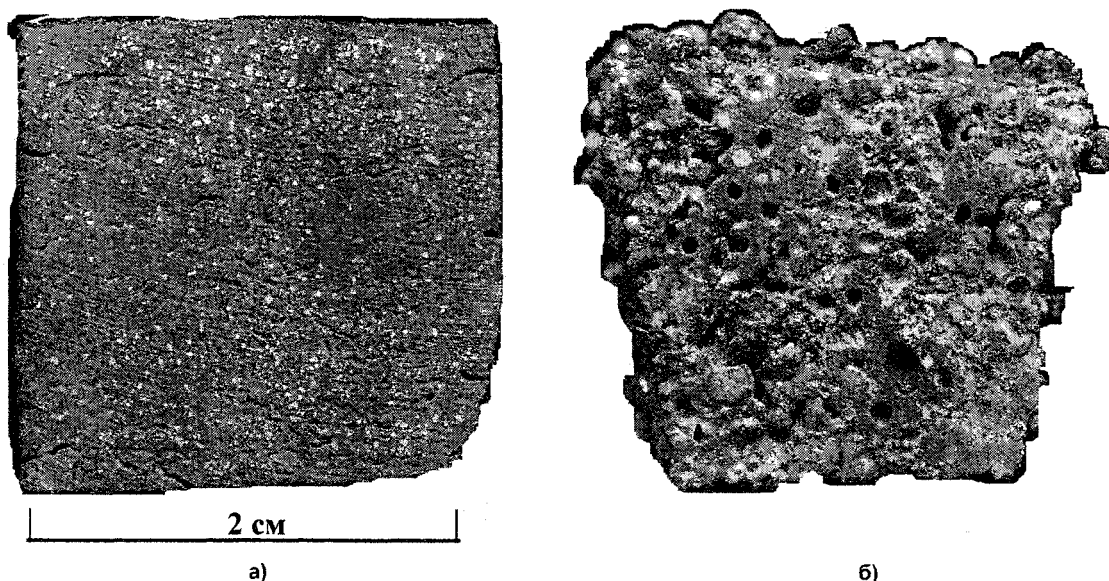


Рис. 2. Образцы руд после нагрева в восстановительных условиях при 1520 °C: а) образец РИ-2; б) образец ВЧ-3

резко отличаются друг от друга, особенно после нагрева до максимальных температур, рис. 2. Продукты термического распада серпентина не плавятся при 1520 °C, поэтому образцы с серпентином (РИ-2) сохраняют свою форму и объем, восстановленный металл выделяется в виде мелких корольков. Продукты термического распада хлорита расплавляются при 1410–1430 °C, в результате образцы с хлоритом (ВЧ-3) испытали некоторую усадку, сформировались крупные пустоты в образцах, в «жидкой» шлаковой фазе восстановленный металл скоагулировался до крупных капель. Однако значения открытой пористости для обоих типов образцов оказались примерно одинаковыми и значительными по величине – пятая часть объема образцов приходится на пустоты.

Таким образом, при нагреве в восстановительных условиях открытая пористость в хромо-

вых рудах сохраняется, даже при расплавлении нерудной составляющей.

Литература

1. Чернобровин, В.П. Термический распад серпентина и хлорита хромовых руд / В.П. Чернобровин, А.В. Сенин, И.Ю. Пашкеев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2004. – Вып. 4. – № 8(37). – С. 46–48.
2. Исследование пористости хромовых руд / А.В. Сенин, В.П. Чернобровин, И.Ю. Пашкеев, О.В. Кузнецова // Вестник ЮУрГУ Серия «Металлургия». – 2005. – Вып. 5. – № 3(43). – С. 80–84.
3. Невраева, К.И. Изменение пористости хромовых руд месторождения «Центральное» массива Рай-Из / К.И. Невраева, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов // Вестник ЮУрГУ Серия «Металлургия». – 2006. – Вып. 7. – № 10(65). – С. 43–48.

ПОЛУЧЕНИЕ ТРЕХСЛОЙНЫХ СЛИТКОВ ЭЛЕКТРОШЛАКОВЫМ ПЕРЕПЛАВОМ

И.В. Чуманов, М.А. Порсеев

Слоистые металлические композиции с основным слоем из конструкционной стали и плакирующим (плакирующими) из коррозионностойкой стали находят применение в тех случаях, когда наряду с высокими механическими свойствами требуется высокая коррозионная стойкость металла. Для многих видов оборудования АЭС, нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов биметалл является единственным материалом, обладающим необходимым комплексом механических свойств и коррозионной стойкости [1].

Особое место среди применяемых методов получения слоистых материалов занимают электрошлаковая наплавка и электрошлаковый переплав. Главным преимуществом этих способов является обеспечение наиболее высокой, по сравнению с другими способами получения биметаллов (прокатка, сварка взрывом и т.д.), прочности соединения плакирующего и основного слоев. Данное обстоятельство позволяет получать биметаллический прокат любой толщины, причем качество соединения слоев в этом случае не зависит от степени обжата исходной заготовки. С полученным таким образом материалом можно осуществлять любые технологические операции – гибку, штамповку и т.д. Биметалл, полученный с использованием ЭШП характеризуется более высокой коррозионной стойкостью плакирующего слоя по сравнению с коррозионной стойкостью стали открытой выплавки, что обусловлено рафинированием стали в процессе переплава и особенностями ее кристаллизации [1].

Полученные с использованием ЭШП биметаллические листы могут быть эффективно использованы для изготовления корпусов реакторов риформинга нефтепродуктов, реакторов гидроочистки дизельных топлив, циркуляционных трубопроводов АЭС.

Технология получения многослойных (композитных) слитков путем электрошлакового переплава в кристаллизаторе составного (комбинированного) по высоте электрода из разнородных материалов известна с 70-х годов XX века [2]. Однако до сих пор она не находила промышленного применения из-за того, что многослойные слитки, полученные таким способом, характеризуются наличием между смежными слоями протяженной переходной зоны, состав которой представляет сплав металлов, образующих эти слои, и отличающейся по своим свойствам от сплавляемых металлов. Как показано в работе [3], протяженность переходной зоны прямо пропорциональна

объему металлической ванны и в большинстве случаев примерно равна диаметру круглого слитка. Большая протяженность переходной зоны часто приводит к образованию в этой зоне неблагоприятных структур, по свойствам резко отличающихся от свойств переплавляемых металлов, образующих составные части электрода.

Как уже было указано, протяженность переходной зоны прямо пропорциональна объему жидкометаллической ванны. Очевидно, что для снижения протяженности переходной зоны необходимо уменьшить объем металлической ванны, что можно достичь использованием технологии электрошлакового переплава с вращением расходуемого электрода [4]. Вращение расходуемого электрода с определенной скоростью в процессе электрошлакового переплава приводит к формированию жидкометаллической ванны, глубина и, соответственно, объем которой на 40...50 % меньше, чем в случае переплава по классической схеме (без вращения электрода) [4], а, следовательно, и к уменьшению протяженности переходной зоны. Изучение возможности выплавки трехслойных слитков по предлагаемому способу проводилось на электрошлаковой установке А-550, оснащенной механизмом вращения электрода.

Был проведен ряд плавов, в которых расходуемый электрод $\varnothing 40$ мм длиной 500 мм составляли из следующих частей: нижняя часть – сталь 30X13, длина нижней части 180 мм; средняя часть – сталь 40X, длина средней части 140 мм; верхняя часть – сталь 30X13, длина верхней части 180 мм.

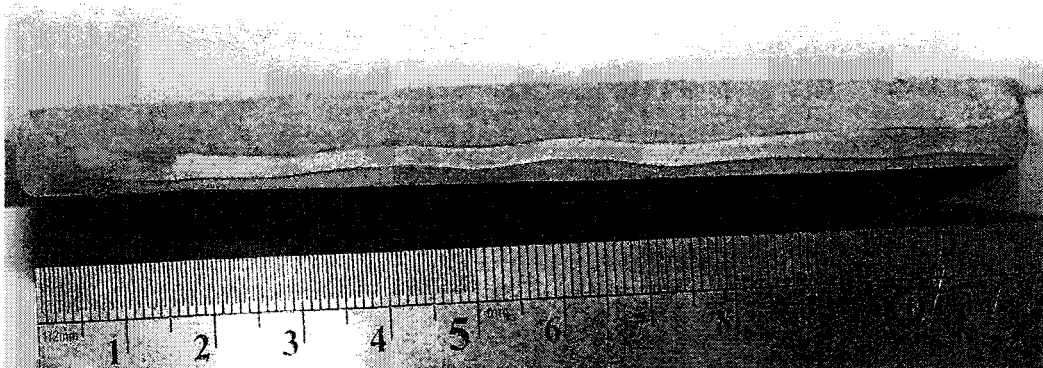
Переплав вели в водоохлаждаемый кристаллизатор $\varnothing 90$ мм, использовали флюс АНФ-6 в количестве 1,6 кг. Электрические параметры плавки: $I = 1,1$ кА, $U = 45$ В.

Скорость вращения электрода, равную 100 об/мин, определили по аналитическим выражениям, приведенным в работах [5, 6]. Электрод вращали на протяжении всей плавки. Плавку проводили твердым стартом, без вывода усадочной раковины.

Из центральной части полученных слитков были вырезаны образцы для анализа макроструктуры и изменения твердости в пределах переходной зоны, один слиток был осажён на кузнечном молоте.

Из осажённого слитка был вырезан образец для анализа макроструктуры (см. рисунок).

На фотографии видно, что полученная заготовка имеет ярко выраженную трехслойную структуру. Некоторая неровность (волнистость) внутреннего слоя объясняется неравномерной де-



Образец для анализа макроструктуры

формацией по длине слитка во время его осаживания на молоте. Прокатка полученного слитка исключает подобное явление и позволит получить постоянную толщину плакирующих слоев по всей длине заготовки. В данном случае прокатка была невозможна из-за недостаточных размеров полученного слитка.

Протяженность переходной зоны в полученных слитках составила 10...12 мм (в случае переплава аналогичного электрода по классической схеме величина переходной зоны в полученном слитке составила бы как минимум 40 мм [3]). Твердость в пределах переходной зоны изменялась плавно от одного металла к другому, при этом участков, твердость которых превышала бы твердость сплавляемых материалов, обнаружено не было.

Таким образом, по результатам исследования можно сделать вывод, что существенное снижение протяженности переходной зоны в многослойном слитке, полученном электрошлаковым переплавом составного по высоте из разнородных материалов электрода, может быть обеспечено вращением электрода с определенной скоростью в течение всего процесса плавки.

Литература

1. Никитина, Л.А. Состояние и перспективы развития производства многослойной и биметаллической продукции / Л.А. Никитина // *Металлург.* – 1998. – № 8.
2. А.с. СССР, кл. С 21 с5/56, №340297 / Б.Е. Патон, Б.И. Медовар, Л.В. Чекотило и др. // *Специальная электрометаллургия.* – 1976. – № 31.
3. Определение величины переходной зоны в электрошлаковом слитке из разнородных металлов / Б.И. Медовар, Л.В. Чекотило, В.Л. Артамонов и др. // *Специальная электрометаллургия.* – 1970. – № 10.
4. Чуманов, И.В. Технология электрошлакового переплава с вращением расходуемого электрода / И.В. Чуманов, В.И. Чуманов // *Металлург.* – 2001. – № 3.
5. Чуманов, В.И. Математическая модель переплава вращающегося электрода / В.И. Чуманов, Б.П. Белозеров, И.В. Чуманов // *Известия вузов. Черная металлургия.* – 1991. – № 12.
6. Чуманов, В.И. Кинетическая модель переплава вращающегося электрода / В.И. Чуманов, Б.П. Белозеров, И.В. Чуманов // *Известия вузов. Черная металлургия.* – 1994. – № 8.

ФОРМОИЗМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛА ПРИ ШАГОВОЙ ПРОКАТКЕ ПРЯМЫМ И ОБРАТНЫМ ХОДОМ

Г.И. Коваль

Для разработки калибровки прокатных валков и определения технологических параметров мгновенного очага деформации при прокатке двумя взаимно-перпендикулярными парами валков, одна из которых деформирует прямым ходом, а другая обратным ходом [1, 2], необходимо знать геометрию конуса деформации (переходного участка от исходной заготовки к готовому профилю), который является исходным профилем, задаваемым в валки в каждом шаге деформации.

Рассмотрим изменение формы конуса деформации при установившемся процессе прокатки со свободными концами заготовки. Рассмотрение начнем при условии выкатки на заготовке одинаковых конусов деформации 1, 2 одинаковой высоты исходной заготовки и получаемого профиля со стороны обеих пар валков (рис. 1).

При этом учитываем, что при прокатке прямым ходом подача заготовки равна m , а при прокатке обратным ходом $m\lambda$ для обеспечения равенства смещаемых объемов подачи с прокаткой прямым ходом. Суммарный смещаемый объем при прямом и обратном ходе равен $mH_0B_0 = m\lambda H_1B_1$.

Прокатку начнем парой валков, деформирующей прямым ходом по стороне B_0, B_1 при подаче m . После прокатки указанной парой валков на заготовке выкатывается конус деформации 3. Предположим, что передний конец заготовки со стороны готового профиля получит линейное

смещение равное половине смещаемого объема за вычетом самой подачи, то есть $\frac{m(\lambda-1)}{2}$. Конус деформации по стороне H_0, H_1 займет положение 4.

Пара валков, деформирующая обратным ходом по стороне H_0, H_1 начнет деформацию калибрующим участком из точки А до точки Б. Расстояние между этими точками равно $m\lambda$. После деформации указанной парой валков на заготовке по стороне H_0, H_1 выкатывается конус деформации 5. При этом предположим, что задний конец заготовки получит также смещение, равное половине смещаемого объема за вычетом самой подачи $\frac{m(\lambda-1)}{2}$. Конус деформации по стороне B_0, B_1 займет положение 6.

Далее пара валков, деформирующая прямым ходом, после подачи заготовки на величину m и обжатия выкатывает на стороне B_0, B_1 конус деформации 7. Передний конец заготовки получит линейное смещение $\frac{m(\lambda-1)}{2}$ и конус деформации на стороне H_0, H_1 займет положение 8.

Затем пара валков, деформирующая обратным ходом, выкатывает конус деформации 9, задний конец заготовки сместится на величину $\frac{m(\lambda-1)}{2}$ и

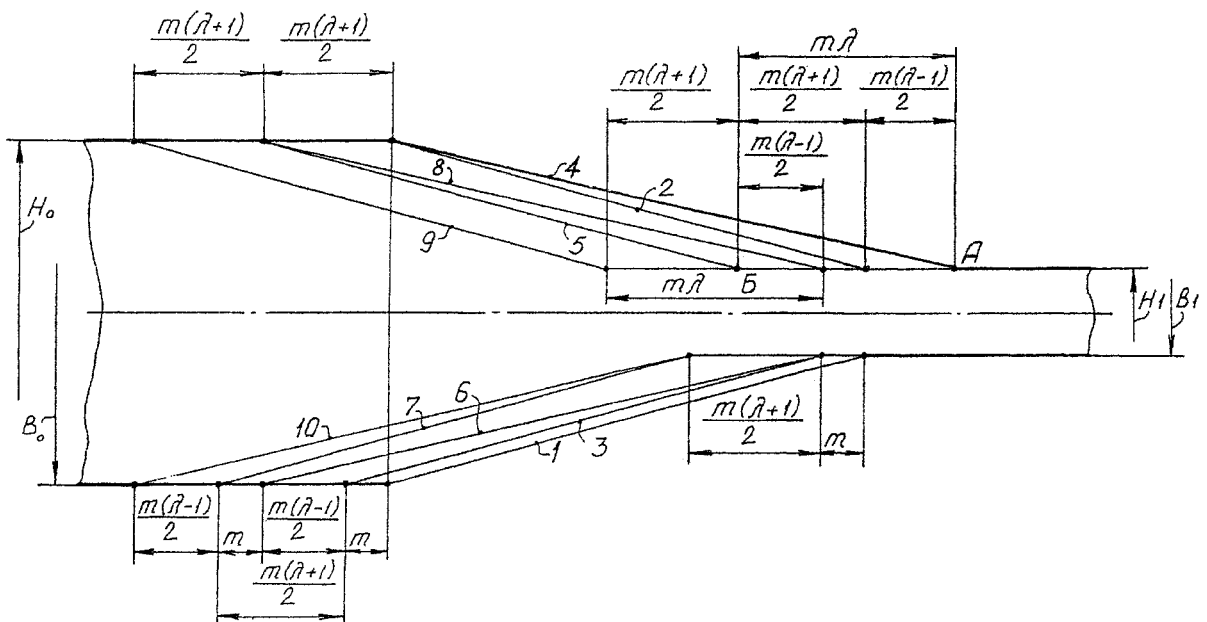


Рис. 1. Изменение формы конуса деформации

конус деформации по стороне B_0, B_1 займет положение 10.

Дальнейшая прокатка аналогична описанному выше.

Таким образом, после прокатки обратным ходом (перед прокаткой прямым ходом) конус деформации со стороны валка, деформирующего обратным, будет иметь форму 2 (рис. 2), а конус деформации со стороны валка, деформирующего прямым ходом, будет иметь форму 4.

Во время деформации прямым ходом металл конусов деформации будет смещаться в сторону готового профиля. Мгновенные значения линейного смещения обозначены Δm_1 . В результате этого линии входа металла в валки, деформирующие

прямым ходом, будут занимать положения 5, а конус деформации со стороны валка, деформирующего обратным ходом, положение 1. Положение линии 1 определяет ширину мгновенного очага деформации на входе металла в валки, деформирующие прямым ходом. Конус деформации со стороны валка, деформирующего прямым ходом, после деформации прямым ходом займет положение 3.

Конус деформации после прокатки прямым ходом (перед прокаткой обратным ходом) со стороны валка, деформирующего прямым ходом, будет иметь форму 3 (рис. 3), а конус деформации со стороны валка, деформирующего обратным ходом, будет иметь форму 5.

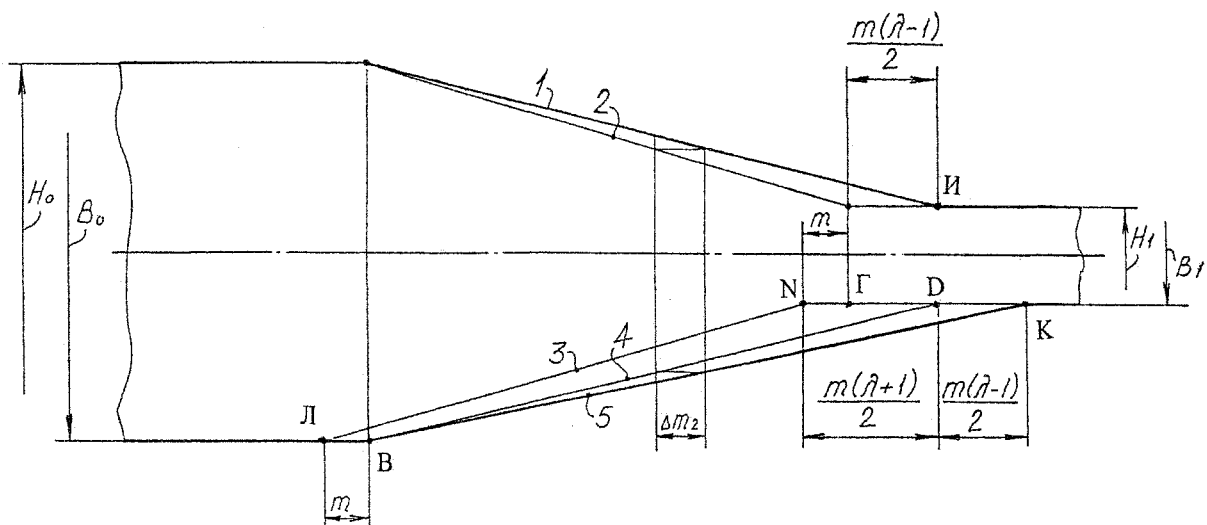


Рис. 2. Положение конусов деформации при прокатке прямым ходом

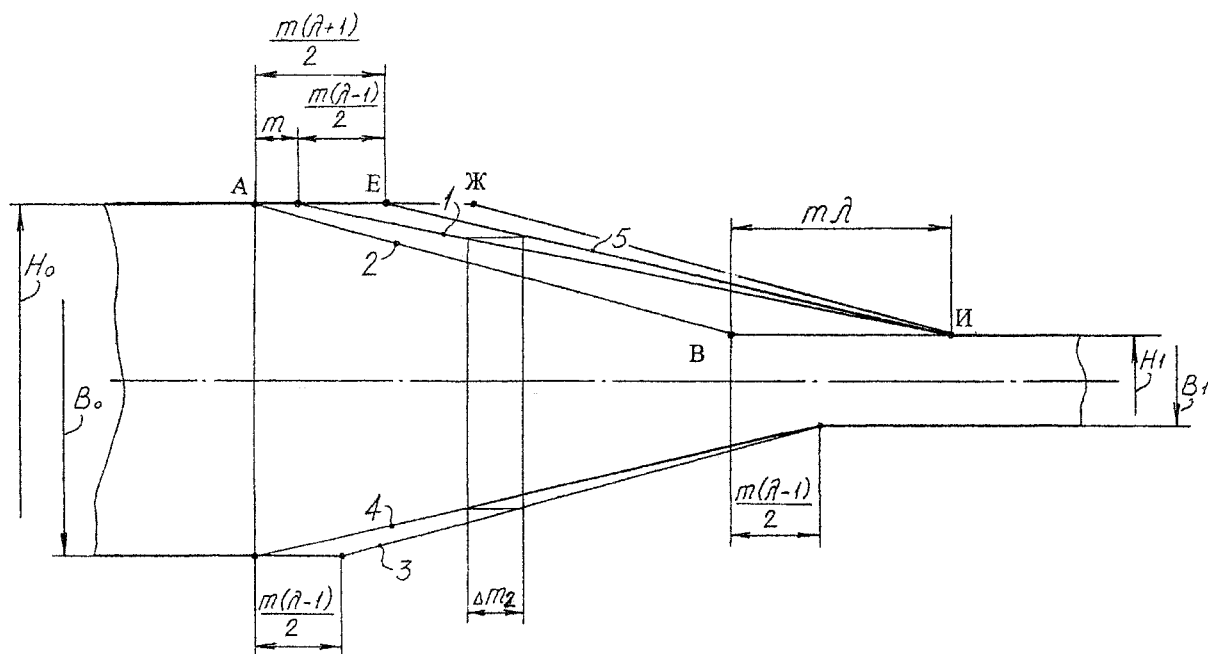


Рис. 3. Положение конусов деформации при прокатке обратным ходом

Во время деформации обратным ходом металл конусов деформации 5 и 3 будет смещаться в сторону исходной заготовки. Мгновенное значение линейного смещения обозначено Δm_2 . Линии входа металла в валки, деформирующие обратным ходом, займут положения 1. Конус деформации со стороны валка, деформирующего прямым ходом, займет положение 4. Положение линии 4 определяет ширину мгновенного очага деформации на входе металла в валки, деформирующие обратным ходом.

Анализ формоизменения металла при рассматриваемом процессе шаговой прокатки показывает, что при прокатке прямым ходом (см. рис. 2) объем подачи ЛВДН превышает проектный объем подачи $V = mH_0B_0$ на объем, ограниченный линией ВГД. При прокатке обратным ходом (см. рис. 3) объем подачи АЕИВ меньше проектного объема подачи $V = m\lambda H_1B_1$ на объем, ограниченный линией ЕЖИ.

Тогда при прокатке прямым ходом линейное смещение металла будет больше проектного $\frac{m(\lambda - 1)}{2}$

и точка И переместится в сторону готового профиля на величину, превышающую $\frac{m(\lambda - 1)}{2}$, уве-

личив объем подачи, деформируемый при прокатке обратным ходом.

При прокатке обратным ходом линейное смещение будет меньше проектного и точка В пе-

реместится в сторону исходной заготовки на величину меньшую $\frac{m(\lambda - 1)}{2}$.

Тогда объем подачи, деформируемый при прокатке прямым ходом, уменьшится.

Можно предположить, что в последующих циклах прокатки путем последовательных увеличений объемов подачи при прокатке обратным ходом и уменьшений объемов подачи при прокатке прямым ходом объемы подачи при прямом и обратном ходе выровняются и станут равными проектным объемам.

Для проверки указанных особенностей формоизменения намечено проведение экспериментальных исследований на опытном стане.

Таким образом, показаны закономерности формоизменения металла конусов деформации при шаговой прокатке прямым и обратным ходом, без учета которых невозможен расчет калибровки прокатных валков, разработка методов расчета геометрических параметров мгновенных очагов деформации.

Литература

1. Пат. 2252880 Российская Федерация. Способ шаговой прокатки. – 2005. – № 15.
2. Коваль, Г.И. Основы нового способа шаговой прокатки / Г.И. Коваль // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2005. – Вып. 6. – № 10(50). – С. 72–76.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ПРОЕКТИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРОКАТКИ

Ф.С. Дубинский, А.В. Выдрин, П.А. Мальцев, М.А. Соседкова

В настоящее время автоматизация прокатных станов имеет определяющее значение для обеспечения эффективной работы предприятия и качества выпускаемой продукции.

Не менее важны вопросы автоматизации подготовки производства, например, разработка технологических режимов, проектирование и управление работой рабочего инструмента и др. Для решения этих вопросов необходимо иметь соответствующий комплекс, включающий математическое, методическое и программное обеспечение.

На кафедре ОМД проведены работы по теоретическому и экспериментальному исследованию процессов прокатки, в том числе при прокатке на станах сортового передела. Разработаны методики для точного описания сечения полосы и калибра, горизонтальной проекции площади контакта полосы с валками, определения величины коэффициента напряженного состояния при прокатке в различных системах калибров.

Для описания сечения полосы и калибра предложена методика описания фигур кусочно-аналитическими функциями [1].

Суть метода заключается в том, что плоская фигура разбивается на простейшие элементы, которые можно описать функционально. Площадь полосы или калибра рассчитывается путем интегрирования каждого из элементов и суммирования полученных результатов.

При описании симметричного калибра целесообразно рассматривать N -ю часть сечения в зависимости от количества валков образующих калибр.

$$S = N \cdot \sum_{i=1}^n \int_{x_{i-1}}^{x_i} f_i(x) dx,$$

где N – коэффициент, учитывающий количество валков образующих калибр.

$$N = \begin{cases} 4 & \text{– при двухвалковом калибре;} \\ 6 & \text{– при трехвалковом калибре;} \\ 8 & \text{– при четырехвалковом калибре.} \end{cases}$$

Получены выражения для описания элементов калибров и их пределов интегрирования для большого количества схем прокатки сортовых профилей.

Использование этого метода позволяет с высокой точностью при проектировании технологии определять ряд важных параметров процесса прокатки, таких как площадь сечения полосы, коэффициент вытяжки, скорость полосы на выходе из клетей и др.

Анализ известных методов определения коэффициента напряженного состояния n_σ и обработка экспериментальных данных позволили получить обобщенную методику для описания величины n_σ [2]:

$$n_\sigma = k_f \cdot n_\sigma^0,$$

где k_f – коэффициент, учитывающий влияние формы калибра;

n_σ^0 – базовое значение коэффициента напряженного состояния.

В качестве примера для диапазона $\frac{l}{h_c} \in [0, 1 \dots 0, 4]$:

$$n_\sigma^0 = 0,603 + e^{-1,09 \cdot \frac{l}{h_c}}.$$

Численные значения коэффициента формы k_f для диапазона $\frac{l}{h_c} \in [0, 1 \dots 0, 7]$ приведены в табл. 1.

Создана математическая модель формоизменения металла в очаге деформации с использованием метода конечных элементов [3]. Разработанная модель позволяет с высокой точностью определить параметры формоизменения металла, и может быть использована при прогнозировании вероятности появления дефектов.

Разработаны математические модели температурного поля в очаге деформации и напряженно-деформированного состояния, которые позволяют проводить моделирование процессов в очаге деформации при прокатке сортовых профилей.

Таблица 1

Таблица значений коэффициента формы

Схема прокатки	Овал – круг	Овал – квадрат	Ящичные	Ромб – квадрат	Круг – гладкие валки	Шестиугольник – квадрат
Коэффициент k_f	1,035	1,205	1,140	1,350	1,100	1,400

Математическая модель температурного поля в очаге деформации решена методом конечных элементов на основе дифференциального уравнения теплопроводности

$$c \cdot \rho \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \operatorname{div}(\lambda \cdot \overline{\operatorname{grad}} T) + \tau_s H,$$

где c и ρ – удельная теплоемкость и массовая плотность металла соответственно;

λ – коэффициент теплопроводности;

τ_s и H – сопротивление металла пластической деформации и интенсивность скоростей деформации сдвига соответственно.

Математическая модель напряженно-деформированного состояния сводится к решению системы дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \left(\frac{T}{H}\right)_{\text{cp}} \operatorname{div}\left(\overline{\operatorname{grad}} \frac{\partial \psi_1}{\partial z}\right) + \frac{\partial \sigma}{\partial x} = 0; \\ \left(\frac{T}{H}\right)_{\text{cp}} \operatorname{div}\left(\overline{\operatorname{grad}} \frac{\partial \psi_2}{\partial z}\right) - \frac{\partial \sigma}{\partial y} = 0; \\ \left(\frac{T}{H}\right)_{\text{cp}} \operatorname{div}\left(\overline{\operatorname{grad}} \frac{\partial \psi_2}{\partial y} - \frac{\partial \psi_1}{\partial x}\right) + \frac{\partial \sigma}{\partial z} = 0, \end{cases}$$

где $\left(\frac{T}{H}\right)_{\text{cp}}$ – усредненное по объему очага де-

формации отношение интенсивности касательных напряжений T к интенсивности скоростей деформаций сдвига H ;

ψ_1, ψ_2 – функции тока, позволяющие тождественно удовлетворить условие несжимаемости;

σ – среднее нормальное напряжение.

С использованием математического обеспечения системы построена модель прогнозирования дефектообразования на готовой продукции как при анализе существующих, так и при проектировании новых технологических процессов.

Для определения возможности появления дефектов на поверхности проката используется известная теория разрушения металлов, изложенная в работах Колмогорова [4].

$$\Lambda_p = \Lambda_p\left(\frac{\sigma}{T}, t\right),$$

где $\frac{\sigma}{T}$ – показатель напряженного состояния;

t – температура.

При создании оптимальных технологий прокатки важной задачей является определение температуры раската и температурных режимов прокатки, так как от температуры зависят пластические и механические свойства раската, режимы обжаривания, усилия и моменты прокатки, качество прокатываемых изделий. Создана модель температурных режимов прокатки, которая учитывает изменения температуры непосредственно в прокатной клетке и межклетевом промежутке, в подогревающих или охлаждающих устройствах в техно-

логическом потоке и при транспортировке металла в линии стана.

Общий вид модели для определения температуры металла в любом месте прокатного стана можно представить в виде:

$$t_i = t_{i-1} - \sum_{j=1}^{n_1} \Delta t_{\pi_j} + \sum_{k=1}^{n_2} \Delta t_{p_k} + \sum_{l=1}^{n_3} \Delta t_{H_l} - \sum_{z=1}^{n_4} \Delta t_{ox_z},$$

где t_{i-1} , Δt_{π} , Δt_p , Δt_H , Δt_{ox} – соответственно температура металла в точке (объекте) предыдущего расчета или заданная температура; потери температуры металла в процессе прокатки и транспортировки его в линии стана; составляющие разогрева металла в процессе его деформации; нагрев раската в различных подогревающих устройствах в технологическом потоке стана; охлаждение раската в различных охлаждающих устройствах на стане, °C;

n_1, n_2, n_3, n_4 – количество факторов, способствующих охлаждению металла в линии стана, вызывающих разогрев раската в процессе пластической деформации; количество подогревающих устройств на стане и охлаждающих установок в линии прокатного стана соответственно.

На основе накопленных математических и методических разработок на кафедре разработана система автоматизированного проектирования и моделирования оптимальных процессов прокатки сортовых профилей «Калибр». Интерфейс системы представлен на рис. 1.

Использование данной системы при проектировании и моделировании процессов прокатки обеспечивает:

- определение (по выбранной схеме прокатки) на основе, как авторских, так и альтернативных методик показателей формоизменения, температурных и скоростных режимов прокатки, энерго-силовых затрат и др.;

- расчет производительности стана;

- проектирование калибров (рис. 2);

- графический анализ основных параметров процесса прокатки, например, для того чтобы сопоставить расчетные показатели с заданными или допустимыми;

- сохранение и загрузка установочных данных разработанных калибровок и результатов расчета;

- формирование схем прокатки и технологических таблиц (исходных данных, результатов расчета показателей формоизменения и энергосиловых параметров);

- создание электронного архива калибровок валков стана;

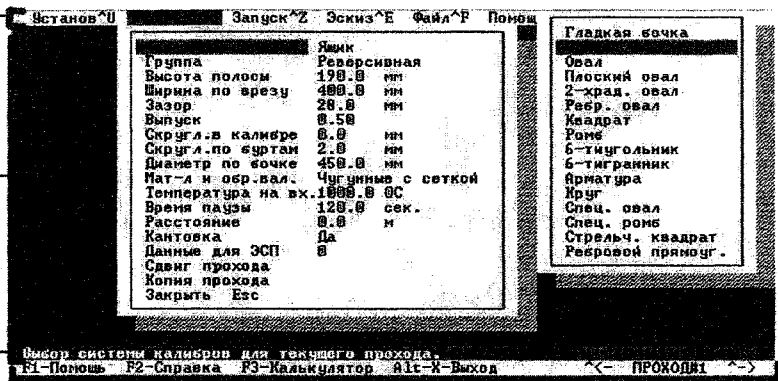
- моделирование и анализ действующих технологических процессов.

Система «Калибр» позволяет моделировать процессы, происходящие в очаге деформации и технологической линии стана. С этой целью в ней формализованы различные математические модели, которые позволяют проводить как анализ су-

Главное меню

Область вывода
результатов расчета
и разделов меню

Развернутая подсказка
для выбранного пункта
меню



Информационная строка

Рис. 1. Элементы интерфейса системы «Калибр»

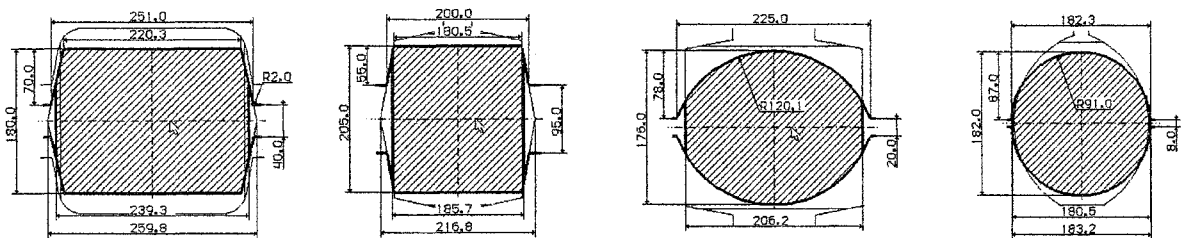


Рис. 2. Часть схемы прокатки круга диам. 180 мм на стане 780 (заштрихованные зоны – поперечное сечение полосы)

существующих технологий прокатки, так и проектировать новые.

Проектирование и моделирование технологий в системе «Калибр» можно вести в двух режимах:

1) текстовый режим предполагает вывод большинства основных параметров процесса прокатки для комплексного анализа полученных данных при прокатке металла в данном проходе (см. рис. 1).

2) графический режим, который позволяет визуально отображать результаты расчета в виде

эскизов калибров и моделировать режимы процесса при изменении различных технологических параметров (см. рис. 2).

Выходная документация системы, по желанию пользователя, может содержать таблицы с результатами расчета формоизменения, температурного и скоростного режимов; энергосиловых параметров, а также схемы прокатки и чертежи калибров с обозначением их основных геометрических параметров (см. рис. 2). Вся технологиче-

Таблица 2

Результаты расчета формоизменения

№ прохода	Форма калибра	Размеры калибра			Размеры полосы			ΔH	ΔB	λ	Z	T	Диаметр валков		n_b	v_n
		H_k	B_k	s	H_n	B_n	S_n						D_b	D_k		
–	–	мм	мм	мм	мм	мм	мм ²	мм	мм	–	–	°C	мм	мм	мин ⁻¹	м/с
1	ящик	320,0	334,7	170,0	320,0	308,0	97964,8	44,0	5,0	1,150	0,920	945,8	950,0	800,0	25,0	1,0
2	ящик	280,0	351,5	130,0	280,0	313,0	84523,1	40,0	5,0	1,159	0,890	944,9	950,0	800,0	25,0	1,0
3k	ящик	260,0	329,5	110,0	260,0	287,3	74425,5	53,0	7,3	1,136	0,872	942,4	950,0	800,0	25,0	1,0
4	ящик	220,0	333,1	70,0	220,0	293,5	64142,0	40,0	6,2	1,160	0,881	940,0	950,0	800,0	25,0	1,0
5k	ящик	230,0	267,7	90,0	230,0	229,9	52292,1	63,5	9,9	1,227	0,859	937,3	950,0	810,0	25,0	1,1
6	ящик	180,0	259,8	40,0	180,0	239,3	42249,6	50,0	9,4	1,238	0,921	933,3	950,0	810,0	25,0	1,1
7k	ящик	205,0	216,8	95,0	205,0	185,7	37995,0	34,3	5,7	1,122	0,857	928,9	950,0	840,0	25,0	1,1
8	овал	176,0	225,0	20,0	176,0	206,2	29241,7	29,0	9,5	1,299	0,916	926,9	950,0	828,2	25,0	1,1
9k	круг	182,0	183,2	8,0	182,0	180,5	25984,8	24,2	4,5	1,125	0,985	922,7	950,0	814,1	25,0	1,1

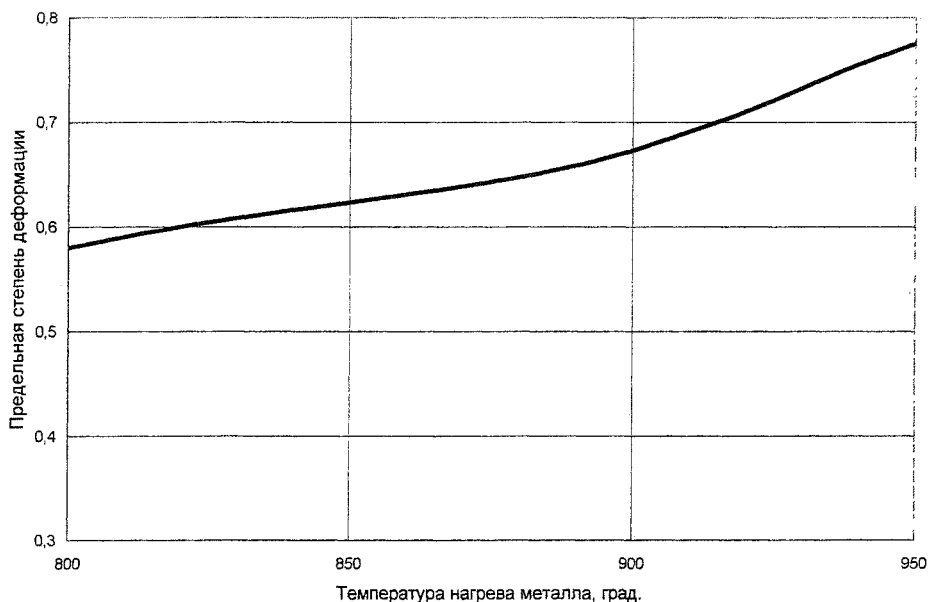


Рис. 3. Зависимость предельной степени деформации от температуры нагрева металла

ская документация хранится на электронных и бумажных носителях. Получение выходной документации (отчета) организовано через отдельный программный модуль «Мастер отчетов», используя который, пользователь, обладая даже базовыми навыками владения компьютером, может без труда получить отчет требуемой формы.

В табл. 2 приведены результаты численного моделирования формоизменения процесса прокатки круглого профиля диам. 180 мм на стане 780.

В результате численного моделирования температурных полей в системе имеется возможность сопоставить процессы остывания металла с вероятностью исчерпания ресурса пластичности. Например, на рис. 3 приведена зависимость предельной степени деформации (Λ_{\max}) от температуры нагрева металла, позволяющая проводить прокатку без образования поверхностных дефектов титанового сплава Ti + 8 % Al + 1 % Mo + 1 % V.

В настоящий момент авторами проводятся работы в направлении моделирования и проекти-

рования процессов прокатки фасонных профилей и листовой стали; расчета эффективности и оптимизации процессов прокатки с использованием современных интеллектуальных технологий.

Литература

1. Дубинский, Ф.С. Методика расчета площади сечения прокатываемой полосы и калибра / Ф.С. Дубинский, В.Г. Дукмасов, А.В. Шаламов // Известия Вузов. Черная металлургия. – 1998. – № 12.
2. Дубинский, Ф.С. Расчет энергосиловых параметров процесса прокатки на станах сортового передела: учебное пособие / Ф.С. Дубинский, А.В. Выдрин, В.И. Крайнов. – Челябинск: Изд-во УЮрГУ, 2001.
3. Зенкевич, О. Метод конечных элементов в технике / О. Зенкевич. – М.: Мир, 1975. – 543 с.
4. Колмогоров, В.Л. Механика обработки металлов давлением / В.Л. Колмогоров. – М.: Металлургия, 1986. – 688 с.

СТРУКТУРА МАРТЕНСИТНЫХ ФАЗ ЛИТИЯ И НАТРИЯ

С.В. Рущиц, В.Л. Ильичев

Долгое время считалось, что высокотемпературная ОЦК-фаза в литии и натрии испытывает при охлаждении до низких температур превращение в ГПУ-фазу [1]. Однако дальнейшие нейтрон-дифракционные исследования [2–6] показали, что основной (хотя и не единственной) мартенситной структурой щелочных металлов является 9R-мартенсит, отличающийся от простейших структур ГЦК или ГПУ более сложным законом укладки плотноупакованных слоев (рис. 1). Если в ГЦК-структуре каждый плотноупакованный слой смещен относительно предыдущего слоя в одном направлении, то в ГПУ-структуре каждый второй слой, а в 9R-структуре каждый третий слой смещается в противоположном направлении. Эти слои, обозначенные на рисунке знаком (-), обычно называют сдвигами упаковки (СУ). Следовательно, плотность СУ для рассматриваемых структур равна 0, 1/2 и 1/3, соответственно.

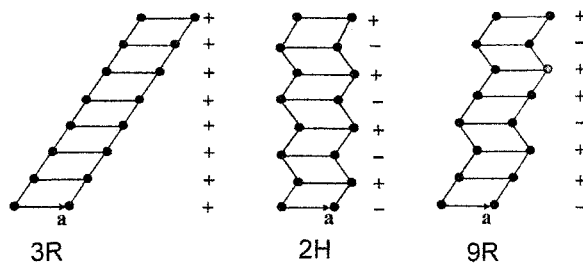


Рис. 1. Укладка атомных слоев в структурах 3R (ГЦК), 2H (ГПУ) и 9R

Мартенситное превращение в литии происходит ниже 72 К. На дифрактограммах лития помимо отражений исходной ОЦК-структуры фиксируются отражения 9R-мартенсита, а также очень слабые рефлексы ГЦК-структуры [4]. При отогреве до 120 К 9R-мартенсит сначала превращается в почти совершенную ГЦК-фазу, и только затем при 180 К происходит обратное ГЦК→ОЦК превращение.

В натрии ниже 35 К одновременно с 9R-мартенситом образуется значительное количество гексагонального мартенсита. До сих пор не установлено, имеет ли он решетку ГПУ, искаженную дефектами упаковки [5], либо представляет собой смесь длиннопериодных почти гексагональных политипов [6]. При нагреве до 40 К происходит обратное 9R→ОЦК превращение, а выше 70 К и гексагональный мартенсит натрия непосредственно превращаются в исходную ОЦК-фазу.

Причины образования 9R-мартенсита в литии и натрии, также как и причины необычных структурных изменений при отогреве, остаются неясными. Так, в [7] сделан вывод, что равновесной низкотемпературной фазой в литии является ГЦК, а ме-

тастабильная структура 9R образуется только потому, что обеспечивает минимум когерентных напряжений на межфазной поверхности с ОЦК матрицей, т.е. является адаптивной фазой [8]. С другой стороны, в работах [9, 10], выполненных в рамках формализма Ландау–Гинзбурга, утверждается, что наблюдаемые мартенситные фазы в литии и натрии определяется не когерентными напряжениями, а соответствуют действительному состоянию термодинамического равновесия.

В нейтрон-дифракционных исследованиях, выполненных на поликристаллах и монокристаллах лития и натрия, обнаружено закономерное уширение и смещение отражений, свидетельствующее о присутствии в мартенсите высокой концентрации планарных дефектов. Определение типа и концентрации этих дефектов необходимо, как для уточнения структуры мартенситных фаз, так и для понимания истинных причин и механизмов структурных превращений в щелочных металлах.

Характер смещения рефлексов, принадлежащих периоду обратной решетки структуры 9R лития, представлен на рис. 2 [2–4]. Угловое расстояние λ_1 между рефлексами *S* (сильный) и *M* (средний) превышает «нормальную» величину 120° по шкале переменной обратного пространства (период обратной решетки принят равным 2π), тогда как угловое расстояние λ_2 между рефлексами *S* (сильный) и *W* (слабый) значительно меньше 120° .

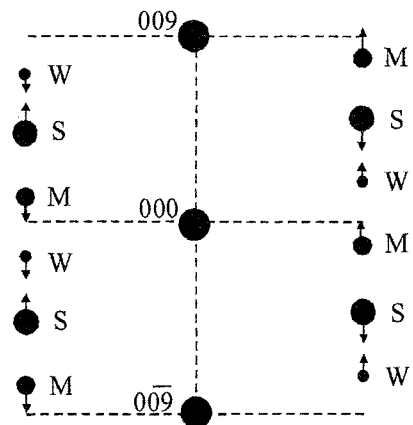


Рис. 2. Характер смещения рефлексов 9R-мартенсита в литии

Экспериментальные значения величины смещения ($\Delta\xi$) и ширины отражений (*B*), полученные на поликристаллах и монокристаллах в работах [2–4], представлены в табл. 1. (Слабые отражения *W* на дифрактограммах порошковых образцов не выявлялись.)

В [3] наблюдаемые особенности дифракционных картин 9R-мартенсита были связаны с присутствием в его структуре гексагональных дефектов, т.е. СУ, располагающихся на расстоянии в два слоя друг от друга. Однако модель работы [3] нельзя признать удовлетворительной. Действительно, расчетные значения смещения отражений M оказались значительно меньше наблюдаемых, а предсказанное смещение слабых отражений W не совпадало с экспериментом даже по знаку.

Аналогичное несоответствие наблюдалось и при анализе дефектной структуры 9R-мартенсита в натрия (табл. 2).

Очевидно, что для устранения расхождений между расчетными и наблюдаемыми величинами смещений отражений 9R-мартенсита лития и натрия требуется усложнить модель дефектной структуры и допустить существование в структуре мартенсита, кроме гексагональных, других типов планарных дефектов. Предложенный нами ранее метод моделирования дифракционных картин [11], в котором свободными параметрами являются законы распределения расстояний между соседними СУ (модель упорядочения СУ) позволяет легко решить эту задачу. Хорошее согласие между экспериментальными и расчетными значениями величины смещений и уширения отражений (см. последнюю строку табл. 1 и 2) удалось получить, допуская присутствие в структуре 9R-мартенсита, дополнительно к СУ на расстоянии в два слоя, СУ, располагающихся на расстоянии в один слой (двойниковые кубические дефекты) и СУ на расстоянии в шесть слоев (рис. 3).

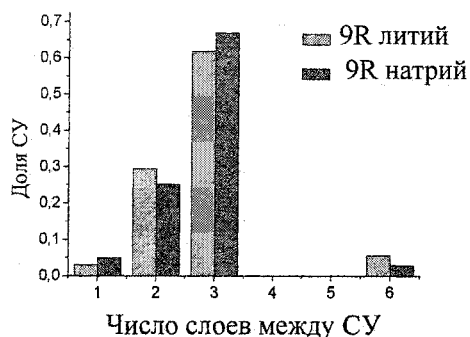


Рис. 3. Распределения сдвигов упаковки в 9R-мартенсита лития и натрия

Следует подчеркнуть, что подобранные параметры дефектной структуры не являются единственным решением и допускают небольшие вариации. Однако эти вариации параметров практически не влияют на результирующую плотность сдвигов упаковки в 9R-мартенсита лития ($f_{cy} = 0,356 \pm 0,002$) и натрия, которая существенно превышает значение $1/3$, соответствующее совершенной структуре 9R.

Дефектная структура гексагонального мартенсита натрия изучена на основании данных, полученных в [6] дифрактометрией монокристалльных образцов. Рефлексы гексагонального мартенсита сильно смещены от идеальных позиций рефлексов ГПУ-структуры по направлению к ближайшим рефлексам структуры 9R (табл. 3).

На этом основании авторы [6] посчитали, что структура гексагонального мартенсита в натрия

Таблица 1
Экспериментальные и теоретические значения величины смещения и уширения отражений 9R-мартенсита в литии

Источник	$\Delta \xi_S^0$	$\Delta \xi_M^0$	$\Delta \xi_W^0$	λ_1^0	λ_2^0	B_S^0	B_M^0	f_{cy}
Поликристалл [3]	2,5	-6,8	-	129,3	-	6	27	
Монокристалл [4]	2,3	-8,5	-3,5	130,8	114,2	10	23	
Расчет [3]	2,5	-3,7	2,4	126,1	119,9	2	6	0,355
Наш расчет	2,4	-8,3	-3,3	130,7	114,3	8	19	0,356

Таблица 2
Экспериментальные и теоретические значения величины смещения и уширения отражений 9R-мартенсита в натрия

Источник	$\Delta \xi_S^0$	$\Delta \xi_M^0$	$\Delta \xi_W^0$	λ_1	λ_2	B_S^0	B_M^0	f_{cy}
Поликристалл [3]	3,5	-8,9	-	132,4	-	7	15	
Монокристалл [6]	3,4	-7,0	~ 0	130,4	116,6	~ 10	~ 20	
Расчет [3]	3,5	-5,4	3,1	128,9	119,6	3	9	0,364
Наш расчет	3,5	-8,2	0	131,7	116,5	6	12	0,360

Таблица 3
Экспериментальные и теоретические значения величины смещения и уширения отражений гексагонального мартенсита в натрия

Источник	$\Delta \xi_S^0$	$\Delta \xi_M^0$	λ_1	B_S^0	B_M^0	f_{cy}
Монокристалл [6]	-6,1	3,0	170,9	~ 10	~ 25	
Наш расчет	-6,1	3,1	170,8	12	24	0,441

отличается от ГПУ и является смесью длиннопериодных «почти гексагональных» структур 15R и 27R. Указанные структуры представляют собой тонкие прослойки ГПУ-фазы с регулярными дефектами упаковки кубического типа. Такая трактовка кажется нам искусственной и необоснованной. Во-первых, дополнительные рефлексы, свидетельствующие о формировании новых длиннопериодных структур, на дифракционных картинах отсутствуют. Во-вторых, в условиях незначительного различия энергии ГПУ и ГЦК фаз натрия трудно найти термодинамические причины образования структур со столь большим периодом укладки плотноупакованных слоев.

Расчеты, проведенные в работе, показали, что смоделировать наблюдаемую дифракционную картину можно без привлечения гипотезы об образовании длиннопериодных структур, считая, что гексагональный мартенсит имеет решетку ГПУ, содержащую планарные дефекты. Введением в ГПУ-структуру ДУ кубического типа и небольшого количества двойниковых кубических ДУ удалось обеспечить наблюдаемое смещение и уширение рефлексов (рис. 4). Отметим, что плотность сдвигов упаковки гексагонального мартенсита ($f_{CV} = 0,441$) оказывается существенно ниже нормальной для ГПУ-структуры величины $1/2$.

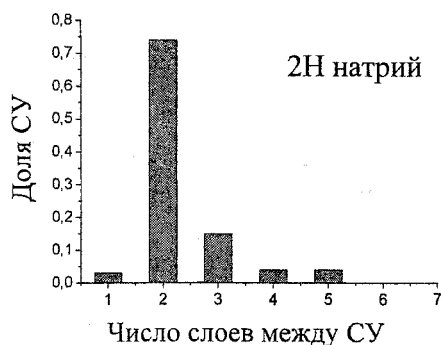


Рис. 4. Распределения сдвигов упаковки в 2H-мартенсите натрия

Любая теория, претендующая на адекватное описание мартенситных превращений в литии и натрии, должна объяснить наблюдаемую высокую степень дефектности мартенситных структур. Теории, использующие формализм Гинзбурга–Ландау, предсказывают образование двойниковых ориентировок 9R-мартенсита [9] либо границ антифазных доменов (сдвиги упаковки на расстоянии в шесть слоев) [10]. Однако двойниковых ориентировок 9R-мартенсита не обнаружено ни в одной из экспериментальных работ, а СУ на расстоянии в шесть слоев, как следует из наших результатов, составляют лишь малую долю планарных дефектов. С другой стороны, теории [7, 8], предполагающие, что 9R-мартенсит является метастабильной фазой, обеспечивающей минимум упругих искажений на межфазной границе, связывают по-

явление дефектов упаковки с осуществлением ими деформации с инвариантной плоскостью.

Для проверки последней гипотезы в работе выполнен расчет кристаллографических характеристик наблюдаемых мартенситных превращений. Деформация превращения T представлялась в виде двух последовательных деформаций с инвариантными плоскостями

$$T = S_1 \cdot S_2 \quad (1)$$

Первая деформация

$$S_1 = I + [1 + c_1, c_2, \bar{1} + c_3][1, c_4, 1 + c_5]^T, \quad (2)$$

представляет собой сдвиг по плоскости (101) ОЦК-фазы, дополненный небольшой дилатацией (c_i – малые параметры), и преобразует плоскости (110) ОЦК-фазы в плотноупакованные плоскости мартенсита. Вторая деформация

$$S_2 = I + c_6[\bar{1}10][110]^T \quad (3)$$

обеспечивает правильную укладку плотноупакованных слоев мартенситной решетки. Свободные параметры c_i деформаций находятся решением системы уравнений, которые связывают базисные вектора решеток до и после превращений:

$$\begin{aligned} (T \cdot x_m) \cdot (T \cdot y_m) &= 0, & |T \cdot x_m| &= a_m, \\ (T \cdot x_m) \cdot (T \cdot z_m) &= 0, & |T \cdot y_m| &= b_m, \\ (T \cdot z_m) \cdot (T \cdot y_m) &= 0, & |T \cdot z_m| &= c_m. \end{aligned} \quad (4)$$

Деформация S_2 является чистым сдвигом и потому она может быть легко скомпенсирована на макроскопическом уровне дополнительным сдвигом g противоположного направления по плотноупакованным плоскостям мартенсита путем образования дефектов упаковки. Определив величину деформации S_2 , можно найти плотность СУ, требуемую для ее компенсации:

$$f_{CV} = gd / \delta = -3c_6. \quad (5)$$

Здесь d – межслоевое расстояние, δ – величина относительного смещения двух соседних слоев.

Расчитанные для лития и натрия кристаллографические характеристики хорошо согласуются с их экспериментальными значениями.

Наиболее важный результат проведенных расчетов заключается в том, что величина деформации с инвариантной плоскостью при ОЦК→9R превращении в литии значительно меньше, чем при превращении ОЦК-фазы в ГЦК-структуру. Отсюда следует, что при близких значениях энергий плотноупакованных мартенситных структур образование 9R-мартенсита является наиболее предпочтительным. Действительно, теоретическая (требуемая для реализации деформации с инвариантной плоскостью) плотность СУ в 9R-мартенсите должна несколько превосходить «нормальную» плотность сдвигов упаковки структуры 9R ($f_{CV} = 1/3$) и достигать за счет дополнительных дефектов упаковки значения $\sim 0,36$. Эта величина очень хорошо согласуется с величиной f_{CV} , опре-

деленной нами из анализа дифракционных картин 9R-мартенсита лития и натрия. Легко убедиться, что обнаруженные нами СУ на расстояниях в один и два слоя друг от друга не могут возникать в совершенной 9R-структуре после ее формирования. Следовательно, они образуются в процессе роста мартенситной фазы и непосредственно связаны с механизмом мартенситного превращения

Таким образом, можно утверждать, что структура 9R со строго определенной концентрацией дефектов упаковки возникает в литии вместо стабильной ГЦК-структуры для обеспечения плоскости габитуса с минимальной поверхностной энергией. В этом смысле структура 9R является адаптивной фазой [8].

Проведенный анализ атомных смещений показал, что превращение адаптивной фазы 9R в ГЦК-структуру может происходить альтернативным смещением плотноупакованных слоев по всем трем возможным направлениям. Такой механизм перестройки решетки сохраняет макроскопически неискаженную плоскость габитуса, однако сопровождается резким увеличением поверхностной энергии мартенситных кристаллов. Очевидно, по этой причине адаптивная 9R-фаза в литии остается устойчивой в области низких температур и испытывает превращение в стабильную ГЦК-фазу только при нагреве, когда ускоряются все термически активируемые процессы. Следует отметить, что рассмотренный кристаллографический механизм обратного превращения в литии объясняет еще один экспериментальный факт: разрушение монокристаллов на отдельные зерна при нагреве до комнатной температуры [5]. Полные дислокации, образующиеся на межфазной поверхности ГЦК-мартенсита в результате 9R→ГЦК превращения, наследуются ОЦК-структурой, что вызывает ее рекристаллизацию.

В натрия величина деформации с инвариантной плоскостью при образовании стабильного ГПУ-мартенсита в два с лишним раза меньше, чем при ОЦК→ГЦК превращении. Как следствие, оказывается возможным одновременное образование адаптивного 9R-мартенсита и ГПУ-структуры, содержащей дефекты упаковки, понижающие плотность СУ до значения 0,44. Однако эта величина не достигает требуемого для обеспечения неискаженной плоскости габитуса значения 0,36.

Поэтому можно ожидать образование на межфазной поверхности небольшого количества полных дислокаций либо планарных дефектов по иным (не базисным) плоскостям.

Литература

1. Barrett, C.S. X-ray study of the alkali metals / C.S. Barrett // *Acta Crystallogr.* – 1956. – V. 9, № 8. – P. 671–677.
2. Smith, H.G. Martensitic phase transformation of single-crystal lithium from bcc to a 9R-related structure / H.G. Smith // *Physical Review Letters.* – 1987. – V. 58, № 12. – P. 1228–1231.
3. Berliner, R. Neutron powder-diffraction studies of lithium, sodium, and potassium metal / R. Berliner, O. Fajen, H.G. Smith // *Physical Review B.* – 1989. – V. 40, № 18. – P. 12086–12096.
4. Schwarz, W. Polytype structures of lithium at low temperatures / W. Schwarz, O. Blaschko // *Physical Review Letters.* – 1990. – V. 65, № 25. – P. 3144–3147.
5. Schwarz, W. Diffuse-neutron-scattering investigation of the low-temperature phases of sodium / W. Schwarz, O. Blaschko // *Physical Review Letters.* – 1992. – V. 46, № 22. – P. 14448–14452.
6. Structures of sodium metal / R. Berliner, H.G. Smith et al. // *Physical Review B.* – 1992. – V. 46, № 22. – P. 14436–14447.
7. The martensite phase of high-purity lithium / W. Pichl, M. Krystian et al. // *J. Phys. IV.* – 2003. – V. 112. – P. 1095–1098.
8. Khachatryan, A.G. Adaptive phase formation in martensitic transformation / A.G. Khachatryan, S.M. Shapiro, S. Semenovskaya // *Physical Review B.* – 1991. – V. 38, № 3. – P. 1695–1704.
9. Gooding, R.J. Theory of the bcc-to-9R structural phase transformation of Li / R.J. Gooding, J.A. Krumhansl // *Physical Review B.* – 1989. – V. 40, № 18. – P. 12086–12096.
10. Blaschko, O. Theory of the Martensitic phase transformations in lithium and sodium / O. Blaschko, V. Dmitriev, P. Toledano // *Physical Review B.* – 1999. – V. 59, № 14. – P. 9095–9112.
11. Рущиц, С.В. Дифракционное изучение сдвиговых превращений в плотноупакованных структурах. I. Модель упорядочения дефектов упаковки / С.В. Рущиц, Д.А. Мирзаев, В.Л. Ильичев // *ФММ.* – 2002. – Т. 93, № 1. – С. 74–82.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЛИТЕЙНОГО СПЛАВА АЛ9, ПОДВЕРГНУТОГО ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОМУ УПРОЧНЕНИЮ*

Ю.Д. Корягин, Н.А. Шабурова

Как известно [1–3] для упрочнения стареющих алюминиевых деформируемых сплавов может быть использована термомеханическая обработка, в результате которой может быть достигнуто как увеличение их прочностных характеристик, так и повышение пластичности и ударной вязкости. Вместе с тем, в промышленности находят широкое применение литейные алюминиевые сплавы. В связи с особенностями структуры, изделия из литейных сплавов характеризуются пониженным уровнем прочностных характеристик, пластичности, повышенной склонностью к хрупкому разрушению и при этом обычная термическая обработка недостаточно эффективна для устранения этих недостатков.

В этой связи представлялось важным выяснить возможность улучшения свойств литейного сплава АЛ9 применением различных режимов термомеханической обработки.

Материалом исследования служил литейный алюминиевый сплав АЛ9, состав которого приведен в табл. 1.

Таблица 1
Химический состав литейного алюминиевого сплава АЛ9 (мас.%)

Сплав	Al	Si	Cu	Mn	Mg	Ti	Zn	Fe
АЛ9	ост.	7,22	0,04	0,10	0,49	0,06	0,10	0,43

Исследованный сплав выплавлялся в промышленной индукционной печи емкостью 400 кг и был поставлен в виде пластин размерами 40 × 15 × 400 мм. Пластины разрезались на заготовки размерами

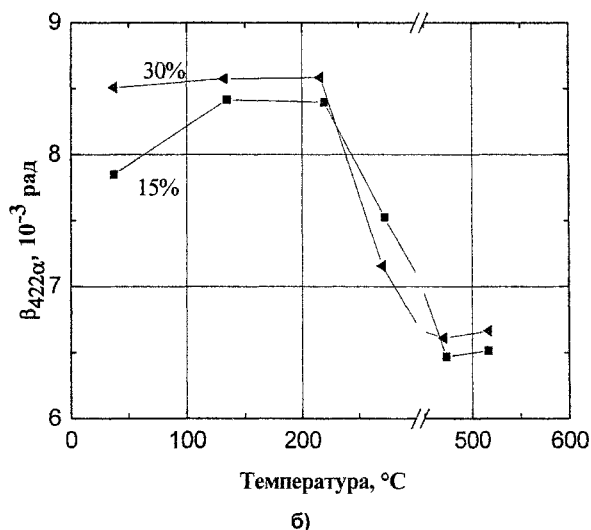
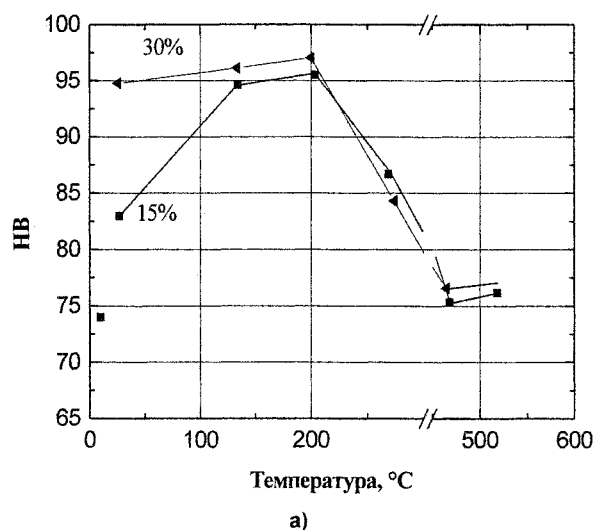
15 × 15 × 120 мм для проведения термической и термомеханической обработок. Нагрев образцов под закалку осуществляли режиму: нагрев при температуре $535 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой 5 часов и последующим немедленным охлаждением в воде комнатной температуры.

Предварительные эксперименты, проведенные на пластометре ЧПИ-2, показали, что исследованный литейный сплав можно деформировать без разрушения со скоростью $1,0 \dots 1,7 \text{ с}^{-1}$ в интервале температур $20 \dots 535 \text{ }^\circ\text{C}$ с обжатиями до 35...40 %.

Пластическая деформация при термомеханической обработке осуществлялась прокаткой на двухвалковом прокатном стане со скоростью деформации 1 с^{-1} при температурах 20, 100, 150, 170, 200, 250, 500 и $535 \text{ }^\circ\text{C}$ и степенями деформации 15 и 30 %.

Установлено, что упрочнение сплава сложным образом зависит от температуры и степени пластической деформации (см. рисунок). Как и следовало ожидать, холодная прокатка способствует повышению твердости сплава. Этот эффект тем больше, чем выше степень обжатия. Прирост прочности, обеспечиваемый прокаткой при $100 \dots 150 \text{ }^\circ\text{C}$ с малыми степенями деформации (15 %) заметно больше, чем в случае аналогичной холодной деформации. Увеличение степени деформации до 30 % при этих температурах в отличие от холодного наклепа незначительно увеличивает твердость.

Пластическая деформация в интервале $200 \dots 250 \text{ }^\circ\text{C}$ хотя и приводит к уменьшению эф-



Зависимость твердости (а) и физического уширения β линии $(422)_{с1}$ (б) сплава АЛ9 от температуры деформации

* Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Челябинской области.

фекта упрочнения, однако и в этом случае твердость деформированных образцов заметно выше, чем недеформированных. Отметим, что при указанных температурах деформация со степенью 15 % обеспечивает несколько большее упрочнение, чем с обжатием 30 %, что можно объяснить интенсификацией распада пересыщенного α -твердого раствора в этом температурном интервале с увеличением степени деформации и переходом от зонной стадии к выделению метастабильной β' -фазы и стабильной β -фазы [3].

Деформация при 500 и 535 °С приводит к заметно меньшему упрочнению сплава, чем при холодном и теплом наклепе (20...200 °С). При этом величина упрочнения слабо зависит от степени деформации.

Как показали рентгеноструктурные исследования, с увеличением степени холодной пластической деформации от 15 до 30 % наблюдаются увеличение физического уширения линии $(422)_{\alpha 1}$ с $7,8 \times 10^{-3}$ до $8,6 \times 10^{-3}$ рад (рис. 1) и рост удельного электросопротивления с 0,0469 до 0,0475 мкОм·м. Рост удельного электросопротивления обусловлен не только наклепом матрицы, но и развитием зонной стадии распада пересыщенного твердого раствора во время деформирования.

С повышением температуры прокатки до 100 °С процессы распада твердого раствора протекают более интенсивно. Об этом свидетельствуют как дальнейший рост удельного электросопротивления (до 0,0495 мкОм·м), так и уменьшение параметра решетки α -твердого раствора образцов сплава (с 4,0495 Å при холодной деформации до 4,0485 Å деформированных при 100 °С с обжатием 30 %).

Значение величины физического уширения линии $(422)_{\alpha 1}$ образцов, подвергнутых деформации со степенями 15 % при 150 °С выше, чем холоднодеформированных с этой же степенью. Это связано с увеличением плотности дефектов кристаллического строения, вследствие интенсификации процессов распада при повышении температуры деформирования.

Деформация со степенью 30 % при температурах 200 и 250 °С приводит к снижению удельного электросопротивления и оно становится меньше, чем для закаленного сплава (с 0,0464 до 0,0449 и 0,0431 мкОм·м для деформированных при 200 и 250 °С соответственно). Интервал температур от 250 до 450 °С является неприемлемым для осуществления термомеханической обработки вследствие незначительного упрочнения, а, главное, в связи с малой устойчивостью пересыщенного α -твердого раствора, которая еще в большей степени уменьшается под воздействием пластической деформации [4].

Деформирование при температуре 500 °С практически не приводит к упрочнению сплава по сравнению с закаленным состоянием (твердость повышается на 1...2 НВ).

Деформация при температуре гомогенизации

535 °С со степенями 15 и 30 % обеспечивает незначительное повышение твердости сплава по сравнению с закалкой и оно существенно меньше, чем при холодном и теплом наклепе. Деформированные при этой температуре образцы имеют несколько более высокие значения удельного электросопротивления, чем недеформированные. В данном случае упрочнение сплава определяется в основном степенью наклепа матрицы, который, судя по физическому уширению, невелик. Как показали микроструктурные и рентгеноструктурные исследования, выбранные условия деформации позволяют полностью подавить рекристаллизацию сплава, что и обеспечивает получение дополнительного упрочнения.

Таким образом, сплав АЛ9 может быть упрочнен деформацией при температурах, когда распад твердого раствора в основном ограничивается зонной стадией; либо при температуре гомогенизации (535 °С), при которой распад твердого раствора исключен, а режим обработки обеспечивает подавление процессов рекристаллизации.

Анализируя изменение твердости закаленных образцов в зависимости от температуры старения, следует отметить, что старение при температуре 150 °С приводит к упрочнению сплава АЛ9 при выдержках продолжительностью до 12 часов. Изменение твердости сплава при температурах 170 и 200 °С происходит по кривой с максимумом, который наблюдается после старения продолжительностью 4 и 3 ч соответственно. Нагрев сплава до более высоких температур (250 °С и выше) сопровождается интенсивным разупрочнением с первых часов старения. Наиболее высокая твердость достигается при температуре старения 170°, которая согласно схеме, предложенной в работе [3], соответствует температуре перехода от зонной стадии распада пересыщенного α -твердого раствора к выделению метастабильной β -фазы.

Исходный наклеп и интенсификация процессов выделения способствуют дополнительному упрочнению холоднодеформированного сплава при старении. При небольших выдержках выигрыш в твердости по сравнению с недеформированным состоянием будет тем больше, выше степень обжатия при деформации. Однако с увеличением длительности старения начинают развиваться процессы разупрочнения и тем раньше, чем выше температура старения и больше степень обжатия. Разница в твердости между деформированными и недеформированными образцами уменьшается.

Деформирование при 150 °С обеспечивает дополнительное упрочнение при обжатиях 15 и 30 % при всех исследованных температурах старения. Особенно заметен эффект упрочнения при старении продолжительностью 4...6 ч.

Высокотемпературная деформация при 535 °С после старения дает небольшое повышение твердости по сравнению с недеформированным состоянием и значительно меньший эффект упроч-

нения по сравнению с теплой и холодной прокаткой. Это обусловлено как меньшим наклепом матрицы, так и меньшей интенсификацией процессов распада твердого раствора. Анализируя ход кривых изменения твердости следует отметить, что старение при температурах 150, 170 и 200 °С приводит к упрочнению сплава АЛ9 на начальных стадиях старения (до 5 ч), а затем происходит снижение твердости.

Отметим, что эффект упрочнения, созданный деформацией при 20, 150 и 535 °С, сохраняется после старения при всех исследованных обработках. Наиболее высокий и примерно одинаковый уровень твердости достигается на образцах, подвергнутых холодной (20 °С) или теплой (150 °С) деформациям с обжатием 30 % и состаренных при 170 °С в течение 1...3 часов.

Механические свойства исследуемого литейного алюминиевого сплава АЛ9 после некоторых режимов обработки приведены в табл. 2. Установлено, что в состаренном состоянии наибольший и примерно одинаковый прирост прочностных характеристик по сравнению с недеформированным состоянием (обработкой по стандартному режиму, рекомендованному для сплава АЛ9-Т5) обеспечивает деформация при 20 и 150 °С с обжатием 30 %. Пределы текучести и прочности сплава после исследованных режимов НТМО повышаются на 22 и 18 % соответственно. Такое упрочнение сопровождается снижением относительного удлинения (δ)

при статическом нагружении. При этом важно подчеркнуть, что при использовании теплой деформации формируется более благоприятное соотношение между прочностными характеристиками и пластичностью, чем при холодном наклепе.

ВТМО, хотя и значительно слабее, чем НТМО, повышает прочностные свойства, однако, заметно увеличивает пластичность (δ), характеризующую в определенной степени склонность сплава к хрупкому разрушению [5]. Фрактографические исследования показывают, что в изломах образцов сплава, подвергнутого ВТМО, заметно уменьшается доля интеркристаллитной составляющей. Следует отметить, что горячая пластическая деформация уменьшает также и пористость отливки.

Таким образом, низкотемпературная термомеханическая обработка (НТМО) существенно повышает прочностные свойства сплава АЛ9 при заметном снижении пластичности. Теплая деформация предпочтительнее, чем холодная, так как обеспечивает лучший комплекс механических свойств. Отметим также, что при использовании НТМО заметно сокращается продолжительность старения сплава.

В отличие от НТМО высокотемпературная термомеханическая обработка приводит к заметно меньшему упрочнению сплава, однако при этом наблюдается повышение пластичности и, как следствие, уменьшение склонности сплава к хрупкому разрушению.

Механические свойства алюминиевого сплава АЛ9 после различных видов обработки

Таблица 2

Исходное состояние и режим обработки	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
Литое состояние	160	115	3,0
Закалка (535 °С – 5 ч → вода)	185	130	4,9
+ старение: 150 °С - 3 ч	200	160	3,8
150 °С - 5 ч	235	165	3,4
170 °С - 4 ч	245	180	3,2
200 °С - 4 ч	225	165	4,0
Деформация при 20 °С со степенью 30 % + старение 170 °С - 2 ч	280	215	2,2
Деформация при 150 °С со степенью 15 % + старение: 150 °С - 4 ч	270	210	2,6
170 °С - 2 ч; деформация со степенью 30 % + старение: 170 °С - 2 ч	265	205	2,7
285	215	2,5	
Деформация при 200 °С со степенью 15 % + старение: 150 °С - 4 ч	250	190	3,0
Деформация при 535 °С со степенью 15 % + старение: 150 °С - 5 ч; деформация со степенью 30 % + старение 150 °С - 5 ч	250	195	5,7
170 °С - 3 ч	265	205	5,2
	270	210	4,9

Литература

1. Фриндландер, И.Н. *Алюминиевые деформируемые конструкционные сплавы* / И.Н. Фриндландер. – М.: *Металлургия*, 1979. – 208 с.

2. *Металловедение алюминия и его сплавов: справ. изд. – 2-е изд., перераб. и доп.* / А.И. Беляев, О.С. Бочвар, Н.Н. Буйнов и др. – М.: *Металлургия*, 1983. – 280 с.

3. Аристова, Н.А. *Термическая обработка литейных алюминиевых сплавов* / Н.А. Аристова, И.Ф. Колобнев. – М.: *Металлургия*, 1977. – 143 с.

4. Лапина, И.В. *Формирование структуры и свойств высокопрочного алюминиевого сплава при термической и термомеханической обработке.. дис. ... канд. техн. наук* / И.В. Лапина. – Челябинск: ЧГТУ, 1995. – 258 с.

5. Кауфман, Дж. Г. *Лабораторные испытания алюминиевых сплавов на вязкость разрушения* / Дж. Г. Кауфман, Х. Гунзиккер // *Прикладные вопросы вязкости разрушения.* – М.: Мир, 1968. – С. 397–420.

ЭФФЕКТИВНЫЕ СПОСОБЫ АКТИВАЦИИ ФОРМОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ЛИТЬЕ В КРИСТАЛЛОГИДРАТНЫЕ ФОРМЫ

О.М. Пашнина, В.К. Дубровин, Б.А. Кулаков

Использование кристаллогидратных материалов в качестве связующего при изготовлении литейных объемных форм находит все большее распространение. Интерес к этой технологии связан с рядом преимуществ, в частности, сокращением трудоемкости изготовления форм по сравнению с оболочковыми в литье по выплавляемым моделям, повышенная точность и качества поверхности литых заготовок, а так же уменьшение стоимости изделий [1].

На кафедре «Литейное производство» разработана формовочная смесь [2], включающая мелкодисперсный наполнитель на основе кремнезема, портландцемент, нитрат алюминия девятиводный и воду. Принцип изготовления объемных форм из такой смеси заключается в том, что модель или модельный блок, установленные в опоку, заливают формовочной массой. Поэтому по своей консистенции формовочная смесь должна быть суспензией с хорошей жидкотекучестью.

Применение в качестве связующего портландцемента позволяет получать отливки из сплавов черных металлов с высокой температурой заливки, так как цемент гораздо устойчивее к действию высоких температур, чем гипс. Нитрат алюминия девятиводный – добавка, сокращающая время загустевания смеси, так как он ускоряет процесс начала образования кристаллогидратов цемента. Кроме того, он подвергается гидролизу с образованием гидроксида алюминия, обладающего связующими свойствами. При прокатке форм нитрат алюминия полностью разлагается с образованием оксидов азота и Al_2O_3 , что увеличивает пористость форм и препятствует трещинообразованию. Также добавка улучшает выбиваемость формовочной смеси за счет уменьшения остаточной прочности. В то же время прочность остается на достаточном уровне, обеспечивающем заливку металла, в том числе и центробежную, и высокое качество форм и отливок.

В качестве наполнителя кристаллогидратных форм необходимо применять кварцевый песок с содержанием глинистой составляющей не более 0,5 %. Особое внимание стоит обратить на зерновой состав песка, так как это влияет на технологические свойства форм и качество поверхности получаемых отливок. Перед применением кремнеземистого наполнителя целесообразно провести его активацию. Активация инертных компонентов смеси заключается в удалении с поверхности частиц неактивных поверхностных пленок [3]. В случае, если гранулометрический состав инертных составляющих смеси не удовлетворяет требовани-

ям, песок необходимо диспергировать до зернистости 30...160 мкм, что обеспечивает высокое качество отпечатка форм. Текучесть суспензии определяется зерновым строением песка, которое оказывает влияние на площадь поверхности песка и количество образующихся при перемешивании воздушных пузырьков. Для жидких смесей рекомендуется наполнитель с зернами круглой формы, не раскалывающимися в процессе перемешивания. Диспергирование песка повышает его удельную поверхность, активность наполнителя возрастает. Для тонкого помола песка возможно применение измельчителей-дезинтеграторов сыпучих материалов, шаровых или вибрационных мельниц. На рис. 1 представлены графики изменения зернового состава кварцевого песка исходной фракции 0,4 мм в процессе помола его в вибромельнице марки ВМ-45. Пользуясь данными зависимостями, можно подбирать оптимальное время помола для получения необходимого фракционного состава наполнителя.

Важным обстоятельством получения качественной формовочной суспензии является выбор смесеприготовительного оборудования, так как показатели однородности песчано-цементной смеси оказывают существенное влияние на основные физико-механические свойства форм. С целью повышения эффективности технологического процесса изготовления точных объемных форм из наливных смесей на цементном связующем на ЗАО «Уральская бронза» был проведен комплекс технических мероприятий. Для качественного предварительного смешивания сухих компонентов внедрен в производство барабанный смеситель периодического действия. На рис. 2 представлена фотография приготовленной в данном агрегате песчано-цементной формовочной смеси, выполненная на электронном микроскопе JEOL JSM-6460LV (Япония). Смесь характеризуется высокой однородностью. Для приготовления жидкоподвижной формовочной массы разработан и внедрен в производство трехроторный лопастной смеситель, работа которого основана на принципе турбулентного перемешивания, создающего высокие градиенты скоростей, способствующие равномерному распределению в приготавливаемой суспензии различных компонентов. Быстро вращающиеся активаторы (роторы) создают турбулентные потоки, поэтому воздействие на компоненты суспензии при перемешивании осуществляется динамическим возмущением среды. Повышение активности как вяжущих, так и инертных компонентов смеси, а также вакуумирование суспензии в процессе ее приготовления позволяет получать высококачествен-

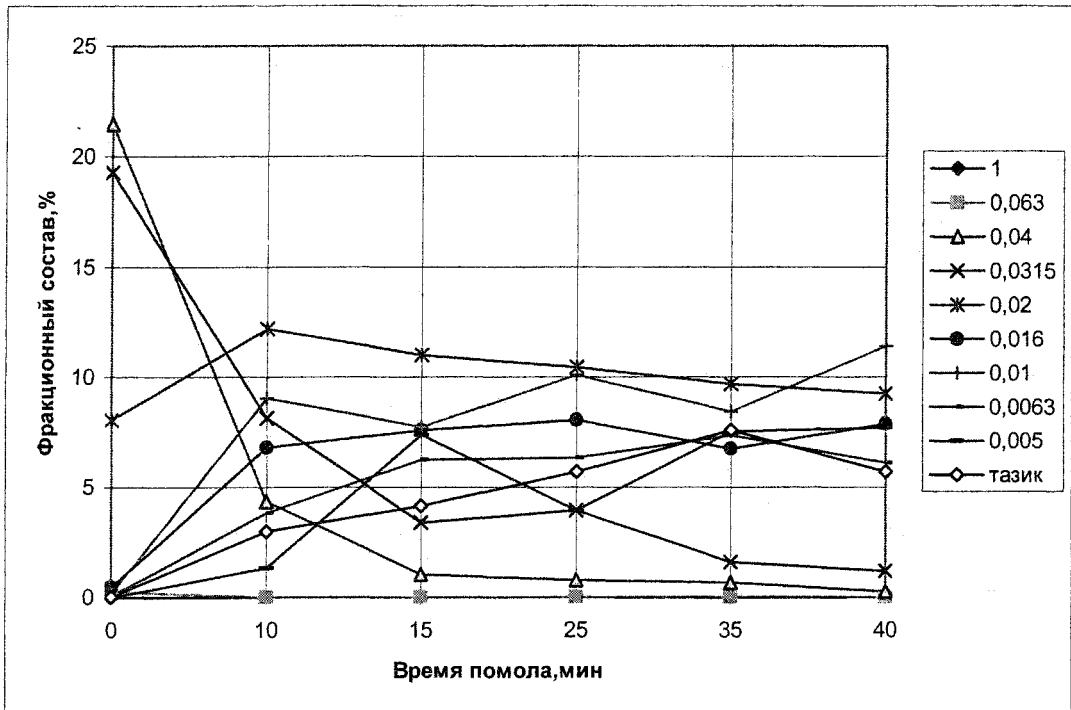


Рис. 1. Графики гранулометрического анализа диспергированного песка

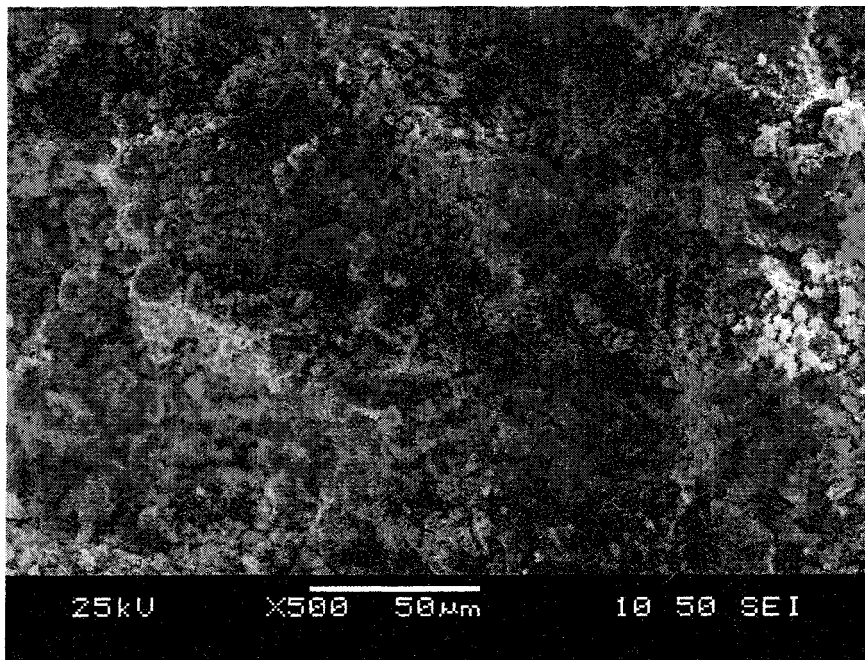


Рис. 2 Сухая формовочная смесь

венные наливные формовочные смеси при пониженном расходе воды. При этом активация и смешивание происходят одновременно и не снижают практическую производительность смесеприготовительного оборудования.

Применение технологии наливных самотвердеющих смесей на цементном связующем становится перспективным с позиции дальнейшей утилизации отходов отработанных материалов. Преимущество цементной смеси перед другими спо-

собами изготовления точных отливок является возможность ее повторного использования после выбивки — замкнутый цикл использования формовочных материалов. Зерна рециклированного наполнителя имеют на поверхности остатки гидратированной цементной составляющей смеси, частицы которой являются центрами зарождения новых кристаллогидратов. При введении оборотной смеси происходит химическая активация процессов схватывания и затвердевания формовочной

суспензии. Это позволяет в два раза уменьшить содержание в смеси наиболее дорогостоящего компонента – нитрата алюминия и при этом увеличить производительность изготовления качественных цементных форм. Перед использованием отработанную смесь подвергают дроблению до зернистости свежего диспергированного наполнителя. Рециклирование отходов также позволяет значительно уменьшить площади земель, используемых для их хранения, сократить расход природных ресурсов, затрачиваемых на производство свежего наполнителя для смеси. Количество рециклированной смеси в составе формовочной в пределах 20...50 мас.% является оптимальным с позиции живучести, подвижности смеси и водоцементного соотношения. Для упрощения технологического процесса возможно совмещение диспергирования кварцевого песка и дробления возврата.

Таким образом, механическая и химическая активация процессов формообразования из кри-

сталлогидратных смесей позволяет улучшить качество литейных форм и, следовательно, получаемых в них точных отливок, а также решить проблему повторного использования отходов.

Литература

1. *Новые технологии в художественном литье* / В.К. Дубровин и др. // *Литейщик России*. – 2006 – № 9 – С. 25–29.
2. Пат. 2252103 Российская Федерация, МПК⁷ В 22 С 1/00. Смесь наливная самотвердеющая для изготовления форм и стержней при производстве отливок по выплавляемым моделям / В.К. Дубровин, Б.А. Кулаков, А.В. Карпинский, Л.Г. Знаменский, И.Н. Ердаков, О.В. Ивочкина. – № 2004104585/02; заявл. 16.02.2004; опубл. 20.05.2005, Бюл. № 14. – 5 с.
3. Авакумов, Е.Г. *Механические методы активации химических процессов* / Е.Г. Авакумов. – Новосибирск: Наука, 1986 – 306 с

ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНО-ФИЛЬТРАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЛИТЕЙНЫХ СТЕРЖНЕЙ И ФОРМ

Л.Г. Знаменский, О.В. Ивочкина, И.Н. Ердаков

Принципиально новым направлением в решении проблемы повышения качества отливок является разработка высоких технологий формования, основанных на активации наносекундными электромагнитными импульсами (НЭМИ) материалов и процессов в точном литье.

В этом отношении Россия занимает лидирующее положение, обладая уникальной технологией создания генераторов мощных НЭМИ. Однако в отечественной и зарубежной научно-технической литературе практически отсутствуют данные по использованию НЭМИ в точном литье. Вместе с тем, принимая во внимание энергетические характеристики современных генераторов таких полей (мощность 1...1,5 МВт, длительность импульсов 10^{-10} ... 10^{-9} с при частоте их повторений до 1000 Гц), появляется возможность реального управления структурой и свойствами связующих растворов [1]. Это создает условия для разработки новых технологий электроимпульсно-фильтрационного формования в процессах точного литья.

В отличие от традиционного подхода в случае фильтрационного формования в оснастку засыпают только сухой наполнитель, представляющий собой огнеупорный зернистый материал (ЗМ), плакированный гелеобразователем. Активированное НЭМИ связующее вводят в наполнитель методом фильтрации через специальные отверстия в оснастке. Продвигаясь в межзерновом пространстве плакированного зернистого материала (ПЗМ), пропитывающий раствор контактирует с гелеобразователем, химически отверждается, придавая прочность смеси.

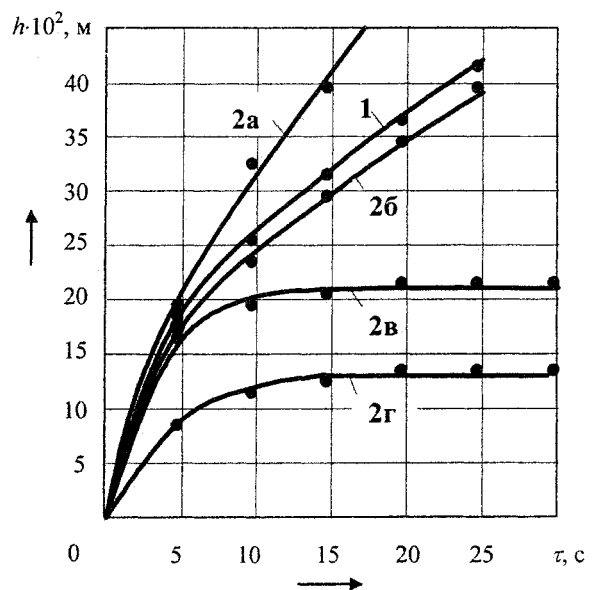
Исходя из анализа свойств известных связующих растворов, применяемых в литье по выплавляемым моделям, выбрано жидкое стекло (ЖС). В качестве плакирующего состава наполнителя использован водный раствор хлорида алюминия (ХА). Выбор гелеобразующей системы «жидкое стекло – наполнитель, плакированный ХА» диктуется возможностью ускоренного получения в пористой теле коагуляционных структур (геля), обеспечивающих адгезионное «сцепление» частиц пористой среды и повышение термостойкости керамических стержней и форм.

Проведенные экспериментальные исследования показали, что продвижение пропитывающего раствора в поровом пространстве ПЗМ сопровождается потерей текучести и гелеобразованием связующего с последующим формированием прочности смеси.

Учитывая многофакторность процессов филь-

трации в гелеобразующих системах, по существу задача в математической форме состоит в аналитическом выводе зависимости перемещения связующего раствора в плакированном наполнителе от времени при заданных значениях физико-химических свойств и параметрах электроимпульсной обработки формовочных материалов. Решение задачи в таком виде обеспечивает возможность расчета оптимальных технологических параметров для изготовления стержней и форм различных типоразмеров и массы.

Вопросам теории фильтрации посвящена обширная литература. При этом центральное место в ней занимает кинетика фильтрационных процессов в пористых средах [2]. Проверка адекватности уравнений классической теории результатам экспериментов по исследованию кинетики фильтрации ЖС, обработанного НЭМИ, через плакированный его гелеобразователем зернистый наполнитель показала, что расчетные данные неудовлетворительно аппроксимируют полученные опытные значения параметров. На рисунке представлены теоретическая и экспериментальные кинетические зависимости $h = f(\tau)$. Данные получены при соблюдении средних значений экспериментальных факторов, приведенных в табл. 1.



Кинетические зависимости фильтрационных процессов $h = f(\tau)$: 1 – зависимость $h = f_1(\tau)$, рассчитанная по уравнениям классической теории фильтрации [2], 2 – экспериментальные зависимости $h = f_2(\tau)$; а – ЗМ и НЭМИ, б – ЗМ без НЭМИ, в – ПЗМ и НЭМИ, г – ПЗМ без НЭМИ

Диапазон значений экспериментальных факторов

Наименование факторов	Диапазон значений факторов
1. Остаточное давление воздуха в оснастке, 10^5 , Па	0,1...0,8
2. Количество лакирующего раствора к массе наполнителя, %	1...4
3. Плотность пропитывающего раствора, $\text{кг}/\text{м}^3$	1100...1250
4. Плотность ЖС, $\text{кг}/\text{м}^3$	1150...1400
5. Модуль ЖС	2,5...3,0
6. Средний размер зерен наполнителя, 10^{-4} , м	1...4
7. Удельная мощность НЭМИ, $\text{МВт}/\text{м}^3$	30...70
8. Частота НЭМИ, Гц	700...1500
9. Продолжительность обработки НЭМИ, мин	10...30

В теоретическом плане разработка математической модели электроимпульсно-фильтрационного формообразования должна быть нацелена на отражение специфики указанного варианта фильтрации, т.е. учет влияния процесса гелеобразования на продвижение связующего в межзерновом пространстве уплотненного лакированного наполнителя и активации НЭМИ пропитывающего раствора.

Полагая, что скорость фильтрации является производной перемещения фронта фильтрующейся жидкости по времени, уравнение Дарси [2] может быть представлено в следующей дифференциальной форме:

$$\frac{dh}{d\tau} = K \frac{\Delta P}{\eta h}. \quad (1)$$

Разделяя переменные, получим

$$h dh = K \frac{\Delta P}{\eta} d\tau. \quad (2)$$

Интегрирование левой части дифференциального уравнения не представляет математических трудностей. Сложность интегрирования правой части состоит в том, что для рассматриваемого варианта вязкость жидкости является функцией времени. Причем, на первом этапе вязкость пропитывающего раствора при увеличении продолжительности его обработки НЭМИ уменьшается. На втором этапе в процессе фильтрации через наполнитель, лакированный гелеобразователем, наблюдается резкое повышение вязкости раствора относительно полученной после его обработки НЭМИ.

Таким образом, для решения дифференциального уравнения (2) необходимо знать законы изменения вязкости раствора со временем в процессах его обработки НЭМИ и фильтрации через наполнитель, лакированный гелеобразователем. На основании анализа кривых кинетики отверждения получены в аналитической форме следующие зависимости:

$$\frac{\eta_{\text{НЭМИ}}}{\eta_0} = b^{\tau_{\text{ОБР.НЭМИ}}}, \quad (3)$$

где $\eta_{\text{НЭМИ}}$ – вязкость ЖС после обработки его НЭМИ, Па·с; η_0 – исходная вязкость ЖС, Па·с; b – коэффициент интенсивности «разжижения»

связующего при его обработке НЭМИ; $\tau_{\text{ОБР.НЭМИ}}$ – продолжительность обработки НЭМИ, мин.

$$\frac{\eta - \eta_{\text{НЭМИ}}}{\eta_{\text{НЭМИ}}} = A\tau_{\text{ФИЛЬТР}}^2, \quad (4)$$

где η – вязкость жидкого стекла, изменяемая в процессе фильтрации через ПЗМ, Па·с; A – коэффициент интенсивности гелеобразования ЖС при его фильтрации через ПЗМ, с^{-2} ; $\tau_{\text{ФИЛЬТР}}$ – продолжительность фильтрации, с.

Из (4) зависимость вязкости ЖС от времени при его фильтрации через лакированный наполнитель описывается выражением

$$\eta = \eta_{\text{НЭМИ}} (1 + A\tau_{\text{ФИЛЬТР}}^2), \quad (5)$$

где $\eta_{\text{НЭМИ}}$ из (3) можно представить следующим образом:

$$\eta_{\text{НЭМИ}} = \eta_0 b^{\tau_{\text{ОБР.НЭМИ}}}. \quad (6)$$

Тогда

$$\int_0^{\tau_{\text{ФИЛЬТР}}} \frac{d\tau}{\eta} = \int_0^{\tau_{\text{ФИЛЬТР}}} \frac{d\tau}{\eta_{\text{НЭМИ}} (1 + A\tau^2)}. \quad (7)$$

Учитывая, что вязкость ЖС после обработки НЭМИ не зависит от продолжительности фильтрации, параметр $\eta_{\text{НЭМИ}}$ может быть вынесен из-под знака интеграла, а над подынтегральным выражением выполнены математические преобразования

$$\begin{aligned} & \int_0^{\tau_{\text{ФИЛЬТР}}} \frac{d\tau}{\eta_{\text{НЭМИ}} (1 + A\tau^2)} = \\ & = \frac{1}{\eta_{\text{НЭМИ}} \sqrt{A}} \int_0^{\tau_{\text{ФИЛЬТР}}} \frac{d(\sqrt{A}\tau)}{1^2 + (\sqrt{A}\tau)^2}. \end{aligned} \quad (8)$$

После этого может быть осуществлено интегрирование выражения (7) следующим образом:

$$\int_0^{\tau_{\text{ФИЛЬТР}}} \frac{d(\sqrt{A}\tau)}{1^2 + (\sqrt{A}\tau)^2} = \text{arctg}(\sqrt{A}\tau). \quad (9)$$

Таким образом, принимая во внимание выражения (7), (8) и (9), дифференциальное уравнение (2) имеет решение

$$h = \sqrt{\frac{2K\Delta P}{\eta_{\text{НЭМИ}} \sqrt{A}}} \cdot \text{arctg}(\sqrt{A}\tau_{\text{ФИЛЬТР}}), \quad (10)$$

где ΔP – градиент давления, вызывающий фильтрацию, Па; K – коэффициент проницаемости уплотненного ПЗМ в оснастке, м².

Функция $\operatorname{arctg}(\sqrt{A}\tau)$ при расчетах по формуле (10) вычисляется в радианах. Значения коэффициента проницаемости K зависят, главным образом, от марки песка, применяемого для подготовки ПЗМ.

Подставив (6) в (10), получаем математическую модель кинетики фильтрации активированного НЭМИ связующего раствора через плакированный его отвердителем наполнитель в виде следующего выражения:

$$h = \sqrt{\frac{2K\Delta P}{\eta_0 b^{\tau_{\text{обр.НЭМИ}} \sqrt{A}}} \cdot \operatorname{arctg}(\sqrt{A}\tau_{\text{фильтр}})}. \quad (11)$$

Влияние НЭМИ на глубину капиллярной пропитки h в разработанной математической модели (11) учитывается параметрами: продолжительностью обработки НЭМИ пропитывающего раствора ($\tau_{\text{обр.НЭМИ}}$), а также коэффициентом ν , зависящим от удельной мощности излучения НЭМИ (P) и частоты импульсов (ν). Анализ модели (11) показывает, что с увеличением $\tau_{\text{обр.НЭМИ}}$ параметр h возрастает. Это согласуется с установленными общетеоретическими и экспериментальными сведениями о том, что повышение продолжительности обработки НЭМИ раствора ЖС вызывает эффект его «разжижения» и создает условия для роста скорости фильтрационных процессов. Увеличение мощности и частоты излучения НЭМИ снижает вязкость ЖС и, тем самым, способствует ускорению фильтрационных процессов в системе «активированный НЭМИ раствор ЖС-ПЗМ».

Влияние на параметр h процесса гелеобразования, сопровождающего фильтрацию ЖС через плакированный его отвердителем зернистый наполнитель, характеризуется коэффициентом A . Значения этого коэффициента зависят от массы гелеобразователя, приходящегося на единицу поверхности наполнителя (m_f), а также плотности пропитывающего раствора ЖС ($\rho_{\text{ЖС}}$) при постоянном его модуле ($M = 3,0$). Причем, чем больше указанные параметры, тем выше A и интенсивнее процесс гелеобразования при фильтрации ЖС через ПЗМ. При этом модель показывает, что увеличение значений коэффициента A , вызванное повышением m_f и $\rho_{\text{ЖС}}$, приводит к уменьшению величины h . Это верно отражает физическую природу рассматриваемого явления, поскольку в этом случае возрастает интенсивность гелеобразования пропитывающего раствора в порах ПЗМ, что приводит к уменьшению глубины капиллярной пропитки. При варьировании факторов расхождение расчетных и опытных значений параметров не превышает 5...8 %, что, в целом, свидетельствует об адекватности полученных теоретических зависимостей электроимпульсно-фильтрационного формообразования.

Разработанная и экспериментально подтвер-

жденная математическая модель кинетики фильтрации гелеобразующего связующего через ПЗМ позволяет рассчитывать для различных условий производства оптимальные технологические параметры и эффективно управлять процессами фильтрационного формообразования с активированным НЭМИ пропитывающим раствором.

Методика расчета технологических параметров фильтрационного формообразования с активацией пропитывающего раствора НЭМИ реализована в разработанной программе «FILTRAT». Она позволяет для каждого типоразмера стержней и форм рассчитать оптимальные значения остаточного воздушного давления в оснастке и прогнозировать изменения вязкости связующего при обработке НЭМИ и в процессе фильтрации, определяющие характер формообразования при соблюдении условия ламинарного потока жидкости в пористой среде. При этом наиболее эффективным является следующий способ изготовления керамических форм и отливок. Модельный блок, выполненный например из массы МВС-15 или Р-3 припаивается в центре металлического диска воронкой книзу. Диск снабжен штуцерами и вентами, подсоединенными через трубопровод к нагнетательному бачку, подающему гелеобразующий связующий раствор под давлением. Сверху на блок устанавливается цилиндрическая опока и проплавляется для герметичности по контуру модельной массой. В опоку засыпается плакированный гелеобразователем наполнитель и герметично накрывается прозрачным материалом, например оргстеклом, подсоединенным к вакуумному насосу. Форму вакуумируют и осуществляют подачу предварительно обработанного НЭМИ связующего раствора в плакированный наполнитель под действием градиента давления. В процессе принудительной фильтрации происходит пропитка наполнителя и гелеобразование связующего с формированием прочности смеси. При этом после пропитки осуществляют продувку воздухом формы для получения ее капиллярно-пористой структуры. Опока с затвердевшей смесью (монокристаллическая форма) удаляется с диска и проходит все стадии литья по выплавляемым моделям: сушку, вытопку модельной массы, прокатку и заливку жидким металлом с последующими выбивкой и обработкой.

Изготовление форм (стержней) по холодной оснастке методом пропитки связующим зернистого наполнителя, плакированного гелеобразователем, обеспечивает стабильность структурообразования вследствие равномерного распределения в смеси отвердителя. При этом, в отличие от «Шоу-процесса» удается добиться практически нулевой усадки за счет предварительного создания в оснастке жесткой скелетной структуры сухого наполнителя и последующего введения в него жидкого гелеобразующего связующего. В результате практически полностью устраняется трещинообразование форм (стержней).

Показатели технологии электроимпульсно-фильтрационного формообразования

Показатели	Вариант технологии	
	базовый	разработанный
1. Живучесть смеси, мин	25...30	Неограничена
2. Длительность отверждения смеси, с	15...30	600...900
3. Прочность керамических образцов, МПа: – после вытопки моделей; – в горячем состоянии	1,8...2,5 2,8...3,5	3,5...4,0 4,2...4,5
4. Способ удаления из отливок	Механический или выщелачивание	Высыпание
5. Масса отливок после удаления стержней, кг: «Конь с попоной» «Лось»	8,1 4,5	6,0 3,0
6. Преобладающая толщина стенки отливки, мм	4...5	2,5...3

Метод электроимпульсно-фильтрационного формообразования положен в основу технологии изготовления крупногабаритных стержней для чугунного художественного литья по выплавляемым моделям [3]. В этом случае представляется целесообразным ярусный подвод связующего в стержневой ящик. Поэтому используется следующая методика расчета фильтрационного формообразования. Задаваясь параметрами связующего раствора, его обработки НЭМИ, а также свойствами плакированного наполнителя и технологически приемлемыми значениями остаточного давления в оснастке и продолжительностью гелеобразования, определяют значения радиуса отвержденной части смеси. Указанный параметр является основным при проектировании оснастки для изготовления стержней. В частности, расстояние между отверстиями для пропитки не должно превышать рассчитанное значение радиуса отвержденной части смеси. Только в этом случае при ярусном подводе связующего раствора в оснастку с плакированным наполнителем может быть достигнуто перекрывание полушаров отвержденной части смеси. В результате обеспечивается точность воспроизведения стержнем сложной рабочей поверхности оснастки [3].

Указанные технологии являются логическим развитием «АлЗнаС-процесса» [4] и разрабатывались, как альтернатива «Шоу-процесса» с использованием выплавляемых моделей (базовый вариант). Влияние разработанных технологий на свой-

ства керамических форм, стержней и художественных отливок представлено в табл. 2.

Промышленные испытания проводились на широкой гамме кабинетных художественных отливок: «Конь с попоной», «Лось», «Медведь на задних лапах» и др. (более тридцати наименований с годовым объемом производства пять тонн отливок). С использованием модели и методик расчета определены оптимальные технологические параметры в зависимости от различных условий производства. Отмечено улучшение качества литой поверхности, снижение в 1,4...1,7 раза толщин стенок и массы крупногабаритных художественных отливок при сокращении более чем в 1,5 раза себестоимости их изготовления.

Литература

1. Знаменский, Л.Г. *Электроимпульсные нанотехнологии в литейных процессах: монография* / Л.Г. Знаменский, В.В. Крымский, Б.А. Кулаков. – Челябинск: Изд-во ЦНТИ, 2003. – 130 с.
2. *Макрокинетика процессов в пористых средах* / Ю.А. Чизмаджев, В.С. Маркин, Н.Р. Тарасевич и др. – М.: Наука, 1971. – 364 с.
3. Пат. Российская Федерация. *Способ изготовления керамических стержней по холодной оснастке в литье по выплавляемым моделям* / Л.Г. Знаменский. – № 2229357; 2004, Бюл. № 15.
4. Александров, В.М. «АлЗнаС-процесс» для изготовления стержней / В.М. Александров, Л.Г. Знаменский, А.А. Солодянкин // *Литейное производство*. – 1993. – № 1 – С. 13–14.

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОГНЕУПОРНЫХ ГЛИН, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ЛИТЕНИИ ПРОИЗВОДСТВЕ

Е.Г. Антошкина, В.А. Смолко, Б.Ш. Дыскина

В настоящее время более 80 % отливок получают в разовых формах путем литья в формы из песчано-глинистых смесей (ПГС), где основным связующим являются глины (каолиновые и монтмориллонитовые), которые используются в виде порошков или суспензий.

Глинистые минералы относятся к слоистым и слоисто-ленточным силикатам алюминия, железа, магния, кальция и натрия. В природных условиях они встречаются в виде чрезвычайно маленьких микрокристаллов с размером от сотых долей до нескольких микрометров. Основным диагностическим признаком этих минералов является их специфическая анизометричная форма [1].

На рис. 1. приведены фотографии частиц глинистых минералов: изометрично- или удлиненно-пластинчатые частицы гидрослюда (рис. 1а), шестигранные пластинки каолинита (рис. 1б), расплывчатые облакообразные микроагрегаты частиц монтмориллонита (рис. 1в), частицы-трубочки галлуазита (рис. 1г) и частицы-иглолочки палыгорскита (рис. 1д).

Свойства глин во многом определяются кристаллохимическими особенностями глинистых минералов и их высокой дисперсностью. Наиболее типичным критерием особого кристаллохимического строения служит монтмориллонит и смешанослойные глинистые минералы, которые имеют раздвижную кристаллическую решетку. При гидратации этих минералов (при взаимодействии с водой) молекулы воды могут входить в промежутки между элементарными слоями кристаллической решетки и существенно раздвигать их. Глинистые минералы обладают высокой способностью к ионному обмену, т.е. к замене некоторых ионов на поверхности и в кристаллической решетке частиц на ионы, поступающие из раствора.

Важным также является то, что частицы глинистых минералов, находясь в воде, гидратируются, при этом поверхность частиц обычно заряжается отрицательно и вокруг них притягиваются гидратированные противоионы. В результате этого процесса формируются так называемые двойные электрические слои (ДЭС).

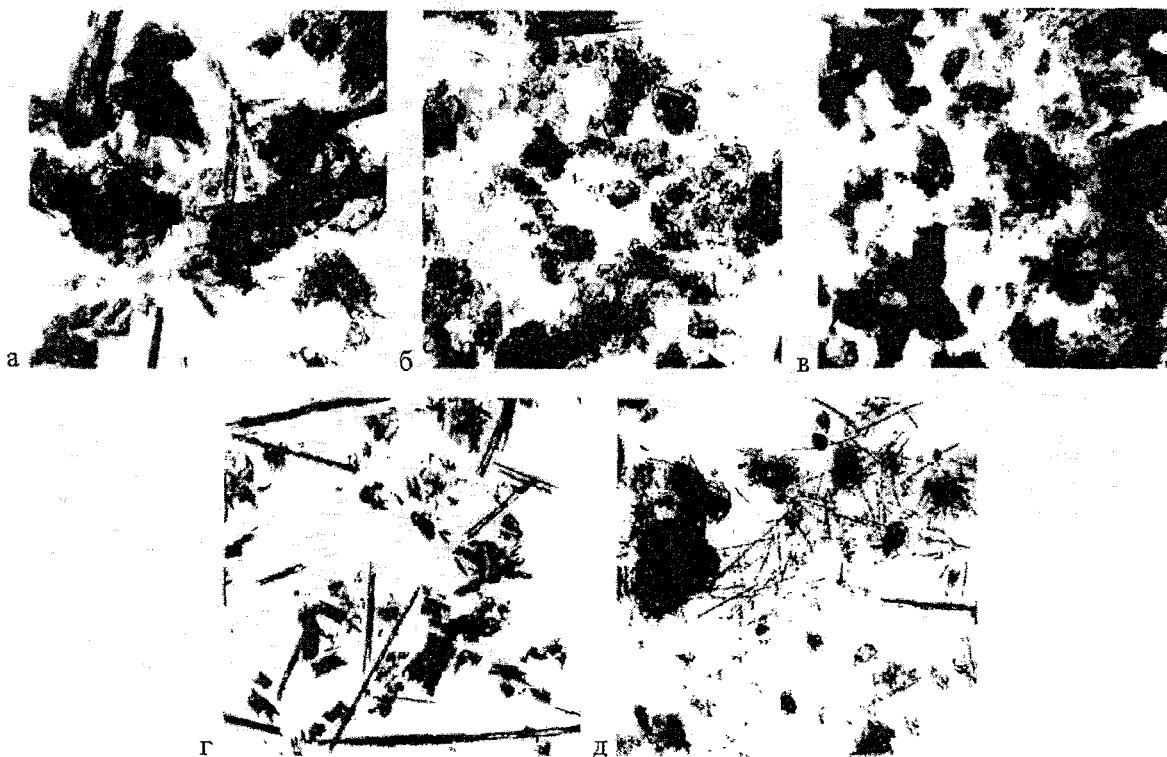


Рис. 1. ПЭМ-фотографии частиц глинистых минералов: а – гидрослюда, б – каолинит, в – монтмориллонит, г – галлуазит, д – палыгорскит (x 10000)

Кристаллохимическое строение частиц глинистых минералов и их специфическое поведение при взаимодействии с водой в основном и определяют такие свойства глин, как пластичность, набухание и усадка при высушивании, а также подвижность глинистых частиц в поле электрического поля (явление электрофореза) и возможность удаления порового раствора, например, воды при приложении постоянного электрического поля (явление электроосмоса).

Наряду с минеральным составом, другим важным фактором, определяющим многие свойства глинистых пород, является их микроструктура. Под микроструктурой будем понимать размер и форму глинистых частиц и микроагрегатов (совокупностей частиц), из взаимную ориентацию и тип структурных связей, т.е. сил, действующих на контактах между твердыми структурными элементами [2].

Среди большого многообразия глинистых пород можно выделить пять основных типов микроструктур: ячеистую, скелетную, матричную, турбулентную и ламинарную.

На рис. 2 приведена ячеистая микроструктура, образовавшаяся после коагуляции и осаждения частиц глинистых минералов в морской воде Черного моря.

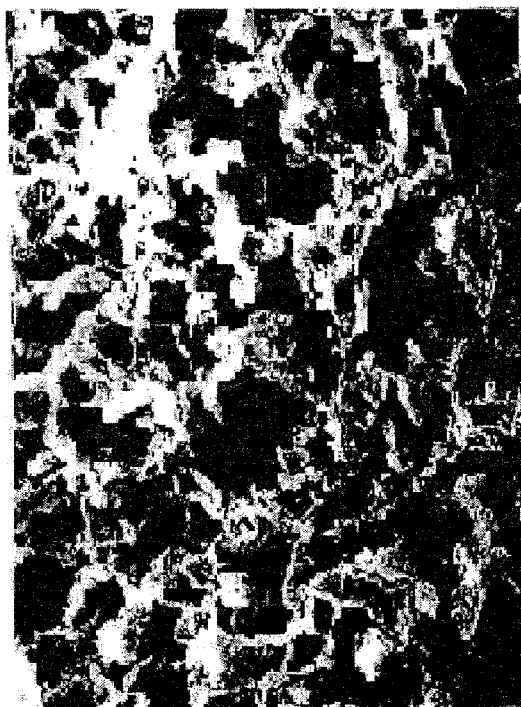


Рис. 2. РЭМ-фотография образца глинистого осадка (ила) со дна Черного моря с ячеистой микроструктурой (x 2000)

Главной морфологической особенностью является присутствие изометричных открытых ячеек. Стенки ячеек сложены листообразными микроагрегатами глинистых частиц, контактирующих между собой по типу плоскость-торец и торец-торец через водные пленки. Помимо однородной

структурной сетки с ячеистой микроструктурой встречаются также и более крупные песчаные зерна, которые относительно равномерно распределены по всему объему образца и не имеют непосредственных контактов друг с другом. Глины с ячеистой микроструктурой отличаются высокой пористостью (до 80 %) и влажностью (до 300 %). Эти глины проявляют ярко выраженные тиксотропные свойства, т.е. способность разжижаться даже при незначительных вибрациях и толчках, а в состоянии покоя восстанавливать свою структуру. Это обусловлено наличием в слабо уплотненных образцах обратимых коагуляционных контактов [3].

В случае, когда в водных бассейнах накапливались не глинистые, а песчано-пылевато-глинистые частицы, возможно формирование скелетной микроструктуры (рис. 3). Глинистые породы с такой микроструктурой сложены в основном зернами первичных минералов, таких как кварц, полевой шпат и других, формирующих однородный «скелет». Глинистый минерал распределен неравномерно и не создает сплошной матрицы. Глинистые частицы обычно скапливаются на поверхности зерен в виде сплошных «рубашек» или на контактах песчаных и пылевидных зерен. На рис. 3 в центре видна пылеватая кварцевая частица, покрытая глинистой рубашкой и контактирующая с другими частицами через тонкие цепочки глинистых частиц – глинистые мостики, которые по своей природе также являются коагуляционными контактами.



Рис. 3. РЭМ-фотография образца озерного суглинка со скелетной микроструктурой (x 1500)

Матричная микроструктура (рис. 4) характеризуется присутствием сплошной неориентированной глинистой массы (матрицы), в которой содержатся

беспорядочно расположенные пылеватые и песчаные зерна, не контактирующие между собой.



Рис. 4. РЭМ-фотография образца морской глины с матричной микроструктурой (x 1000)



Рис. 5. РЭМ-фотография образца синей кембрийской глины с турбулентной микроструктурой (x 1000)

Если глинистые породы попадают на большие глубины, где подвергаются воздействию высокого уплотняющего давления и температуры, то начинается интенсивная перестройка микроструктуры. На рис. 5 и 6 показаны примеры высокоориентированных микроструктур – турбулентной (рис. 5) и ламинарной (рис. 6).

Пористость этих пород обычно не превышает 20 %, а их прочность может составлять сотни кг/см². Это обусловлено присутствием в них очень проч-

ных фазовых контактов кристаллизационной или цементационной природы. Находясь в условиях высоких давлений и температур, а также подвергаясь воздействию различных химических растворов, отдельные минеральные частицы как бы свариваются друг с другом по контактирующим внешним поверхностям или цементируются различными химическими веществами (карбонатами, гидрослюдами и т.д.).

Рассмотрев генезис (происхождение) глинистых пород, их микроструктуру и минералогический состав можно сделать вывод, что необходимо знать и учитывать их особенностей при рассмотрении процессов набухания и возникновения адгезионно-когезионных контактов в процессе формирования прочности ПГС, а также при сушке противопожарных красок на поверхности литейных форм и стержней.

При использовании глин местных месторождений необходимо предварительно уточнить их генезис, провести электронно-микроскопические исследования, определить их фазовый состав, установить величину емкости обменных катионов и электрокинетические характеристики.



Рис. 6. РЭМ-фотография образца глинистого сланца с ламинарной микроструктурой (x 1000)

Литература

1. Осипов, В.И. Микроструктура глинистых пород / В.И. Осипов, В.Н. Соколов, Н.А. Румянцева. – М.: Недра, 1989. – 211 с.
2. Рекишинская, Л.Г. Атлас электронных микрофотографий глинистых минералов / Л.Г. Рекишинская. – М.: Недра, 1966. – 230 с.
3. Пчелин, В.А. Гидрофобные взаимодействия в дисперсных системах / В.А. Пчелин. – М.: Знание, 1976. – 64 с.

ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛОВ ФОРМ И УСЛОВИЙ ЗАЛИВКИ НА КАЧЕСТВО ОТЛИВОК ИЗ НИКЕЛЕВЫХ И ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

В.К. Дубровин

Точные литые детали ответственного назначения из жаропрочных никелевых сплавов (ЖС) получают в настоящее время по выплавляемым моделям (ЛВМ) в дистен-силлиманитовые формы на этилсиликатном связующем с электрокорундовой присыпкой, а из титановых сплавов – в электрокорундовые формы.

Производство высококачественных отливок из жаропрочных никелевых и титановых и сплавов в таких формах осложняется высокими температурами заливки и химической активностью расплава, приводящими к его интенсивному взаимодействию с материалом литейных форм.

Расчеты на ЭВМ нестационарных температурных полей (НТП) в системе металл–форма показали, что в вакуумных установках ВДЛ-4 при температуре заливки титана $T_{Me} = 1750...1800$ °С в частях электрокорундовой формы с толщиной стенки отливки $(1...5) \cdot 10^{-3}$ м их рабочая поверхность, контактирующая с металлом, нагревается до $1585...1637$ °С. При этом сама форма прогревается до температур выше 1400 °С на глубину $(0,17...1,06) \cdot 10^{-3}$ м и находится в этой области температур $15...340$ с. Время достижения температуры солидус $T_c = 1590$ °С сплава ВТ20Л на границе металл–форма в зависимости от температуры сплава и толщины стенки отливки составляет $0,5...60$ с, а в центре отливки – $6...215$ с.

Анализ данных на НТП отливки турбинной лопатки из сплава ЖС6-УВИ, получаемой в корундо-силлиманитовой форме в вакуумной печи УППФ-3, показал, что из-за малой толщины отливки через $10...20$ с момента заливки температуры в ее центре и в зоне контакта с формой практически не отличаются.

В печах высокоскоростной направленной кристаллизации расплавленный металл находится в контакте со стенкой формы в течение нескольких десятков минут.

При получении отливок из ЖС методом направленной кристаллизации в проходных печах ПМП-2 литейные формы находятся при $T > T_c$ в контакте с расплавом несколько часов в зависимости от заданного цикла толкания.

При высоких температурах в условиях вакуума огнеупорные материалы формы способны подвергаться возгонке и термической диссоциации (инконгруэнтному испарению). Установленные температурные режимы позволили определить суммарное давление паров, давления P_O , P_{SiO} над оксидами формы и рассчитать скорости их испарения в вакууме $1,3$ Па через максимальные потоки

газообразных продуктов диссоциации по уравнению, основанному на методике Герца–Лэнгмюра.

В интервале $1400...1700$ °С скорость испарения кремнезема составляет $(1,29...131,7) \cdot 10^{-7}$, а корунда – $(0,51...323,1) \cdot 10^{-11}$ кг/м³·с. Прогрев поверхности формы выше 1587 °С при $P = 0,13$ Па и выше 1697 °С при $P = 1,3$ Па приводит к кипению связующего кремнезема, так как давление его паров становится равным или превышает рабочее давление в плавильно-заливочных установках.

Наличие возгонки огнеупорных оксидов в вакууме подтверждается экспериментальными данными, которые были получены на высокотемпературной вакуумной установке. В ней выдерживали навески исследуемых оксидов, помещенных в специальный молибденовый тигель. По изменению массы навески в процессе изотермической выдержки оценивали устойчивость оксидов к инконгруэнтному испарению. Установлено, что при температурах $1500, 1600, 1650$ и 1700 °С убыль массы кремнезема, полученного из этилсиликата-40 и предварительно прокаленного при 1000 °С, составила соответственно $1,8; 4,7; 9,1$ и $20,3$ %/ч, а белого электрокорунда – $0,5; 0,8; 1,5$ и $1,8$ %/ч. Следует отметить, что данная убыль массы корунда обусловлена наличием в нем примесей – $Fe_2O_3, Na_2O, Fe_2O_3, SiO_2, CaO$ в количестве до $1,6...1,8$ %.

В технологии следует также учитывать, что при использовании дистен-силлиманитовых форм для литья ЖС происходит увеличение в них концентрации кремнезема на $6...8$ %, который выделяется в результате реакции муллитизации, протекающей при температуре выше 1300 °С. Муллит по устойчивости в вакууме занимает промежуточное положение между кремнеземом и корундом.

В печах ПМП-2 наблюдается также сублимация углерода с графитовых изделий и его интенсивное взаимодействие с оксидами формы в системах Si–O–C и Al–O–C.

Наблюдаемые процессы взаимодействия в системе металл–форма оказывают негативное влияние на качество формирующейся отливки.

Исследования проводили с использованием микрорентгеноспектрального анализатора РЭМ-100У, микроскопов РЭМ-200 и МИМ-2, микротвердомера ПМТ-3.

При литье титана сначала протекает прямое восстановление кремнезема формы жидким металлом, а затем, по мере прогрева формы, во взаимодействие вступает газообразные продукты термической диссоциации кремнезема SiO, O₂ и O. Это

приводит к образованию на поверхности отливок различных дефектов и видоизмененного слоя повышенной твердости и хрупкости, склонного к образованию трещин.

При литье ЖС наблюдается образование поверхностных дефектов, которые насыщены кремнием, титаном, железом, кальцием и объединены основными легирующими элементами – кобальтом, вольфрамом, хромом. При этом отливки лопаток из ЖС с направленной структурой подвергаются сплошному поверхностному насыщению кремнием на глубину до 600 мкм и его концентрация в 3...10 раз превышает допустимую 0,4 %. Это приводит к образованию включений типа σ - и Лавес-фазы с пластинчатой морфологией, способных снижать служебные характеристики сплава и детали в целом, а в особенности длительную прочность.

Установлено, что глубина насыщения сплава кремнием снижается с уменьшением содержания кремнезема в связующем формы. Это подтверждают расчеты равновесного содержания кремнезема в сплаве ЖС30-ВИ для двух состояний системы металл–форма (свободный и связанный кремнезем), исходя из условия его взаимодействия с наиболее активным компонентом сплава – алюминием. При взаимодействии алюминия со свободным кремнеземом при $T = 1330...1580$ °C равновесная концентрация кремния в сплаве составляет 16,7...6,9 %, а при ее взаимодействии с алумосиликатом – всего около 10^{-7} %.

Результаты исследований позволили разработать технологические процессы, обеспечивающие получение низкокремнеземистого этилсиликатного связующего, муллитизацию кремнезема связующего и дистен-силлиманитового наполнителя, что значительно снижает реакционную способность форм. В проходных печах направленной кристаллизации уплотнение пиролитическим углеродом графитовых изделий позволяет на порядок сократить поверхность, доступную взаимодействию с газообразными компонентами возгонки материалов формы и испарения с неё атомарного углерода.

Перспективным методом снижения химической активности системы металл–форма–газ является применение в плавильно-заливочных установках защитной атмосферы из инертных газов. Основа данного метода заключается в следующем: через плавильно-вакуумную установку в процессе плавки, заливки и охлаждения металла в форме прокачивается инертный газ при давлении 133 Па. Это позволяет существенно снизить интенсивность испарения огнеупорных оксидов формы, тигля, компонентов сплава, следовательно, и активность их взаимодействия между собой.

Применение в производстве разработанных технологических приемов позволяет снизить брак отливок из жаропрочных никелевых сплавов на 9...11 %, отливок из титана на 12...14 %, сократить трудоемкость обработки отливок на 7...10 % и расход вспомогательных материалов на 15...20 %.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМБИНИРОВАННОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

О.М. Катюшенко

Металлы по-прежнему остаются основным конструкционным материалом, незаменимым в ряде важнейших отраслей промышленности и сельского хозяйства. Ключевой проблемой хранения и транспортировки таких изделий является защита их от коррозии. По оценкам экспертов, коррозия за год уничтожает от 25 до 30 % годового объема производства черных металлов. Т.е. защита металлов от коррозии – остро стоящая проблема, приобретающая все большую актуальность в связи с расширением экспорта металлопродукции.

В последнее время для защиты металлов от коррозии предпочтение отдается комбинированным упаковочным материалам на основе бумаги с летучим ингибитором коррозии. Упаковочный материал представляет собой крепированную ингибированную бумагу-основу с одной стороны ламинированную полимерной массой для повышения барьерных свойств. В настоящий момент на рынке конкурентоспособных аналогов данного вида упаковки отечественного производства нет.

Достоинство комбинированных антикоррозионных бумаг заключается в том, что они, совмещая в себе функции упаковочного средства и средства консервации, позволяют полностью отказаться от дорогостоящей и трудоемкой консервацией металлоизделий маслами и консистентными смазками. Использование в составе бумаги ингибитора коррозии обеспечивает защиту металлоизделий сложной формы без демонтажа его составных частей, что неизбежно при использовании других средств защиты. Изделие, упакованное в такой материал, готово к эксплуатации сразу после удаления упаковки.

На основе литературных и экспериментальных данных [1] в качестве основы для создания комбинированного упаковочного материала нами была выбрана сульфатная небеленая целлюлоза (мешочная бумага) которая содержит наименьшее количество химических примесей (хлоридов и сульфатов, рН водной вытяжки 6,8–7,2), а также имеет более высокие физико-механические показатели, что особенно важно при механизированной упаковке металлопродукции. После получения бумажного полотна, с целью повышения удлинения бумаги до разрыва, а также увеличения впитывающей способности полотно-основу крепируют. В качестве антикоррозионного агента были выбраны ингибиторы марки Koring (505, 501, 141). Для защиты материала от внешних погодных условий и нежелательного улетучивания паров ингибитора во внешнюю атмосферу, поверхностный слой упаковочного материала

покрывают полимерной массой. В качестве ламинационного покрытия была выбрана полиэтиленовая пленка толщиной 25 мкм.

Применявшиеся в работе ингибиторы фирмы Koring 505 и Koring 501 – кристаллические водорастворимые вещества. Для получения комбинированного материала с остаточным содержанием антикоррозионного агента не менее 5–10 г/м² [2], готовились водные растворы данных ингибиторов с различной массовой долей (2,5–30,0 %). Ингибитор коррозии Koring 141 – жидкость, растворимая в малополярных растворителях. Для работы готовились растворы этого ингибитора в нефрасе с различной объемной долей (5–25 %).

По полученным экспериментальным данным построены графики зависимости остаточного содержания ингибитора коррозии [3] в полученной антикоррозионной бумаге от концентрации рабочих растворов ингибиторов представленные на рис. 1.

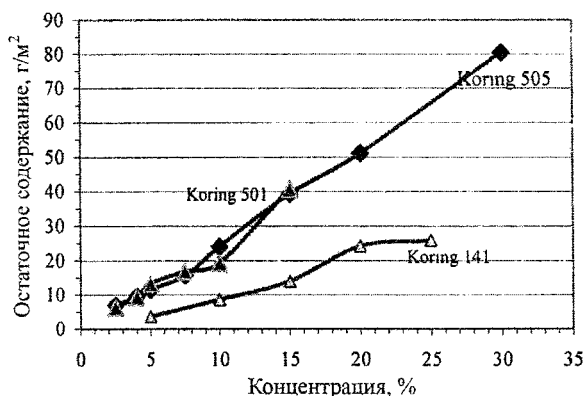


Рис. 1. Зависимость остаточного содержания ингибитора в бумаге от концентрации рабочего раствора ингибитора

Полученные результаты позволили выбрать примерно одинаковые оптимальные концентрации рабочих растворов ингибиторов Koring 505 и Koring 501; для ингибитора Koring 141 оптимальная концентрация рабочего раствора значительно выше, что, по-видимому, объясняется высокой испаряемостью ингибитора вместе с летучим растворителем.

Для дальнейших испытаний были отобраны растворы ингибиторов следующих концентраций: Koring 141–10 % раствор ингибитора в нефрасе (объемная доля); Koring 505 – 4 % и Koring 501 – 4 % водные растворы.

Определяя оптимальный температурный режим сушки, процесс высушивания проводили при температурах от 40 до 100 °С (рис. 2).



Рис. 2. Зависимость остаточного содержания ингибиторов Koring в бумаге от температуры сушки: 1 – бумага с ингибитором Koring 505; 2 – бумага с ингибитором Koring 501; 3 – бумага с ингибитором Koring 141

По полученным результатам в качестве оптимальной выбрана температура 80 °C, при которой практически не меняется (для ингибиторов Koring 505 и Koring 501) или меняется несущественно (для ингибитора Koring 141) остаточное содержа-

ние ингибитора, одновременно сохраняется неизменным внешний вид бумаги. А также, при выбранной температуре, продолжительность высушивания полученных ингибитированных материалов не превышает 35 минут, в то время, как при температуре сушки 40 °C, длительность высушивания более 2 часов, при температуре 60 °C – более 1 часа.

Литература

1. Катюшенко, О.М. Разработка технологии внесения летучего ингибитора коррозии в крепированную ламинированную бумагу: Тезисы докладов Международной научно-технической конференции молодых специалистов / О.М. Катюшенко, Л.Г. Коляда, Н.Л. Калугина. – Магнитогорск, 2006.
2. ТД-006-2002. Технологическое письмо. – ОАО «ММК» ЦЛК, 2002. – 5 с.
3. Инструкция № 513 (ОАО ЦЛК ММК) «Определение массы ингибитора в упаковочной бумаге». Инструкция разработана в соответствии с ГОСТ 16295–93.

ОБ ИНГИБИРОВАНИИ ВСПУЧИВАНИЯ КОКСОВ ДОБАВКАМИ ЖЕЛЕЗА РАЗНОЙ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ

Б.Ш. Дыскина

Модернизация электродуговых печей в значительной мере направлена не только на повышение количества и качества выплавляемой стали, но и снижение расхода графитированных электродов. Промышленные технологии этих электродов и другой графитированной продукции, разработаны на использование кокса с массовой долей серы не более 1,0 %, предпочтительно игольчатой структуры. Но Российские малосернистые нефтяные коксы отличается более чем полуторное превышение серы больше в 1,5 раза.

Использование сернистого кокса ограничено из-за его «вспучивания» в процессах десульфурзации, обуславливающего трещинообразование в заготовках при графитации, что приводит к браку графитированных заготовок и снижению эксплуатационной стойкости годных электродов. Отрицательное влияние серы возрастает с увеличением сечения электродов и концентрации серы в коксе. В работе [1] отмечено, что игольчатые коксы «вспучивают» при меньшей сере. Разрушение углеродной матрицы происходит в предкристаллизационном состоянии при нагреве в интервале 1400–1800 °С и зависит от соотношения скоростей собственно десульфурзации и эвакуации продуктов термолитических соединений.

Актуальность проблемы вовлечения сернистых коксов в электродные технологии возрастает с каждым годом, вследствие повышения серы в добываемых нефтях.

Известно ингибирование вспучивания введением добавки Fe_2O_3 [2–5]. Авторы трактуют сущность ингибирования оксидами металлов образованием тугоплавких сульфидов, обуславливающих снижение внутрипорового давления выделяющихся серосодержащих газов. Но сульфиды аналитически не выделены [6]. Добавки железа и его оксидов с разной степенью окисления железа показывают отличающуюся эффективность ингибирования [3], а наиболее активная сульфидообразующая добавка CaO не получила практического применения.

В промышленных условиях добавку вводят на стадии дозирования компонентов: перемешивают с фракциями твердого наполнителя и связующим; из полученной массы выпрессовывают заготовки. Эти заготовки обжигают до температур порядка 1000 °С, охлаждают и загружают на графитацию. То есть графитации подвергают предварительно обожженные заготовки. О роли процессов превращения добавок при обжиге заготовок, их влиянии на ингибирование вспучивания в литературе не обсуждается.

В настоящей работе исследованы образцы на основе нефтяных коксов с серой 2,1 и 0,5 % и среднетемпературного каменноугольного пека с введением добавок (1–10 %) порошкового железа (Fe) и его оксидов (FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3). Образцы термообработаны при температурах от 200 до 2500 °С, со скоростью нагрева 10 °С в минуту и выдержкой при каждой температуре в течение 3-х часов.

Рентгенофазовым анализом термообработанных образцов с добавками показано (табл. 1), что при нагреве до температур:

– 200 °С – фазовый состав добавок не меняется;

– 400 °С – в области интенсивной дегазации связующего протекают окислительно-восстановительные взаимодействия твердофазных добавок с отходящими газами: Fe и FeO окисляются до Fe_3O_4 примерно на 30 и 40 %, соответственно; Fe_3O_4 восстанавливается на ~50 % до Fe, а Fe_2O_3 – до Fe_3O_4 полностью;

– 600 °С – фазовый состав добавок наиболее обогащен кислородом, представлен высшими оксидами;

– 800 °С – добавка состоит из фаз Fe_3O_4 и Fe;

– 1200 °С и выше – независимо от исходного состава добавки, во всех образцах выявлено α -Fe.

Исследованиями летучих продуктов методом масс-спектрометрии установлено, что добавка Fe способствует отгону кислорода из коксопечевой системы, исключая взаимодействие кислорода с органической массой, а Fe_2O_3 , наоборот, подпитывает

Таблица 1

Изменение фазового состава Fe-оксидных добавок при обжиге композиций

Исходный фазовый состав	Фазовый состав добавок (%) после термообработки при температурах, °С									
	400				600			800		1200
	Fe	FeO	Fe_3O_4	Fe	Fe	Fe_3O_4	Fe_2O_3	Fe_3O_4	Fe	α -Fe
Fe	70	–	30	–	10	90	–	10	90	100
FeO	–	60	40	–	–	100	–	30	70	100
Fe_3O_4	–	–	50	50	–	100	–	15	85	100
Fe_2O_3	–	–	100	–	–	60	40	50	50	100

Таблица 2

Изменение при термообработке фазового состава добавок Fe₂O₃ и Fe

t, °C	Фазовый состав		Параметр решетки, нм	Фазовый состав		Параметр решетки, нм
	исходный	после ТО*		исходный	после ТО	
1200	Fe ₂ O ₃	α-Fe	0,2864	Fe	α-Fe	0,2864
1400		α-Fe	0,2814		α-Fe	0,2814
1800		α-Fe	0,2814		α-Fe	0,2814
2000		α-Fe	0,2814		α-Fe	0,2814
2200		α-Fe	0,2814	не обнаружено		
2500		α-Fe	0,2864	не обнаружено		

*ТО – термообработка.

вает конденсирующуюся систему кислородом, ужесточая его структуру. Нашими исследованиями изменения группового состава связующего выявлен наибольший конденсирующий эффект добавки Fe₂O₃: при 400 °C содержание наиболее легких компонентов (γ-фракция) составило 3,4 %; с Fe₃O₄ – 10 %; без добавок – 21,5 % [7]. Оксиды во всех случаях способствовали повышению кажущейся плотности заготовок, с увеличением количества добавки Fe₂O₃ возрастает кажущаяся плотность.

Таким образом, независимо от степени окисления железа в исходной добавке, в охлажденных обожженных образцах присутствует α-Fe, то есть на стадии десульфуризации (1400–1800 °C) во взаимодействие с серосодержащими газами, в основном с сероводородом и парами серы, вступает α-Fe. Однако эффективность ингибирования вспучивания максимальна в образцах с добавкой высшего оксида Fe₂O₃ и наименьшая – с добавкой Fe. Очевидно, образующийся при карбонизации с Fe₂O₃ «жесткий» углерод на стадии предкристаллизации выдерживает более высокие концентрации напряжений.

В образцах с добавкой Fe₂O₃ при нагреве до 2500 °C обнаруживается α-Fe; с добавкой Fe – α-Fe не обнаружено уже при 2200 °C (табл. 2). При температурах 1200 и 2500 °C параметр решетки α-Fe составил 0,2864 нм, а в интервале 1400–2200 °C – решетка искажена, ее параметр – 0,2814 нм.

По уменьшению параметра решетки можно судить об образовании насыщенных растворов углерода и серы в жидком расплаве железа. Микрорентгеноспектральный анализ показал, что в этой области температур происходит синхронизация спектров Fe и S [8]. Методом растровой электронной микроскопии в образцах с добавкой Fe₂O₃ при 2500 °C включения не выявлены. Видимо, испарению предшествует диспергирование микрочастиц Fe. Отсутствие микроискажений решетки α-Fe при 2500 °C может свидетельствовать о конденсации железа из паровой фазы при охлаждении. Конденсированные сферы размером 5–10 нм располагаются по границам областей когерентного рассеяния графита. Сферическая форма характеризует отсутствие смачивания графита, что возмож-

но при контакте железа с графитом совершенной структуры. То есть, введение добавки Fe₂O₃ ингибирует удаление из углеродного материала не только серы, но и железа.

Ингибирующая эффективность добавки Fe₂O₃ обусловлена, на наш взгляд, но формированием более жесткой структуры кокса связующего на стадии обжига заготовок, за счет вторичных соединений, сшитых кислородными «мостиками». В области температур 600–700 °C внутри активизированной карбонизирующей системы происходит последовательное восстановление оксида железа. Предполагается, что освободившийся атомарный кислород в равной мере может участвовать в образовании более тяжелых вторичных соединений и оксидов углерода. Кроме того, в этой области температур именно свежее восстановленное Fe является наиболее активным катализатором распада монооксида углерода [9].

Таким образом, ингибирование серовспучивания добавкой высшего оксида железа, в значительной мере, определяется окислительно-восстановительными процессами формирования жестких вторичных структур, протекающими при обжиге пекокосовой композиции на основе сернистого кокса.

Литература

1. Мордухович, Б.Ш. Влияние микроструктуры коксов на процессы десульфуризации / Б.Ш. Мордухович // Сб. науч. тр. 1-й Международ. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология. – М., 2002. – С. 147.
2. Пат. 3506745 США. Способ устранения вспучивания при изготовлении электродов из вспучивающегося нефтяного кокса / Creat Lakes Carbon Corp. – Заявл. 29.10.66 // Chem. Abs., 1970. – V. 73. – № 2.
3. Фитцер, Е. Необратимые свойства расширения серосодержащих коксов при прокаливании свыше 1400 °C / Е. Фитцер, Г.П. Яношек // 2 Int. Kolenstofftag. – Baden-Baden. – 1976. – С. 313–316.
4. Нацумэ, И. Электроды из искусственного графита / И. Нацумэ // Тансо. – 1970. – № 60. – С. 30–38.

5. Richards, B.P. *Effects of additives on graphitizability of carbons and graphite* / B.P. Richards, E.A. Kellet // *J. Appl. Chem.* – 1970. – V. 20. – № 8. – P. 240–244.

6. *Puffing inhibitors for coal based needle coke* / K. Fujimoto, M. Sato et al. // *Carbon.* – 1986. – V. 24. – № 4. – P. 397–401.

7. *Изменения в составе связующего при низкотемпературной карбонизации пекококсовых композиций с окислами железа* / Б.Ш. Мордухович,

В.П. Балькин, Д.Б. Багаутдинова, М.С. Горпиненко // *ХТТ.* – 1983. – № 4. – С. 139–143.

8. *О влиянии минеральных соединений на процессы десульфуризации нефтяных коксов и композиций на их основе* / Д.Б. Багаутдинова, М.С. Горпиненко, Б.Ш. Мордухович и др. // *ХТТ.* – 1982. – № 5. – С. 140–143.

9. *Взаимодействие окислов металлов с углеродом* / В.П. Елютин, Ю.А. Павлов и др. – М.: Металлургия. – 1976. – 360 с.

**ВЕСТНИК
ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

№ 13(85) 2007

Серия «МЕТАЛЛУРГИЯ»

Выпуск 8

Издательство Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 11.05.2007. Формат 60×84 1/8. Печать трафаретная.

Усл. печ. л. 6,5. Уч.-изд. л. 6,72. Тираж 500 экз. Заказ 153/42.

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