

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
Белорусский национальный технический университет

МЕТАЛЛУРГИЯ

РЕСПУБЛИКАНСКИЙ МЕЖВЕДОМСТВЕННЫЙ
СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

Основан в 1967 году

ВЫПУСК 39

Минск
БНТУ
2018

УДК 669(082)

ББК 34.3я5

М54

Металлургия : Республиканский межведомственный сборник научных трудов. – Минск: БНТУ, 2018. – Вып. 39. – 198 с.

В сборнике представлены материалы в области металлургии, литейного производства черных и цветных металлов и сплавов, материаловедения, металловедения и термической обработки металлов и сплавов. Рассмотрены вопросы математического моделирования технологических процессов, повышения качества и улучшения свойств деталей и конструкций, исследованы и усовершенствованы технологии получения отливок и изделий, определены перспективные направления создания новых материалов, технологий и оборудования.

Результаты исследований нашли применение в условиях металлургических и машиностроительных производств республики.

Предназначен для инженерно-технических и научных работников, преподавателей и студентов вузов соответствующего профиля.

Р е д а к ц и о н н а я к о л л е г и я :

И. А. Иванов (гл. редактор), *Б. М. Неменёнок* (зам. гл. редактора),
И. А. Трусова (отв. секретарь), *К. Е. Белявин*, *Л. А. Исаевич*,
А. С. Калиниченко, *В. М. Константинов*, *А. М. Лазаренков*,
Е. И. Марукович, *Ф. И. Пантелеенко*

Р е ц е н з е н т ы :

академик Национальной академии наук Беларуси,
доктор технических наук *П. А. Витязь*;
доктор технических наук *А. Т. Волочко*

© Белорусский национальный
технический университет, 2018

УДК 669.788

С.В. КОРНЕЕВ, канд. техн. наук,
И.А. ТРУСОВА, д-р техн. наук (БНТУ)

СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К УДАЛЕНИЮ ВОДОРОДА ИЗ СТАЛИ

Среди трех основных газов (кислород, азот и водород) наиболее сильное воздействие на свойства стали и сплавов оказывает водород, и его взаимодействие с металлами наиболее сложно.

Растворимость водорода в жидком железе значительно выше, чем в твердом железе при температуре плавления. Растворимость водорода также скачкообразно меняется при структурных превращениях в твердом металле. При прочих равных условиях содержание водорода в железе определяется давлением водорода в газовой фазе:

$$[H] = K_H \cdot \sqrt{P_{H_2}} \quad (1)$$

По данным [1] константу K_H можно определить по выражению: $\lg K_H = -1670/T - 1,68$.

Содержащиеся в стали примеси оказывают влияние на растворимость водорода. Углерод, кремний, никель, хром, фосфор и алюминий уменьшают, а титан, марганец, цирконий и ниобий увеличивают растворимость водорода в стали, однако это влияние невелико.

Учет влияния примесей для легированных сталей осуществляют, представляя уравнение (1) в другом виде

$$[H] = \frac{K_H}{f_H} \cdot \sqrt{P_{H_2}},$$

где f_H – коэффициент активности водорода в стали [2].

Коэффициент активности можно вычислить по формуле

$$\log f_{\text{H}} = \sum e_{\text{H}}^i [\% i],$$

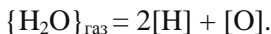
где e_{H}^i – коэффициенты взаимодействия; $[\% i]$ – содержание элемента в стали.

На растворимость водорода в железе существенное влияние оказывает кислород. Произведение концентраций этих элементов в жидком металле составляет постоянную величину при данных условиях:

$$[\text{H}] \times [\text{O}] \approx \text{const.}$$

Известно, что главным источником водорода в сталеплавильном процессе является не газообразный водород, а водяные пары, содержащиеся в печной атмосфере и растворенные в шлаках. Поглощение водорода жидким металлом из водяных паров зависит от их парциального давления и от активности кислорода в ванне.

Общая реакция имеет вид:



По данным Карни, Чипмена и Гранта при 1600 °С содержание водорода при равновесии будет составлять [3]:

$$[\text{H}] = 1,35 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{a_0}},$$

где $p_{\text{H}_2\text{O}}$ – парциальное давление водяных паров; a_0 – активность кислорода, пропорциональная его концентрации.

Следовательно, концентрация водорода в металле уменьшается с увеличением содержания кислорода. Растворенный водород удаляется из жидкой стали посредством формирования двухатомного газообразного водорода: $[\text{H}] \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2 (\text{g})$.

Равновесное содержание водорода при различных давлениях представлено в таблице [4].

Таблица – Равновесное содержание водорода при различных давлениях

Параметр	Значение			
p_{H_2} , атм	1,0	0,1	0,01	0,001
[H], ppm	25,6	8,1	2,6	0,8

Для снижения содержания водорода в металле и ослабления его вредного влияния на качество металла применяют следующие методы: организация кипения ванны при окислении углерода; продувка инертными газами; электромагнитное перемешивание; обработка металла вакуумом; добавка гидридообразующих элементов; выдержка закристаллизовавшегося металла при повышенных температурах.

Давление в пузырьках является суммой атмосферного давления (над поверхностью расплава), ферростатического (зависящего от глубины погружения пузырька в расплаве) и капиллярного давления.

В вакууматорах сверхнизкое давление достигается только на поверхности стали, когда она подвергается воздействию вакуума. На днище ковша ферростатическое давление может составлять $\sim 0,5$ МПа (5 атм.), что эквивалентно равновесному уровню водорода 57 ppm при 1600 °С. Таким образом, для полной дегазации металла требуется высокая скорость циркуляции металла в сочетании с интенсивным перемешиванием. Кинетика удаления водорода определяется в основном массопередачей в жидкой стали. Современные вакууматоры могут достигать низкого давления 0,1 кПа (0,001 атм.), поэтому при оптимальных рабочих условиях можно производить сталь с уровнем водорода менее 1 ppm. Остаточная концентрация водорода зависит только от времени вакуумирования и величины разрежения и практически не зависит (в отличие от азота) от начального содержания.

Допустимый предел содержания водорода в заготовках зависит, как известно, от их толщины и марки стали. Поэтому в каждом конкретном случае выбирается технология обработки, позволяющая надежно удалить водород для исключения дефектов.

На концентрацию водорода в металле могут оказывать заметное влияние условия разливки. В работе [5] установлено, что при от-

крытой разливке содержание водорода увеличивается в среднем на 1 ppm. Поэтому большое значение имеют мероприятия по защите металла от контакта с атмосферой.

При наличии водорода в стали выше требуемого уровня возникает необходимость выдержки затвердевшего металла при повышенных температурах в течение длительного времени. Система корректирования времени выдержки заготовок под колпаками на основе контроля водорода в жидком металле позволяет надежно избегать брака по флокенам и в то же время минимизировать энергозатраты и время выдержки. При повышенном содержании водорода в жидком металле длительность охлаждения заготовок под колпаками увеличивают.

Вакуумирование в сочетании с замедленным охлаждением необходимо для производства многих марок специальных сталей с целью предотвращения дефектов, причиной которых является водород.

Одной из проблем является диффузия водорода не только к поверхности заготовок, но и к центру, где часто наблюдается пористость металла. Для более эффективного удаления водорода из металла марок с суженной α -областью (коэффициент диффузии водорода имеет наибольшее значение в α -Fe) установки замедленного охлаждения на WakaYama Works были модернизированы для реверсивного нагрева. Сущность этой технологии заключается в следующем: после остывания металл снова нагревается, но не выше точки A_3 и затем медленно остывает. Циклы реверсивного нагрева могут повторяться несколько раз. Результаты, приведенные в работе [5] для стали с 9 % Ni, показали, что относительное удаление водорода при замедленном охлаждении без реверсивного нагрева составляет 28 %; с реверсивным нагревом – 80 %.

Растворимость водорода в основных шлаках невелика и по некоторым данным в окислительный период она составляет $(7-15) \cdot 10^{-4}$ %. В кислых шлаках она еще меньше. Но и такая растворимость водорода достаточна для того, чтобы вызвать интенсивное поступление водорода из шлака в металл [6].

Существует ряд исследований, в которых показано, какое количество водорода переходит в металл при добавке гашеной извести на поверхность шлака и вместе с другими шлакообразующими, а также с влажными ферросплавами (например, [7]).

Изменение концентрации водорода в зависимости от содержания кислорода, серы и паров воды можно определить по формуле:

$$\ln(\Delta H) = 0,6225 - 0,4647 \cdot \ln h(\text{O}) - 0,2037 \cdot \ln(\text{S}) + 0,6687 \cdot \ln p(\text{H}_2\text{O}) + \\ + 0,0589 \ln h[(\text{O})]^2 - 0,0291 \cdot [\ln(\text{S})]^2 - 0,0076 \cdot \ln p[(\text{H}_2\text{O})]^2 + \\ + 0,005 \cdot \ln h[(\text{O})]^3 - 0,00142 \cdot [\ln(\text{S})]^3 + 0,000085 \cdot \ln p[(\text{H}_2\text{O})]^3.$$

В процессе дегазации авторы [8] выделяют три стадии:

- диффузию атомов растворенного в металле газа к поверхности дегазации;
- образование молекул газа, адсорбированных на поверхности дегазации;
- десорбцию молекул газа с поверхности дегазации в газовую фазу.

В процессе вакуумирования скорость удаления водорода меняется. Конечная концентрация водорода:

$$[\text{H}]_k = [\text{H}]_{\text{рав}} + ([\text{H}]_{\text{и}} - [\text{H}]_{\text{рав}}) \cdot \exp(-k_{\text{H}} \cdot \tau),$$

где $[\text{H}]_k$ – конечная концентрация водорода после времени τ ; $[\text{H}]_{\text{и}}$ – начальная концентрация водорода; $[\text{H}]_{\text{рав}}$ – равновесная концентрация водорода; k_{H} – константа скорости для удаления водорода, мин^{-1} .

В ковшевых вакууматорах константа скорости k_{H} определяется в основном расходом аргона на перемешивание. Для расчета конечного содержания водорода или времени обработки возможно использовать следующие соотношения [4]:

- для циркуляционного вакууматора RH – $k_{\text{H}} = 0,13$;
- для ковшевого вакууматора VD: $k_{\text{H}} = 0,0576 \cdot V + 0,02$.

Здесь V – расход аргона в $\text{нм}^3/\text{мин}$.

Время, необходимое для достижения заданного содержания водорода, можно определить по формуле:

$$\tau = -\frac{1}{k_{\text{H}}} \cdot \ln \left\{ \frac{[\% \text{H}]_k - [\% \text{H}]_{\text{рав}}}{[\% \text{H}]_{\text{и}} - [\% \text{H}]_{\text{рав}}} \right\}. \quad (2)$$

Продувка с расходом газа до $0,5 \text{ м}^3/\text{т}$ стали достаточна для усреднения химического состава и температуры металла. Сталь, продутая с интенсивностью до $1,0 \text{ м}^3/\text{т}$, имеет пониженное содержа-

ние неметаллических включений, при этом для эффективной дегазации необходим расход инертного газа 2–3 м³/т металла [9]. Расход инертного газа составляет обычно 0,1–3,0 м³/т стали. В зависимости от массы жидкого сплава в ковше снижение температуры стали при таком расходе аргона составляет 2,5–4,5 °С/мин (без продувки сталь в ковше охлаждается со скоростью 0,5–1,0 °С/мин).

Сталь, не содержащая нитридообразующих элементов (хрома, титана, ванадия и т.п.), часто продувается азотом. Для легированной стали при обработке стали на установке циркуляционного вакуумирования RH [10] можно записать:

$$\ln([H] / [H]_0) = -0,078\tau - 0,031, \quad (3)$$

где [H] – содержание водорода в момент времени τ ; [H]₀ – начальное содержание водорода.

Для нелегированной (кордовой) стали выражение (3) имеет вид

$$\ln([H] / [H]_0) = -0,082\tau - 0,02,$$

для легированной стали при обработке стали на установке ковшевого вакуумирования VD:

$$\ln([H] / [H]_0) = -0,041\tau - 0,011.$$

Используя выражения, приведенные выше, определим время обработки для достижения содержания водорода $H = 1,5$ ppm при начальном содержании водорода $H = 6$ ppm:

$$\tau = (-\ln([H] / [H]_0) + 0,031) / 0,078.$$

Для легированных марок стали

$$\tau = (-\ln(0,00015 / 0,0006) + 0,031) / 0,078 = 18,2 \text{ мин.}$$

Для нелегированных марок стали

$$\tau = (-\ln(0,00015 / 0,0006) + 0,02) / 0,082 = 17,15 \text{ мин.}$$

Приняв равновесное содержание на уровне 1 ppm для аналогичных условий по формуле (2) получим:

$$\tau = -\frac{1}{k_C} \ln \left\{ \frac{[\%H]_к - [\%H]_{рав}}{[\%H]_{и} - [\%H]_{рав}} \right\} = -\frac{1}{0,13} \ln \left\{ \frac{0,00015 - 0,0001}{0,0006 - 0,0001} \right\} \approx 17,9 \text{ мин.}$$

Рассмотрим, как изменяется время вакуумирования при изменении основных параметров.

При снижении равновесного содержания водорода до уровня 0,5 ppm (достигается за счет более низкого вакуума и увеличения скорости набора вакуума) время вакуумирования составит

$$\tau = -\frac{1}{0,13} \ln \left\{ \frac{0,00015 - 0,00005}{0,0006 - 0,00005} \right\} \approx 13,1 \text{ мин.}$$

При увеличении начального содержания водорода в два раза до уровня 12 ppm время вакуумирования составит

$$\tau = -\frac{1}{0,13} \ln \left\{ \frac{0,00015 - 0,0001}{0,0012 - 0,0001} \right\} \approx 23,8 \text{ мин.}$$

Сравнение вакуумных установок RH и VD/VOD показывает следующее [11]:

- на установке RH обработка металла осуществляется без участия шлака, а на установке VD/VOD – с активным рафинированием шлаком. Данное отличие играет определяющую роль при выборе «свободного борта» ковша;

- рафинирование стали на установке RH сопровождается значительным снижением температуры металла (до 8 °С/мин), а на установке VD/VOD падение температуры ниже и зависит от вместимости сталеразливочного ковша (от 2,0–2,5 °С/мин для 200-т до 4,5 °С/мин для 20-т ковша);

- скорость обработки стали на единицу времени выше на установке RH, чем на VD/VOD (примерно на 50 %). Однако годовая производительность установок ограничивается коэффициентом готовности вакуумной камеры.

Таким образом, обработка вакуумом является одним из самых эффективных и доступных решений для удаления водорода. За последнее время требования к содержанию водорода в металле значительно повысились, и современный уровень технологий позволяет

обеспечивать содержание водорода менее 1 ppm на выходе металла из вакууматора.

При рассмотрении процесса удаления водорода следует отметить ряд правил, являющихся общими вне зависимости от технологии процесса:

- необходимо обеспечивать высокую степень сухости футеровки вакуум-камеры и минимальный уровень натекания вакуумной системы, поскольку обратные газовые потоки из атмосферы и пористых структур футеровочных материалов являются основными лимитирующими факторами при достижении предельного низкого вакуума и парциального давления водорода;

- среднестатистические результаты содержания водорода могут ухудшаться в весенне-осенние периоды года в связи с высокой влажностью атмосферного воздуха и соответствующим накоплением конденсата в пористых материалах футеровки и/или шлака;

- решение задач удаления водорода может быть совмещено с другими технологическими задачами (например, вакуум-углеродное раскисление или удаление азота).

В настоящее время разработаны и эксплуатируются RH-вакууматоры следующих типов: RH, RH-TOP/ RH-KTB (Kawasaki, Top Blowing), RH-OB (Oxygen Blowing), RH-PB (Powder Blowing), RH-INJ (Injection).

Список литературы

1. **Кудрин, В.А.** Внепечная обработка чугуна и стали / В.А. Кудрин. – М.: Металлургия, 1992. – 336 с.

2. **Adolf, Zdeněk.** Secondary Metallurgy / Zdeněk Adolf, Ladislav Socha // Technical University of Ostrava. – 2016. – 61 с.

3. **Газы** в литом металле. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://metal-archive.ru/gazy-v-litom-metalle/277-vodorod-v-zhidkoystali.html>.

4. **Динамическая** модель по внепечной обработке. Руководство пользователя 2004 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://steeluniversity.org>.

5. **Nashiwa, H.** Recent developments of D-H operation at Wakayama Works / H. Nashiwa, T. Nagahata // Proceedings of the fifth international

conference on vacuum metallurgy and electroslag remelting processes. Munich, October 11–15, 1976. – PP. 45–51.

6. Поволоцкий, Д.Я. Физико-химические основы процессов производства стали: Учебное пособие для вузов / Д.Я. Поволоцкий. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2006. – 183 с.

7. Fruehan, R.J. Siddhartha Misra Hydrogen and Nitrogen Control in Ladle and Casting Operations / R.J. Fruehan // Carnegie Mellon University Pittsburgh, PA. – 2005. – 54 с.

8. Селиванов, В.Н. Кинетическая модель удаления водорода при циркуляционном вакуумировании стали / В.Н. Селиванов, Б.А. Буданов, Д.В. Аланкин // Теория и технология металлургического производства. – 2013. – № 1 (13). – С. 31–33.

9. Сталь и ее продувка инертными газами [Электронный ресурс]. – http://emchezgia.ru/vakuumnaya/7_produvka_stali_inertnymi_gazami.php.

10. Сталеплавильное производство РУП «БМЗ» – в динамике 20 лет / В.А. Маточкин [и др.] // Литье и металлургия. – 2004. – № 3. – С. 53–59.

11. Сравнительная стоимость эксплуатации установок RH и VD [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://steelcast.ru/rh_vs_vd.

УДК 621.74

В.И. ТИМОШПОЛЬСКИЙ, д-р техн. наук (БНТУ),
М.В. ГУБИНСКИЙ, д-р техн. наук (НМетАУ),
В.А. МАТОЧКИН, канд. техн. наук,
И.А. ТРУСОВА, д-р техн. наук (БНТУ)

ШИХТОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЧУГУНА И ОКСИДОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ ДЛЯ ВЫПЛАВКИ КОРДОВЫХ МАРОК СТАЛИ*

Для выплавки высокоуглеродистых марок стали (в частности, кордовых) в дуговых сталеплавильных печах в качестве шихтовых материалов используется металлизированное сырье. Учитывая доста-

* В выполнении НИР принимали участие специалисты БМЗ: канд. техн. наук Афанасиади А.Г., канд. техн. наук Паршиков А.Н.

точно высокую стоимость металлизированного сырья, представляет интерес анализ применения новых шихтовочных материалов с целью его замены, а также контроля технологических параметров процесса выплавки.

В работе приведены результаты использования легкоплавкого шихтового материала, состоящего из сплава (брикетов) чугуна и оксидосодержащих компонентов для условий выплавки стали в ДСП-3 Белорусского металлургического завода.

Исследования включали:

- разработку и изготовление нового шихтового материала на основе чугуна и оксидосодержащих компонентов (Россия, НПО «Тулачермет», г. Тула) и на Могилевском металлургическом заводе;
- опытно-промышленное опробование специальной шихты, состоящей из чугуна и оксидосодержащих компонентов, совмещенных с окислительным рафинированием металлической ванны перемешанной массы.

В НПО «Тулачермет» было изготовлено пять групп нового шихтового материала. Цель испытания заключалась в выборе оптимальной группы для последующего изготовления опытной партии и испытания в ДСП-100 при выплавке кордовой стали на БМЗ.

Состав компонентов, используемых в каждой группе, имел следующие соотношения:

- 1 – 75 % чугун, 25 % окисленные окатыши;
- 2 – 75 % чугун, 25 % агломерат;
- 3 – 75 % чугун, 12,5 % окисленные окатыши, 12,5 % агломерат;
- 4 – 75 % чугун, 6 % окисленные окатыши, 19 % агломерат;
- 5 – 75 % чугун, 19 % окисленные окатыши, 6 % агломерат.

Испытание шихтового материала проводилось на пяти опытных плавках в дуговой печи ДСП по специально разработанной методике. На сухую подину дуговой печи производилась загрузка стального лома от 3 до 3,5 т. После расплавления завалки и нагрева жидкого металла на 4-х плавках проводилось полное скачивание шлака. На зеркало металла в ванну печи присаживалась известь от 250 до 300 кг, после чего загружалась в один прием исследуемая шихта от 1,5 до 3,0 т. В процессе плавки измерялась температура металла и оценивалась фронтальная площадь жидкого расплава.

На плавке № 1 соотношение стального лома первой опытной группы шихты составляло соответственно 3:3. После расплавления

стального лома и скачивания шлака на зеркало металла была загружена опытная шихта. При достижении температуры 1580 °С после расплавления опытной шихты часть шихты оставалась на откосах в печи. Это было связано с ограниченной возможностью использования массы садки и ограниченной максимальной мощностью печного трансформатора.

На плавках №№ 2–5 была ограничена загрузка в печь опытной шихты и соотношение стального лома к опытной шихте составило 3,5:1,5. В частности, на плавке № 2 после расплавления второй группы опытной шихты при температуре 1500 °С фронтальная площадь жидкой ванны составила около 90 %. При этом на протяжении всей плавки наблюдалось интенсивное формирование пенистого шлака, который полностью экранировал электрические дуги, и за 10 мин до окончания нагрева жидкого металла его температура возросла с 1500 до 1620 °С.

На плавке № 3 за 14 мин работы печи под током при использовании первой группы опытной шихты температура металла достигла 1480 °С, а площадь жидкой ванны составляла 30 %, при этом наблюдалось раннее шлакообразование с проявлением пузырькового эффекта. В дальнейшем плавка проходила при кипении пенистого шлака и за 6 мин работы печи температура металла возросла до 1520 °С, а площадь жидкой ванны увеличилась до 85 %. Завершение плавки проходило при полном экранировании электрических дуг пенистыми шлаками и конечная температура за 5 мин возросла с 1520 °С до 1580 °С с полным расплавлением шихты. В процессе работы печи и формирования пенистых шлаков были проведены измерения толщины его покрова, который достигал 400 мм.

На плавке № 4 использовался стальной лом и опытная шихта второй группы. После расплавления стального лома и нагрева жидкого металла до 1580 °С скачивался шлак, после чего производилась загрузка опытной шихты в количестве 1,5 т. После частичного расплавления опытной шихты площадь жидкой ванны составила около 30 %, произвели замер температуры жидкого металла, которая составила 1470 °С. При дальнейшем расплавлении шихты, нагрева жидкого металла температура возросла до 1500 °С, а площадь жидкой ванны составила около 60 % и при температуре 1530 °С на поверхности расплава шихта отсутствовала. При даль-

нейшем нагреве жидкого металла с температурой 1580 °С печь была отключена, а измеренная толщина шлака в печи составила 220–250 мм.

Плавка № 5 была частично смоделирована как выплавка в начальной стадии кордовой стали в ДСП 100 на БМЗ. На данной плавке использовалась шихта четвертой группы. После расплавления 3,5 т стального лома и получения жидкой ванны в печь с помощью лопат подавался агломерат (как твердый окислитель), при этом шлак из печи не скачивался. После отключения печи, перед загрузкой опытной шихты была отобрана проба металла и шлака и произведена загрузка извести 250 кг. Примеси в металле имели следующий состав: С = 0,09 %, Si = 0,05 %, P = 0,021 %; оксиды железа в шлаке FeO = 30 %. После включения печи на 26 мин была измерена температура, которая составляла 1600 °С, при этом шихта в печи полностью отсутствовала. Замеренная толщина пенистого шлака достигала 420 мм.

По результатам испытаний после проведения соответствующих расчетов установлен рациональный состав шихтового материала: 75 % передельного низкокремнистого чугуна и 25 % окисленных окатышей.

На Могилевском металлургическом заводе при разработке нового шихтового материала использовался чугун и сыпучие наполнители (прокатная окалина, отсеv известняка). Необходимо было определить соотношение компонентов, обеспечить максимальное усвоение жидким чугуном прокатной окислыны и отсева известняка, оптимальное образование внутри заготовки газовых пустот, а также выбрать реагенты порошкообразных смесей (кальцинированная сода, отсеv извести, отсеv известняка, плавиковый шпат) для удаления фосфора и серы из чугуна.

При разработке технологии получения литой заготовки осуществлялся ввод сыпучих наполнителей (смеси прокатной окислыны) в чугунную форму при заливке жидкого чугуна с температурой в ковше 1110–1320 °С следующими способами:

- ввод окислыны в один прием в форму до заливки жидкого чугуна;
- ввод окислыны отдельными порциями во время заливки жидкого чугуна;

- непрерывный ввод окалины со скоростью, совмещающейся с заливкой в изложницу жидкого чугуна.

При первом способе ввода окалины в изложницу после формирования твердой заготовки обнаружено отсутствие внедрения окалины в чугун. При втором способе ввода окалины при заливке жидкого чугуна в форму происходило значительное вытеснение окалины на поверхность заготовки. Применение третьего способа показало, что в конкретном случае происходило слияние окалины с жидким чугуном.

Для определения оптимального состава нового шихтового материала учитывали требования, предъявляемые к материалу при дальнейшем его использовании в ДСП:

1. Сокращенный период плавления шихты, при завалке ее на «болото», за счет образования внутри чушек газовых пустот.
2. Раннее образование высокоосновного окислительного шлака.
3. Заданный химический состав металла после расплавления шихты.

При расчете температуры расплава в чугунной форме при переходе из жидкого в твердое состояние при различной массе вводимого наполнителя, варьировании массы разливаемого чугуна, температуры жидкого чугуна в разливочном ковше выполнены эксперименты, на основании которых определены диапазоны рабочих параметров.

По результатам исследований установлено, что при получении литой шихтовой заготовки массой 10,2–10,8 кг с использованием наполнителя 1–1,2 кг (0,8–1 кг прокатной окалины и 0,2 кг отсева известняка пористость заготовки составила 15,2–19,8 %, окончательная масса шихтовой чушки – 8,18–9,16 кг.

Для опробования разработанного шихтового материала было выполнено 20 опытных плавов в ДСП с использованием предварительной загрузки шихты первой группы и 2 плавки с шихтой второй группы.

При проведении опытных плавов проводился контроль соблюдения выполнения требований технологии, включая расширенный контроль параметров в течение двух периодов:

- при подготовке печи к плавке;
- при работе печи.

В процессе выплавки расширенный контроль энерготехнологических параметров проводился синхронно за определенные интервалы времени.

На рисунке 1 в качестве примера приведены результаты оценки усредненной температуры после загрузки брикетов из чугуна и окисленных окатышей в жидкую ванну («болота»). На основании опытных и справочных данных получена зависимость средней температуры шихты от массы «болота» при различной массе брикетов, которая приведена на рисунке 1.

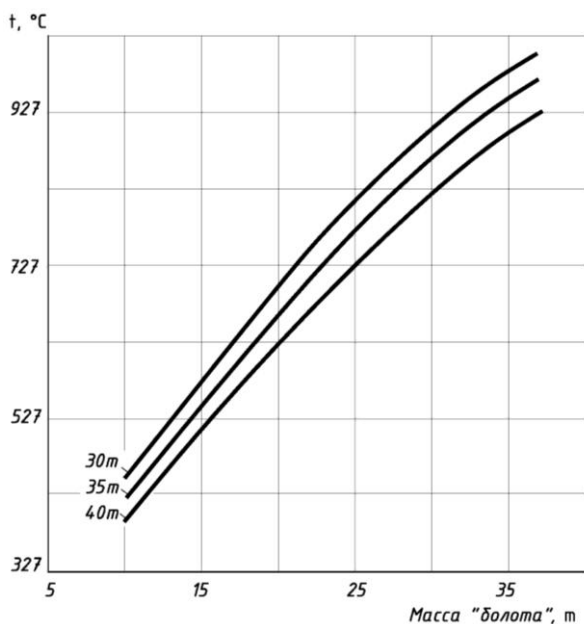


Рисунок 1 – Расчетная средняя температура материалов в печи после загрузки шихты (брикеты из чугуна и окисленных окатышей) различной массы в зависимости от массы «болота»

В последующем была выполнена оценка теплового КПД печи с использованием в завалку брикетов массой 35 т, при этом масса «болота» составляла соответственно 10 т, 15 т, 23 т. На рисунках 2–4 в качестве примера показаны экспериментальные и расчетные значения энергии (а), тепловой КПД печи (б), масса жидкого

металла (ϵ) и подводимые мощности (z) в зависимости от продолжительности периода плавления шихты.

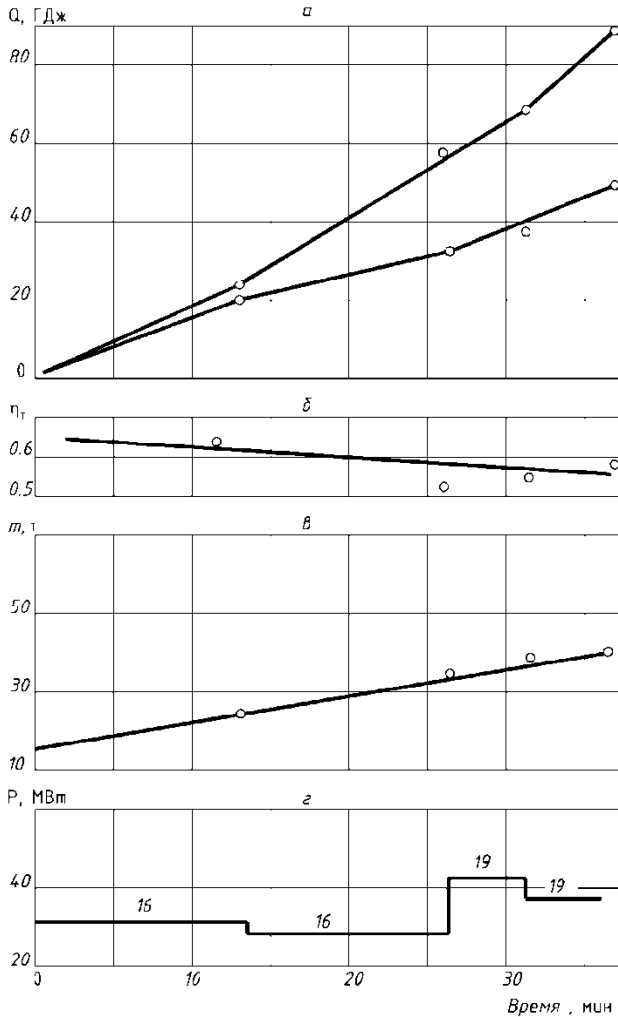


Рисунок 2 – Экспериментальная (верхняя линия) и расчетная (нижняя линия) энергия (a), тепловой КПД ($б$), масса жидкого металла ($в$) и ступени мощности трансформатора ($г$) в зависимости от продолжительности периода плавления шихты с использованием загрузки массой 35 т (при использовании болота массой 15 т (плавка № 1))

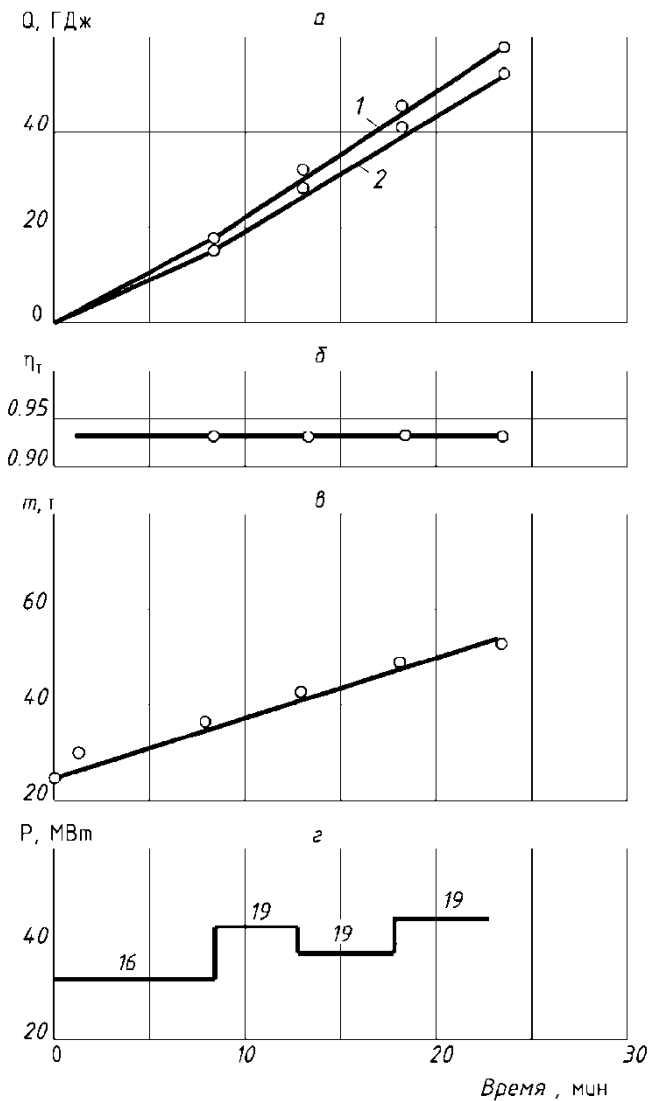


Рисунок 3 – Экспериментальная (верхняя линия) и расчетная (нижняя линия) энергия (а), тепловой КПД (б), масса жидкого металла (в) и ступени мощности трансформатора (г) в зависимости от продолжительности периода плавления шихты с использованием загрузки массой 35 т (при использовании болота массой 23 т (плавка № 2))

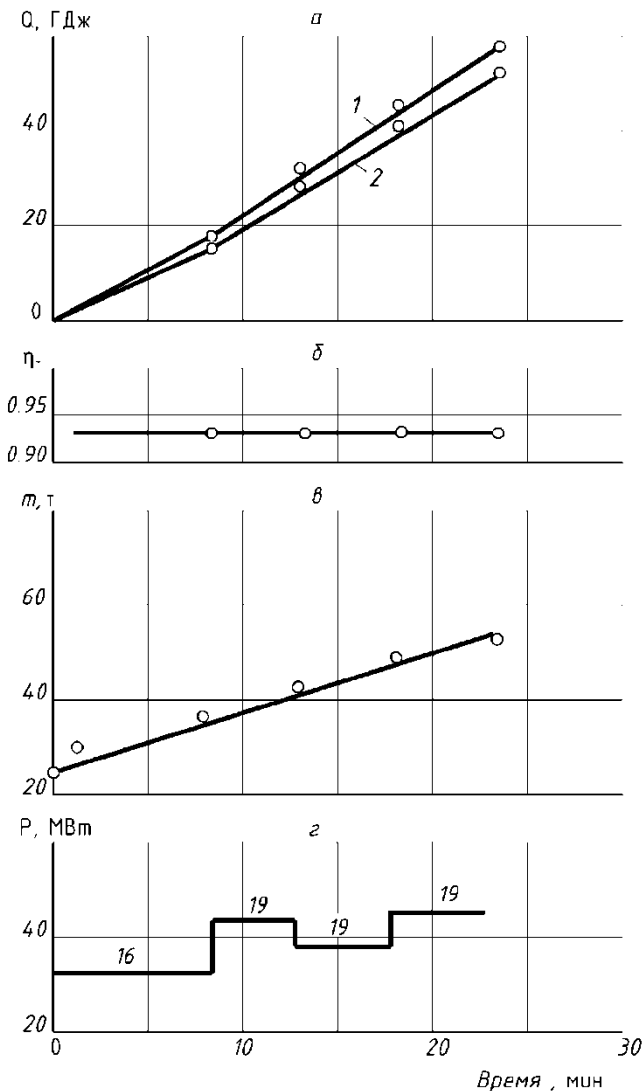


Рисунок 4 – Экспериментальная (верхняя линия) и расчетная (нижняя линия) энергия (а), тепловой КПД (б), масса жидкого металла (в) и ступени мощности трансформатора (г) в зависимости от продолжительности периода плавления шихты с использованием загрузки массой 35 т (при использовании болота массой 10 т (плавка № 3))

Наиболее рациональный режим работы соответствует плавкам № 3 и 2 (рисунки 3, 4). Расход общей энергии за период плавления шихты соответственно составил: $58,87 \cdot 10^3$ и $57,96 \cdot 10^3$ МДж; расход полезной энергии: $55,08 \cdot 10^3$ и $53,9 \cdot 10^3$ МДж; длительность периода 25 и 23 мин, а общий КПД печи – 93 %.

Причиной высокого теплового КПД печи и незначительных различий длительности периода плавления шихты и нагрева жидкого металла на данных плавках является использование рациональной средней за период подводимой мощности, равной 39 и 42 МВт.

В то же время на плавке № 1 (рисунок 2) продолжительная работа печи на 16-й ступени (пониженная ступень напряжения трансформатора) привела к снижению средней за период подводимой мощности, которая составила 32,7 мВт и к возрастанию общей тепловой энергии за период до $84,87 \cdot 10^3$ МДж. Все это, в конечном счете, привело к увеличению продолжительности периода на 12 мин и снижению теплового КПД печи до 64 %.

Таким образом, для получения теплового КПД печи 0,92–0,93 в период расплавления шихты, состоящей из брикетов массой 35 т и извести – 2,5 т, необходима средняя за период подводимая мощность не ниже 40 МВт.

УДК 669.187.28

Л.В. ТРИБУШЕВСКИЙ,
Б.М. НЕМЕНЁНОК, д-р техн. наук,
Г.А. РУМЯНЦЕВА, канд. техн. наук,
О.А. ПОЗНЯК, М.А. КУЛИК (БНТУ)

ГЛУБОКАЯ ПЕРЕРАБОТКА АЛЮМИНИЕВЫХ ШЛАКОВ – ИСТОЧНИК МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МЕТАЛЛУРГИИ СТАЛИ

Проблема утилизации отходов, сбережения материальных ресурсов и экологической безопасности является одной из основных для промышленности в целом и прежде всего для металлургической отрасли.

Широкое использование алюминиевых сплавов в различных отраслях промышленности Республики Беларусь приводит к образо-

ванию их отходов в виде стружки и шлаков. Учитывая отсутствие собственной сырьевой базы для производства первичного алюминия и сплавов на его основе, отходы алюминиевых сплавов являются потенциальным источником шихты для получения вторичного алюминия. Поэтому в последние годы вопросы вторичного использования алюминия является актуальным. По данным ОАО «Белцветмет» в общем объеме накопления вторичного алюминиевого сырья доля стружки составляет более 26 %, а шлака – более 13 %.

Рост цен на энергоносители делает простой переплав алюминиевого шлака малопривлекательным из-за низкой экономической эффективности. Поэтому для обеспечения конкурентоспособности вторичных сплавов необходима комплексная переработка отходов алюминия с применением современных и наукоемких технологий при соблюдении всех экологических требований.

Существующие технологии переплава алюминиевой стружки и шлаков, как правило, предусматривают использование значительного количества покровных флюсов при плавке, что приводит к повышению металлургического выхода металлического расплава и образованию вторичных шлаков, требующих дальнейшей переработки или захоронения.

Практика показывает, что при остаточном содержании алюминия в шлаке менее 10 % его дальнейшая переработка является нерентабельной и в большинстве случаев такой шлак подлежит захоронению как отходы 4 класса опасности с уплатой соответствующего экологического налога в размере 57,39 руб./т. Вместе с тем, такие шлаки содержат в своем составе значительное количество оксида алюминия, который может быть использован в металлургии для внепечной обработки стали.

Сотрудниками кафедры «Металлургия черных и цветных сплавов» БНТУ совместно с работниками НПФ «Металлон» разработана безотходная технология переработки алюминиевой стружки и шлаков в короткопламенной роторной печи (КПП) с получением раскислителя в виде чушки, пирамидок и гранул, а также раскислительной смеси (АРС) для внепечной обработки стали [1]. В результате проведения балансовых плавов установлено, что масса используемых продуктов плавки (расплав + шлак + пыль) составляет 99,89 % от массы загружаемой шихты, что позволяет отнести

данную технологию к категории «безотходная» [2]. На протяжении 10 лет раскислительная смесь производства НПФ «Металлон» поставлялась на Белорусский металлургический завод и металлургические комбинаты Российской Федерации. В настоящее время ее производство налажено на ОАО «Белцветмет».

Ужесточение требований к качеству стали по загрязненности ее неметаллическими включениями на ряде металлургических комбинатов Российской Федерации привело к ограничению объемов потребления АРС, но появилась потребность в разжижителях рафинировочных шлаков на основе отходов переработки вторичного алюминия (ОПВА), используемых вместо плавикового шпата. Такие препараты отличаются от АРС более высоким содержанием Al_2O_3 и ограничениями по металлическому алюминию (таблицы 1, 2) [3, 4].

Таблица 1 – Составы глиноземсодержащих материалов для разжижения шлака [3]

Материал	Массовая доля, %										
	TiO ₂	Al _{мет}	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Хлориды	Примеси
Рантал 50ГР	1,98	–	72,1	20,0	0,71	0,70	2,05	0,52	0,31	–	2,95
Брикеты ОООН «РОИС»	–	3,3	55,7	6,04	1,91	12,6	2,77	4,3	3,7	8,1	11,9

Таблица 2 – Составы разжижителей шлака, используемые в Чехии и Польше [4]

Материал	Массовая доля компонентов, %						Потеря массы при сушке, %
	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O+K ₂ O	
АСМ 75	70–80	1–3	13–17	2–3	–	1–2	2–5
АСМ 65	60–70	6–11	3–8	2–3	–	1–2	10–12
АСМ 55	50–60	10–15	4–9	2–3	–	1–2	14–17
АСМС 65-5	60–70	5–9	3–8	2–3	4–6	2–3	7–10
АСМС 65-3	60–70	6–9	3–7	2–3	2–3	2–3	8–11
АСМС 55-5	50–60	8–13	4–9	2–3	2–3	1–2	12–15

Наиболее подходящим исходным материалом для получения разжижителя рафинировочных шлаков являются отвальные алюминиевые шлаки после длительного хранения на открытых площадках.

Такое хранение способствует частичному окислению остаточного алюминия до Al_2O_3 и вымыванию солевых составляющих флюса.

Для исследования были выбраны ОПВА, складированные на открытой площадке НПФ «Металлон» (рисунок 1, а). С целью отделения корольков алюминия ОПВА подвергали просеиванию через сито с квадратными отверстиями со стороной 5,6 мм и диагональю отверстия около 8 мм. Крупная фракция, полученная в результате отсева ОПВА, представлена на рисунке 1, б, а отсев в виде фракции менее 8 мм – на рисунке 1, в. Из полученного отсева с разных горизонтов отбирали пробы для развернутого химического анализа, который проводили в испытательном центре ГНУ «Институт порошковой металлургии» НАН Беларуси. Результаты анализа проб отсева ОПВА НПФ «Металлон» приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты химического анализа проб отсева ОПВА с фракцией менее 8 мм

Содержание компонентов, %	Номер пробы						Среднее значение
	1	2	3	4	5	6	
Al_2O_3	81,6	78,3	81,05	80,15	81,1	80,2	80,4
CaO	0,9	0,9	0,9	0,8	0,6	0,6	0,8
MgO	1,9	1,6	1,3	2,2	1,5	2,8	1,9
Fe_2O_3	5,3	5,4	6,1	5,6	6,1	6,0	5,8
SiO_2	4,4	4,6	4,6	4,0	3,4	3,6	4,1
CuO	1,7	3,0	2,5	2,7	2,3	2,7	2,5
ZnO	1,0	1,6	1,6	1,8	1,2	1,1	1,4
Na_2O	1,0	1,0	0,2	0,7	1,4	0,6	0,8
Cl	0,6	1,5	0,2	0,2	0,5	0,8	0,6
K_2O	0,2	0,3	0,3	0,4	0,4	0,2	0,3
TiO_2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3
MnO	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2
NiO	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3
PbO	0,1	0,5	0,4	0,4	0,3	0,2	0,3
Другие	0,5	0,5	0,05	0,05	0,5	0,5	0,4
Итого примеси	18,4	21,7	18,95	19,85	18,9	19,8	19,6



a



б



в

a – ОПВА до отсева; *б* – крупная составляющая шлака после отсева;
в – просев ОПВА с фракцией 8 мм

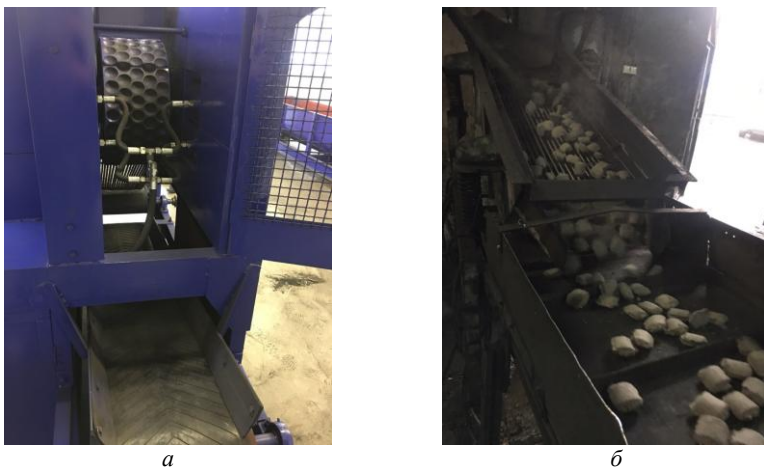
Рисунок 1 – Отсев отвалного шлака на производственной площадке
НПФ «Металлон»

Как следует из таблицы 3, отсев ОПВА содержит в качестве основного компонента оксид алюминия, незначительное количество оксидов магния, кремния.

Последующий анализ показал, что содержание фракции 0–3 мм в данном материале составляет 78–80 %. Данная фракция представляет наибольший интерес для производства высокоглиноземистых флюсов для разжижения ковшевых шлаков при производстве стали.

Для отделения корольков алюминия из отсева шлака его подвергали вихревой сепарации с использованием ленточного конвейера с многополюсным магнитным ротором. При вращении многополюсной магнитной системы в металлических частицах индуцировались вихревые токи, которые, в свою очередь, создавали магнитное поле противоположное по направлению роторной магнитной системе. В результате взаимодействия магнитных полей металлические частицы, содержащиеся в отсеве шлака, выбрасывались из движущегося потока и отделялись от неэлектропроводящей фракции.

Для производственных испытаний была изготовлена опытная партия разжижителя в виде брикетов на основе ОПВА с добавлением 40 % CaO и связующего. Брикеты получали с использованием валкового пресса (рисунок 2).



а – валковый пресс; *б* – брикеты на основе ОПВА

Рисунок 2 – Валковый пресс для получения брикетов разжижителя на основе ОПВА

Присадка брикетов на поверхность рафинировочного шлака 100-тонного сталеразливочного ковша в количестве 250 кг обеспечила заметное разжижение шлака.

Данные по химическому составу и коэффициенту распределения серы рафинировочного шлака до и после добавки разжижителя приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Химический состав рафинировочного шлака и коэффициент распределения серы (L_s)

Характеристика шлака	Химический состав шлаков (массовая доля оксидов), %					Коэффициент распределения серы (L_s)
	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	
Рафинировочный (исходный)	46,5	24,4	9,8	12,6	2,6	123,4
Рафинировочный (после добавки разжижителя)	52,7	19,3	8,7	18,4	0,9	146,2

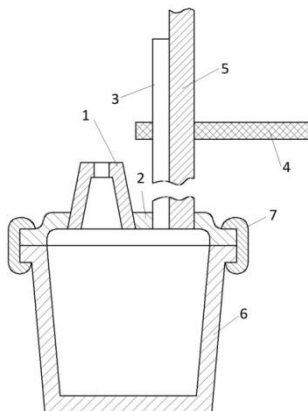
Из таблицы 4 видно, что добавки разжижителя приводят к повышению в шлаке содержания CaO и Al₂O₃, при этом заметно и снижение оксидов железа, очевидно, за счет содержания в добавляемой присадке корольков металлического алюминия. Следует отметить также рост коэффициента распределения серы от 123,4 до 146,2, что свидетельствует о лучшей десульфурующей способности шлака.

Кроме визуального контроля состояния рафинировочного шлака, оценивали его жидкоподвижность при помощи вискозиметра погружения, опускаемого в шлак на заданную глубину. Схема погруженного вискозиметра представлена на рисунке 3.

Через отверстие в тигельке диаметром 9 мм жидкий шлак попал в стакан. За характеристику вязкости шлака принимали массу шлака, затекшего в стакан за 5 с при погружении прогретого устройства в шлак на 10 с. В зависимости от массы шлака в стакане шлак классифицировали как «густой» (50–100 г), «нормальный» (15–200 г) и «жидкоподвижный» (250 г и более).

По состоянию текучести исходного рафинировочного шлака при температуре 1575 °С его можно охарактеризовать как «нормаль-

ный» (масса пробы составляла 156 г), но близкий к нижней границе данной категории. После ввода разжижителя и выдержки 10 мин масса пробы шлака в стакане составила 265 г, т.е. он перешел в категорию «жидкоподвижный».



1 – тигель с отверстием 9 мм; 2 – ограничительная планка; 3 – трубка для выхода воздуха; 4 – стакан; 5 – штанга

Рисунок 3 – Схема погружного вискозиметра

Таким образом, использование ОПВА для производства разжижителей рафинировочного шлака позволяет обеспечить необходимую жидкоподвижность рафинировочного шлака; повысить его десульфурисуемую способность за счет повышения коэффициента распределения серы; снизить экологически нагрузку на окружающую среду, исключив использование CaF_2 и захоронение отвальных алюминиевых шлаков.

Список литературы

1. **Безотходная** технология переработки алюминиевой стружки и шлаков в короткопламенной роторной печи / Л.В. Трибушевский [и др.] // *Литье и металлургия*. – 2017. – № 4. – С. 109–118.
2. **Трибушевский, Л.В.** Влияние технологии плавки отходов алюминия на состав и возможность использования образующейся

пыли / Л.В. Трибушевский, Б.М. Немененок, Г.А. Румянцева // Литье и металлургия. – 2018. – № 3. – С. 118–124.

3. Повышение стойкости футеровки агрегатов внепечной обработки стали / А.А. Метелкин [и др.]. – Нижний Тагил: НТИ УрФУ, 2015. – 144 с.

4. Новый продукт из отходов алюминия для внепечной обработки стали / Л.В. Трибушевский [и др.] // Металлургия: Республ. межведом. сб. научн. тр. – Минск: БНТУ, 2017. – Вып. 38. – С. 3–9.

УДК 621.74.01, 69.715, 669.74

И.В. РАФАЛЬСКИЙ, канд. техн. наук (БНТУ)

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОСНОВНОГО УРАВНЕНИЯ ТЕПЛОТДАЧИ

Введение. Моделирование процессов затвердевания литейных сплавов, претерпевающих фазовый переход из жидкого в твердое состояние, невозможно без предварительного определения функции тепловыделения, обусловленной образованием и ростом твердой фазы в расплаве. При производстве отливок широко применяют различные способы обработки расплавов (легирование, модифицирование, рафинирование и др.), которые изменяют характер кристаллизации и теплофизические свойства литейных сплавов. В свою очередь, эти изменения оказывают существенное влияние на результаты моделирования процессов формирования отливок, зачастую оказываясь причиной неадекватных расчетов в случае использования неточных или приближенных данных о кинетике затвердевания сплавов.

Эффективным способом определения функциональных зависимостей образования и роста твердой фазы в расплаве от температуры и времени (кинетических кривых кристаллизации сплавов) является применение методов однотермопарного компьютерного термического анализа (СА-ССА-методов) [1–7]. Моделирование кинетики затвердевания и расчет содержания выделяющейся в рас-

плаве твердой фазы от времени в этих методах реализуется на основе уравнения теплового баланса затвердевающей пробы расплава с учетом основного уравнения теплоотдачи (закона Ньютона-Рихмана) [1]:

$$\frac{dQ_L}{dt} - V\rho c_p \left(\frac{dT}{dt} \right)_{cc} = \alpha F (T_{cc} - T_0), \quad (1)$$

где Q_L – количество теплоты кристаллизации, выделившейся при затвердевании, Дж; V – объем пробы расплава, м³; T_{cc} – температура, измеряемая термопарой, К (индекс « cc » обозначает кривую охлаждения); c_p – удельная теплоемкость, Дж/(кг·К); ρ – плотность, кг/м³; t – время, с; α – эффективный коэффициент теплоотдачи, который описывает потери тепла при ньютоновском охлаждении металла через форму в окружающую среду, Вт/(м²·К); F – площадь поверхности технологической пробы, м²; T_0 – температура окружающей среды, К.

В случае отсутствия фазовых превращений уравнение баланса тепловых потоков пробы расплава (1) может быть записано в следующей форме:

$$\left(\frac{dT}{dt} \right)_{cc} = \frac{-\alpha F (T_{cc} - T_0)}{m c_p}, \quad (2)$$

где m – масса пробы расплава, кг.

Решением уравнения (2) с учетом обозначения $k = \alpha F / (m c_p)$ при начальном условии $T(t = 0) = T_H$ является зависимость Ньютона-Рихмана экспоненциального вида:

$$T_{cc} = T_0 + (T_H - T_0) \cdot e^{-kt}. \quad (3)$$

Анализ уравнения (2) показывает, что значения коэффициента k (коэффициента Ньютона-Рихмана) для однофазных участков кривой охлаждения сплава могут быть найдены экспериментально для любого момента времени до начала и после затвердевания пробы расплава из выражения:

$$k = - \left(\frac{dT}{dt} \right)_{cc} / (T_{cc} - T_0), \quad (4)$$

применяя численную схему вычисления производной температуры по времени:

$$k(t_i) \approx - \frac{T(t_{i+1}) - T(t_{i-1}))}{(t_{i+1} - t_{i-1})(T(t_i) - T_0)}. \quad (5)$$

Содержание твердой фазы в затвердевающих расплавах как функцию от времени f_s рассчитывают, используя значения первой производной температуры по времени и задаваясь приближенным значением «базовой» (или «нулевой») функции $\left(\frac{dT}{dt} \right)_{zc}$, которая представляет собой модельную функцию первой производной температуры по времени в предположении, что фазовые превращения при охлаждении отсутствуют (метод Ньютона) [1–7]:

$$f_s(t) = \frac{\int_0^t \left(\left(\frac{dT}{dt} \right)_{cc} - \left(\frac{dT}{dt} \right)_{zc} \right) dt}{\int_0^{t_s} \left(\left(\frac{dT}{dt} \right)_{cc} - \left(\frac{dT}{dt} \right)_{zc} \right) dt}, \quad (6)$$

где t_s – время окончания затвердевания пробы расплава, с.

Экспериментальные значения f_s могут быть определены не только в виде функции от времени t , но также и виде функции от температуры, что позволяет исследовать кинетику затвердевания сплавов и эволюцию выделения твердой фазы в различных режимах. Однако необходимость определения «базовой» (ньютоновской) функции $\left(\frac{dT}{dt} \right)_{zc}$, от вида которой зависит точность вычислений содержания твердой фазы в расплаве, является существенным недостатком метода.

За последние десятилетия опубликовано большое число работ, посвященных вопросам вычисления «базовой» ньютоновской функции. Некоторые исследователи предлагают ее вычислять, предполагая экспоненциальный закон эволюции температурно-временной зависимости в соответствии с уравнением Ньютона-Рихмана (3) для тел с малыми значениями числа Био [1, 7]. Теоретически, в этом случае задача сводится только к определению достоверного значения коэффициента Ньютона-Рихмана k с последующим расчетом «базовой» функции на основе данных термического анализа:

$$\left(\frac{dT}{dt} \right)_{zc} = -k(T_{cc} - T_0), \quad (7)$$

Другие способы решения этой задачи сводятся либо к необходимости определения экспериментальным путем значений теплофизических параметров в интервале кристаллизации сплавов (например, удельной теплоемкости, а также коэффициента теплоотдачи), либо к измерению температурных полей с использованием нескольких термопар и использования при моделировании тепловых потоков уравнения нестационарной теплопроводности (метод Фурье). Однако в первом случае требуется дополнительное лабораторное оборудование для измерения теплофизических свойств, при этом существенно возрастают время и трудоемкость проведения экспериментов. Во втором случае существенно усложняется схема проведения эксперимента: при наличии нескольких (как минимум двух) термопар требуется их точное позиционирование в отливке, а необходимость получения надежно регистрируемых значений разности температур – использования технологической пробы со значительно большими размерами и массой по сравнению с теми, что применяются в однотермопарных методах и для которых значение критерия Био намного меньше значения 0,1. Например, как указывают авторы [8], для сферических отливок из алюминия диаметром 10 см перепад температур «центр – граница» не превышает 1–2 °С. В связи с этим методы однотермопарных температурных измерений с использованием небольших технологических проб (для алюминия и его сплавов, как правило, до 0,1 кг) и последующей их математической обработкой остаются наиболее широко используемыми на

практике, однако из-за проблемы моделирования «базовой» функции в уравнении (6) точность моделирования кинетики затвердевания реальных сплавов при использовании модели Ньютона остается предметом дискуссии.

Цель исследования. Установить зависимости коэффициента Ньютона-Рихмана для расплавов алюминия и сплавов на его основе при их охлаждении и затвердевании от времени и температуры, используя данные однотермопарного термического анализа, и на основе полученных данных разработать математическую модель для оценки содержания твердой фазы, выделяющейся в интервале кристаллизации сплава.

Методика проведения экспериментов

В качестве объекта исследований были использованы: алюминий первичный марки А97; модельные двойные сплавы системы Al–Si с содержанием кремния 1 %, 7,6 %, 11,5 % и 15 % (мас.), полученные сплавлением алюминия первичного марки А97 с кремнием кристаллическим марки Кр1; литейный сплав системы алюминий–кремний–магний АК9; литейные сплавы системы алюминий–кремний–медь АК12М2МгН и АК5М4; деформируемый сплав АД31. Плавка сплавов проводилась в печи сопротивления типа СНОЛ в графито-шамотных, графитных и алундовых тиглях.

Термический анализ проводился с использованием хромель-алюмелевых термопар диаметром сечения 0,5 мм первого класса точности в соответствии со стандартами МЭК 60584 и СТБ ГОСТ Р 8.585-2004 (чувствительность термоэлектрического преобразователя 40–41 мкВ/°С), устанавливаемых в центр пробы расплава. Измерения проводили в условиях естественного охлаждения тигля с расплавом массой от 30 до 150 г на воздухе при комнатной температуре. Скорость охлаждения сплава в предкристаллизационный период составляла 0,5–4,5 град/с, интервалы времени между ближайшими измерениями температуры 0,4–0,8 с в зависимости от массы расплава. Для защиты термопары от контакта с алюминиевым расплавом использовались цилиндрические кварцевые трубки длиной 35±5 мм с наружным диаметром не более 4,5 мм и внутренним – не менее 3,0 мм.

Регистрация данных производилась с использованием информационно-измерительного блока с разрешающей способностью 2 мкВ на базе микроконвертора серии ADuC834/6,

предназначенного для работы в качестве вторичного преобразователя аналоговых сигналов (значений термо-ЭДС) термопары в значения температуры в цифровом виде. Компенсация температуры холодного спая осуществлялась в автоматическом режиме за счет использования встроенного прецизионного электронного термометра. Передача данных в персональный компьютер производилась с использованием стандартной электронной шины RS-232 [9].

Полученные результаты и их обсуждение

Анализ результатов термического анализа всех без исключения исследованных сплавов показал, что согласующийся с экспериментальными данными расчет «базовой» функции с использованием уравнения Ньютона-Рихмана для охлаждающегося сплава (7) не может быть выполнен при любых значениях коэффициента k в предположении, что коэффициент Ньютона-Рихмана является величиной постоянной.

На рисунке 1 представлены графики зависимостей первой производной температуры по времени для расплава алюминия массой 50 ± 2 г (значения критерия Био при охлаждении на воздухе находятся в интервале $0,001-0,01$), а также модельные зависимости «базовых» функций, полученные по уравнению (7) при подстановке различных значений коэффициента Ньютона-Рихмана, не изменяющихся от времени. При использовании значений коэффициента k , соответствующих времени начала затвердевания расплава, «базовая» функция удовлетворительно описывает участок жидкофазного состояния металла (на рисунке 1 участок АВ для зависимости 3), однако располагается значительно ниже графика производной температуры по времени на участке твердофазного состояния (на рисунке 1 участок СД для зависимости 3). Уменьшение значений коэффициента Ньютона-Рихмана и приближение «базовой» функции к графику производной температуры по времени на этом участке (зависимость 2 на рисунке 1) приводит к заметной ошибке моделирования производной как на участке жидкофазного, так и на участке твердофазного состояния металла.

Расхождение теоретических ньютоновских функций $\left(\frac{dT}{dt}\right)_{zc}$ с реальными кривыми производной температуры по времени,

полученными при численной обработке экспериментальных данных, объясняются тем, что для реальных условий затвердевания пробы расплава параметр k не является величиной постоянной.

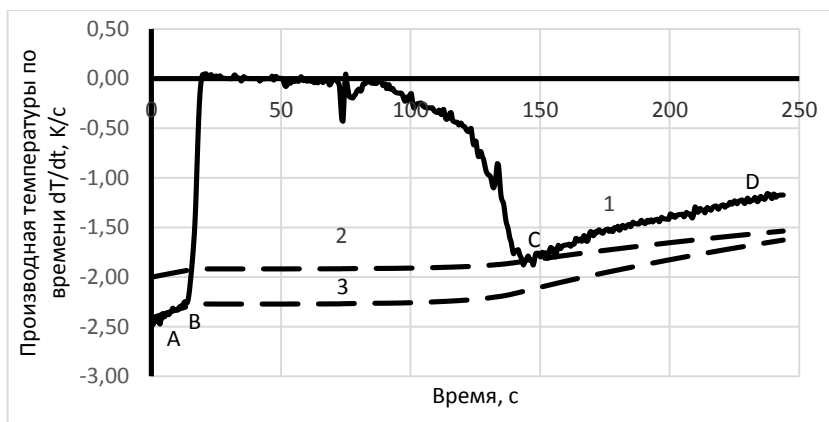


Рисунок 1 – Зависимости первой производной температуры по времени (1) для алюминия А97 (АВ – участок жидкофазного состояния, CD – участок жидко-твердофазного состояния, CD – участок твердофазного состояния), а также модельные зависимости «базовых» функций, полученные по уравнению (7) при подстановке различных значений коэффициента Ньютона-Рихмана, не изменяющихся от времени: $2 - k = 2,1 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$; $3 - k = 3,5 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$

На рисунках 2, 3 представлены температурные и временные зависимости коэффициента Ньютона-Рихмана, полученные при обработке экспериментальных данных термического анализа расплава алюминия с использованием численной схемы расчета (5) для однофазных участков кривой охлаждения. При рассмотрении полученных экспериментальных данных необходимо обратить внимание, что при снижении температуры расплава алюминия с 970 К до 750 К значения коэффициента Ньютона-Рихмана также уменьшаются, указанное изменение составляет около 30 %.

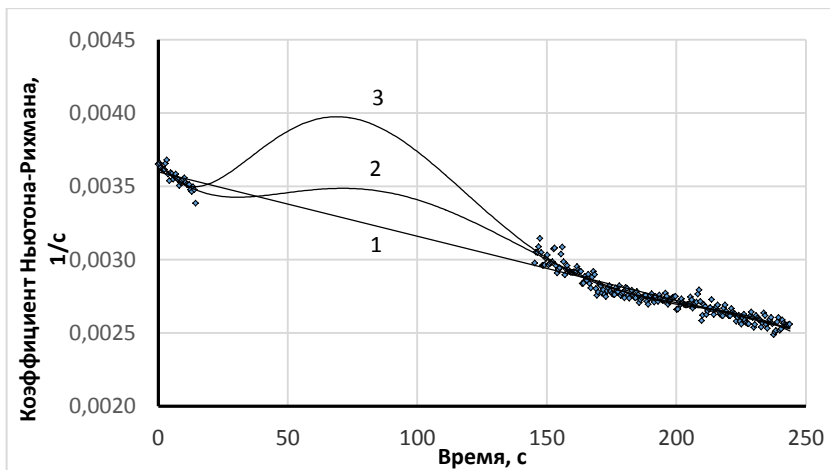


Рисунок 2 – Зависимость коэффициента Ньютона-Рихмана от времени, полученная при обработке экспериментальных данных термического анализа расплава алюминия А97 с использованием численной схемы расчета, и модельные (1 – линейная, 2 и 3 – полиномиальные 5-й и 6-й степени) зависимости, построенные с использованием метода наименьших квадратов для однофазных участков кривой охлаждения

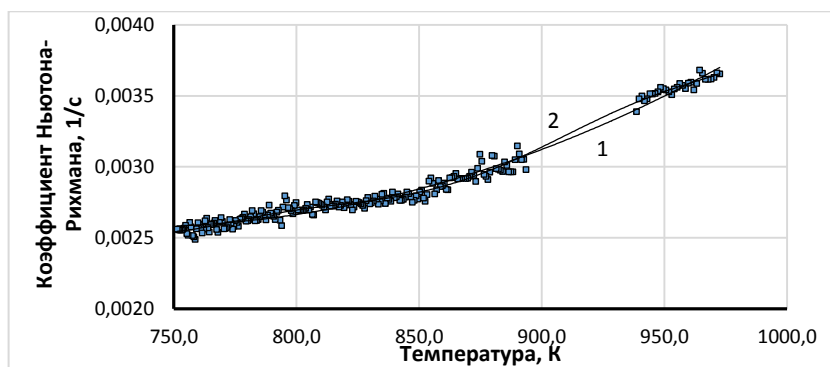


Рисунок 3 – Зависимость коэффициента Ньютона-Рихмана от температуры, полученная при обработке экспериментальных данных термического анализа расплава алюминия А97 с использованием численной схемы расчета, и модельные полиномиальные (1 – 2-й степени, 2 – 6-й степени) зависимости, построенные с использованием метода наименьших квадратов для однофазных участков кривой охлаждения

Анализ полученных данных позволил установить, что временные зависимости коэффициента Ньютона-Рихмана, установленные для однофазных участков кривой охлаждения (до начала затвердевания и после его окончания) с использованием численной схемы обработки экспериментальных данных (5), сложно описать модельными (приближающими) функциями на основе полиномов n -й степени с использованием метода наименьших квадратов (рисунок 2). Однако температурные зависимости этого параметра хорошо описываются полиномами даже невысоких порядков, и при увеличении степени полинома колебательный характер модельных функций не проявляется (рисунок 3).

Учитывая полученные данные об изменении коэффициента Ньютона-Рихмана от температуры и времени для однофазных состояний алюминия, была рассмотрена возможность моделирования ньютоновской функции $\left(\frac{dT}{dt}\right)_{zc}$ на основе уравнения (7) с использованием расчетной зависимости для коэффициента k , изменяющегося во времени в соответствии с уравнением (3). Из уравнения (3) следует, что:

$$e^{-kt} = \frac{T_{cc} - T_0}{T_H - T_0}, \quad (8)$$

из которого можно найти выражение для вычисления коэффициента k в уравнении Ньютона-Рихмана, исключив из расчета производную температуры по времени:

$$k = -\frac{1}{t} \ln \left(\frac{T_{cc} - T_0}{T_H - T_0} \right). \quad (9)$$

На рисунке 4 представлены полученные результаты, из которых видно, что расхождение «базовой» ньютоновской функции $\left(\frac{dT}{dt}\right)_{zc}$ с экспериментальной зависимостью производной температуры по

времени в данном случае является еще более существенным, чем при использовании в уравнении (7) в качестве параметра k постоянных величин.

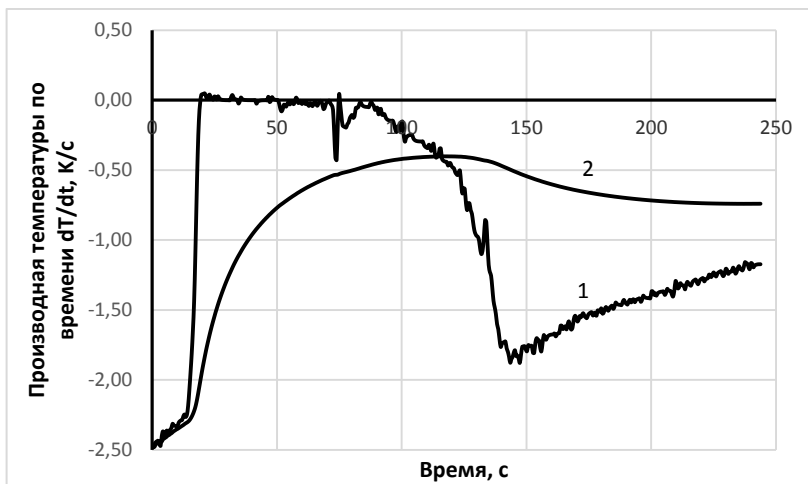


Рисунок 4 – Зависимость первой производной температуры по времени (1) для алюминия А97 и график зависимости «базовой» ньютоновской функции (2), полученной при использовании значений коэффициента Ньютона-Рихмана, изменяющихся от времени в соответствии с уравнениями (7) и (9)

Таким образом, следует сделать вывод, что «базовые» ньютоновские функции не могут быть вычислены

$\left(\frac{dT}{dt} \right)_{zc}$ в предположении

экспоненциального закона эволюции температурно-временной зависимости расплава алюминия в соответствии с уравнениями Ньютона-Рихмана (3) и (7) при охлаждении и затвердевании тел с малыми значениями числа Био.

Однако решение рассматриваемой задачи определения «базовой» функции с использованием уравнения (7) можно получить, если, численно установив значения коэффициента Ньютона-Рихмана для однофазных участков кривой охлаждения, определить для всего расчетного интервала не временную, а температурную зависимость коэффициента k в виде полинома n -й степени ($n < 3$), используя метод наименьших квадратов [10]:

$$k(T_i) = \sum_{j=0}^n a_j \cdot T_i^j. \quad (10)$$

На рисунке 5 представлены зависимости первой производной температуры по времени для алюминия и график модельной «базовой» функции, полученной из уравнения (7) при подстановке значений коэффициента $k(T)$, которые были вычислены с использованием квадратичного уравнения (10). Как видно из рисунка 5, полученная модельная функция хорошо согласуется с участками однофазного состояния и может использоваться в качестве «базовой» линии в дальнейших расчетах содержания твердой фазы в расплаве.

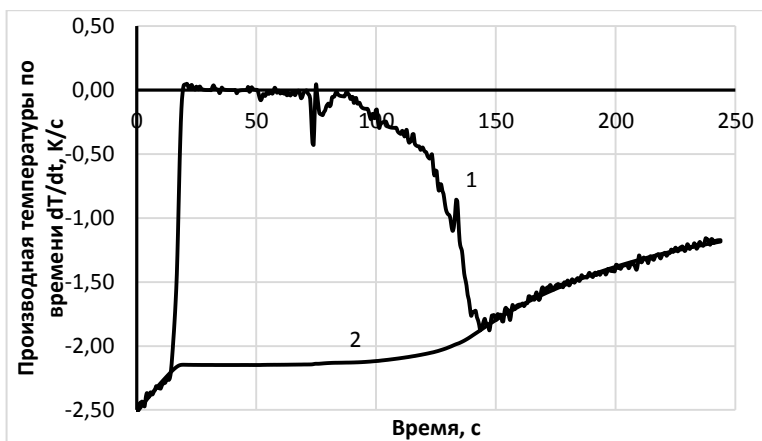


Рисунок 5 – Зависимость первой производной температуры по времени (1) для алюминия А97 и график модельной зависимости «базовой» функции (2), полученной при подстановке значений коэффициента Ньютона-Рихмана, вычисленных с использованием квадратичного уравнения (10)

На рисунке 6 представлены экспериментальные зависимости коэффициента Ньютона-Рихмана от температуры, установленные для двойных сплавов системы Al–Si с содержанием кремния 1 %, 7,6 % и 15 % (мас.) при начальной скорости охлаждения пробы расплава $3 \pm 0,2$ К/с, а также их приближающие квадратичные функции.

Анализ полученных данных показал, что для всех исследованных Al–Si сплавов при снижении температуры от 950–960 К до

750–770 К наблюдается непрерывное уменьшение значений коэффициента Ньютона-Рихмана на 20–30 % по квадратичному закону, очень близкого к линейному (коэффициенты параболичности приближающих функций от $0,9 \times 10^{-8}$ до 2×10^{-8}). При этом чем больше начальная скорость охлаждения пробы расплава, тем выше расположен график зависимости $k(T)$ относительно оси абсцисс.

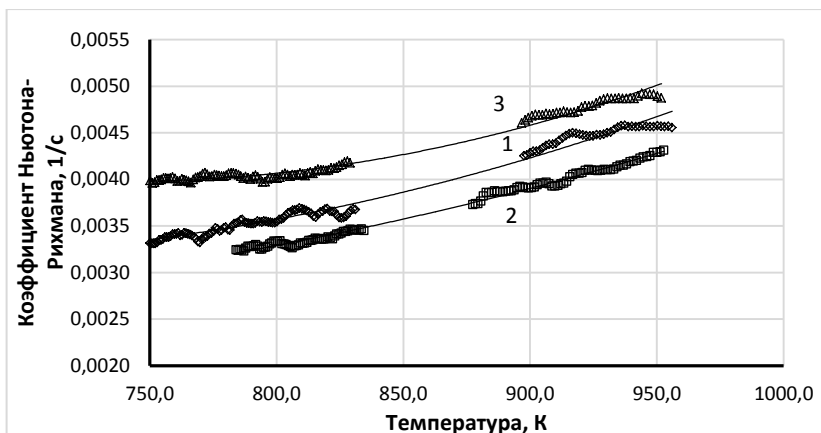


Рисунок 6 – Экспериментальные зависимости коэффициента Ньютона-Рихмана от температуры и их приближающие квадратичные функции, установленные для сплавов системы Al-Si с различным содержанием кремния (1 – 7,6 %; 2 – 11,5 %; 3 – 15 % (мас.)) с начальной скоростью охлаждения пробы расплава: 1 – 3 К/с; 2 – 2,8 К/с; 3 – 3,2 К/с

На рисунке 7 представлены экспериментальные зависимости коэффициента Ньютона-Рихмана от температуры, установленные для литейных сплавов АК12М2МгН и АК9 при начальной скорости охлаждения пробы расплава от 1 до 1,4 К/с. Установлено, что при снижении температуры от 950 К до 720 К наблюдается непрерывное уменьшение значений коэффициента Ньютона-Рихмана на 20–30 % по закону, близкому к линейному, при этом, чем больше начальная скорость охлаждения пробы расплава, тем больше значения коэффициента Ньютона-Рихмана при заданной температуре.

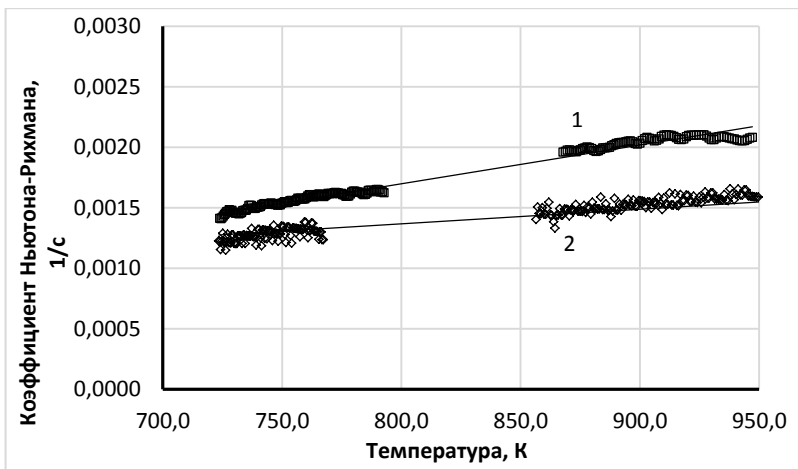


Рисунок 7 – Экспериментальные зависимости коэффициента Ньютона-Рихмана от температуры и приближающие линейные функции для сплавов АК9 (1) и АК12М2МгН (2), полученные при скорости охлаждения пробы расплава: 1 – 1,3 К/с; 2 – 1 К/с

В связи с тем, что при снижении температуры для всех исследованных сплавов на основе алюминия наблюдалось уменьшение значений коэффициента Ньютона-Рихмана на 20–30 % по закону, близкому к линейному, представляло интерес выполнить анализ функции $k/(T_{cc} - T_0)$, представляющей собой отношение коэффициента Ньютона-Рихмана к разности температур расплава и окружающей среды (температурному напору). Полученные результаты для алюминия, двойных сплавов системы Al–Si с содержанием кремния 7,6 и 11,5 % (мас.), а также литейных сплавов АК9, АК12М2МгН представлены на рисунках 8 и 9.

Анализ зависимостей, представленных на рисунках 8 и 9, показал, что параметр $k/(T_{cc} - T_0)$ является практически постоянной величиной на участке жидкофазного состояния алюминия и сплавов на его основе (двойных сплавов системы Al–Si, литейных АК9, АК12М2МгН) и при уменьшении температуры от 960–970 К до 750 К имеет тенденцию к незначительному увеличению на 2–3 %.

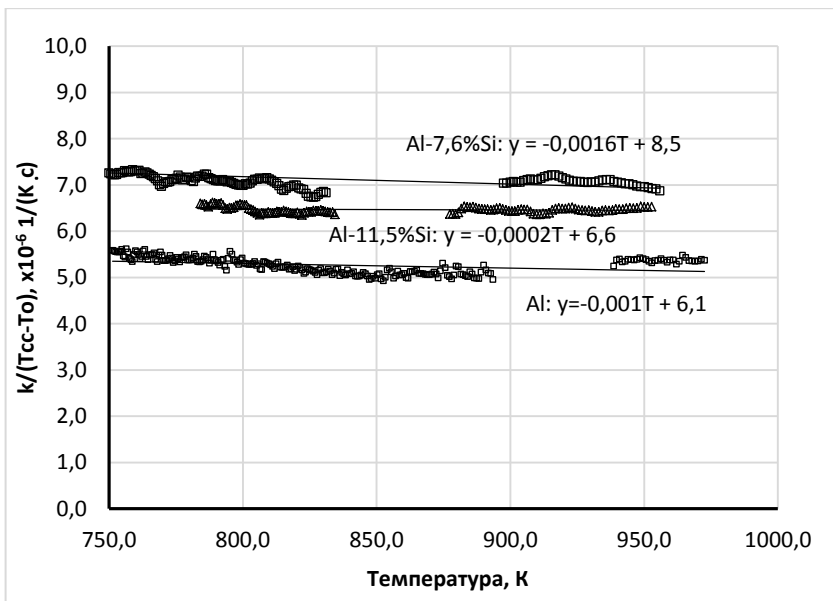


Рисунок 8 – Зависимости параметра $k/(T_{cc} - T_o)$ от температуры для алюминия А97 и двойных сплавов системы Al-Si с содержанием кремния 7,6 % и 11,5 % (мас.)

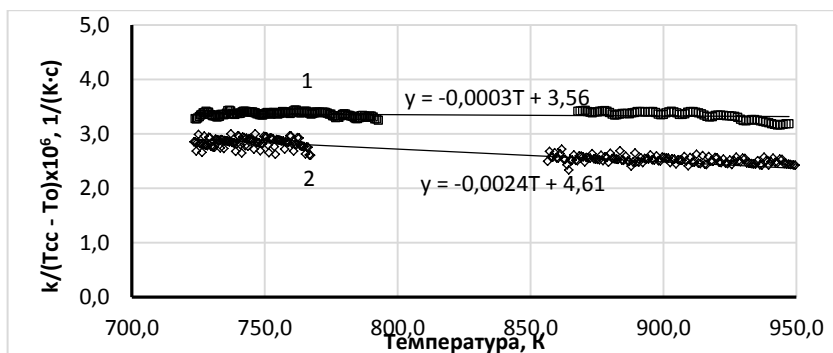


Рисунок 9 – Зависимости параметра $k/(T_{cc} - T_o)$ от температуры для литейных сплавов АК9 (1) и АК12М2МгН (2)

Полученные данные позволили сформулировать следующую гипотезу: если ввести обозначение $R = k/(T_{cc} - T_o)$ и принять, что R – коэффициент, имеющий размерность $1/(K \cdot c)$, который можно счи-

тать постоянной величиной, то уравнение баланса тепловых потоков расплава (2) при условии, что выделение теплоты кристаллизации отсутствует, может быть записано в следующей форме:

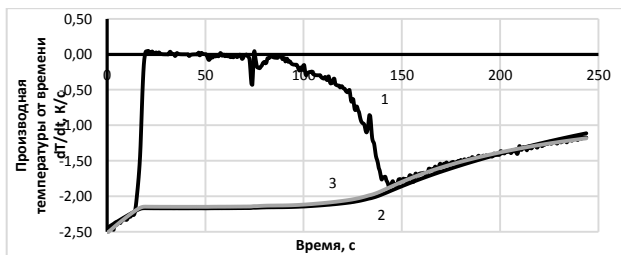
$$\left(\frac{dT}{dt} \right)_{cc} = -R(T_{cc} - T_0)^2. \quad (11)$$

Из уравнения (11) следует, что, если из экспериментальных данных термического анализа найти значение постоянной R для однофазных участков кривой охлаждения, то можно сравнительно просто определить «базовую» функцию, не прибегая к расчетам коэффициента Ньютона-Рихмана и не вычисляя приближающие квадратичные функции для зависимостей $k(T)$ с использованием метода наименьших квадратов.

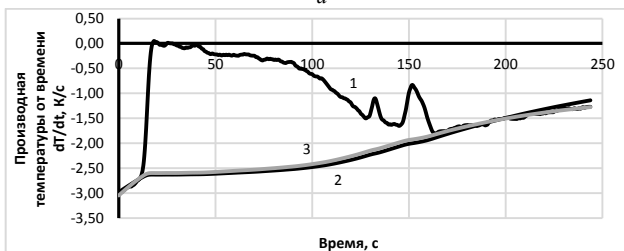
Результаты экспериментальной проверки, подтверждающей рассматриваемую гипотезу, представлены на рисунках 10 и 11.

На рисунке 10 показаны: 1) экспериментальные зависимости первой производной температуры по времени для алюминия и двойных Al–Si сплавов с содержанием кремния 1 %, 7,6 % и 15 % (мас.); 2) зависимости «базовой» функции, полученные на основе уравнения (11) с использованием постоянных величин R ; 3) зависимости «базовой» функции, рассчитанные на основе уравнения (7) с использованием приближающих квадратичных зависимостей коэффициента Ньютона-Рихмана от температуры (10), полученных с помощью метода наименьших квадратов.

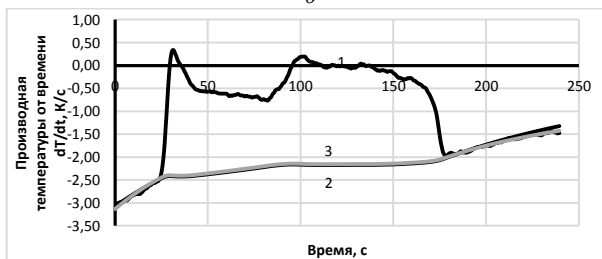
Анализ полученных результатов показал, что установленные на основе уравнения (11) с использованием постоянных величин R «базовые» линии хорошо согласуются с однофазными участками графиков экспериментальных зависимостей первой производной температуры по времени исследованных сплавов и практически совпадают с модельными зависимостями «базовых» функций, построенными на основе уравнения (7) с использованием приближающих квадратичных зависимостей коэффициента Ньютона-Рихмана от температуры.



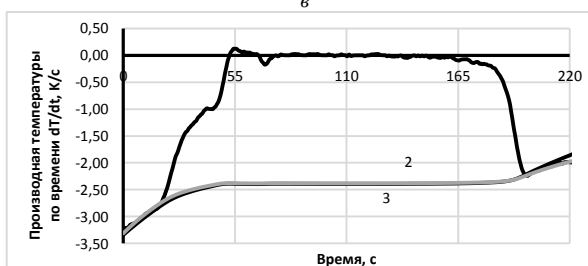
a



б



в



г

a – алюминий А97 ($R = 5,3 \cdot 10^{-6}$); *б* – сплав Al-1 % Si ($R = 6,5 \cdot 10^{-6}$);
в – сплав Al-7,6 % Si ($R = 7,0 \cdot 10^{-6}$); *г* – сплав Al-15 % Si ($R = 7,7 \cdot 10^{-6}$)

Рисунок 10 – Зависимости первой производной температуры по времени (*1*) и модельные зависимости «базовой» функции (2, 3). Расчетные зависимости, обозначенные цифрой 2, получены на основе уравнения (11). Расчетные зависимости, обозначенные цифрой 3, получены с использованием уравнений (7) и (10)

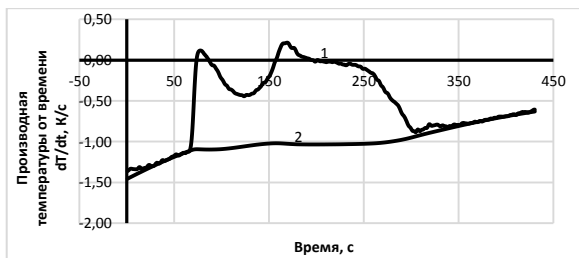
На рисунке 11 представлены экспериментальные зависимости первой производной температуры по времени и зависимости «базовой» функции, полученные на основе уравнения (11), для литейных сплавов АК9, АК12М2МгН, АК5М4 и деформируемого сплава АД31.

Результаты моделирования «базовых» функций с использованием уравнения (11), выполненные для многокомпонентных литейных сплавов на основе системы алюминий–кремний–магний (АК9) и алюминий–кремний–медь (АК12М2МгН, АК5М4), а также деформируемого алюминиевого сплава АД31, также показали хорошее согласование расчетных и экспериментальных зависимостей первой производной температуры по времени, соответствующих участкам однофазного состояния сплавов.

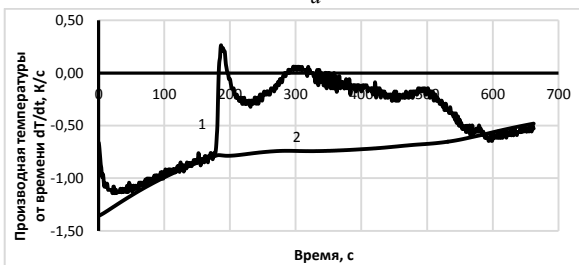
Интегрируя уравнение (11) методом разделения переменных и принимая для начального момента времени $t_0 = 0$ и $T(t_0) = T_{\text{нач}}$, можно получить выражение для расчета температуры охлаждающегося сплава, не претерпевающего фазовых превращений:

$$T = T_0 + \frac{T_{\text{нач}} - T_0}{1 + Rt(T_{\text{нач}} - T_0)}. \quad (12)$$

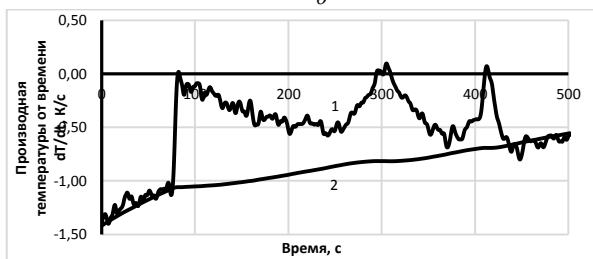
На рисунке 12 представлены экспериментальные и расчетные зависимости температуры от времени (кривые охлаждения) пробы расплава алюминия А97 на участках жидкофазного и твердофазного состояния. При этом расчетные зависимости получены как с использованием классического уравнения Ньютона-Рихмана (3), предполагающего экспоненциальный вид температурно-временной зависимости, так и уравнения (12). Анализ полученных данных показал, что точность математического описания кривых охлаждения на участках однофазного состояния с использованием уравнения (12) выше, чем при использовании уравнения Ньютона-Рихмана.



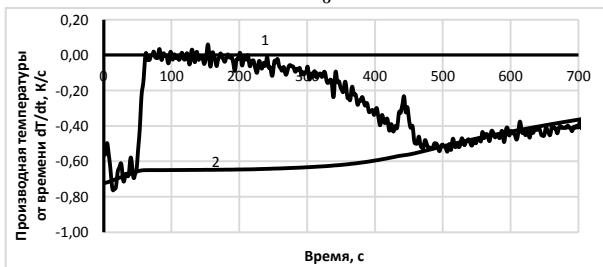
a



б



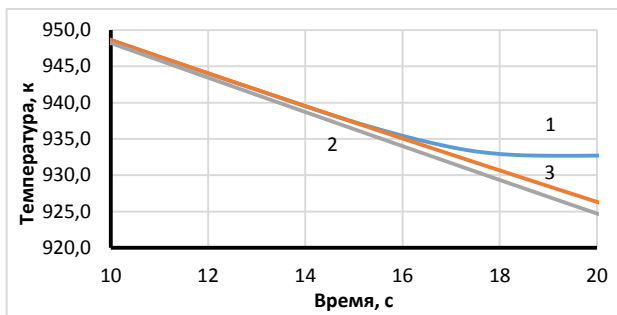
в



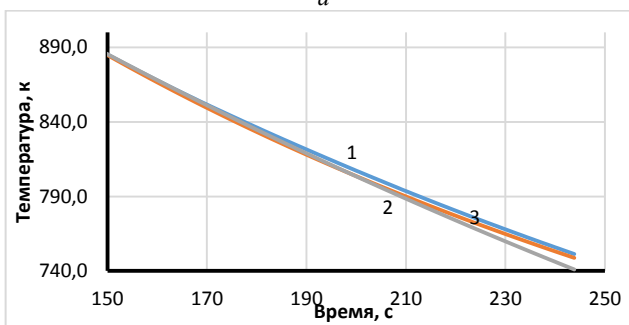
г

a – АК9 ($R = 3,4 \cdot 10^{-6}$); *б* – АК12М2МgН ($R = 2,6 \cdot 10^{-6}$); *в* – АК5М4 ($R = 3,0 \cdot 10^{-6}$);
г – АД31 ($R = 1,6 \cdot 10^{-6}$)

Рисунок 11 – Зависимости первой производной температуры по времени (1) и модельные зависимости «базовой» функции (2), установленные на основе уравнения (11) для сплавов на основе алюминия



a



б

a – участок жидкофазного состояния и начала затвердевания во временном интервале от 10 до 20 с; *б* – участок твердофазного состояния

Рисунок 12 – Экспериментальные (1) и расчетные (2, 3) зависимости температуры от времени (кривые охлаждения) пробы расплава алюминия А97.

Расчетные зависимости, обозначенные цифрой 2, получены на основе уравнения Ньютона-Рихмана (3). Расчетные зависимости, обозначенные цифрой 3, получены на основе уравнения (12)

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что уравнения (11) и (12) более точно описывают процесс теплоотдачи расплава алюминия и его сплавов при охлаждении на воздухе, чем уравнения Ньютона-Рихмана (1)–(3). В связи с этим моделирование кинетики затвердевания и расчет содержания выделяющейся в расплаве твердой фазы от времени предлагается проводить на основе уравнения теплового баланса затвердевающей пробы расплава с учетом неньютоновского закона теплоотдачи, для которого при-

нимается, что количество теплоты, отданное от охлаждаемой поверхности пробы расплава площадью F за время dt , должно быть пропорционально не температурному напору, а его квадрату:

$$\frac{dQ_L}{dt} - mc_p \left(\frac{dT}{dt} \right)_{cc} = \zeta_R F (T_{cc} - T_0)^2, \quad (13)$$

где ζ_R – эффективный коэффициент теплоотдачи, который описывает потери тепла при неньютоновском охлаждении металла через форму в окружающую среду и имеющий размерность Вт/(м²·К²).

В случае отсутствия фазовых превращений уравнение баланса тепловых потоков пробы расплава (13) записывается в следующей форме:

$$\left(\frac{dT}{dt} \right)_{cc} = \frac{-\zeta_R F (T_{cc} - T_0)^2}{mc_p} \quad (14)$$

или с учетом обозначения $R = \frac{-\zeta_R F}{mc_p}$ в виде уравнения (11).

Таким образом, содержание твердой фазы в затвердевающих расплавах как функцию от времени следует рассчитывать, используя уравнение:

$$f_S(t) = \frac{\int_0^t \left(\left(\frac{dT}{dt} \right)_{cc} + R(T_{cc} - T_0)^2 \right) dt}{\int_0^{t_S} \left(\left(\frac{dT}{dt} \right)_{cc} + R(T_{cc} - T_0)^2 \right) dt}. \quad (15)$$

Заключение. Эффективным способом исследования кинетики затвердевания алюминия и сплавов на его основе является метод одностермопарного компьютерного термического анализа. Однако при расчете содержания выделяющейся при затвердевании расплава твердой фазы методом Ньютона точность вычислений существенно зависит от вида «базовой» функции, являющейся расчетной зависимостью первой производной температуры по времени в предполо-

жении, что на расчетном интервале времени отсутствует выделение теплоты кристаллизации.

В работе показано, что «базовые» функции для расчета содержания твердой фазы в затвердевающих расплавах алюминия и его сплавов не могут быть установлены на основе классического уравнения Ньютона-Рихмана, предполагающего экспоненциальный вид температурно-временной зависимости охлаждающегося сплава до и после затвердевания.

Решение задачи определения «базовой» функции и расчета содержания выделяющейся из расплава твердой фазы может быть получено на основе новой модели теплового баланса затвердевающей пробы расплава, в которой принимается, что количество теплоты, отданное от охлаждаемой поверхности пробы расплава площадью F за время dt , должно быть пропорционально квадрату температурного напора.

Список литературы

1. Stefanescu, D.M. Heat Transfer-Solidification Kinetics Modeling of Solidification of Castings / D.M. Stefanescu, G. Upadhyay, D. Bandyopadhyay // Metallurgical Transactions A. – 1990. – Vol. 21 A. – PP. 997–1005.

2. Tzimas, E. Evaluation of volume fraction of solid in alloys formed by semisolid processing / E. Tzimas, Antonios Zavaliangos // Journal of Materials Science. – 2000. – Vol. 35, No 21. – PP. 5319–5330.

3. Gibbs, J.W. Solid fraction measurement using equation-based cooling curve analysis / J.W. Gibbs, P.F. Mendez // Scripta Materialia. – 2008. – Vol.58. – PP. 699–702.

4. Marchwica, P. Fraction solid evolution characteristics of AlSiCu alloys - dynamic baseline approach / P. Marchwica, J.H. Sokolowski, W.T. Kierkus // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. – 2011. – Vol. 47, No 2. – PP. 115–136.

5. Cooling Curve Analysis as an Alternative to Dilatometry in Continuous Cooling Transformations / J. W. Gibbs [et al.] // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2015. – Vol. 46, No 1. – PP. 148–155.

6. Djurdjevic, M.B. Characterization of the Solidification Path of AlSi5Cu (1–4 wt.%) Alloys Using Cooling Curve Analysis /

M.B. Djurdjevic, Z. Odanovic, N. Talijan // The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society. – 2011. – Vol. 63, No. 11. – PP. 51–57.

7. **Quantification** of the microconstituents formed during solidification by the Newton thermal analysis method / H. Cruz [et al.] // Journal of Materials Processing Technology. – 2006. – Vol. 178. – PP. 128–134.

8. **Бялик, О.М.** Вопросы динамической теории затвердевания металлических отливок / О.М. Бялик, Ю.Л. Ментковский. – Киев: Вища школа. – 1983. – 111 с.

9. **Рафальский, И.В.** Ресурсосберегающий синтез сплавов на основе алюминия с использованием дисперсных неметаллических материалов и интеллектуальные методы контроля металлургических процессов их получения / И.В. Рафальский. – Минск: БНТУ, 2016. – 308 с.

10. **Рафальский, И.В.** Расчет содержания твердой фазы, выделяющейся при затвердевании расплава / И.В. Рафальский, П.Е. Луцкий // «Металлургия: технологии, инновации, качество»: тр. XX Междунар. науч.-практ. конф., Ч. 2. 15–16 ноября 2017 г. / Под ред. Е.В. Протопопова; Сиб. гос. индустр. ун-т. – Новокузнецк, 2017. – С. 196–200.

УДК 621.74.01, 69.715, 669.74

И.В. РАФАЛЬСКИЙ, канд. техн. наук (БНТУ)

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОХЛАЖДЕНИЯ И ЗАТВЕРДЕВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДАННЫХ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРИ МАЛЫХ ЧИСЛАХ БИО

Введение. Моделирование процессов охлаждения и затвердевания металлических расплавов с использованием данных термического анализа при малых числах Био ($Bi < 0,1$) реализуется на основе уравнения теплового баланса пробы расплава с учетом основного уравнения теплоотдачи (закона Ньютона-Рихмана) [1]:

$$\frac{dQ_L}{dt} - V\rho c_p \frac{dT}{dt} = \alpha F(T - T_0), \quad (1)$$

где Q_L – количество теплоты кристаллизации, выделившейся при затвердевании, Дж; V – объем пробы расплава, м³; T – температура, измеряемая термпарой, К; c_p – удельная теплоемкость, Дж/(кг·К); ρ – плотность, кг/м³; t – время, с; α – эффективный коэффициент теплоотдачи, Вт/(м²·К); F – площадь поверхности технологической пробы, м²; T_0 – температура окружающей среды, К.

Точность моделирования процессов теплообмена с использованием уравнения (1) определяется достоверностью значений физических и теплофизических свойств расплава в зависимости от температуры, а также возможностью учета возможных изменений условий теплообмена при проведении термического анализа технологической пробы расплава.

В задачах моделирования процессов охлаждения и затвердевания технологических проб металлических расплавов, используемых для термического анализа, при малых числах Био, когда перепад температур «центр–граница» значительно меньше температурного напора (разности температур поверхности расплава и окружающей среды), большую роль играют условия теплообмена на границе. Интенсивность теплообмена между поверхностью металлического расплава и окружающей средой в уравнении (1) характеризует эффективный коэффициент теплоотдачи, который описывает общие потери тепла при охлаждении расплава в форме (тигле) измерительной ячейки.

На изменение условий теплообмена пробы металлического расплава при проведении термического анализа могут влиять различные, трудно учитываемые факторы, такие как окисление поверхности сплава, изменение его агрегатного состояния, неравномерность охлаждения, изменение температурного поля формы (тигля) измерительной ячейки при проведении анализа. Например, при охлаждении на воздухе расплава алюминия и его сплавов интенсивно протекают процессы формирования прочной оксидной пленки на поверхности алюминия, что приводит к изменению внешнего теплового сопротивления. Поскольку алюминий и его сплавы чрезвычайно чувствительны к окислению, то наличие даже ничтожно малого количества кислорода достаточно, чтобы мгновенно (порядка

10^{-23} с) образовался монослой оксида алюминия даже при комнатной температуре [2].

Экспериментальное определение значений входящих в уравнение (1) параметров (удельной теплоемкости C_p , эффективного коэффициента теплоотдачи α , плотности ρ и объема пробы расплава V (либо его массы m), а также площади поверхности пробы F) в зависимости от температуры требует применения дополнительного лабораторного оборудования и выполнения существенного объема трудоемких измерений. В связи с этим более рациональным способом учета изменений рассматриваемых параметров от температуры представляется экспериментальное определение значений комплексного параметра – коэффициента Ньютона-Рихмана, представляющего собой отношение произведения эффективного коэффициента теплоотдачи и площади поверхности пробы расплава к ее теплоемкости:

$$k = \frac{\alpha F}{mc_p}. \quad (2)$$

В случае отсутствия фазовых превращений уравнение баланса тепловых потоков (1) для пробы расплава с учетом соотношения (2) может быть записано в следующей форме:

$$\frac{dT}{dt} = -k(T - T_0). \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что при охлаждении сплава в однофазном (жидком или твердом) состоянии существует однозначная связь между температурным напором $(T - T_0)$ и производной температуры по времени, определяемая значениями коэффициента Ньютона-Рихмана k .

Экспериментально установлено, что для алюминия и его сплавов при проведении термического анализа с использованием небольших проб расплава в лабораторных тиглях при малых числах Био, взятых на анализ из нагревательной печи, коэффициент Ньютона-Рихмана не является величиной постоянной, а описывается квадратичными функциями с малыми коэффициентами параболичности в широком интервале температур при охлаждении и затвердевании

сплавов. Однако при проведении термического анализа в производственных условиях пробы расплава, как правило, отбирают ковшом из плавильной печи и заливают в измерительные ячейки (формы или тигли), начальная температура которых существенно меньше температуры расплава (наливные технологические пробы). В связи с этим, интересным представлялось выполнить оценку значений коэффициента Ньютона-Рихмана для расплава на основе алюминия при охлаждении и затвердевании его после заливки в лабораторные тигли.

Также большой научный и практический интерес представляет исследование процесса охлаждения металлических расплавов на основе железа после их заливки в разовые стандартизованные формы (измерительные «стаканчики» типа Quik-Cup), которые традиционно используются при проведении одностермпарного термического анализа чугунов и сталей в производственных условиях для оценки параметров их структуры и свойств. Это объясняется тем, что данные, полученные при проведении термического анализа железоуглеродистых сплавов в формы Quik-Cup, могут быть также использованы для моделирования кинетики затвердевания сплавов при условии, что будут установлены значения параметра k в уравнении баланса тепловых потоков (3) с учетом известного закона теплоотдачи пробы расплава.

Цель исследования. Исследовать процессы охлаждения и затвердевания металлических расплавов на основе алюминия и железа при малых числах Био ($Bi < 0,1$) с использованием данных одностермпарного термического анализа после их заливки в разовые формы и тигли, и на основе полученных данных разработать математические модели для оценки содержания твердой фазы, выделяющейся в интервале затвердевания сплава.

Методика проведения экспериментов

В качестве объекта исследований были использованы: Al-Si сплав с содержанием кремния 10,8 % (мас.), железоуглеродистый сплав (3,85–3,92 % C, 1,93–1,98 % Si, 0,4–0,5 % Mn, 0,10–0,15 % Cu, 0,03 % P). Плавка алюминиевого сплава проводилась в печи сопротивления типа СНОЛ, плавка железоуглеродистого сплава (чугуна) проводилась в индукционной печи.

Термический анализ алюминиевого сплава проводился с использованием хромель-алюмелевых термопар диаметром сечения 0,5 мм

первого класса точности, устанавливаемых в центр пробы расплава (рисунок 1, *а*). Измерения проводили в условиях естественного охлаждения тигля с расплавом массой до 50 г на воздухе при комнатной температуре. Скорость охлаждения сплава в начальный период анализа составляла около 3 °С/с, интервалы времени между измерениями температуры 0,4 с. Для защиты термопары от контакта с алюминиевым расплавом использовались цилиндрические кварцевые трубки длиной 35±5 мм с наружным диаметром не более 4,5 мм и внутренним – не менее 3,0 мм.

Для термического анализа чугуна использовали разовые измерительные формы типа Quik-Cup с предустановленной хромель-алюмелевой термопарой в защитной кварцевой трубке, изготовленные из ХТС (рисунок 1, *б*). Скорость охлаждения расплава чугуна массой 300–350 г в начальный период после заливки составляла около 12 °С/с, интервалы времени между измерениями температуры 0,4 с. Регистрация данных термического анализа производилась с использованием информационно-измерительного блока с разрешающей способностью 2 мкВ на базе микроконвертора ADuC834/6, предназначенного для работы в качестве вторичного преобразователя аналоговых сигналов (значений термо-ЭДС) термопары в значения температуры в цифровом виде. Передача данных в персональный компьютер для их последующей обработки производилась с использованием стандартной электронной шины RS-232 [3].



а



б

Рисунок 1 – Общий вид микропроцессорных устройств на базе микроконвертора ADuC834/6 для термического анализа сплавов с использованием: *а* – лабораторных штатива и тиглей; *б* – разовых измерительных форм типа Quik-Cup

Оценка значений коэффициента k (Ньютона-Рихмана) при охлаждении и затвердевании пробы расплава алюминия проводилась в соответствии с уравнением (3) с помощью численной схемы вычисления для однофазных участков кривой охлаждения сплава

$$k(t_i) \approx - \frac{T(t_{i+1}) - T(t_{i-1}))}{(t_{i+1} - t_{i-1})(T(t_i) - T_0)}. \quad (4)$$

Зависимость коэффициента $k(T)$ для каждого значения температуры T_i рассчитывалась методом наименьших квадратов в виде полинома n -й степени [4]:

$$k(T_i) = \sum_{j=0}^n a_j \cdot T_i^j. \quad (5)$$

Полученные результаты и их обсуждение

На рисунке 2 представлена зависимость коэффициента Ньютона-Рихмана от температуры для сплава Al-10,8%Si, полученная путем обработки экспериментальных данных термического анализа пробы расплава после его заливки в лабораторный графитовый тигель.

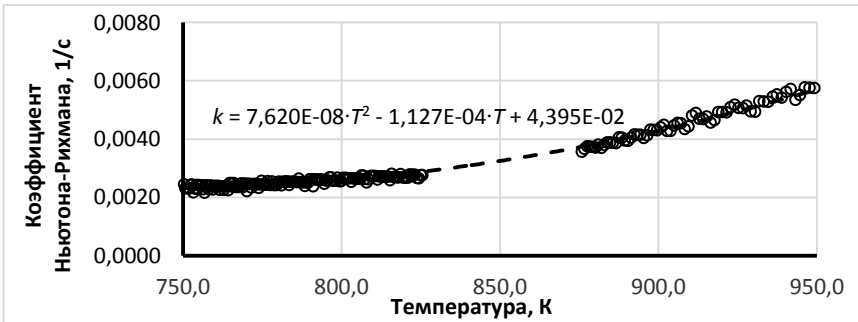


Рисунок 2 – Зависимость коэффициента Ньютона-Рихмана от температуры для сплава Al-10,8%Si, полученная путем обработки экспериментальных данных термического анализа пробы расплава после его заливки в лабораторный тигель

Как видно из рисунка 2, зависимость коэффициента Ньютона-Рихмана k не является линейной в диапазоне температур, соответствующих однофазному (жидкофазному, твердофазному) и двух-

фазному (жидко-твердофазному) состояниям сплава, и удовлетворительно описывается квадратичной функцией.

При последовательном делении коэффициента k на температурный напор $(T - T_0)$ полученная зависимость приближается к некоторой постоянной величине только на отдельных участках: параметр $k/(T - T_0)$ является практически постоянной величиной на участке твердофазного состояния (рисунок 3), $k/(T - T_0)^4$ остается величиной постоянной на участке жидкофазного состояния сплава (рисунок 4).

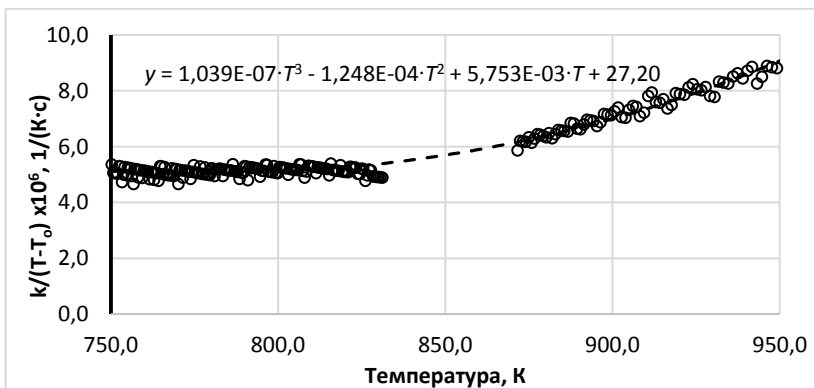


Рисунок 3 – Зависимость параметра $k/(T - T_0)$ от температуры для сплава Al-10,8% Si (обработка экспериментальных данных термического анализа пробы расплава после его заливки в лабораторный тигель)

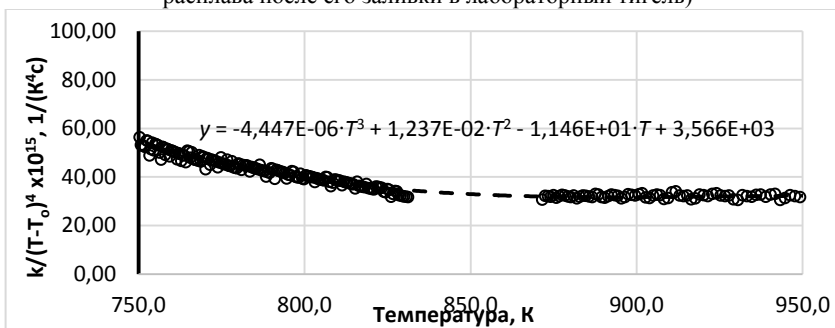


Рисунок 4 – Зависимость параметра $k/(T - T_0)^4$ от температуры для сплава Al-10,8% Si (обработка экспериментальных данных термического анализа пробы расплава после его заливки в лабораторный тигель)

Если обозначить параметр $k/(T - T_0)^4$ через $R(T)$, то уравнение баланса тепловых потоков (3) для жидкофазного и твердофазного состояний охлаждающейся пробы Al-Si расплава после заливки в лабораторный тигель можно записать в следующей форме:

$$\frac{dT}{dt} = -R(T)(T - T_0)^5, \quad (6)$$

которое можно использовать при моделировании параметров кинетики затвердевания сплава путем расчета «базовой» функции – модельной функции первой производной температуры по времени в предположении, что фазовые превращения при охлаждении отсутствуют [5–8]. Результаты моделирования базовой функции представлены на рисунке 5.

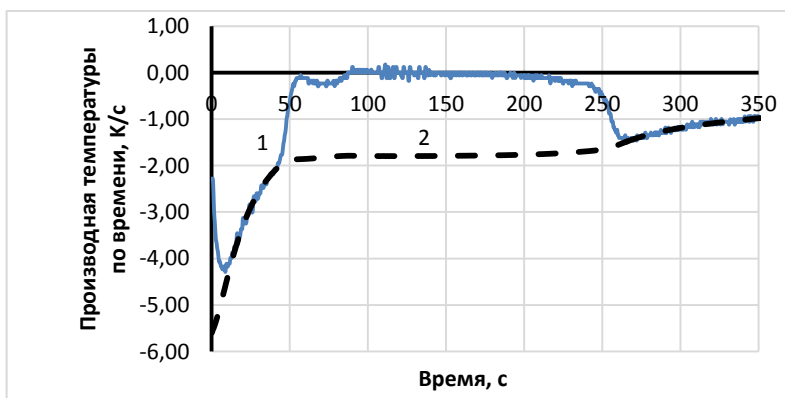


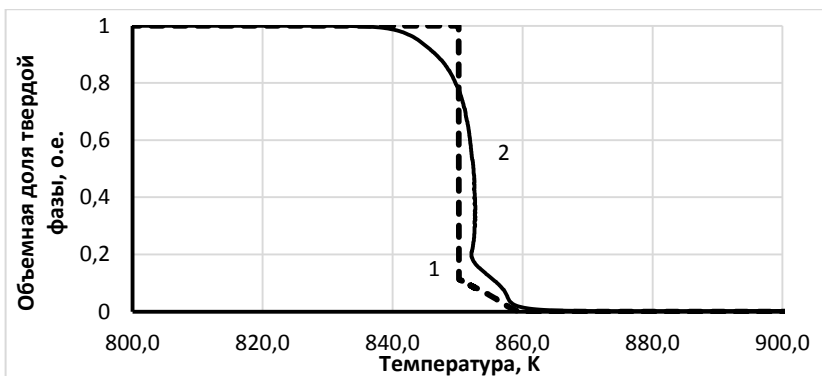
Рисунок 5 – Первая производная температуры по времени (1) для сплава Al-10,8% Si и график зависимости «базовой» функции (2), вычисленной с использованием уравнения (6) путем обработки экспериментальных данных термического анализа пробы расплава после его заливки в лабораторный тигель

Как видно из представленных на рисунке 5 данных, полученная модельная функция хорошо согласуется с участками однофазного состояния, что позволяет использовать ее в качестве «базовой» линии в дальнейших расчетах содержания твердой фазы в расплаве.

Содержание твердой фазы в расплаве как функцию от времени в этом случае можно рассчитывать, используя следующее уравнение:

$$f_S(t) = \frac{\int_0^t \left(\frac{dT}{dt} + R(T)(T - T_0)^5 \right) dt}{\int_0^{t_S} \left(\frac{dT}{dt} + R(T)(T - T_0)^5 \right) dt}. \quad (7)$$

На рисунке 6 представлены зависимости объемной доли твердой фазы, выделившейся в Al-Si расплаве с содержанием кремния 10,8 % (мас.), от температуры при начальной скорости охлаждения расплава около 3 К/с: расчетная зависимость, обозначенная цифрой 1, получена с использованием данных диаграммы состояния сплавов Al-Si методом «рычага» [6]; зависимость 2 получена путем обработки экспериментальных данных термического анализа сплава Al-10,8% Si с использованием уравнений (6) и (7).



1 – расчетная зависимость, полученная с использованием данных диаграммы состояния сплавов Al-Si; 2 – зависимость, полученная путем обработки экспериментальных данных термического анализа сплава Al-10,8 % Si с использованием уравнений (6) и (7)

Рисунок 6 – Зависимости объемной доли твердой фазы, выделившейся в Al-Si расплаве с содержанием кремния 10,8 % (мас.), от температуры при начальной скорости охлаждения расплава около 3 К/с

Расчетная зависимость объемной доли твердой фазы, выделившейся в Al-Si расплаве, полученная с использованием данных диаграммы состояния сплавов Al-Si, характеризует процесс затвердевания для равновесных условий, без учета влияния скорости охлаждения расплава (зависимость 1, рисунок 6). В реальных условиях охлаждения (зависимость 2, рисунок 6) затвердевание первичной фазы раствора кремния в алюминии и Al-Si эвтектики сопровождается появлением участков локального переохлаждения и рекалесценции (повышения) температуры, а затвердевание последних порций расплава в условиях переохлаждения происходит при более низкой по сравнению с равновесной температуре.

Моделирование кинетики затвердевания расплавов на основе железа (чугуна) проводилось с использованием данных термического анализа технологических проб расплава после заливки в разовые стандартизованные формы (измерительные «стаканчики» типа Quik-Cup), изготовленные из песчано-смоляной (ХТС) смеси. На рисунке 7 представлена зависимость коэффициента Ньютона-Рихмана от температуры, соответствующая однофазным и жидко-твердофазному состояниям сплава.

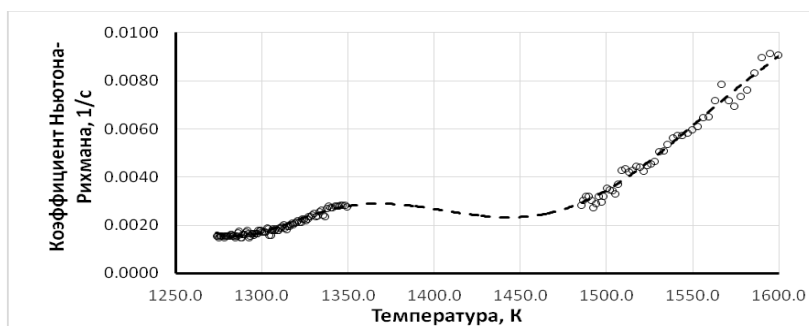


Рисунок 7 – Зависимость коэффициента Ньютона-Рихмана от температуры для чугуна, полученная путем обработки экспериментальных данных термического анализа пробы расплава после его заливки в разовую песчано-смоляную форму (штрихпунктирной линией показана приближающая полиномиальная зависимость 6-го порядка)

Как видно из рисунка 7, температурная зависимость коэффициента Ньютона-Рихмана k для технологической пробы чугуна, залитого в песчано-смоляную форму, является достаточно сложной и не

может быть удовлетворительно описана с использованием линейных функций или полиномов невысоких порядков. Однако при последовательном делении коэффициента k на температурный напор, полученная зависимость $k/(T - T_0)^n$ приближается к некоторым постоянным, но отличающимся между собой величинам на участках жидкофазного и твердофазного состояний сплава (рисунок 8).

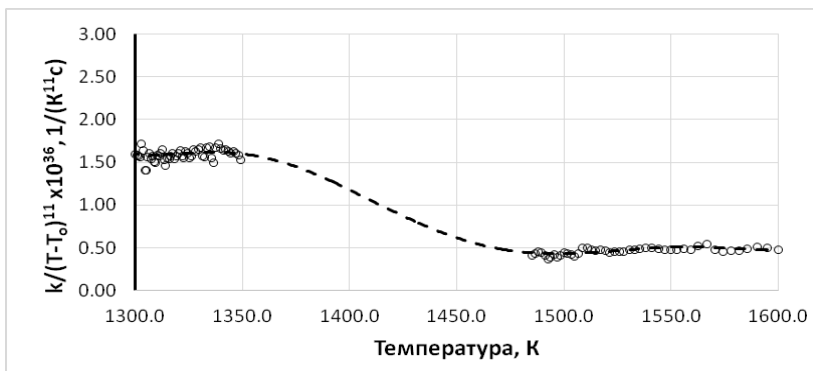


Рисунок 8 – Зависимость параметра $k/(T - T_0)^{11}$ от температуры для чугуна, полученная путем обработки экспериментальных данных термического анализа пробы расплава после его заливки в разовую песчано-смоляную форму (штрихпунктирной линией показана приближающая полиномиальная зависимость 6-го порядка)

Обозначив параметр $k/(T - T_0)^{11}$ через $R(T)$, уравнение баланса тепловых потоков (3) для однофазных состояний чугуна можно записать в следующей форме:

$$\frac{dT}{dt} = -R(T)(T - T_0)^{12}. \quad (8)$$

Результаты моделирования «базовых» функций, рассчитанных с использованием приближающей температурной зависимости для коэффициента Ньютона-Рихмана (полиномиальная зависимость 6-го порядка, рисунок 7) на основе уравнений (3)–(5) и полученной с использованием установленной зависимости для параметра

$R(T) = k / (T - T_0)^{11}$ (полиномиальная зависимость 6-го порядка, рисунок 8) на основе уравнения (8), представлены на рисунке 9.

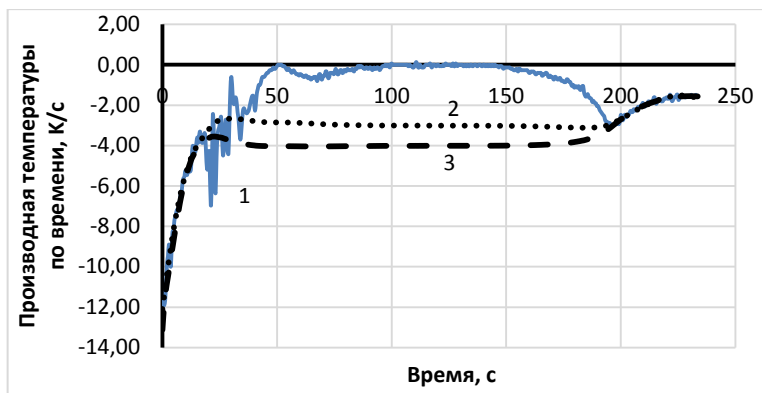


Рисунок 9 – Первая производная температуры по времени (1) для технологической пробы чугуна и графики зависимостей «базовых» функций, полученных с использованием: 2 – приближающей температурной зависимости коэффициента Ньютона-Рихмана на основе уравнений (3)–(5); 3 – приближающей температурной зависимости для параметра $k / (T - T_0)^{11}$ на основе уравнения (8)

Как видно из рисунка 9, «базовые» функции (2) и (3) хорошо описывают участки жидкофазного и твердофазного состояний железноуглеродистого сплава, однако в интервале затвердевания график зависимости, полученной с использованием приближающей температурной зависимости коэффициента Ньютона-Рихмана, расположен несколько выше по сравнению с графиком зависимости, рассчитанным с использованием приближающей температурной зависимости для параметра $k / (T - T_0)^{11}$.

Содержание твердой фазы в расплаве чугуна как функция от времени в случае использования приближающей температурной зависимости для коэффициента Ньютона-Рихмана рассчитывалось из уравнения:

$$f_S(t) = \frac{\int_0^t \left(\frac{dT}{dt} + k(T)(T - T_0) \right) dt}{\int_0^{t_S} \left(\frac{dT}{dt} + k(T)(T - T_0) \right) dt}. \quad (9)$$

Содержание твердой фазы в расплаве технологической пробы чугуна как функция от времени в случае использования приближающей температурной зависимости для параметра $R(T) = k/(T - T_0)^{11}$ может быть рассчитано следующим образом:

$$f_S(t) = \frac{\int_0^t \left(\frac{dT}{dt} + R(T)(T - T_0)^{12} \right) dt}{\int_0^{t_S} \left(\frac{dT}{dt} + R(T)(T - T_0)^{12} \right) dt}. \quad (10)$$

На рисунке 10 представлены результаты моделирования зависимости объемной доли твердой фазы, выделившейся при затвердевании технологической пробы чугуна, от температуры, с использованием уравнений (9) и (10).

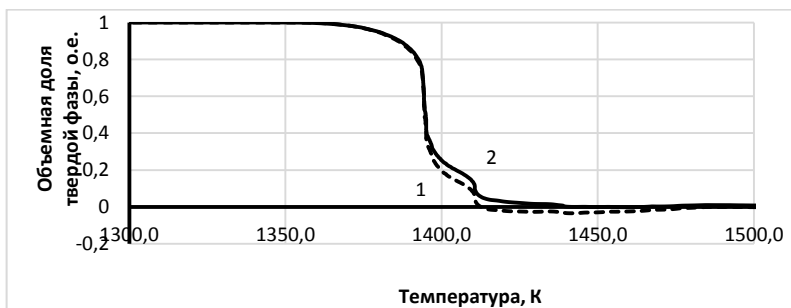


Рисунок 10 – Зависимости объемной доли твердой фазы, выделившейся в расплаве чугуна, от температуры, полученные: 1 – на основе уравнения (9) с использованием приближающей температурной зависимости для коэффициента Ньютона-Рихмана; 2 – на основе уравнения (10) с использованием приближающей температурной зависимости для параметра $R(T) = k/(T - T_0)^{11}$

Установлено, что расчет на основе уравнения (9) с использованием приближающей температурной зависимости для коэффициента Ньютона-Рихмана приводит к заниженным (отрицательным) значениям объемной доли твердой фазы, выделившейся в начальный момент затвердевания, что позволяет сделать вывод о целесообразности моделирования кинетики затвердевания технологической пробы чугуна на основе уравнения (10) с использованием приближающей температурной зависимости для параметра $R(T) = k / (T - T_0)^{11}$.

Заключение. Разработаны математические модели для оценки содержания в затвердевающих алюминиевых и железоуглеродистых расплавах при малых числах Био ($Bi < 0,1$) на основе данных однотопопарного термического анализа с использованием наливных технологических проб, полученных методом отбора и заливки в разовые формы (тигли).

Установлено, что зависимости коэффициента Ньютона-Рихмана от температуры технологических проб алюминиевых и железоуглеродистых расплавов при их охлаждении описываются сложными, нелинейными функциями.

Оценка содержания выделяющейся из расплава твердой фазы может быть получена на основе модели теплового баланса затвердевающей пробы расплава, в которой принимается, что изменение температуры от времени охлаждающейся пробы расплава пропорционально температурному напору в n -й степени. Значение показателя степени n определяется типом измерительной ячейки, используемой при проведении термического анализа.

Список литературы

1. **Stefanescu, D.M.** Heat Transfer-Solidification Kinetics Modeling of Solidification of Castings / D.M. Stefanescu, G. Upadhyay, D. Bandyopadhyay // Metallurgical Transactions A. – 1990. – Vol. 21 A. – PP. 997–1005.

2. **The mystery of molten metal** / N. Sobczak [et al.] // China Foundry. – 2010. – Vol.7, No 4 – PP. 425–437.

3. Рафальский, И.В. Ресурсосберегающий синтез сплавов на основе алюминия с использованием дисперсных неметаллических материалов и интеллектуальные методы контроля металлургических процессов их получения / И.В. Рафальский. – Минск: БНТУ, 2016. – 308 с.

4. Рафальский, И.В. Расчет содержания твердой фазы, выделяющейся при затвердевании расплава / И.В. Рафальский, П.Е. Луцкич // «Металлургия: технологии, инновации, качество»: тр. XX Международ. науч.-практ. конф., Ч. 2. 15–16 ноября 2017 г. / Под ред. Е.В. Протопопова; Сиб. гос. индустр. ун-т. – Новокузнецк, 2017. – С. 196–200.

5. Gibbs, J.W. Solid fraction measurement using equation-based cooling curve analysis / J.W. Gibbs, P.F. Mendez // Scripta Materialia. – 2008. – Vol. 58. – PP. 699–702.

6. Marchwica, P. Fraction solid evolution characteristics of AlSiCu alloys - dynamic baseline approach / P. Marchwica, J.H. Sokolowski, W.T. Kierkus // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. – 2011. – Vol. 47, No 2. – PP. 115–136.

7. Djurdjevic, M.B. Characterization of the Solidification Path of AlSi5Cu (1–4 wt.%) Alloys Using Cooling Curve Analysis / M.B. Djurdjevic, Z. Odanovic, N. Talijan // the Journal of the Minerals, Metals & Materials Society. – 2011. – Vol. 63, No. 11. – 51–57.

8. Quantification of the microconstituents formed during solidification by the Newton thermal analysis method / H. Cruz [et al.] // Journal of Materials Processing Technology. – 2006. – Vol. 178. – PP. 128–134.

УДК 669.18.046.546.2

С.В. КОРНЕЕВ, канд. техн. наук,
И.А. ТРУСОВА, д-р техн. наук (БНТУ)

ПОДХОДЫ К ОПТИМИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИИ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛИ

Для оптимизации режимов внепечной обработки стали необходимо решить следующие задачи, а именно определить:

1) требования к содержанию вредных примесей;

2) технологические приемы, позволяющие снизить содержание вредных примесей до необходимого уровня;

3) возможный уровень вредных примесей для заданных условий на конкретном этапе обработки;

4) установить кинетику удаления примесей.

Внепечная обработка является составной частью комплексной технологии получения стали, поэтому качественные показатели готовой стали будут в первую очередь определяться характеристиками полупродукта, полученного на этапе выплавки.

На рисунке 1 показана взаимосвязь получения стали высокого качества с характеристиками процесса на каждом из предыдущих этапов.

Рациональной технологической схемой получения стали принимается такая схема шихтовки, плавки и обработки жидкого металла, которая позволяет получить необходимый состав, получить гарантированные требуемые качественные показатели по виду и количеству неметаллических включений, газов и других примесей при минимальных затратах на тонну готовой стали.

При этом существует несколько подходов к выбору маршрута технологической обработки:

1) использование максимально чистой металлошихты с большим перегревом в печи и минимальной обработки расплава в виде проливки, легирования и обработки порошковыми материалами;

2) использование металлошихты с нестабильными качественными показателями;

3) использование в металлошихте определенной доли металлizedованного сырья;

4) использование 100 % металлizedованного сырья.

При выборе указанных маршрутов затраты могут смещаться в сторону увеличения затрат на выплавку или при внепечной обработке.

Очевидно, что в процессе внепечной обработки необходимо одновременно решать несколько задач по удалению вредных примесей (серы, вредных газов и неметаллических включений). При этом суммарная продолжительность внепечной обработки при необходимости получения металла требуемого качества будет определяться общим временем отдельных процессов, которые могут протекать как последовательно (друг за другом), так и одновременно.

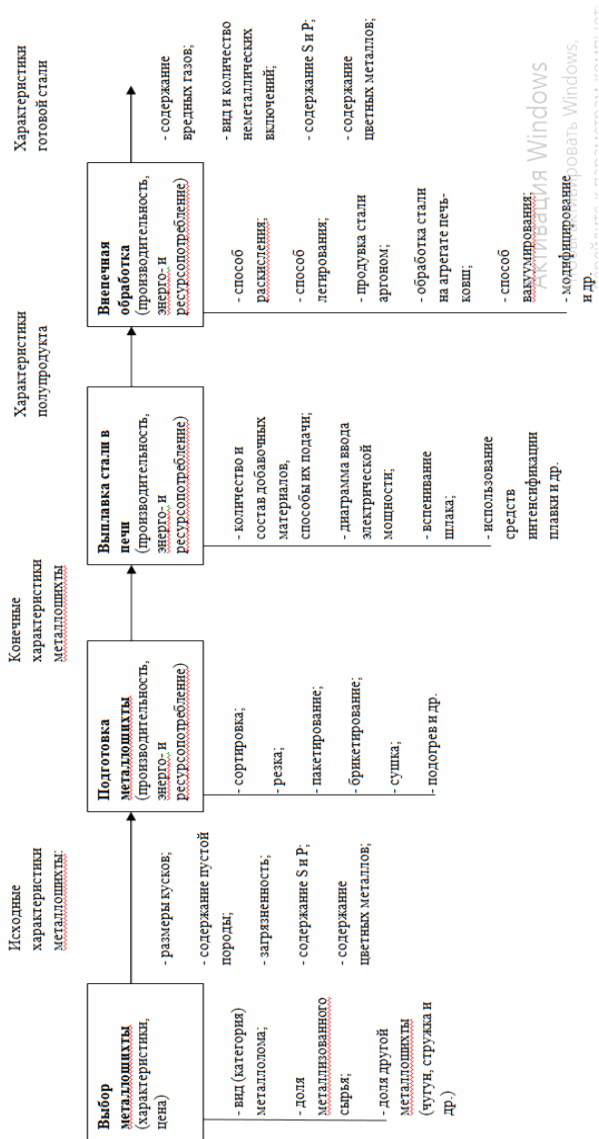


Рисунок 1 — Технологическая схема получения стали

Для оптимизации процесса наиболее целесообразно использовать критерий минимума затрат на обработку при условии получения выходных качественных показателей. При этом затраты зависят как от количества и вида применяемых материалов, затрат на энергоносители, так и от производительности установки внепечной обработки.

Таким образом, условия оптимизации будут выглядеть следующим образом:

- 1) общее время обработки $\tau \rightarrow \min$.
- 2) общая стоимость обработки $z \rightarrow \min$.

Помимо затрат на материалы при увеличении количества шлака возрастают энергетические затраты на его расплавление. При этом время обработки связано со временем расплавления шлакообразующих, скоростью нагрева металла и кинетикой удаления примесей.

Рассмотрим данный подход на примере удаления серы.

Конечное содержание серы после обработки на агрегате печь-ковш определяется

$$S_{fin}^{LF} = (S_{in} - S_{равн}) \cdot e^{-k_{LF} \cdot \frac{A}{V} \cdot \tau} + S_{равн},$$

где S_{in} – начальное содержание серы; $S_{равн}$ – равновесное содержание серы; A – площадь поверхности границы металл-шлак; V – объем обрабатываемого металла; k_{LF} – константа скорости десульфурации при обработке на агрегате печь-ковш; τ – время обработки.

Конечное содержание серы после обработки на ковшевом вакууматоре:

$$S_{fin}^{VD} = (S_{in} - S_{равн}) \cdot e^{-k_{VD} \cdot \frac{A}{V} \cdot \tau} + S_{равн}.$$

Равновесное содержание серы можно определить следующим образом:

$$S_{равн} = \frac{[\%S]}{1 + \frac{\eta_S \text{III}}{100}},$$

где [%S] – содержание серы перед внепечной обработкой; Ш – процент шлака от количества металла; $\eta_S = \frac{(\%S)}{[\%S]}$ – коэффициент рас-

пределения серы между металлом и шлаком в условиях равновесия.

Для определенных условий при крайне низких значениях FeO величина коэффициента распределения может составлять несколько сотен единиц.

При конкретной температуре и составе шлака коэффициент распределения серы можно определить, используя графические зависимости и номограммы. Например, в работе [1] приведена зависимость коэффициента распределения серы от содержания свободного CaO в шлаке и процентного содержания FeO. В работе [2] приведена номограмма для определения коэффициента распределения серы в зависимости от содержания CaO, SiO₂ в шлаке и Al в стали при постоянных значениях температуры (1600 °C), содержания MgO (7 %) в шлаке и [Si] в металле (0,2 %).

Используя данные о коэффициенте распределения, можно определить равновесное содержание серы при определенном количестве наводимого шлака.

На рисунке 2 приведена зависимость равновесного содержания серы в металле от коэффициента распределения серы между металлом и шлаком при начальном содержании серы в стали, равном 0,04 %, и разным количеством шлака.

Определив равновесное содержание серы, можно найти время обработки металла для достижения необходимого содержания серы.

Рассмотрим десульфурацию стали при перемешивании стали в ковшевом вакууматоре VD. Для быстрой десульфурации необходимо интенсивное перемешивание металла и шлака. Это достигается интенсивной продувкой аргоном при высоком уровне вакуума в ковшевом вакууматоре.

Константа скорости десульфурации k_S увеличивается довольно медленно при пониженных значениях ε , но быстро увеличивается, когда ε выше ~70 Вт/т. Выражения для k_S [3]:

$$k_S = 0,031 \cdot \varepsilon^{0,25} \text{ для } \varepsilon < 70 \text{ Вт/т;}$$

$$k_S = 8 \cdot 10^{-6} \cdot \varepsilon^{2,1} \text{ для } \varepsilon > 70 \text{ Вт/т.}$$

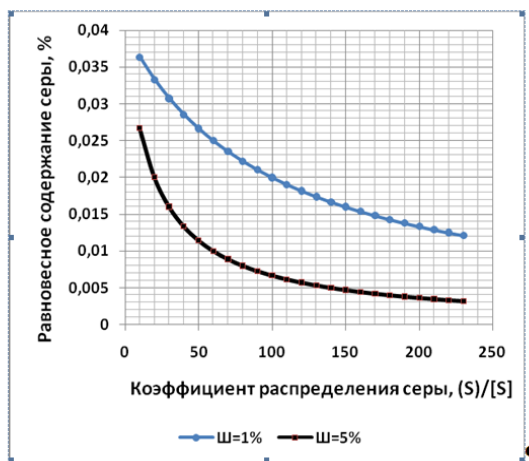


Рисунок 2 – Зависимость равновесного содержания серы в металле от коэффициента распределения серы между металлом и шлаком при начальном содержании серы в стали равном 0,04 % и разным количеством шлака

На рисунке 3 приведена иллюстрация зависимости константы скорости десульфурации от мощности перемешивания

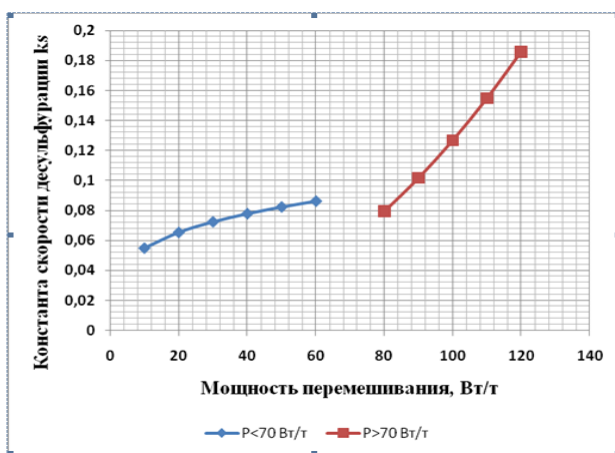


Рисунок 3 – Зависимость константы скорости десульфурации от мощности перемешивания

На рисунке 4 приведены кинетические кривые удаления серы при обработке стали в ковшевом вакууматоре при различной мощности перемешивания.

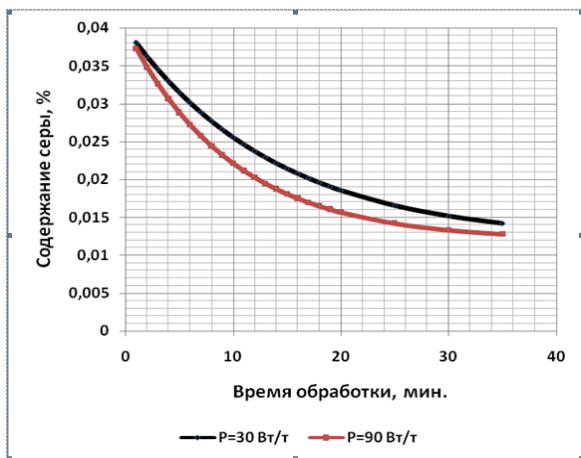


Рисунок 4 – Кинетика удаления серы при различной мощности перемешивания, при обработке стали на ковшевом вакууматоре ($\text{Ш} = 1 \%$, $\eta_s = 230$)

Например, при мощности перемешивания равной 30 Вт/т и конечном содержании серы не более 0,015 % данное содержание будет получено за время не менее 30 мин, а при мощности перемешивания 90 Вт/т – за время 23 мин.

Таким образом, имея результаты химического состава стали перед обработкой, и определив кинетику удаления серы и вредных газов, возможно определить лимитирующий время обработки процесс и скорректировать условия для конкретного варианта обработки, учитывая необходимость минимальных суммарных затрат финансовых средств на обработку.

Список литературы

1. Zdeněk, Adolf. Secondary Metallurgy / Zdeněk Adolf, Ladislav Socha // Technical University of Ostrava. – 2016. – 61 с.

2. Pistorius, Chris. Examples of How Fundamental Knowledge can Improve Steelmaking: Desulphurisation Kinetics Calcium and Modification / Chris Pistorius, Debduitta Roy, Neerav Verma // Technical paper // Received: 24 January 2013 /Accepted: 5 May, 2013. – Indian Institute of Metals, 2013.

3. Динамическая модель по внепечной обработке. Руководство пользователя 2004 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://steeluniversity.org>.

УДК 669.18-412

В.И. ТИМОШПОЛЬСКИЙ, д-р техн. наук,
И.А. ТРУСОВА, д-р техн. наук (БНТУ),
В.А. МАТОЧКИН, канд. техн. наук,
С.М. КАБИШОВ, канд. техн. наук (Минпром)

ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ И ОХЛАЖДЕНИЯ НЕПРЕРЫВНОЛИТЫХ ЗАГОТОВОК ШАРИКОПОДШИПНИКОВОЙ СТАЛИ

Получение шарикоподшипниковых марок стали в большинстве своем осуществляется на заводах специальных сталей с последующей разливкой жидкой стали в крупные слитки. Ранее авторами совместно с д.т.н. Ю.А. Самойловичем были опубликованы материалы экспериментальных исследований разливки шарикоподшипниковой стали в крупные блюминговые слитки [1]. Вместе с тем, начиная с 1998 г., на Белорусском металлургическом заводе начато освоение стали марок ШХ15, ШХ15СГ для получения машиностроительных кругов диаметром 80–115 мм [2] по сквозной технологии, включая выплавку в ДСП-100, внепечную обработку стали на УВОС, разливку непрерывнолитых заготовок на МНЛЗ-2, нагрев и прокатку на стане 850*.

Одним из важнейших вопросов при получении заготовки требуемого качества является определение рациональных режимов раз-

* В разработке комплексной технологии принимали участие специалисты РУП «БМЗ» канд-ты техн. наук Филиппов В.В., Гуляев М.П., Фоменко А.П. и др.

ливки заготовок сечением 250×300 мм на машине непрерывного литья заготовок, включая выбор скорости разливки, параметров электромагнитного перемешивания, расхода воды в зоне вторичного охлаждения и других факторов.

Шарикоподшипниковая сталь по составу и свойствам близка к инструментальным, вместе с тем, она имеет широкий интервал кристаллизации, что требует учета взаимосвязанных процессов, происходящих при кристаллизации и затвердевании заготовки в условиях МНЛЗ. К ним в первую очередь следует отнести:

1. Процессы, протекающие в двухфазной зоне, при этом особое внимание следует уделять определению границ двухфазной зоны и свойств металла в данной области с учетом ликвации различных элементов. При этом, согласно литературным данным (например, [3]), концентрации легирующих и примесей существенно изменяются лишь в осевой зоне.

2. Условия охлаждения заготовки в кристаллизаторе с учетом особенностей конструкции МНЛЗ и применяемой технологии разливки (при определении плотности теплового потока следует учитывать термические сопротивления области прослойки ШОС и образующегося газового зазора, амплитуды качания кристаллизатора и т.д.).

3. Условия охлаждения заготовки в зоне вторичного охлаждения (ЗВО). Следует отметить, что процесс охлаждения в ЗВО сложно описать с помощью математических зависимостей. Это обусловлено влиянием значительного числа факторов на интенсивность отвода тепла от поверхности металла. В общем случае помимо способа охлаждения на коэффициенты теплообмена между поверхностью заготовки и окружающей средой оказывают влияние конструкция и характеристики форсунок, расстояние от сопла до поверхности заготовок, угол распыла, скорость струи, расположение опорных и поддерживающих роликов и их конструкция и т.д.

Учитывая изложенные обстоятельства, а также сложность решения подобных задач, особую ценность и первостепенную роль при освоении нового марочного сортамента и совершенствовании существующих режимов непрерывной разливки стали приобретают результаты экспериментальных исследований, выполненные на действующем оборудовании.

Ниже приведены результаты экспериментального изучения температурного поля при разливке непрерывнолитых заготовок сечением 250×300 мм из стали ШХ15СГ в условиях МНЛЗ-3 РУП «Белорусский металлургический завод», впервые выполненные сотрудниками НИЛ «Теория и техника металлургических процессов» (ранее отраслевая лаборатория «Проблемы металлургического производства») БНТУ совместно со специалистами завода в период 1998–2000 гг.

При термометрировании заготовки использована методика, разработанная и неоднократно апробированная специалистами НИЛ ТТМП при проведении промышленных экспериментов при разливке мелкосортных (сечением 125×125 мм) и крупносортных (сечением 250×300 мм, 300×400 мм) заготовок из различных марок стали (углеродистых, кордовых, легированных, трубных) в условиях МНЛЗ-1, 2, 3 РУП «БМЗ» [3, 4]. Для измерения температур в нескольких точках поперечного сечения заготовки использовали гибкий термоблок с вольфрам-ренийевыми термопарами диаметром 0,5 мм. Скорость разливки при проведении эксперимента по измерению температур в слитке сечением 250×300 мм шарикоподшипниковой стали (ШХ15СГ) на МНЛЗ-3 составляла 0,5 м/мин. В процессе вытягивания слитков проходит кристаллизатор длиной 0,8 м и зону вторичного охлаждения общей длиной 2,93 м. В первой секции ЗВО протяженностью 0,47 м расположено три ряда (12 штук) плоскофакельных форсунок, ориентированных на грани слитка. Вторая секция включает также три ряда (12 штук) форсунок типа ТГ, длина секции составляет 0,95 м. В третью секцию протяженностью 1,51 м входят пять рядов форсунок ТГ (20 штук). Расход воды по секциям (зонам) при проведении эксперимента составлял: 1 зона – 15,5; 2 зона – 12,2; 3 зона – 7,9 л/мин. Результаты изменения температур в различных точках поперечного сечения заготовки приведены на рисунке 1. Была зафиксирована температура в трех точках: вблизи центра слитка (точка 1), около угла, ближе к широкой грани (точка 3) и в точке 2, находящейся в промежуточной зоне между поверхностью и центром. Точка 1 показывает снятие теплоты перегрева стали на уровне 3–3,5 м металлургической длины, что соответствует прохождению слитком третьей секции ЗВО. После достижения в точке 1 температуры солидуса скорость охлаждения

увеличивается и составляет в среднем 20 град/мин до выхода из тянущего устройства ТУ-2, затем уменьшается и составляет 9–10 град/мин. Для точки 3 характерна практически одинаковая скорость охлаждения до тянущего устройства ТУ-1 (20–22 град/мин), затем она снижается, что объясняется отсутствием принудительного охлаждения поверхности заготовки. Термопара 2 вышла из строя перед ТУ-2, однако и в этом случае характерна практически одинаковая скорость охлаждения металла.

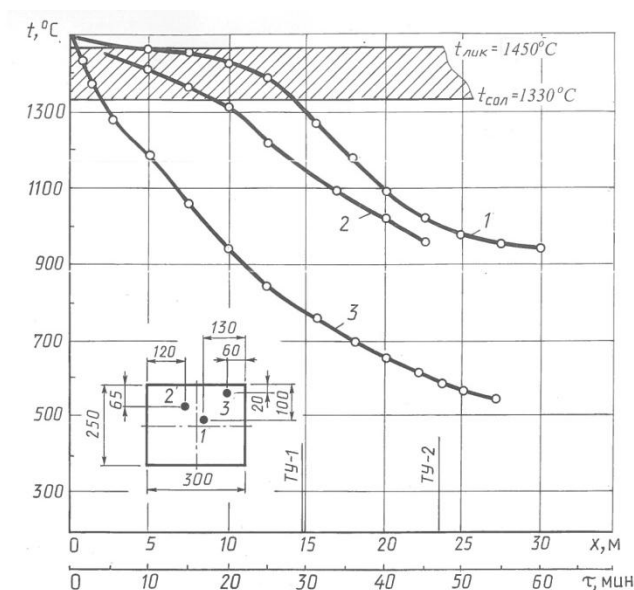


Рисунок 1 – Изменение температур в различных точках сечения заготовки 250×300 мм, сталь ШХ15СГ

При проведении эксперимента предполагался ввод гибкого термоблока таким образом, чтобы одна из термопар оказалась в центральной точке заготовки. Из расположения термопар, зафиксированных после разрезки слитка, очевидно, что термопара 1 находится на некотором удалении от центра заготовки, что не позволило в конкретном случае определить момент достижения центром температуры солидуса (нижней границы двухфазной зоны).

Следует также заметить, что имеющаяся в технической литературе информация о температурах ликвидуса и особенно солидуса для шарикоподшипниковой стали достаточно разноречива.

Согласно работе [5], наиболее высокой точностью при расчете температуры ликвидус углеродистой стали с повышенным содержанием хрома, марганца и других элементов обладают методики [6] и [7]. Расчет, выполненный по указанным методикам, привел к следующим значениям: $t_{лик} = 1385,89$ °С по методике [6] и $t_{лик} = 1432,42$ °С по методике [7]. Согласно данным работ [8, 9] температура ликвидус составляет 1450 °С. Учитывая, что температурный диапазон кристаллизации шарикоподшипниковой стали по разным данным составляет 120–200 °С, рассчитанные по методикам [6, 7] значения $t_{лик}$ имеют достаточно большую погрешность. Расчет температуры с использованием методики [5] дает более точные результаты, а именно для рассматриваемой марки стали $t_{лик}$ составляет 1451,7 °С.

При определении температуры солидуса шарикоподшипниковых марок стали, например, в работе [8] для стали ШХ15 это значение принимается 1230 °С, авторы работы [9] используют в расчетах значение $t_{сол} = 1340$ °С, согласно экспериментальным данным, приведенным в работе [10], температура солидуса стали ШХ15СГ составляет 1317 °С, стали ШХ15 – 1331 °С. Расчет по методике, приведенной в работе [5], в соответствии с которой влияние различных элементов на температуру кристаллизации определяют по диаграммам состояния для каждого элемента, дает значение температуры солидуса 1370 °С. Следует отметить, что испытания, выполненные в лаборатории Ченстоховского политехнического института (Польша), показали, что при температуре 1350 °С образец стали ШХ15СГ, произведенный на РУП «БМЗ», находился в двухфазном состоянии. На основании изложенного полагаем, что наиболее близким к действительности следует считать значение температуры солидуса для стали ШХ15СГ 1320–1330 °С. Вместе с тем, при обогащении расплава ликвирующими примесями это значение может изменяться и для более точного определения температуры солидуса необходимо выполнять перерасчет.

Таким образом, впервые получены экспериментальные результаты термометрирования непрерывнолитой заготовки из шарикоподшипниковой стали (ШХ15СГ) в условиях действующей МНЛЗ-3

РУП «БМЗ», которые имеют первостепенное значение для теории и технологии непрерывной разливки стали. Это позволит осуществить теоретические исследования процессов затвердевания и охлаждения непрерывнолитых слитков из специальных марок стали, базирующиеся на математическом моделировании и решении поставленной задачи численными методами, параметрической идентификации модели и разработке рекомендаций по рациональным режимам разливки, обеспечивающих требуемое качество заготовки.

Список литературы

- 1. Затвердевание** стального слитка в изложнице: Методы исследования режимов затвердевания и охлаждения. Справочник / В.И. Тимошпольский [и др.]. – Минск: Выш. шк., 2003. – 223 с.
- 2. Комплексная** технология при производстве шарикоподшипниковой стали ШХ15СГ в условиях РУП «Белорусский металлургический завод» / Тимошпольский [и др.] // *Литье и металлургия*. – 2001. – № 4. – С. 97–102.
- 3. Стальной слиток.** Затвердевание и охлаждение / Ю.А. Самойлович [и др.]. – Минск: Беларуская навука, 2000. – Т. 2. – 583 с.
- 4. Тимошпольский, В.И.** Теплотехнологические основы металлургических процессов и агрегатов высшего технического уровня / В.И. Тимошпольский. – Минск: Наука и техника, 1995. – 256 с.
- 5. Расчет** температуры ликвидус стали / А.Н. Смирнов [и др.] // *Сталь*. – 1996. – № 3. – С. 15–19.
- 6. Hirai, M.** Tetsu to Hagane / M. Hirai, K. Kanamru, H. Mori. – 1969. – V. 52. – P. 85.
- 7. Andrews, K.W.** Solidification ranges of steel / K.W. Andrews // A note submitted to the alloy phase diagram date Committee of the Metal Society. – 1981. – P. 1–8.
- 8. Totefaute, W.** Archive f.d. Eisenhüttenwesen / W. Totefaute, A. Spon Heuer, H. Bennek. – 1935 (May). – H. 11.
- 9. Хасин, Г.А.** Теплофизические и электрические характеристики ряда легированных сталей и сплавов при высоких температурах / Г.А. Хасин, Л.В. Дьяконова // *Проблемы стального слитка: сб. науч. тр.* – 1969. – Т. 4. – С. 71–85.

10. Самойлович, Ю.А. Затвердевание стальных слитков квадратного сечения // *Металлургическая теплотехника*: Тр. ВНИИМТ. – Свердловск: Среднеурал. кн. изд-во, 1965. – № 12. – С. 96–113.

УДК 621.774

Н.И. ИВАНИЦКИЙ, канд. техн. наук,
Н.В. СОРОКИН (БНТУ)

ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ ПРОШИВНЫХ ОПРАВОК МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА В УСЛОВИЯХ ОАО «ЗАВОД ЛЕГМАШ»

Проблема производства стальных бесшовных горячекатанных труб весьма актуальна, так как они находят весьма широкое применение в качестве конструкционных труб в строительстве, машиностроении, нефтяной промышленности и др. В настоящее время трубоброкатное производство Республики Беларусь ставит своей задачей повысить стойкость прошивных оправок отечественного производства не ниже 200 проходов. Эксплуатационная стойкость прошивных оправок в значительной мере определяет качество внутренней поверхности полых заготовок, их геометрические параметры, производительность процесса прошивки и, в конечном итоге, себестоимость выпускаемой продукции.

Прошивные оправки в процессе эксплуатации работают в тяжелых условиях. Одним из наиболее опасных видов изнашивания прошивных оправок является адгезионное изнашивание [1]. При высоких скоростях скольжения и давления появляются чистые от пленок металлические поверхности и между ними образуются адгезионные связи. В результате на одной поверхности трения образуются углубления, а на другой – вырванные частицы, которые вызывают интенсивное разрушение трущихся поверхностей. При высоких температурах происходит сваривание, что является причиной отказа в работе прошивных оправок. Одним из путей предупреждения схватывания металлических поверхностей является снижение прочности адгезионной связи [2]. Достаточно эффективно это может достигаться разделением поверхностей трения жидким или

твердым смазочным материалом. При использовании жидкостной смазки коэффициент трения минимален (0,005–0,01), а при использовании твердой смазки коэффициент трения несколько выше (0,02–0,15). В качестве твердых смазочных материалов применяют графит, дисульфид молибдена. Оксидный слой на поверхности оправки также может выступать в качестве смазки и защитного покрытия в процессе прошивки [3].

Также частым дефектом в ходе работы прошивной оправки является оплавление носика. Как видно из рисунка 1, существующие в блоке структурные дефекты в процессековки не исчезают и переходят именно на носик прошивной оправки [4]. Было предложено для недопущения оплавления носика и повышения стойкости прошивной оправки увеличить степень укова заготовки.

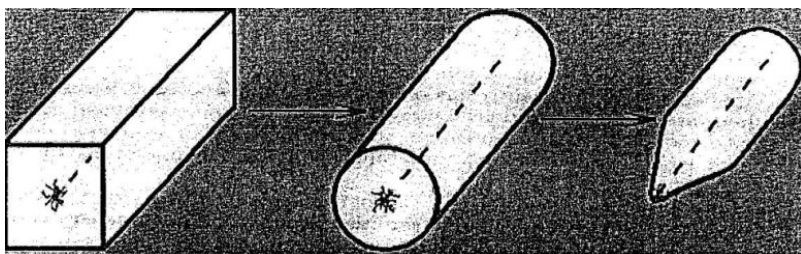


Рисунок 1 – Технологическая схема изготовления прошивных оправок из поковок

В условиях ОАО «Завод Легмаш» прошивные оправки изготавливаются из стали 20ХН4ФА с последующей высокотемпературной оксидацией в шахтных печах. При этом на оправке образуется оксидный слой толщиной 0,1–0,5 мм, который при эксплуатации оправки служит прослойкой между основным телом прошивной оправки и внутренней частью гильзы бесшовной трубы для предотвращения схватывания (заваривания) прошивной оправки в заготовке трубы.

Из литературных источников [1, 2] известно, что при высокотемпературной оксидации (900–1000 °С) на поверхности металла формируется слой, состоящий из оксидов FeO (вюстит), Fe₂O₃ (гематит), и Fe₃O₄ (магнетит). Наличие в составе оксидной пленки FeO неблагоприятно сказывается на ее сплошности, так как он является

внутренним слоем и легко отслаивается, поэтому при формировании оксидного слоя следует избегать образования вюстита. Как видно из рисунка 2, интенсивное образование вюстита происходит в температурных пределах от 700 °С до 800 °С и от 1100 °С до 1200 °С. Из диаграммы изотермического превращения оксидов железа следует, что для уменьшения количества FeO необходимо проводить очень медленное охлаждение в интервале температур 600–200 °С, либо изотермическую выдержку в этом интервале [5]. Изотермическая выдержка при температуре 420–440 °С во время охлаждения позволит добиться более полного превращения FeO в Fe₃O₄.

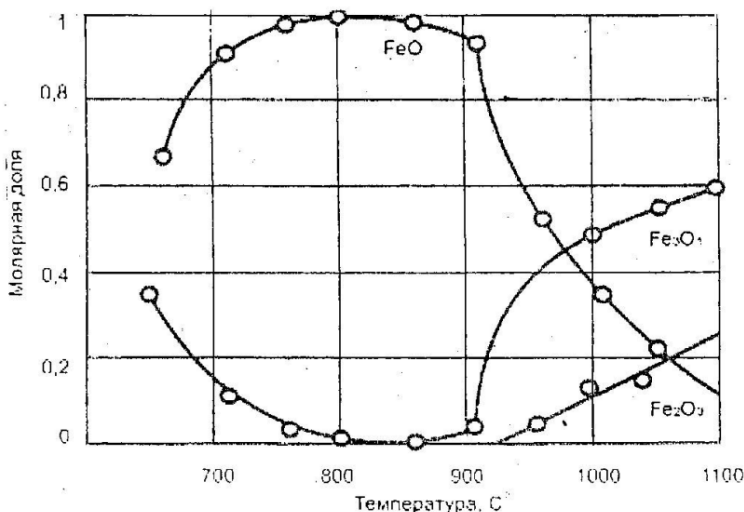


Рисунок 2 – Количественная доля оксидов в зависимости от температуры нагрева

В условиях ОАО «Завод Легмаш» прошивные оправки подвергаются оксидации при температуре 900 °С в течение 6 ч, после чего происходит охлаждение оправок вместе с печью до температуры 300 °С. Для проведения производственных испытаний было подготовлено 2 партии прошивных оправок. Оправки 1-й партии были изготовлены из блюма с обычной степенью укова, а оправки 2-й партии – из блюма с повышенной степенью укова. Было изготовле-

но по 10 оправок каждой партии. После проведения высокотемпературной оксидации по указанному выше режиму прошивные оправки были направлены на производственные испытания. Результаты производственных испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Стойкость прошивных оправок

Партия оправок	№ п/п	Толщина оксидного слоя, мкм	Твердость стальной основы, hb	Количество проходов	Среднее значение количества проходов
I группа	1	239	213–209	200	126
	2	236	217–212	120	
	3	241	215–209	111	
	4	239	213–210	251	
	5	250	217–209	148	
	6	246	215–209	200	
	7	210	217–212	80	
	8	197	215–209	52	
	9	235	217–212	124	
	10	242	217–209	240	
II группа	1	236	217–212	116	149
	2	241	215–209	155	
	3	238	213–210	251	
	4	210	217–209	84	
	5	246	215–209	284	
	6	250	217–212	210	
	7	192	217–212	88	
	8	235	217–212	210	
	9	242	217–209	263	
	10	239	215–209	126	

Как видно из таблицы, прошивные оправки, изготовленные из бьюма с повышенной степенью укова и прошедшие высокотемпературную оксидацию, показали более высокую (на 18–20 %) эксплуатационную стойкость по сравнению с оправками 1-й партии. Снижение дефектности носовой части оправок обеспечило более высокую прочность и, как следствие, повышение долговечности прошивного инструмента.

Следует отметить также несколько характерных особенностей изнашивания оправок. Во-первых, существенная разбежка толщины

оксидного слоя от 192 мкм до 250 мкм, что оказывает влияние на долговечность оправок. Видимо, это обусловлено особенностями расположения оправок в печной садке. Во-вторых, отсутствие прямой корреляции между толщиной оксидного слоя и долговечностью оправки. Можно отметить, что при толщине оксидного слоя менее 200 мкм стойкость оправок резко снижается до 80–50 проходов. Возможно, это обусловлено строением оксидного слоя (рисунок 3).

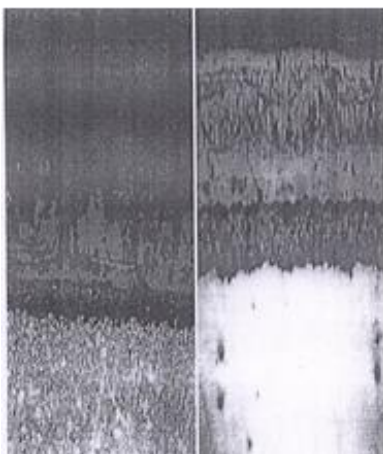


Рисунок 3 – Микроструктуры оксидных слоев на стали 20ХН4ФА после термической обработки: $t = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 6\text{ ч}$ ($\times 200$)

Таким образом, повышение степени укова заготовки, обеспечение равномерности оксидирования всей партии (не менее 200 мкм) обеспечивают повышение долговечности прошивных оправок на 18–20 %. Предполагаемый экономический эффект при этом может составить примерно 17 руб. на 1 оправку.

Список литературы

1. Берштейн, М.Л. Термомеханическая обработка металлов и сплавов. В 2 т. : т. 1 / Под общей редакцией М.Л. Берштейна. – М.: Металлургия, 1968. – 596 с.

2. Берштейн, М.Л. Термомеханическая обработка металлов и сплавов. В 2т. : т. 2 / Под общей редакцией М.Л. Берштейна. – М.: Металлургия, 1968. – 576 с.

3. Луценко, В.А. Влияние параметров высокоскоростной термомеханической обработки на процессы окисления углеродистой стали / В.А. Луценко // Литье и металлургия. – 2005. – № 2. – С. 96–98.

4. Удот, А.Ю. Исследование путей повышения стойкости прошивных оправок производства ОАО «Завод Легмаш»: маг. диссертация: 1-42 80 01 / А.Ю. Удот. – Минск: Металлургия, 2012. – 166 с.

5. Окисление металлов; под ред. Бенара Ж. перев. с франц. – Металлургия, 1969. –Т. II. – 444 с.

6. Сорокин, Н.В. Изучение причин низкой стойкости прошивных оправок и разработка технологических рекомендаций по повышению их долговечности: маг. диссертация: 1-42 81 01 / Н.В. Сорокин. – Минск, 2016. – 67 с.

УДК 669.186.6

П.Э. РАТНИКОВ, канд. техн. наук,
Г.А. РУМЯНЦЕВА, канд. техн. наук (БНТУ),
С.Л. ШЕНЕЦ (ГНУ ФТИ НАНБ)

ИССЛЕДОВАНИЯ УГАРА ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ВЫПЛАВКЕ ЧЕРНЫХ СПЛАВОВ В ИНДУКЦИОННЫХ ПЕЧАХ ПОВЫШЕННОЙ ЧАСТОТЫ

В продолжение проведенных работ [1–3] по определению угара легирующих элементов при выплавке черных сплавов в индукционных тигельных печах повышенной частоты были проведены дополнительные исследования в этом направлении. С этой целью были проведены опытно-промышленные плавки черных сплавов в печах различной емкости в разных научных организациях Республики Беларусь.

Плавки в филиале БНТУ «Научно-исследовательский политехнический институт»

С целью определения влияния частоты печи на величину угара легирующих элементов были проведены опытные плавки чугуна ЧХ2 в индукционной тигельной печи ИЧТ-0,06/400 в условиях НИИЛ «Литейные технологии» филиал БНТУ «Научно-исследовательский политехнический институт». Характеристики печи приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики ИЧТ-0,06/400

Наименование	Единица измерения	Величина
Емкость полезная	т	0,06
Мощность печи: - по электродвигателю питающего генератора - потребляемая установкой электропечи	кВт	50 76
Число фаз: - питающей сети - контурной цепи	Ед.	3 1
Номинальное напряжение: - питающей сети - контурной цепи	В	380/220 400
Частота тока: - питающей сети - контурной цепи	Гц	50 2400
Температура перегрева металла	°С	1600
Производительность	т/ч	0,055
Расход воды на охлаждение индуктора, конденсаторной батареи и преобразователя	м ³ /ч	2,63
Избыточное давление воды в индукторе	Атм.	0,12

Были проведены плавки жаростойкого чугуна ЧХ2 (ГОСТ 7169–75) с последующей разливкой в кокиль.

В качестве шихтовых материалов применялись:

- сталь 5кп (ГОСТ 7417–75);
- чугун СЧ20 (ГОСТ 4757–91);
- ферромарганец ФМн78 (ГОСТ 4757–91);
- ферросилиций Фс90 (ГОСТ 1415–93);
- феррохром ФХ800А (ГОСТ 4757–91);

– алюминий марки АВ87 (ГОСТ 295–98).

Перед началом плавки шихтовые материалы проходили входной контроль с целью определения истинного химического состава. Для этих целей применялся оптико-эмиссионный стационарный спектрометр FOUNDRY-MASTER UVR, изготовленный фирмой Worldwide Analytical Systems AG, Германия (зарегистрирован в Государственном реестре средств измерений № РБ0311351407 и допущен к применению в Республике Беларусь с 25 сентября 2007 г.). Данные входного контроля приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Данные входного контроля шихтовых материалов

Наименование материала	ГОСТ	Марка	C	Si	Mn	Ni	V	Mo	Cu	Cr	P	S	Al	Ti	прочие
Чугун заготовки	4757-91	СЧ20	3,60	2,04	0,65	0,10	0,03	0,02	0,13	0,00	0,08	0,11	0,00	0,03	
Лом стальной	7417-75	5 кп	0,06	0,02	0,28	0,01		0,02	0,16	0,04	0,02	0,01			
Ферромарганец	4755-91	ФМн78	7,00	6,00	78,00						0,05	0,02			
Феррохром	4757-91	ФХ-800А	7,52	0,44						69,50	0,02	0,05	0,58	0,10	
Ферросилиций	1415-93	ФС90	0,10	90,00	0,30					0,20	0,03	0,02	3,50		
Алюминий	295-98	АВ87		2,30					2,36				93,00		

Опытные плавки проводились по инструкциям, утвержденным совместно представителями НИЛ ТТМП и НИИЛ «Литейные технологии». Технология плавки приведена ниже.

Плавка № 1. Вначале в нижнюю часть тигля печи загружали 5 кг стального лома для защиты тигля печи от механических разрушений при завалке (мелкая высечка стали 5кп). Затем загружали феррохром ФХ-800А (1,2 кг) и ферросилиций ФС90 (1 кг) с добавлением чугунного лома, затем по мере расплавления шихты производили довалку чугунным ломом (все в завалку и подвалку 38,5 кг). После полного расплавления шихты температуру расплава доводили до 1480–1490 °С и за 3–5 мин до окончания плавки подавали ферромарганец ФМн78 (0,15 кг). Разливку производили в подогретый газовой горелкой до температуры 800 °С ковш, в который предварительно подавали алюминий и модификатор. Расплав разливали в кокиль.

Плавка № 2. Основным отличием этой плавки от предыдущем была завалка ФХ-800А (1 кг) и ферросилиций ФС90 (1 кг) не на дно тигля в начале плавки, а уже в расплав.

Для определения металлургического пригара ковша взвешивался до и после разливки чугуна, также были взвешены шлак и всплески (собраны после остывания). Образец на химический анализ брали из прибыльной части отливки. Химический анализ проводился при использовании того же спектрометра FoundryMaster UVR. Химическому анализу подвергались следующие элементы: С, Si, Mn, Cr, P, S.

В таблицах MS EXCEL рассчитывался средний химический состав металлошихты и по результатам сравнения с химическим анализом определяли угары основных легирующих элементов. Результаты расчетов приведены в таблицах 3, 4.

Таблица 3 – Угар легирующих элементов в первой плавке

Наименование материала	ГОСТ	Марка	C	Si	Mn	Ni	V	Mo	Cu	Cr	P	S	Al	Ti	прочие	Масса кг
Чугун заготовки	4757-91	С420	3,80	2,04	0,60	0,11	0,03	0,01	0,14	0,01	0,08	0,11	0,00	0,03		38,5
Лом стальной	7417-75	5 кп	0,06	0,02	0,28	0,01		0,02	0,16	0,04	0,02	0,01				5
Ферромарганец	4755-91	ФМн78	7,00	6,00	78,00						0,05	0,02				0,15
Феррохром	4757-91	ФХ-800А	7,52	0,44						69,50	0,02	0,05	0,58	0,10		1,2
Ферросилиций	1415-93	ФС90	0,10	90,00	0,30					0,20	0,03	0,02	3,50			1
Алюминий	295-98	АВ87		2,30					2,36				93,00			0,050
Модификатор															98,00	0,050
% в шихте			3,41	3,70	0,79	0,10	0,03	0,01	0,14	1,83	0,070	0,095	0,19	0,02	0,11	45,85
Масса в шихте, кг			1,37	1,70	0,36	0,04	0,01	0,06	0,84	0,632	0,044	0,09	0,01	0,05	0,05	45,95
Угар элементов, %			0,39	0,00	21,0	0,0	19,0	22,0	0,85	0,73	10,0	0,0	89,0	15,0	0,0	0,0
Масса в раславе, кг			1,50	2,70	0,28	0,04	0,01	0,06	0,26	0,03	0,04	0,01	0,01	0,05	0,05	45,19
Состав сплава			3,323	3,77	0,64	0,095	0,022	0,008	0,136	1,622	0,06	0,09	0,03	0,02	0,10	
Требуемый состав, %			3-3,8	2-3	<1,0	<1	<0,15	<0,10	<0,04	1-2	<0,3	<0,12	<0,1	0		
Результаты химанализа			3,32	4,20	0,639	0,0953	0,0222	0,0077	0,136	1,62	0,0624	0,0919	0,0034	0,014		

Таблица 4 – Угар легирующих элементов во второй плавке

Наименование материала	ГОСТ	Марка	C	Si	Mn	Ni	V	Mo	Cu	Cr	P	S	Al	Ti	прочие	Масса кг
Чугун заготовки	4757-91	С420	3,80	2,04	0,60	0,11	0,03	0,01	0,14	0,01	0,08	0,11	0,00	0,03		38,5
Лом стальной	7417-75	5 кп	0,06	0,02	0,28	0,01		0,02	0,16	0,04	0,02	0,01				5
Ферромарганец	4755-91	ФМн78	7,00	6,00	78,00						0,05	0,02				0,15
Феррохром	4757-91	ФХ-800А	7,52	0,44						69,50	0,02	0,05	0,58	0,10		1
Ферросилиций	1415-93	ФС90	0,10	90,00	0,30					0,20	0,03	0,02	3,50			1
Алюминий	295-98	АВ87		2,30					2,36				93,00			0,050
Модификатор															98,00	0,050
% в шихте			3,39	3,72	0,80	0,10	0,03	0,01	0,14	1,54	0,070	0,095	0,19	0,02	0,11	45,65
Масса в шихте, кг			1,35	1,70	0,36	0,04	0,01	0,06	0,70	0,032	0,043	0,09	0,01	0,05	0,05	45,75
Угар элементов, %			1,0	0,0	16,7	0,0	28,0	21,0	0,0	2,5	12,0	0,0	74,0	44,0	0,0	0,0
Масса в раславе, кг			1,44	1,70	0,30	0,04	0,01	0,06	0,69	0,03	0,04	0,02	0,01	0,05	0,05	45,07
Состав сплава			3,204	3,77	0,674	0,096	0,018	0,009	0,140	1,521	0,06	0,10	0,043	0,013	0,10	
Требуемый состав, %			3-3,8	2-3	<1,0	<1	<0,15	<0,10	<0,04	1-2	<0,3	<0,12	<0,1	0		
Результаты химанализа			3,2	4,2	0,674	0,0965	0,0184	0,0085	0,14	1,52	0,0617	0,1	0,043	0,013		

Сопоставительный анализ таблиц 3 и 4 показывает:

– угары хрома в первой плавке существенно превосходят угары второй плавки, соответственно 10,5 % и 2,5 %, что объясняется завалкой ферросплавов в первой плавке в завалку, а во второй в расплав;

– угары марганца составляют соответственно 21 и 16,7 % и могут объясняться погрешностью временного интервала между вводом ферромарганца и сливом расплава;

– кремния в образце оказалось больше, чем в исходной шихте, вследствие протекания тигельной реакции (переход кремния из футеровки в расплав);

– угары углерода, ванадия, молибдена, меди находятся в сопоставимых диапазонах и различия могут объясняться химической сегрегацией данных элементов в образцах.

Плавки в ГНУ ФТИ НАНБ. Плавки проводились в «Лаборатории высоких давлений и специальных сплавов» на печи ИТПЭ-0,16ТГ, характеристики которой приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Основные характеристики печи ИТПЭ-0,16ТГ

Наименование	Единица измерения	Величина
Емкость полезная	т	0,16
Мощность печи:	кВт	170
Номинальное напряжение на входе	В	380
Число фаз: - питающей сети - контурной цепи	Ед.	3 1
Напряжение на выходе (действующее значение) - номинальное - диапазон изменений	В	800 200–800
Частота тока: - питающей сети - контурной цепи	Гц	50 4000–2400
Номинальный ток на выходе	А	300
Температура перегрева металла	°С	1600
Расход воды на охлаждение индуктора, конденсаторной батареи и преобразователя	м ³ /ч	3,8
Перепад давлений на входе и выходе	кгс/см ²	0,3

Плавка № 1. В печи проводилась плавка экспериментальной стали следующего химического состава (таблица 6).

Таблица 6 – Химический состав экспериментальной стали

Элемент	C	Si	Mn	Ni	V	Mo	Cu	Cr	P	S	Al	Ti
Содержание, %	0,35–0,55	1,2–1,6	2,3–2,8	1,2–1,6	0,2–0,3	0,4–0,6	<0,3	1,4–1,8	<0,03	0,03	<0,01	<0,1

В качестве шихтовых материалов применяли:

- возвратный стальной лом стали 5ХНМ (ГОСТ 5950–73);
- возвратный стальной лом 08кп (ГОСТ 4757–91);
- возвратный лом из чугуна СЧ20 (ГОСТ 1412–85);
- покупной лом категории Б8 (ГОСТ 2787–75);
- ферросилиций ФС45 (ГОСТ 1415–93);
- ферромолибден ФМо60 (ГОСТ 4759–91);
- ферромарганец ФМн95мет (ГОСТ 4755–91);
- феррованадий ФВд-40,50 (ГОСТ 27130–86).

Химический состав возвратного лома (сталь 5ХНМ, сталь 08кп и чугун СЧ20) и ферросплавов был известен. Лом категории Б8 являлся покупным. Согласно ГОСТ 2787–75, определяющему стандарты лома черных металлов, к категории лома Б8 относятся лом и отходы конструкционных сталей, легированных никелем и молибденом и их сочетание с хромом, кремнием марганцем и другими элементами кроме вольфрама. В связи с этим для точного определения состава металлозавалки и расчета угара легирующих элементов возникла необходимость в определении точного химического состава лома категории Б8. Для этого был использован лазерный спектрометр SciAps Z 200С+ находящийся в государственном научном учреждении «Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси». Результаты анализа показаны на рисунке 1.

После получения результатов химического состава лома была проведена опытная плавка в ИТПЭ-0,16ТГ. Технология плавки выбрана следующая. На дно тигля сначала загружался возврат стали 08кп, по мере его расплавления добавляли возврат стали 5ХНМ и лом Б8. После получения расплава добавляли ферросилиций. За 3–5 минут до разливки добавляли ферромолибден, ферромарганец и феррованадий.

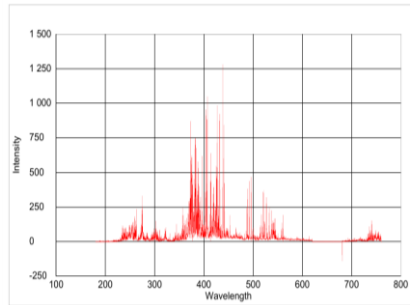
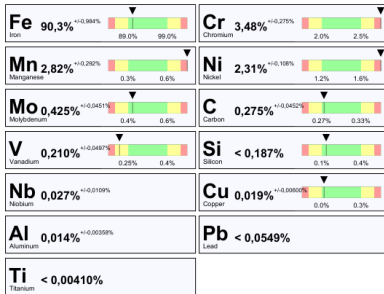


Рисунок 1 – Результаты спектрального анализа образца лома Б8 по данным спектрометра SciAps Z 200C+

После разливки из прибыльной части отливок брался образец для проведения спектрального анализа, результаты приведены на рисунке 2.

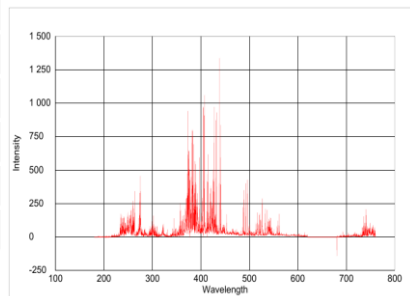
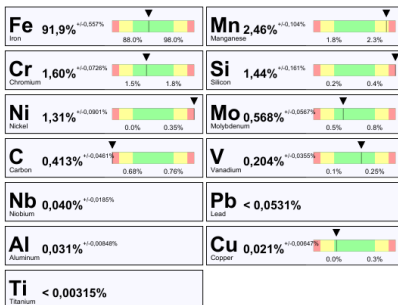


Рисунок 2 – Результаты спектрального анализа экспериментальной стали по данным спектрометра SciAps Z 200C+

Расчет угаров легированных элементов определялся методом подбора при помощи программы «Расчет шихты» и данных рисунков 2. Результаты представлены в таблице 7.

Как видно из таблицы 7 угар элементов составил: C – 14 %; Si – 3 %; Mn – 17,7 %; Ni – 4,8 %; V – 5,9 %; Mo – 3,9 %; Cu – 6 %; Cr – 3,2 %.

Таблица 7 – Результаты расчета угаров легированных элементов

Материал	ГОСТ	Марка	C	Si	Mn	Ni	V	Mo	Cu	Cr	P	S	Al	Ti	Масса, кг
Лом стальной	5950-73	5ХНМ	0,55	0,25	0,65	1,6	0,1	0,23	0	0,65	0,020	0,020	0	0	40
Лом стальной	2787-75	категория Б8	0,28	0,18	2,82	2,31	0,2	0,43	0	3,48	0,015	0,020	0	0	70
Лом стальной	4757-91	08КП	0,08	0,05	0,52	0,15			0,02	0,15	0,03	0,03			40
Чугун заготовки		СЧ20	3,40	2,04	0,65	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,08	0,02	0,00	0,11	10
Феррохром	4757-91	ФХ-800А	7,52	0,44						69,50	0,02	0,05	0,58	0,10	0
Ферросилиций	1415-93	ФС45	0,2	45	1	0	0	0	0,6	0,5	0,050	0,020	2	0,3	4,5
Ферромolibден	4759-91	ФМо60	0,10	1,00				60,00	0,30		0,05	0,10			1
Ферромарганец	4755-91	Мн95мет	0,2	0,2	95	0	0	0	0	0	0,050	0,020	0	0	2,6
Феррованадий	27130-86	ФВд-40,50	0,52	1,48	2,14		51,6		0,1		0,05	0,02	0,21		0,4
% в шихте			0,45	1,48	2,99	1,38	0,22	0,59	0,02	1,65	0,025	0,022	0,05	0,01	
Масса в шихте, кг			0,81	2,50	5,03	2,32	0,36	0,99	0,04	2,78	0,043	0,036	0,09	0,02	168,1
Угар элементов, %			14,0	3,0	17,7	4,8	5,9	3,9	6,0	3,2	7,0	5,0	95,0	45,0	
Масса в расплаве, кг			0,69	2,42	4,14	2,21	0,34	0,95	0,04	2,69	0,040	0,035	0,00	0,01	
ИТОГО, %			0,412	1,440	2,462	1,312	0,204	0,568	0,021	1,600	0,024	0,021	0,003	0,008	166,682
Требуемый состав, %			0,35-0,55	1,2-1,6	2,3-2,8	1,2-1,6	0,2-0,3	0,4-0,6	<0,3	1,4-1,8	<0,03	<0,03	<0,01	<0,1	
Показания анализатора			0,413	1,44	2,46	1,31	0,204	0,568	0,021	1,6	-	-	-	0,003	

Плавка № 2. Вторая плавка осуществлялась методом переплава возврата стали 20ХН3А и стали 40Х (25 ноября 2018 г.) в той же печи ИТПЭ-0,16ТГ. Перед загрузкой металлошихты в печь брался образец (возврат стали 20ХН3А и 40Х) для определения химического анализа. Анализ проводился при помощи оптико-эмиссионного стационарного спектрометра FOUNDRY-MASTER UVR.

Технология выплавки была выбрана следующей. На дно тигля осуществлялась завалка лома стали 40Х в количестве 25 кг. Затем добавляли 0,4 кг ФС90 (содержание кремния было 95 %) и сверху 63 кг возврата стали 20ХН3А. По мере расплавления выполняли 1-ю и 2-ю подвалки лома 20ХН3А соответственно в количестве 40 и 32 кг. После расплавления и доведения расплава до температуры 1480–1500 °С и 5 мин выдержки добавляли 0,3 кг ФМн88. Через 5 мин сливали металл. Из прибыльной части отливок вырезался образец для химического анализа (снова применялся спектрометр FOUNDRY-MASTER UVR). Результаты химических анализов, расчета шихты для выплавки и определения угара химических элементов приведены в таблице 8.

Как видно из таблицы 8 угар элементов составил: С – 15 %; Мн – 50 %; Ni – 3,5 %; Cr – 7 %.

Высокий угар марганца можно объяснить тем, что плавка проводилась методом переплава легированных отходов, а шихта изначально содержала марганец.

Таблица 8 – Результаты расчета угаров легирующих элементов

Наименование материала	ГОСТ	Марка	C	Si	Mn	Ni	V	Mo	Cu	Cr	P	S	Al	Ti	Масса кг
Возврат 40Х	4757-91	40Х	0,40	0,27	0,50	0,27	0,00	0,00	0,00	0,87	0,03	0,03	0,02	0,00	25
Возврат 20ХНЗА	4757-91	20ХНЗА	0,21	0,26	0,52	2,85	0,00	0,00	0,00	0,78	0,02	0,01	0,02	0,00	125
Ферромарганец	4755-91	ФМн88	2,00	3,00	90,00						0,10	0,02			0,3
Феррохром	4757-91	ФХ-800А	7,52	0,44						69,50	0,02	0,05	0,58	0,10	0
Ферросилиций	1415-93	ФС90(95)	0,10	95,00	0,30					0,20	0,03	0,02	3,50		0,4
Алюминий	295-98	АВ87		2,30					2,36				93,00		0,300
Модификатор															0,000
% в шихте			0,242	0,52	0,69	2,40	0,00	0,00	0,00	0,79	0,024	0,016	0,21	0,00	150,7
Масса шихты, кг			0,37	0,79	1,05	3,63	0,00	0,00	0,01	1,19	0,037	0,024	0,32	0,00	151,00
Угар элементов, %			15,0	7,5	35,0	3,5	0,0	0,0	0,0	7,0	5,0	10,0	36,0	0,0	3,1
Масса в расплаве, кг			0,31	0,73	0,51	3,50	0,00	0,00	0,01	1,11	0,03	0,02	0,03	0,00	148,41
		Состав сплава	0,21	0,49	0,346	2,36	0,00	0,00	0,00	0,75	0,023	0,015	0,02	0,00	
Требуемый состав, %			0,17-0,24	0,17-0,31	0,3-0,6	2,75-3,11	-	-	-	0,6-0,9	<0,025	<0,025	<0,1	0	
Показания анализатора			0,209	0,586	0,345	2,36	-	-	-	0,752	0,027	0,015	0,194	-	

Список литературы

1. Экспериментальное исследование угара легирующих элементов при выплавке хромистых чугунов в индукционных печах / Г.А. Румянцева [и др.] // *Металлургия: Республ. межвед. сб. науч. тр.* – Минск: БНТУ, 2016. – Вып. 37. – С.70–75.
2. Румянцева, Г.А. Новые экспериментальные исследования угара легирующих элементов при выплавке хромистых чугунов в индукционных печах повышенной частоты / Г.А. Румянцева, П.Э. Ратников // *Металлургия: Республ. межвед. сб. науч. тр.* – Минск: БНТУ, 2017. – Вып. 38. – С. 43–50.
3. Румянцева, Г.А. Анализ причин, вызывающих повышенный угар легирующих элементов при выплавке стали в индукционной печи / Г.А. Румянцева, П.Э. Ратников // *Наука – образованию, производству, экономике: материалы 15-й Междунар. науч.-техн. конф. (70-й науч.-техн. конф. проф.-препод. состава, науч. работников, докторантов и аспирантов БНТУ).* – Минск: БНТУ, 2017. – Т 1. – С. 360.

УДК 669.714

А.С. КАЛИНИЧЕНКО, д-р техн. наук,
В.А. ШЕЙНЕРТ,
А.Г. СЛУЦКИЙ, канд. техн. наук,
В.А. КАЛИНИЧЕНКО, канд. техн. наук (БНТУ)

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ МЕДИ, УПРОЧНЕННЫХ БЫСТРООХЛАЖДЕННЫМИ ЧУГУННЫМИ ГРАНУЛАМИ

Для макрогетерогенных композиционных материалов, получаемых методами литья и применяемых в тяжело нагруженных узлах трения, важную роль имеет состав матрицы и армирующего элемента. Если в качестве армирующего элемента в основном используются литые гранулы стали и чугуна, то в отношении состава матрицы имеется широкий спектр материалов, которые удовлетворяют необходимым требованиям к узлам трения.

В настоящей работе обобщены результаты научных и экспериментальных исследований по разработке литейной технологии (твердожидким синтезом) получения композиционных материалов с макрогетерогенной структурой.

Известно, что с использованием литейных технологий композиционные материалы получают двумя способами: соединением твердой и жидкой фаз, а также соединением различных компонентов, находящихся в жидком состоянии (получение псевдосплавов). Использование для армирования композиционных материалов чугунных гранул позволяет не только снизить стоимость подшипников скольжения, но и обеспечить широкий уровень физико-механических и эксплуатационных свойств за счет управления их структурой, которая чувствительна к режимам термообработки.

Ранее выполненные экспериментальные исследования показали перспективность получения композиционных материалов с использованием литейной технологии. В качестве объекта изучения был выбран композиционный материал на основе высокопрочной мар-

ганцовистой бронзы типа БрКМц3-1 и армирующих гранул из серого чугуна. Наличие в бронзе кремния и марганца обеспечивают надежный контакт с армирующим материалом, например чугунными гранулами, за счет их химического взаимодействия с оксидными пленками железа в процессе пропитки композита жидкой бронзой.

Разработанный процесс получения композитов включает три основные технологические операции:

- изготовление чугунных армирующих гранул;
- получение заготовок из высокопрочной бронзы;
- непосредственное получение композита с использованием литейных технологий.

Анализ способов получения гранулированных материалов показал, что применительно к сплавам на основе железа наиболее приемлемым вариантом является разбрызгивание жидкого металла под действием центробежных сил. Данная схема была положена в основу модернизации лабораторной установки, на которой отработывались технологические режимы гранулирования чугуна и изготавливались опытные образцы материала [1].

В качестве базового высокоуглеродистого сплава на начальном этапе использовали серый чугун с пластинчатым графитом типа СЧ20. Плавка чугуна осуществлялась на индукционной тигельной печи ИСТ006 с кислой футеровкой с последующим его гранулированием, сушкой и рассевом по фракциям и финишной специальной обработкой. В качестве примера на рисунке 1 приведена фотография гранул для непосредственного их применения в качестве армирующего материала композита.



Рисунок 1 – Армирующие чугунные гранулы

Для получения марочного состава бронзы возможны различные сочетания шихтовых материалов. Обычно применяют шихту, состоящую из 50–60 % свежих металлов, 25–35 % оборотного сплава и 10–12 % покупного лома. Также возможно вести плавку полностью на вторичных сплавах. В конкретном случае в качестве шихтовых материалов при получении такой марки бронзы использовались электролитическая медь, кристаллический кремний марки КР1 и медь-марганцевая лигатура. Медь-марганцевую лигатуру получали методом металлотермического восстановления из смесей на основе оксидов меди и марганца и порошка алюминия по методике, описанной в работах [2]. На основе термодинамических расчетов были подобраны составы восстановительных смесей, позволяющие получать слитки лигатуры с высоким металлургическим выходом. Плавку бронзы проводили в индукционной тигельной печи, при этом вначале загружали чистую медь и расчетное количество лигатуры медь-марганец, затем все покрывали слоем сухого древесного угля для исключения контакта жидкого расплава с атмосферой. После расплавления всей шихты и достижения требуемой температуры сплав раскисляли фосфористой медью в количестве 0,2 % от массы шихты и покрывали хорошо просушенным флюсом в количестве 2–3 % от массы шихты. Затем в расплав вводили расчетное количество кремния, что вызывало рост температуры до 1250–1300 °С за счет экзотермического процесса и после непродолжительной выдержки полученная бронза выпускалась в ковш с последующей разливкой по литейным формам.

Полученные отливки бронзы при необходимости очищались от пригара и на токарном станке разрезались на мерные заготовки (рисунок 2).



a



б

Рисунок 2 – Общий вид бронзовой отливки (*a*) и заготовок для получения композита (*б*)

В основу разработанной технологической схемы получения композитов положен способ совмещения матрицы и упрочняющей фазы с применением высокоскоростной плавки на индукционной установке. Для эффективного управления процессом создан комплексный аппарат управления, который обеспечивает контроль над процессом нагрева исходных компонентов до температуры плавления бронзы, пропитку полученной жидкой фазой армирующих железоуглеродистых гранул, последующую выдержку, с целью удаления образовавшихся газов в процессе и охлаждения композита по заданному режиму.

По разработанной методике [3] были выполнены экспериментальные исследования процесса получения композитов. Установлено, что вариант загрузки компонентов, при котором на дно тигля загружаются заготовки бронзы, а сверху засыпается расчетное количество чугунных гранул, является более предпочтительным, так как он обеспечивает более эффективную пропитку армирующего материала жидкой бронзой. При этом облегчается удаление газов в процессе формирования композита. На рисунке 3 представлена фотография опытного образца композита.



Рисунок 3 – Общий вид опытного образца композита

Для оценки эффективности процесса полученные образцы композита разрезали в продольном и поперечном направлениях. На рисунке 4 приведены фотографии макроструктуры композита.



Рисунок 4 – Макроструктура композита в продольном (а) и поперечном (б) направлениях

Из фотографий видно, что армирующие чугунные гранулы равномерно распределены в объеме материала, как в продольном, так и поперечном направлениях. Наличие такой макроструктуры обеспечивает высокие эксплуатационные характеристики композита при его использовании в тяжело нагруженных узлах трения.

Таким образом, на основании экспериментальных исследований разработаны технологические принципы получения композитов на основе высокопрочной бронзы и чугунных армирующих гранул с использованием литейных и металлургических методов.

Список литературы

- 1. Влияние** условий получения быстроохлажденных гранул на основе железа на свойства композиционных материалов, формируемых литейной технологией / А.С. Калиниченко [и др.] // *Литье и металлургия*. – 2017. – № 1. – С. 136–143.
- 2. Технологические** особенности получения силицидов на основе меди, никеля и титана для катодов-мишеней / И.А. Иванов [и др.] // *Металлургия: Республ. межведом. сб. науч. тр.* – Минск: БНТУ, 2017. – Вып. 38. – С. 84–90.
- 3. Особенности** получения медно-чугунных композитов с использованием литейных технологий / А.С. Калиниченко [и др.] // *Металлургия: Республ. межведом. сб. науч. тр.* – Минск: БНТУ, 2017. – Вып. 38. – С. 101–105.

А.З. СКУРАТОВИЧ,
В.А. ЗЕЛЕНИН, д-р. техн. наук,
А.Т. ВОЛОЧКО, д-р. техн. наук
(ФТИ НАН Беларуси)

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ СИЛИЦИДНЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МИШЕНЕЙ МЕТОДОМ ЛИТЬЯ. МЕТОДИКА РАСЧЕТА ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИЛИЦИДНЫХ СПЛАВОВ

Введение. Одними из самых наукоемких и технологически сложных отраслей электронной промышленности являются микро- и нанoeлектроника, охватывающие вопросы исследования, разработки и применения интегральных микросхем (ИМС). Развитие интегральных микросхем шло по пути уменьшения габаритных размеров, увеличения функциональных возможностей и ужесточения условий эксплуатации, что обуславливает необходимость повышения параметров тонкопленочных элементов, в частности, резистивных.

Встроенные в токопроводящие системы ИМС тонкопленочные резистивные элементы все шире применяют взамен диффузионных резисторов, что дает ряд преимуществ: низкий температурный коэффициент сопротивления, низкую паразитную емкость, более высокие радиационную стойкость и степень интеграции ИМС. Разработаны новые многокомпонентные резистивные материалы, обладающие лучшими электрофизическими свойствами и стабильностью, по сравнению с традиционными. К таким материалам относятся многокомпонентные системы на базе силицидов переходных, тугоплавких и редкоземельных металлов (Cr, Co, Ni, Mo, Ta, Y).

Основными способами получения резистивных материалов, в том числе в виде мишеней вакуумных распылительных установок, являются вакуумное литье, осаждение из газовой фазы, формование заготовок мишеней методом порошковой металлургии. При этом особый интерес представляет получение заготовок мишеней методом литья, ввиду ряда преимуществ по плотности, равномерности и

однородности распределения их элементного и фазового состава по сечению отливок.

Разработка технологии изготовления мишеней из резистивных материалов методом литья требует решения вопросов, связанных с высокими температурами плавления и литья высококремниевых сплавов, с их повышенными газонасыщенностью и хрупкостью, с трудностями механической обработки заготовок мишеней [1].

Первоочередным вопросом при создании новых резистивных материалов является вопрос о выборе компонентов и составлении систем резистивных сплавов. Наиболее изученными в настоящее время являются резистивные пленки системы Cr–Ni–Si. Однако со времени разработки резистивных сплавов этой системы серий МЛТ (МЛТ-3) и РС (РС3710) прошло почти 50 лет. Более высокую термическую стабильность и трещиностойкость мишеней можно обеспечить введением в них тугоплавких и редкоземельных металлов, что стало возможным в связи решением проблемы фракционирования сплавов путем отказа от технологии получения пленок методом испарения и разработке метода распыления мишеней.

Целью настоящей работы является разработка четырехкомпонентного резистивного сплава системы Co–Mo–Y–Si со сниженными температурами плавления для изготовления мишеней и катодов вакуумных установок методами литья.

Для достижения поставленной цели был разработан поэтапный метод расчета четырехкомпонентного сплава, включающего переходный металл (Co), тугоплавкий металл (Mo), РЗМ (Y) и кремний (Si) эвтектического состава. Проведен расчет температуры плавления и координаты эвтектик в системе Mo–Co–Y–Si.

Практическая значимость работы связана с перспективностью разработки технологии изготовления мишеней из резистивных сплавов эвтектических составов методом литья.

Методика расчета температур плавления и составов эвтектик в различных двух и многокомпонентных системах сплавов приведена в работе [2]. Исходными данными предложенной методики расчета являются температуры плавления входящих в эвтектики компонентов, которыми могут быть чистые элементы, химические соединения или твердые растворы предельной растворимости.

При поэтапном определении температуры плавления эвтектики много-компонентной системы сначала проводят расчет эвтектиче-

ской температуры компонентов, разбитых по парам в порядке убывания температур их плавления. Коэффициент эвтектической температуры каждой пары определяют по формуле

$$T_{\text{эвт}} = K_{\text{эт}}(T_1 + T_2). \quad (1)$$

На следующем этапе расчет эвтектической температуры между эвтектиками или с включением в расчет оставшихся непарных компонентов проводят с уточненными значениями коэффициента $K_{\text{эт}}$.

Расчет масштабного температурного параметра X , используемого при определении коэффициента эвтектической температуры $K_{\text{эт}}$, проводят по формуле

$$X = (T_1 - T_2) / (T_1 + T_2)^{0,74}. \quad (2)$$

Для расчета коэффициента эвтектической температуры для сочетания переходных металлов с переходными и их соединениями предложена формула:

$$K_{\text{эт}} = 0,497 \exp(-0,2657X). \quad (3)$$

Расчет эвтектической концентрации проводили по известным температурам плавления компонентов (T_1 и T_2) и вычисленным значениям эвтектической температуры (в % по массе) по формулам:

$$C_{\text{эвт}}^{T_1} = [(T_2 - T_{\text{эвт}}) / (T_1 + T_2 - 2T_{\text{эвт}})] \times 100 \%, \quad (4)$$

$$C_{\text{эвт}}^{T_2} = [(T_1 - T_{\text{эвт}}) / (T_1 + T_2 - 2T_{\text{эвт}})] \times 100 \%. \quad (5)$$

Принимая во внимание вышеизложенный принцип расчета многокомпонентных систем, определим сначала температуры плавления эвтектики тройной системы Mo–Co–Si путем расчета эвтектической температуры компонентов, разбитых по парам в порядке убывания температур их плавления. На следующем этапе выполним расчет эвтектической температуры между эвтектиками или с включением в расчет оставшихся непарных компонентов проводят с уточненными значениями коэффициента $K_{\text{эт}}$.

В соответствии с диаграммами состояний систем Co–Mo (рисунок 1), Co–Si (рисунок 2) и Mo–Si (рисунок 3) представляем систему Co–Mo–Si как двойную систему $(\text{Co–Mo}_6\text{Co}_7)_{\text{ЭВТ}}\text{–}(\text{CoSi}_2\text{–Si})_{\text{ЭВТ}}$ с температурами плавления 1335 и 1259 °С соответственно.

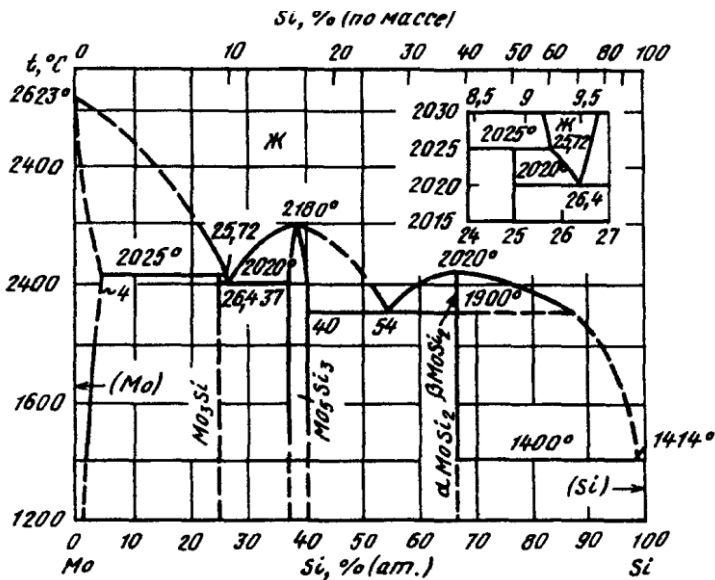


Рисунок 1 – Диаграмма состояний системы Mo–Si

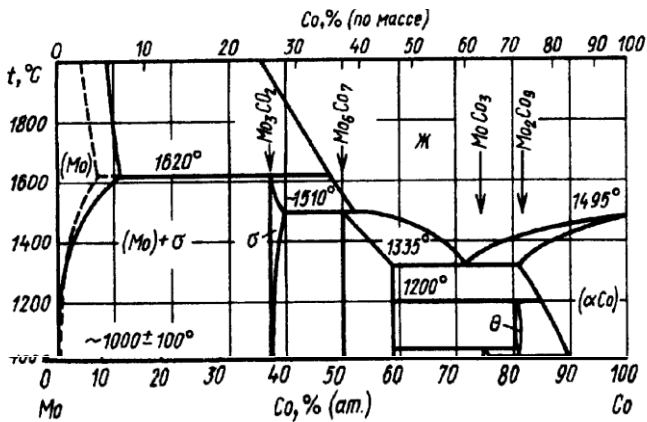


Рисунок 2 – Диаграмма состояний системы Mo–Co

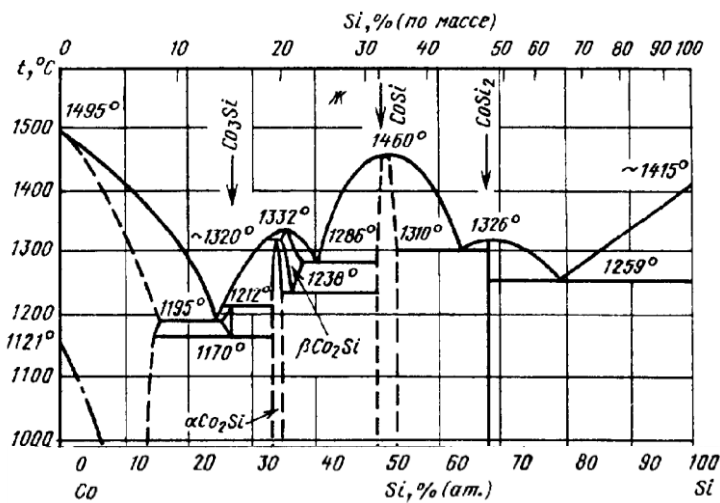


Рисунок 3 – Диаграмма состояний системы Co-Si

Проводим расчет температуры плавления системы Co-Mo-Si.
Масштабный температурный параметр

$$X = (1335 - 1259) / (1335 + 1259)^{0,74} = 76/336 = 0,2262.$$

Коэффициент эвтектической температуры

$$K_{эТ} = 0,497 \exp(-0,2657 \times 0,151) = 0,4681;$$

$$T_{эТ} = 0,4681 \times (1335 + 1259) = 1214,1 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Принимая температуру плавления тройной эвтектики равной 1215 °С, определяем концентрации элементов в ней по уравнению (4)

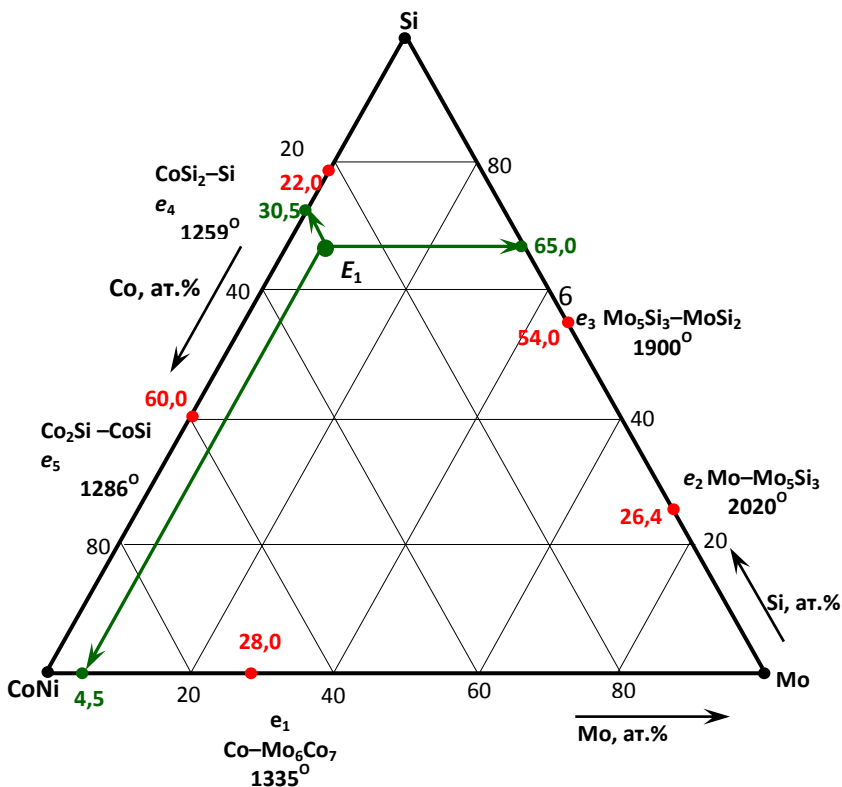
$$C_{эТ}^{T_1} = 100 \times (1259 - 1215) / (1335 + 1259 - 2430) = 26,8 \text{ мас. \%}$$

эвтектики (Co-Mo₆Co₇)_{эТ}.

Концентрация (CoSi₂-Si)_{эТ} в тройной системе составляет 73,2 мас. %. В 73,2 мас. % эвтектики (CoSi₂-Si)_{эТ} состава 64,0 мас % Si и 36,0 мас % Co содержится 46,8 мас. % Si и 26,4 мас. % Co.

В 26,8 мас. % эвтектики $(\text{Co}-\text{Mo}_6\text{Co}_7)_{\text{ЭВТ}}$ состава 60,0 мас. % Co и 40 мас. % Mo содержится 16,1 мас. % Co и 10,7 мас. % Mo.

Таким образом, установлено, что эвтектика в тройной системе Mo–Co–Si плавится при температуре $T_{\text{ЭВТ}} = 1215^\circ\text{C}$ и содержит 10,7 мас. (4,5 ат.) % Mo, 42,5 мас. (30,5 ат.) % Co и 46,8 мас. (65,0 ат.) % Si. Положения эвтектических точек в тройной системе Mo–Co–Si представлено на рисунке 4.



E : Co 30,5 (42,5 мас.) Mo 4,5 (10,7 мас.) Si 65,0 (46,8 мас.) ат. %;

$T_{\text{пл}} = 1215^\circ\text{C}$

Рисунок 4 – Положение двойных e_1 – e_5 и тройной эвтектики E в системе Co–Mo–Si

В соответствии с работой [2] температуру плавления четверной эвтектики в системе Mo–Co–Si–Y можно рассчитать, используя в качестве исходных данных температуру плавления эвтектики $\text{MoSi}_2\text{–Si}$ (1400°C) (рисунок 1), температуры плавления ее компонентов MoSi_2 (2020°C) и Si (1414°C), эвтектики CoSi–CoSi_2 (1310°C) (рисунок 2), температуры плавления ее компонентов CoSi (1460°C) и CoSi_2 (1326°C), а также температуру плавления эвтектики $\text{Y}_3\text{Si}_5\text{–Si}$ (1230°C) и температуры плавления ее компонентов Y_3Si_5 (1635°C) и Si (1414°C) (рисунок 5).

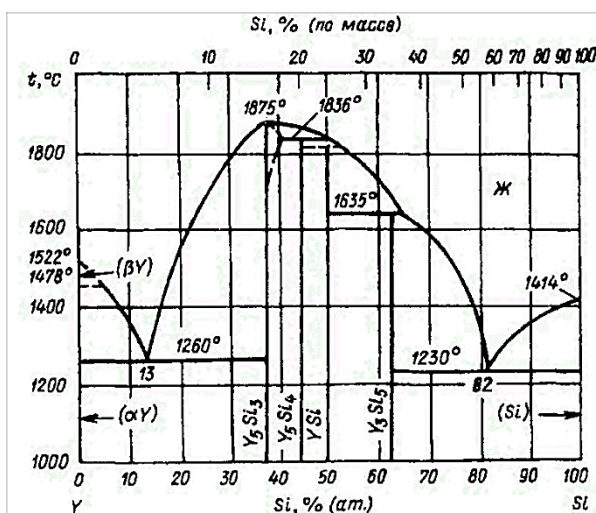


Рисунок 5 – Диаграмма состояний Y–Si

Уточненный расчет эвтектической температуры между эвтектиками $(\text{Mo–Co–Si})_{\text{ЭВТ}} - \text{Y}_3\text{Si}_5$ в соответствии с работой [3] проводим по формулам (1)–(3). Получаем:

$$X = 0,11; K_{\text{ЭТ}} = 0,497 \exp(-0,2657 \times 0,11) = 0,482; T_{\text{ЭВТ}} \approx 1170^\circ\text{C}.$$

Принимая $T_{\text{ЭВТ}} = 1170^\circ\text{C}$, определяем концентрации элементов в четверной эвтектике по формулам (4) и (5). Концентрация Y_3Si_5 в четверной эвтектике составляет 29,41 мас. %. В 29,41 мас. % Y_3Si_5 содержится 19,3 мас.% Y и 10,11 мас. % Si.

В 70,59 мас. % $(\text{Mo–Co–Si})_{\text{ЭВТ}}$ содержится 14,12 мас.% Mo, 22,97 мас.% Co, 33,5 мас.% Si_2 .

Таким образом, установлено, что эвтектика в четверной системе Mo–Co–Si–Y плавится при температуре $T_{\text{эвт}} = 1170$ °С и содержит 14,12 мас. % Mo, 22,97 мас. % Co и 52,8 мас. % Si и 10,11 мас. % Y.

Заключение. Установлено, что высококремнистая эвтектика в системе Co–Mo–Y–Si имеет температуру плавления 1170 °С, что ниже, чем у существующих резистивных сплавов серии РС, температуры плавления которых составляют от 1250 до 1570 °С. Снижение температуры плавления повышает вероятность получения трещиностойких заготовок мишеней из сплавов этой системы методом литья.

Список литературы

1. Синтезирование специальных сплавов и получение на их основе катодов-мишеней для вакуумно-плазменного нанесения защитных покрытий на металлические изделия, разработка новых резистивных сплавов на основе силицидов, технологий изготовления из них мишеней методами литья: отчет о НИР (промежуточный) / ФТИ НАН Беларуси; рук. темы А.Т. Волочко. – Минск, 2016. – 29 с. – № ГР 20160879.

2. Крукович, М.Г. Расчет эвтектических концентраций и температуры в двух и многокомпонентных системах / М.Г. Крукович // МиТОМ, 2005. – № 10. – С. 9–17.

УДК 669.714

А.Г. СЛУЦКИЙ, канд. техн. наук,
В.А. ШЕЙНЕРТ,
Н.В. ЗЫК, канд. хим. наук,
И.Л. КУЛИНИЧ, А.И. ИВАНОВ (БНТУ)

ЭНЕРГО- И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУР НА ОСНОВЕ МОЛИБДЕНА, ХРОМА И МАРГАНЦА

Целью настоящих исследований является разработка технологических принципов получения лигатур на основе молибдена, хрома и марганца.

Легированные литейные сплавы широко применяются практически во всех отраслях промышленного производства. Для их получения используются ферросплавы и лигатуры, поставляемые в Республику Беларусь по импорту. Ранее выполненные исследования показали перспективность применения для этих целей отходов смежных производств, в виде отработанных катализаторов, шламов гальванического производства, оловянно-свинцовой изгари, а также шлаков цветно-литейного производства [1, 2].

В промышленных условиях ферросплавы и лигатуры получают в основном с использованием восстановительных процессов за счет газов, либо твердых веществ (углерод, алюминий, кремний, магний). Например, методом косвенного восстановления можно получать металлы только из оксидов первой и второй групп (медь, никель, железо). Для третьей группы металлов (молибден, хром, марганец) используется метод прямого восстановления твердым углеродом. Термодинамический анализ различных способов восстановления таких металлов как молибден, хром, марганец показал, что рациональной технологией получения на их основе лигатур является выпечная металлотермия [3].

В металлотермии в качестве восстановителей обычно используют алюминий и кремний. При этом основное значение данного процесса состоит в получении безуглеродистых металлов и сплавов, необходимых в ряде производств. Применение алюминия в качестве восстановителя позволяет осуществлять процесс в большинстве случаев без внешнего подогрева. Процессы металлотермического восстановления осуществляются в области весьма высоких температур и для успешного течения, например, алюминотермического процесса без внешнего подогрева, необходимо, чтобы приход тепла составлял не менее 2300 Дж на 1 г шихты.

Ранее выполненные термодинамические расчеты [4] показали, что значения термичности восстановительных смесей изменяются в широких пределах от 1495 Дж/г для реакции восстановления титана до 4700 Дж/г для молибдена.

Сопоставление расчетных значений термичности показало, что без внешнего подогрева можно восстановить за счет алюминия никель, медь, молибден, а для таких металлов как хром, титан, марганец требуется предварительный подогрев смеси. Это было под-

тверждено результатами лабораторных экспериментов на чистых оксидах [5].

При изучении процесса получения лигатур на основе молибдена, хрома, марганца использовались восстановительные смеси, в состав которых, наряду с чистыми оксидами, входили и вторичные материалы (отработанные медь и хром, содержащие катализаторы, молибденовый концентрат и др.).

Расчетное количество компонентов загружали в специальный ковш-реактор, который устанавливали под вентиляционным зонтом. Затем смесь поджигали специальным запалом и вели наблюдение за ходом процесса. После полного охлаждения из тигля извлекали продукты реакции в виде слитка и шлака с последующим их взвешиванием.

Подбирая варианты восстановительных смесей, содержащих оксиды молибдена, марганца, хрома и меди, была проведена серия экспериментальных плавков методом СВС-процесса и получены образцы различных лигатур (рисунок 1) [6].



a – хром-молибден; *б* – медь-хром; *в* – медь-марганец; *г* – железо-молибден

Рисунок 1 – Опытные образцы лигатуры, полученные СВС-процессом

Установлено, что металлургический выход полученных слитков лигатур достаточно высокий и составил 90–94 %. Химический анализ показал, что в шлаковой части практически отсутствуют оксиды меди, молибдена, хрома и марганца, а полученная лигатура соответствует расчетному составу.

На следующем этапе были проведены лабораторные испытания лигатур при получении различных литейных сплавов. Так лигатуры хром-молибден, железо-молибден использовались в качестве легирующей присадки при плавке чугуна и стали на высокоскоростной

индукционной установке. Лигатуры медь-хром и медь-марганец применялись взамен чистого хрома и электролитического марганца при плавке высокопрочной бронзы марок БрКМц 3-1 и БрХ1.

В дальнейшем планируется изготовление опытных партий таких лигатур с целью проведения промышленных испытаний при получении специальных гильзовых чугунов, низколегированной молибденсодержащей стали, высокопрочной бронзы.

В целом технологическая схема получения лигатур с использованием, в том числе, вторичных материалов методом СВС представлена на рисунке 2.



Рисунок 2 – Технологическая схема получения и применения лигатур на основе молибдена, хрома и марганца

Таким образом, на основании термодинамических расчетов и экспериментальных исследований подтверждена возможность получения методом внепечной металлургии различных лигатур. Это позволит не только отказаться от импорта ферросплавов, но и расширить объемы производства легированных литейных сплавов. Использование в составе смесей вторичных материалов, содержащих оксиды молибдена, хрома, меди и марганца, обеспечит существенное сокращение себестоимости лигатур и обеспечит конкурентоспособность продукции машиностроения.

Список литературы

1. **Экономное** легирование железоуглеродистых сплавов / С.Н. Леках [и др.]. – Минск: Навука і тэхніка, 1996. – 173 с.
2. **Процесс** получения лигатуры на основе меди с использованием вторичных материалов / А.Г. Слуцкий [и др.] // Металлургия: Республ. межведом. сб. науч. тр. – Минск: БНТУ, 2017. – Вып. 38. – С. 96–100.
3. **Дубровин, А.С.** Металлотермия специальных сплавов / А.С. Дубровин. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2002. – 254 с.
4. **Исследование** особенностей выплавки безжелезистых лигатур методом внепечной металлотермии / А.Г. Слуцкий [и др.] // Металлургия: Республ. межведом. сб. науч. тр. – Минск: БНТУ, 2009. – Вып. 32. – С. 55–62.
5. **Слуцкий, А.Г.** Исследование процесса получения молибденсодержащей лигатуры методом внепечной металлургии / А.Г. Слуцкий, А.С. Калиниченко, В.А. Шейнерт // Наука и техника: междунар. науч.-техн. журнал. – 2012. – № 4. – С. 13–16.
6. **Перспективы** использования молибденсодержащих материалов для легирования железоуглеродистых сплавов при получении отливок ответственного назначения / А.Г. Слуцкий [и др.] // Литье и металлургия. – 2015. – № 2. – С. 64–69.

УДК 669.714

И.А. ИВАНОВ, д-р техн.наук,
А.Г. СЛУЦКИЙ, канд.техн.наук,
В.А. ШЕЙНЕРТ,
Э.В. КОВАЛЕВИЧ (БНТУ)

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВАРИАНТЫ ПОЛУЧЕНИЯ
КАТОДОВ-МИШЕНЕЙ ИЗ СИЛИЦИДОВ МЕТАЛЛОВ
ДЛЯ ВАКУУМНЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ
ИСТОЧНИКОВ**

В работе обобщены результаты исследования процесса получения комплексных силицидов для катодов-мишеней, используемых для нанесения защитных покрытий. На первом этапе были выполнены теоретические и экспериментальные исследования особенностей получения слитков силицидов, содержащих в своем составе титан, никель, медь с использованием СВС процесса. На рисунке 1 представлены результаты расчетов термичности ряда восстановительных смесей. Анализ полученных данных показал, что восстановление меди и никеля из оксидной фазы возможно за счет алюминия, кремния и кальция. При этом значения термичности особенно высокие при использовании в качестве восстановителя алюминия и кальция. Титан и кремний можно восстановить только за счет алюминия и кальция. Однако для интенсификации процесса требуется предварительный подогрев смеси, так как их термичность ниже значений 2300 Дж/г. С учетом полученных расчетных данных были подобраны составы смесей и разработаны варианты восстановительной плавки комплексных силицидов методом СВС процесса.

В лабораторных условиях с использованием методики, разработанной авторами, проведены экспериментальные исследования высокотемпературного синтеза различных силицидов [1]. Исходная шихта состояла из порошков оксидов титана, никеля, меди, кремния и силикокальция, в качестве восстановителя использовали

порошок алюминия. Установлено, что при наличии в составе смеси оксида кремния процесс восстановления протекает не полностью из-за невысокой общей термичности смеси. В результате металлургический выход слитка силицида составляет не более 55 %.

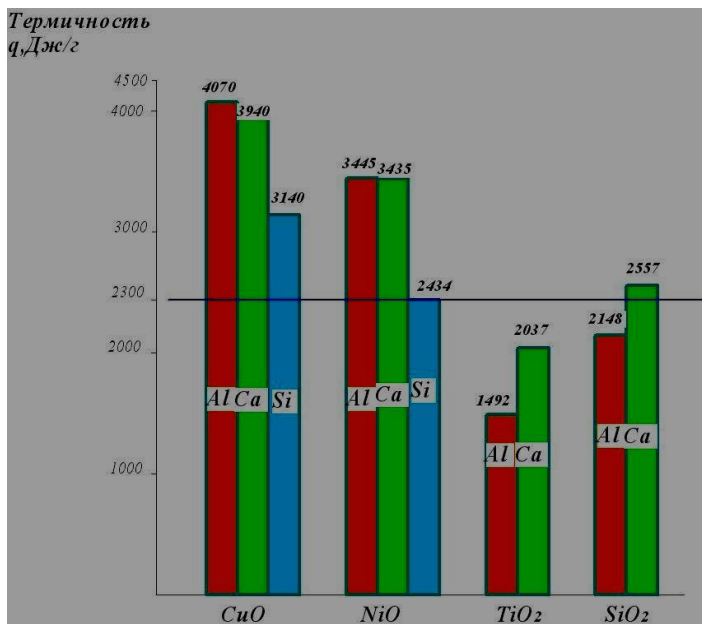


Рисунок 1 – Диаграмма расчетных значения термичности различных восстановительных смесей (горизонтальная линия отмечает значение термичности, выше которой не требуется подогрев смеси)

С целью интенсификации процесса плавки в составе восстановительной смеси вместо оксида кремния использовали порошок силикокальция марки СК30. Это позволило существенно активизировать процесс за счет дополнительной теплоты, выделяемой в результате растворения кремния в жидкой лигатуре титан-никель и медь-титан. Кроме того, наличие в составе активного восстановителя кальция (силикокальция) позволило снизить расчетное количество алюминия, выявить взаимосвязь соотношения компонентов смеси с тепловыделением и скоростью реакции, а также учесть влияние темпера-

туры предварительного подогрева на изменение теплового эффекта и температуры начала реакции взаимодействия.

Таким образом, кремний, входящий в состав силикокальция, повышает тепловой эффект процесса восстановления при добавлении его к шихте с оксидами титана, никеля либо меди. Экспериментально установлено, что процесс горения такой смеси сопровождается практически полным восстановлением компонентов силицида, при этом под действием силы тяжести на расплавленные продукты реакции в рабочем тигле получаются два конечных продукта: слиток силицида и шлак. При этом металлургический выход по силицидам составил 90–95 %, а полученные слитки имели плотную однородную структуру (рисунок 2).



кремний-медь-титан



кремний-никель-титан

Рисунок 2 – Макроструктура опытных образцов силицидов, полученных СВС процессом

Исследования элементного состава опытного образца силицида системы титан-кремний-никель, выполненные на микрорентгено-спектральном анализатора «INCA 350» фирмы «Oxford Instruments» (Англия), показали, что полученный материал содержит, наряду с никелем, титаном и кремнием незначительное количество (1,5 %) остаточного алюминия (восстановителя).

Химический анализа шлака, полученного от плавки силицида, свидетельствует о наличии в нем значительного количества кальция (9 %), что подтверждает его высокую восстановительную способность. В составе шлака обнаружено также около 10 % титана, никель и кремний в нем практически отсутствуют, так как они полностью перешли в слиток силицида. С учетом выявленных особенностей процесса плавки была проведена корректировка состава восстано-

вительной смеси по оксиду титана и алюминию и изготовлен опытный образец катода-мишени на медном токовом (рисунок 3).



Рисунок 3 – Образец катода-мишени из сплава кремний-никель-титан на медном токовом

На втором этапе были проведены экспериментальные исследования процесса получения катодов мишеней методом высокоскоростной индукционной плавки. По разработанной методике [2, 3] были выплавлены различные по составу силициды с использованием чистых шихтовых материалов. На полученных образцах исследовали химический состав, а также макро- и микроструктуру. Установлено, что такой способ плавки обеспечивает достаточно высокий металлургический выход (96–98 %) и однородную макроструктуру полученных слитков силицидов.

Известно, что катоды-мишени, используемые для нанесения защитных покрытий, являются съемными и водоохлаждаемыми, и состоят обычно из двух частей: рабочей части, которая испаряется дугой, и токовода, обеспечивающего крепление катода в испарителе и его быструю замену, а также эффективный электрический контакт с его испаряемой частью.

С учетом этих особенностей применительно к конкретной вакуумно-электродуговой испарительной установке УВН 70 Union разработан вариант литья и получены опытные образцы катодов-мишеней из комплексных силицидов титана с никелем и медью (рисунок 4).

Таким образом, на основе теоретических и экспериментальных исследований разработаны технологические варианты плавки комплексных силицидов и получения на их основе катодов мишеней для вакуумных ионно-плазменных источников.



Рисунок 4 – Опытный образец катода-мишени из комплексного силицида на стальном токовом

Список литературы

- 1. Исследование** процесса получения сплавов металл-кремний для изготовления катодов-мишеней / И.А. Иванов [и др.] // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: материалы XI Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 14–16 сент. 2016 г. / ФТИ НАН Беларуси.– Минск, 2016.
- 2. Особенности** получения силицидов для изготовления катодов-мишеней / А.И. Иванов [и др.] // *Металлургия: Республ. межведом. сб. науч. тр.* – Минск: БНТУ, 2016. – Вып. 37. – С. 98–103.
- 3. Получение** катодов-мишеней из силицидов для вакуумных ионно-плазменных источников / И.А. Иванов [и др.] // *Литье и металлургия.* – 2018. – № 2. – С. 99–102.

УДК 621.785

С.М. УШЕРЕНКО д-р техн. наук,
В.Г. ДАШКЕВИЧ, канд. техн. наук,
Ю.С. УШЕРЕНКО, канд. техн. наук (БНТУ)

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА СТАЛИ Р6М5, УПРОЧНЕННОЙ ДИНАМИЧЕСКИМ ЛЕГИРОВАНИЕМ С ПОСЛЕДУЮЩИМ АЗОТИРОВАНИЕМ

Введение. Проблема повышения твердости и соответственно износостойкости поверхностного слоя инструмента является актуальной задачей, которая традиционно решается применением химико-

термической обработки. Азотирование является одним из основных процессов химико-термической обработки, которое нашло широкое применение в промышленности.

Известно, что упрочнение инструмента при азотировании достигается за счет образования слоя, состоящего из поверхностной нитридной зоны и диффузионного подслоя – зоны внутреннего азотирования. Оптимизация свойств поверхности после азотирования обеспечивается за счет необходимого сочетания нитридного и диффузионного слоев, которые формируются на основном металле. Как известно, в зависимости от химического состава нитридный слой является либо γ' -фазой (Fe_4N) либо ϵ -фазой (Fe_{2-3}N) [1–3].

Отметим, что для режущего инструмента из быстрорежущих сталей в виде фрез, сверл, метчиков, прошивок и др. азотирование один из самых эффективных способов упрочнения. Кроме высокой износостойкости, азотированная поверхность инструмента, обладающая пониженным коэффициентом трения, обеспечивает более легкий отвод стружки, а также предотвращает ее налипание на режущие кромки и образование лунок износа, что дает возможность интенсифицировать режимы резания [4, 5].

В данной работе представлены результаты теоретического анализа и экспериментов, которые связаны с исследованием особенностей формирования структуры азотированных слоев после процессов активации динамическим легированием и последующим азотированием стали Р6М5.

Известно, что такие характеристики азотированных слоев, как контактная прочность, жаропрочность, сопротивление усталостным нагрузкам, в основном зависят от структуры зоны внутреннего азотирования, то есть от химического состава, дисперсности и распределения в матрице упрочняющих нитридных фаз.

Как показывает практика, в зависимости от назначения инструмента из стали Р6М5, прежде всего мелкоразмерного, оптимальная толщина всего диффузионного слоя (с зоной внутреннего азотирования) составляет 50–200 мкм. Длительность наиболее распространенного варианта упрочнения азотированием мелкоразмерного инструмента составляет 10–12 ч. Такой режим не формирует значительных изменений размеров инструмента; припуски на финишную механическую обработку незначительны.

Известно, что, варьируя температурой химико-термической обработки, можно изменять структуру и соответственно свойства поверхностных слоев. Традиционно металлорежущий инструмент, изготовленный из стали Р6М5, подвергают закалке с температуры 1200 °С с последующим трехкратным отпуском при температуре 560 °С, а последующее азотирование проводят на режимах 500–560 °С. Именно этот температурный диапазон наиболее приемлем с точки зрения фазового состава диффузионного слоя.

Материалы и методика исследований

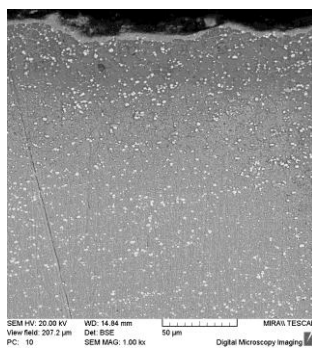
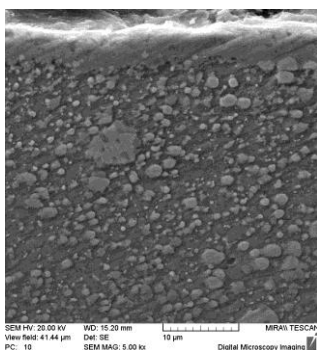
Азотирование стали Р6М5 проводили в порошковой среде. Режим обработки был выбран стандартным: температура 540–560 °С, время – 10 ч. Для проведения процесса использована шахтная электрическая печь с селитовыми нагревателями. Герметизацию контейнера с порошковой насыщающей средой проводили с помощью плавкого затвора на основе борного ангидрида. Контроль температуры осуществляли с помощью потенциометра КСП-3П, градуировка ХА. В качестве насыщающей смеси использовали порошковую среду марки «BESTO-Nicar».

Для активации поверхности перед азотированием использовался процесс динамического легирования стали сгустками порошковых частиц в твердом агрегатном состоянии, т.е. в режиме сверхглубокого проникновения порошка [6]. В рамках этого процесса поток микрочастиц прошивает сталь в твердом агрегатном состоянии за время менее 1000 мкс. Прошивку осуществляли порошковыми композициями на основе трех компонентов: карбида кремния, олова и никеля, двухкомпонентными составами, в частности, карбид кремния-никель, карбид кремния-олово. Такие композиции характеризуются наличием в составе, как более легких, так и более тяжелых элементов, что способствует проникновению частиц на различную глубину. Размер частиц порошков составлял менее 0,315 мм.

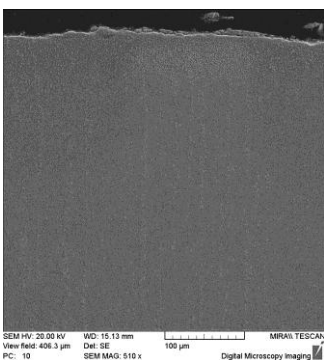
Результаты исследований

На рисунке 1 представлены микроструктуры стали Р6М5 после предварительной активации композицией SiC + Ni, SiC + Sn и последующего порошкового азотирования. Структура образовавшегося слоя традиционная, с нитридным слоем и зоной внутреннего азотирования. Проведенный сравнительный анализ толщины ϵ -фазы (ϵ - γ') диффузионного слоя после порошкового азотирования (цианирования) стали Р6М5 без предварительной активации и с актива-

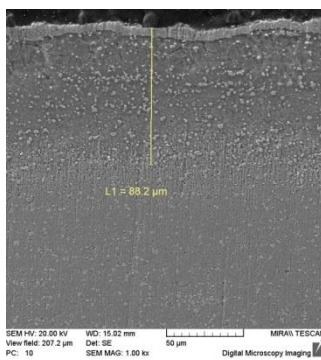
цией при одинаковых температурно-временных показателях обработки позволил установить, что прирост толщины слоя за счет проведения предварительной активации увеличился в 1,1–1,4 раза. Следует также отметить, что при активировании оловом достигается более значительный прирост общей толщины слоя, чем при активировании никелем. Толщина нитридного слоя для случая активирования оловом тоже выше. Отметим, что при анализе за общую толщину диффузионного слоя принимали зону повышенной твердости, за ϵ -фазу (ϵ - γ') – не травящийся белый слой. Скорость формирования диффузионного слоя (с зоной внутреннего азотирования) 8–10 мкм/ч.



без активации



после предварительной активации композицией SiC + Ni



после предварительной активации композицией SiC + Sn

Рисунок 1 – Микроструктуры стали Р6М5 после азотирования (структура стали после закалки и отпуска)

Проведена оценка микротвердости диффузионных слоев на активированной стали Р6М5 после азотирования (рисунок 2). Микротвердость слоев после активации составляет около 12–14 ГПа, что свидетельствует об образовании в структуре слоя ϵ -фазы (ϵ - γ').

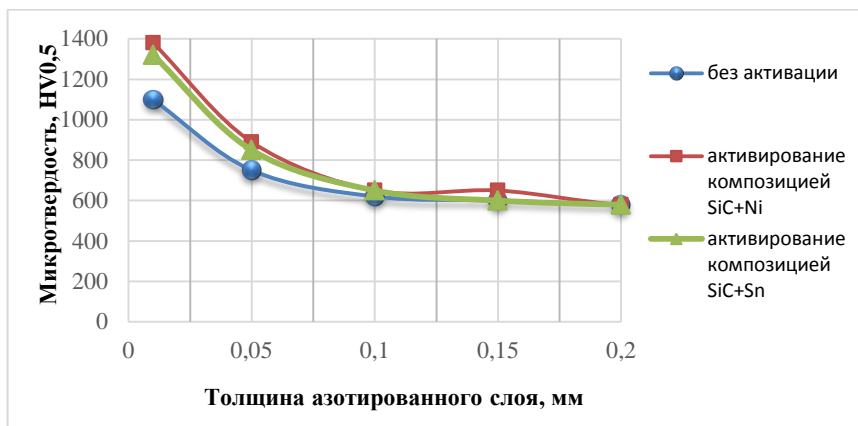


Рисунок 2 – Распределение микротвердости по толщине диффузионного слоя

Установлено, что в результате предварительной активации после азотирования наблюдается прирост поверхностной микротвердости слоя в 1,1–1,2 раза в нитридной зоне и в области строчечности карбидно-нитридных включений (зоны внутреннего азотирования) в 1,1 раза.

Заключение. Были исследованы особенности формирования структуры диффузионных слоев при азотировании стали Р6М5, предварительно активированной динамическим легированием конкретными порошковыми составами, композициями SiC+Ni, SiC+Sn.

Проведен сравнительный анализ толщины ϵ -фазы (ϵ - γ') диффузионного слоя после азотирования стали Р6М5 при одинаковых температурно-временных показателях обработки. Установлен прирост толщины слоя за счет проведения предварительной активации в 1,1–1,4 раза.

Исследована характеристика микротвердости образующихся диффузионных слоев после активации, которая в нитридной зоне слоя достигает значений 12–14 ГПа.

Таким образом, рассмотренный способ дополнительного динамического легирования перед процессом азотирования для стали Р6М5 позволяет повысить его основные характеристики: толщину слоя и микротвердость, что, безусловно, должно обеспечить улучшение эксплуатационных характеристик различного рода инструмента из быстрорежущей стали.

Список литературы

1. **Артингер, И.** Инструментальные стали и их химико–термическая обработка: справочник / И. Артингер. – М.:, 1982. – 312 с.
2. **Теория** и технология азотирования / Ю.М. Лахтин [и др.]. – М.: Металлургия, 1991. – 320 с.
3. **Азотирование** и карбонитрирование; пер. с нем. / Р. Чаттерджи-Фишер [и др.]. Под редакцией к.т.н. А.В. Супова – М.: Металлургия, 1990. – 280 с.
4. **Радахилов, М.К.** Технология азотирования режущих инструментов из быстрорежущих сталей [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.lib.tpu.ru/fulltext/c/2014/C68/087.pdf>. – Дата доступа: 25.05.2018.
5. **Каченюк, М.Н.** Исследование влияния различных режимов ионного азотирования на формирование поверхностного упрочненного слоя быстрорежущей стали Р6М5 / М.Н. Каченюк, А.В. Носков, В.С. Патрушев // Молодой ученый. – 2016. – № 23. – С. 50–54.
6. **Using dynamic** pre-activation of steel surfaces for nitriding intensification / Y. Usherenko [et al.] // 11th International Scientific and Practical Conference Environment. Technology. Resources : Proceedings , Rezekne, Latvia, 15–17 of June 2017. – Rezekne, Latvia, 2017. – Vol. 3. – P. 321–324.

В.М. КОНСТАНТИНОВ, д-р техн. наук,
И.А. БУЛОЙЧИК (БНТУ)

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОДИФфуЗИОННЫХ ЦИНКОВЫХ СЛОЕВ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СТАЛЕЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ

Термодиффузионное цинкование (ТДЦ) получило широкое распространение для антикоррозионной защиты стальных металлоизделий. Однако, температурный интервал ТДЦ (300–700 °С) накладывает определенные ограничения на обрабатываемые изделия в связи с разупрочняющим воздействием температур ТДЦ. Так, например, для ответственных строительных металлоконструкций нежелательные структурные изменения недопустимы.

Согласно данным [1], диффузионное цинкование не оказывает влияние на механические свойства, определяемые при статических испытаниях (относительное удлинение, а также пределы прочности и текучести стали). Однако, для изделий, подверженных термической обработке, а также деталей с регламентируемыми требованиями к прочностным характеристикам, обработка данным способом может вызвать изменение характеристик, регламентируемых соответствующей нормативно-технической документацией. Изменение эксплуатационных свойств термически обработанных стальных изделий может произойти как за счет термического воздействия температур реализации процесса ТДЦ на структуру стали, так и за счет формирования в поверхностной зоне детали интерметаллидного диффузионного слоя, состоящего из высокотвердых, но в то же время хрупких фаз, в которых возможно зарождение и развитие усталостных трещин. На основании ранее проведенных исследований было установлено, что после диффузионного цинкования свыше 420 °С вероятность разупрочнения термически обработанного стального крепежа возрастает [2]. Это особенно актуально для высокопрочных крепежных элементов классом прочности более 8.8. В то же время, согласно данным источника [3], где представлены исследования влияния цинкования в расплаве и электролитического

цинкования на усталостную прочность сталей после различного типа термической обработки, отмечено снижение прочностных показателей для образцов, оцинкованных в расплаве, что связано с зарождением и распространением усталостных трещин в зоне формирования твердых интерметаллидных фаз диффузионного слоя.

Был выполнен анализ известных данных по влиянию цинкования на усталостную прочность сталей. Так, на рисунках 1–3 представлены усталостные кривые для образцов из низкоуглеродистой и среднеуглеродистой стали после различной обработки поверхности, включая диффузионное цинкование.

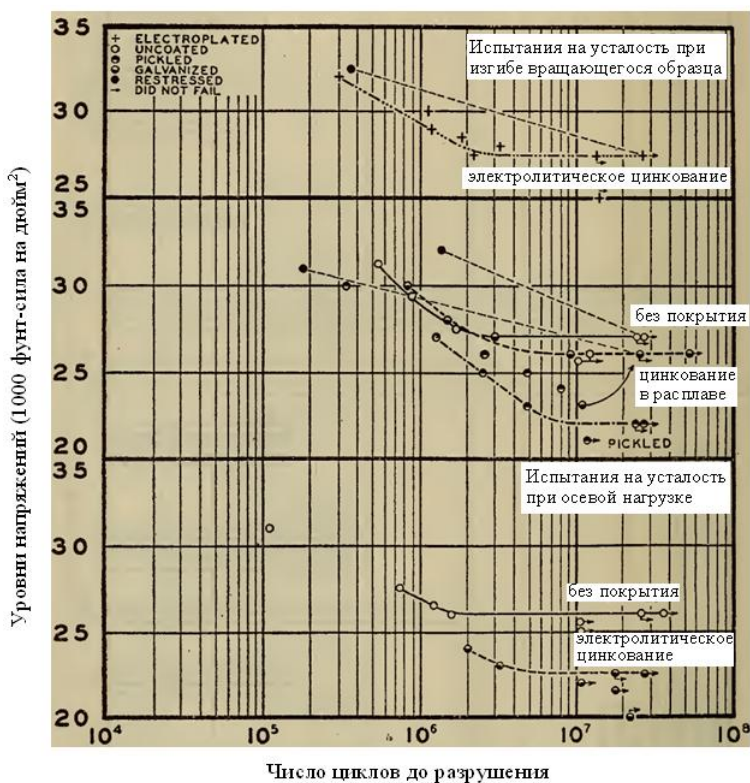


Рисунок 1 – Диаграмма усталостных напряжений для стали с содержанием 0,02 % масс. С [3]

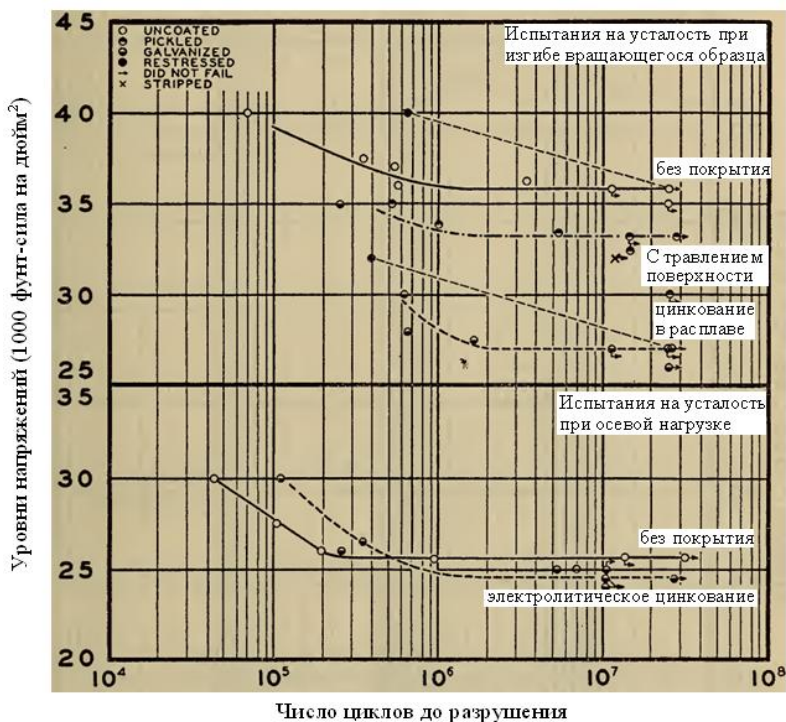


Рисунок 2 – Диаграмма усталостных напряжений для отожженной стали с содержанием 0,45 % масс. С [3]

Согласно данным источника [3], эффект от разупрочнения при диффузионном цинковании выше для термообработанных сталей с большим содержанием углерода. Это хорошо согласуется с ранее полученными данными, приведенными в работах [4, 5]. Существенное значение имеет также содержание углерода в стали. Авторский опыт и литературные данные дают основание полагать, что падение значений усталостной прочности при термодиффузионном цинковании строительных сталей с малым содержанием углерода будет меньше в сравнении с высокоуглеродистыми сталями.

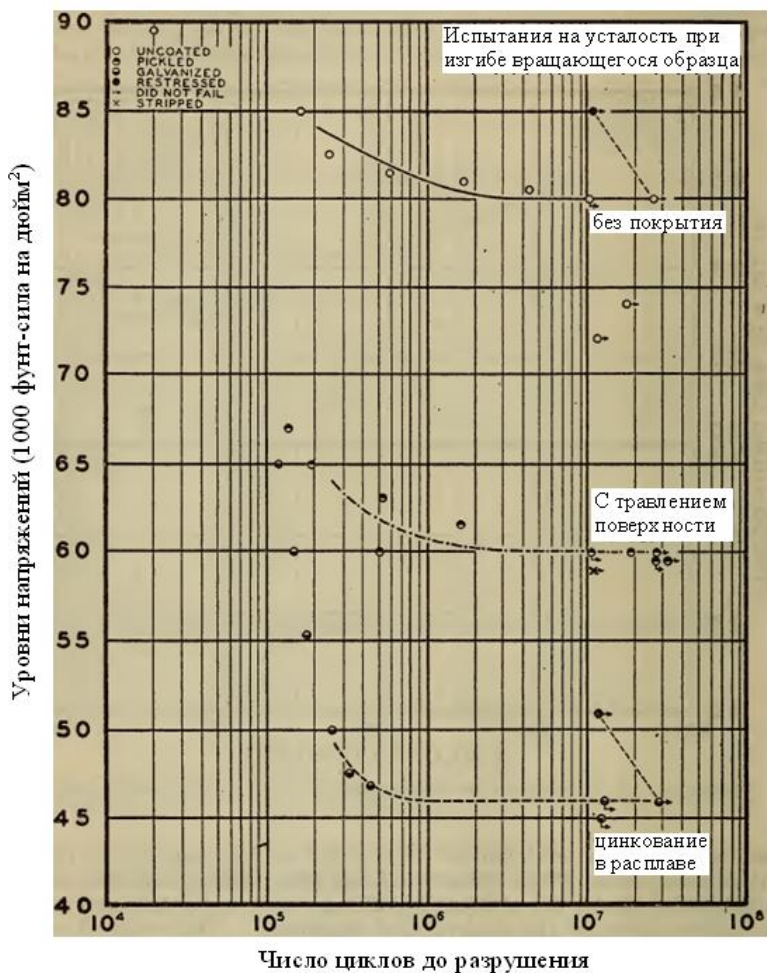


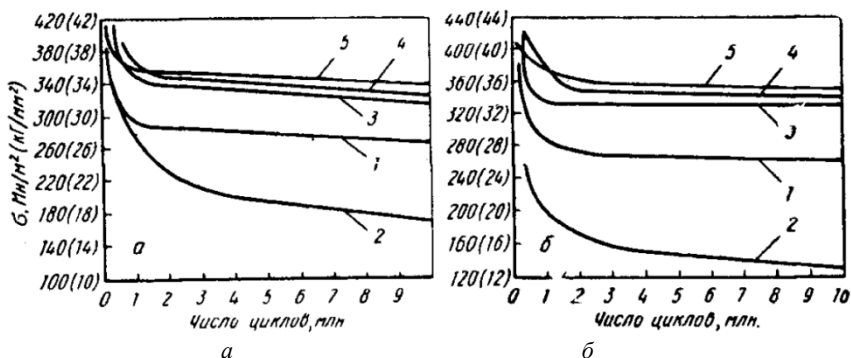
Рисунок 3 – Диаграмма усталостных напряжений для закаленной стали с содержанием 0,45 % масс. С [3]

Следует также принять во внимание тот факт, что, в отличие от цинкования, в расплавах для диффузионного цинкования в порошковых насыщающих средах с учетом широкого температурного интервала реализации процесса возможно управление фазовым составом формируемого на изделии диффузионного слоя, за счет чего возможен обоснованный подбор фазового состава для минимизации

влияния на усталостные характеристики стали. В то же время, согласно данным [1] и авторским результатам, приведенным в таблицах 1, 2 и на рисунках 4, 5, термодиффузионное цинкование не влияет на снижение предела прочности, а в ряде случаев с учетом особенностей коррозионной среды повышает предел выносливости стали в коррозионно-активной среде, предотвращая формирование коррозионных трещин в поверхностной зоне изделия за счет наличия цинкового интерметаллидного диффузионного слоя.

Таблица 1 – Результаты испытаний образцов на усталость, после коррозионных испытаний [1]

Марка стали	Вид обработки	Предел коррозионной усталости, МПа, определенный на стендах со скоростями:	
		3000 об/мин	45 об/мин
40X	Без защитного покрытия	175	120–130
40X	Термодиффузионное цинкование	270	260
20ХН		320	330
15НМ		325	340
35Г2		340	345



1 – сталь 40X; 2 – сталь 40X без защитного покрытия; 3 – сталь 20ХН; 4 – сталь 20НМ; 5 – сталь 35Г2

Рисунок 4 – Кривые коррозионной усталости стали при испытаниях на быстроходном (а) и тихоходном (б) стендах [1]

Таблица 2 – Результаты испытаний образцов на механическую усталость для стали 65Г (после коррозионных испытаний)

№ образца	Предельное напряжение при изгибе σ_k , МПа	Долговечность образца N_Σ , цикл
Образцы с диффузионным слоем		
1	250	365159
2	300	398041
3	300	419716
Образцы без защитного покрытия		
4	300	395994
5	300	396893
6	300	439398

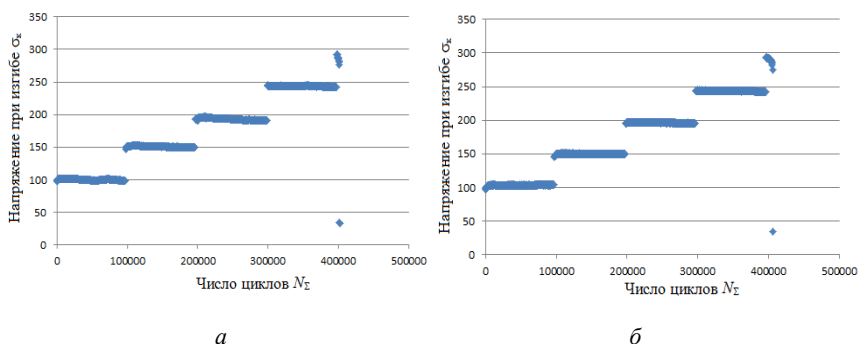


Рисунок 5 – Сравнение зависимостей напряжений при изгибе от числа циклов испытаний для образцов с защитным диффузионным слоем (а) и без защитного слоя (б)

Таким образом, термодиффузионное цинкование в порошковых насыщающих средах не влияет на изменение статических усталостных прочностных характеристик низкоуглеродистых строительных сталей низких классов прочности. Характер влияния ТДЦ на механические свойства высокопрочных строительных сталей требует дальнейших исследований. Увеличение содержания углерода в строительной стали может снизить усталостную прочность после ТДЦ.

Несмотря на снижение ряда прочностных характеристик для сталей с высоким содержанием углерода, указанный способ цинкования можно с успехом применять для антикоррозионной защиты строительных элементов нефтегазоперерабатывающих комплексов (колонны насосных штанг), работающих в условиях повышенного коррозионно-эрозионного изнашивания и выполненных из низкоуглеродистых и среднеуглеродистых сталей.

Список литературы

1. Проскуркин, Е.В. Диффузионные цинковые покрытия / Е.В. Проскуркин, Н.С. Горбунов. – М.: Металлургия, 1972. – 248 с.

2. Some aspects of sherardizing implementation during anticorrosive defence of heat-treated metal parts [Электронный ресурс] / V.M. Konstantinov, I.A. Bulochyk. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering № 71, 2015 Article ID: 012063. – Режим доступа: <http://iopscience.iop.org/1757-899X/71/1/012063>. – Дата доступа: 08.05.17

3. Swanger, W.H. Effect of Zinc coatings on the endurance properties of steel / W.H. Swanger, R.D. France // Bureau of standards journal of research. Washington, April 30, 1932.

4. Константинов, В.М. Исследование влияния термодиффузионного цинкования на усталостную прочность сталей / В.М. Константинов, И.А. Булойчик // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: материалы XII Междунар. науч.-техн. конф.; ФТИ НАН РБ. – Минск, 2017. – С. 100–101.

5. Константинов, В.М. Влияние термодиффузионного цинкования на прочностные свойства термически обработанных стальных изделий / В.М. Константинов, И.А. Булойчик // Актуальные проблемы в машиностроении. – Новосибирск. – 2017. – Том 4. – № 4. – С. 107–112.

В.М. КОНСТАНТИНОВ, д-р техн. наук,
И.А. БУЛОЙЧИК,
А.А. КОНОН (БНТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГОРЯЧЕЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВАНН, ДОПОЛНИТЕЛЬНО ЛЕГИРОВАННЫХ ОЛОВОМ

Одним из элементов, представляющих перспективу для использования в качестве лигатуры ванн в горячем цинковании является олово [1–3]. На рисунке 1 представлены данные о влиянии концентраций олова, добавляемого в расплав цинка, на общую толщину цинкового диффузионного слоя и его отдельных фаз. Из рисунка 1 очевидно, что толщина диффузионного слоя, полученного из расплава цинка, незначительно возрастает с увеличением концентрации олова от 0 до 0,3 (% масс.), и существенно увеличивается при дальнейшем повышении концентрации олова (рисунок 2).

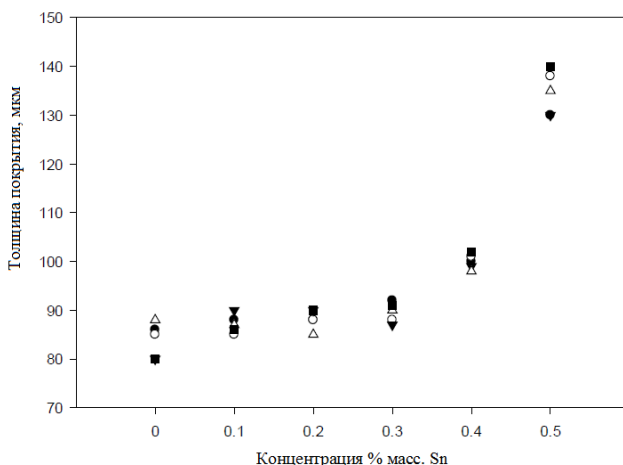
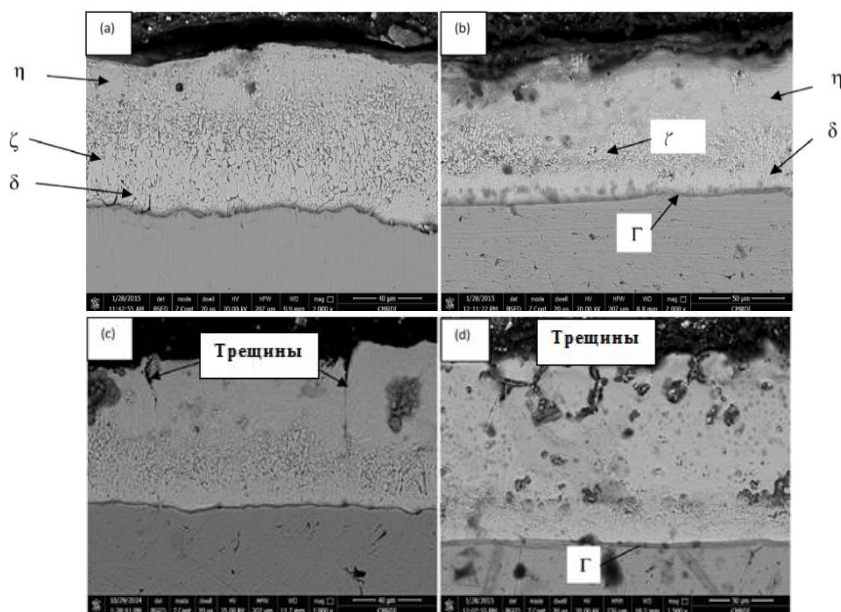


Рисунок 1 – Влияние концентрации олова в расплаве на общую толщину диффузионного слоя, полученного в расплаве при 460 °С в течение времени выдержки 40 с [4]

Анализ влияния легирования оловом расплава цинка показывает, что толщина δ и ζ фаз уменьшается с добавлением олова, в то время как увеличение общей толщины диффузионного слоя происходит за счет роста η фазы (таблица 1).

Таблица 1 – Влияние легирования оловом расплава цинка на толщину формируемых фаз диффузионного слоя

Sn, % масс.		0	0,1	0,3	0,5
Толщина фаз диффузионного слоя	Гамма (Γ)	–	3	3	8
	Дельта (δ)	27	20	12	–
	Зета (ζ)	33	28	24	38
	Эта (η)	24	35	53	92
Общая толщина диффузионного слоя, мкм		84	86	92	138



a – расплав цинка без добавления олова; *b* – Zn- 0,1 % масс. Sn;
c – Zn- 0,3 % масс. Sn; *d* – Zn- 0,5 % масс. Sn

Рисунок 2 – Сравнение диффузионных слоев, полученных в расплаве цинка при 460 °С в течение времени выдержки 40 с, а также в расплавах цинка с различным содержанием олова [4]

На рисунке 2 приведено сравнение микроструктур цинковых диффузионных слоев, полученных из расплава цинка без дополнительного легирования и легированных различным количеством олова. На рисунке 2, *a* представлен диффузионный слой, полученный из расплава цинка со стандартным набором фаз, представленных гамма Γ , дельта δ , зета ζ и η фазами [4]. Из рисунка 2, *b* видно, что диффузионный слой, полученный путем добавления в расплав цинка 0,1 % олова, имеет более компактное строение в сравнении с диффузионным слоем, полученным из расплава цинка без добавления олова (рисунок 2, *a*).

На основании данных энергодисперсионного рентгеновского анализа, в фазах Γ и δ отсутствует олово (рисунки 3, 4), в то время как ζ фаза содержит 3,67 % масс. Sn и 17 % масс. Fe, а внешний слой η фазы имеет мелкозернистое строение и содержит 1,96 % масс. Sn и 8,84 % масс. Fe.

На рисунке 5, *a* представлены поляризационные кривые Тафеля, построенные при оценке коррозионной стойкости горячецинкового диффузионного слоя, полученного из расплава цинка, дополнительно легированного оловом в различной концентрации. На основании полученных результатов установлено, что коррозионная стойкость диффузионных слоев, полученных из расплавов, дополнительно легированных оловом, выше в сравнении с диффузионными слоями, полученными из расплава цинка без добавления олова. Самая низкая скорость коррозии характерна для диффузионных слоев, полученных из расплава цинка дополнительно легированных 0,1 % масс. Sn. Характер поляризационных кривых Тафеля для диффузионных слоев, дополнительно легированных оловом в количестве 0,1 и 0,2 % масс., свидетельствует о том, что отчетливый анодный пик наблюдается при потенциале в 1,25 В, после которого идет незначительное падение плотности электрического тока. Следует отметить, что характер анодных поляризационных кривых зависит от потенциала поляризации и характеризуется процессами перехода от активных зон к пассивным, которые, в свою очередь, включают образование пленок, способных адсорбироваться на поверхности электрода и предотвращать его дальнейший распад, в результате чего происходит падение плотности тока после пиковых значений.

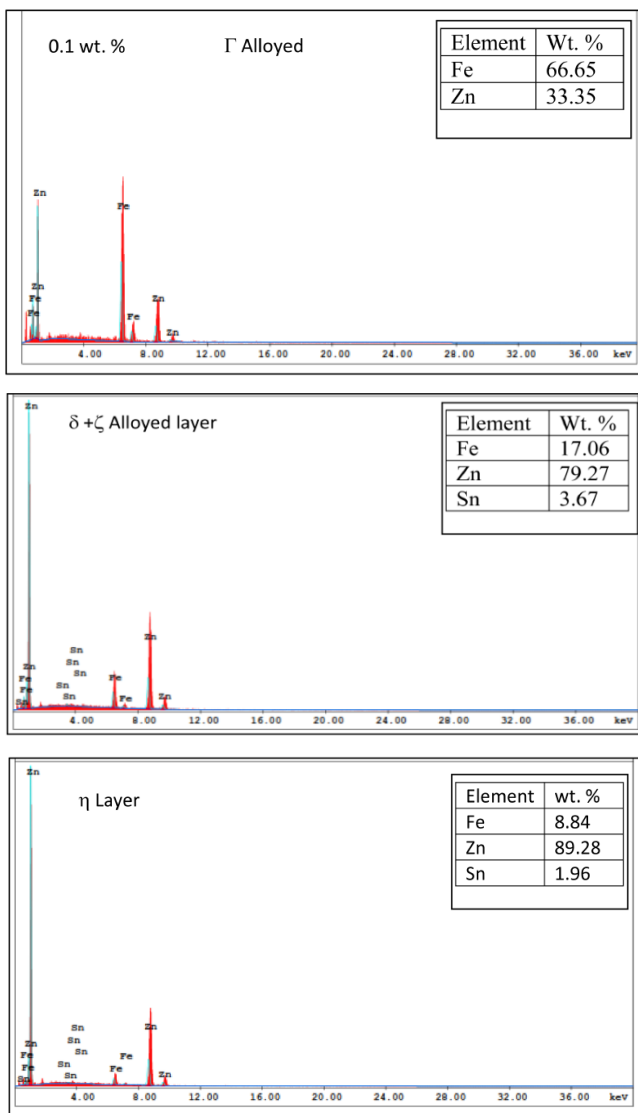


Рисунок 3 – Данные энергодисперсионного рентгеновского анализа цинковых диффузионных слоев, полученных из расплавов цинка, дополнительно легированного 0,1 % масс. олова [4]

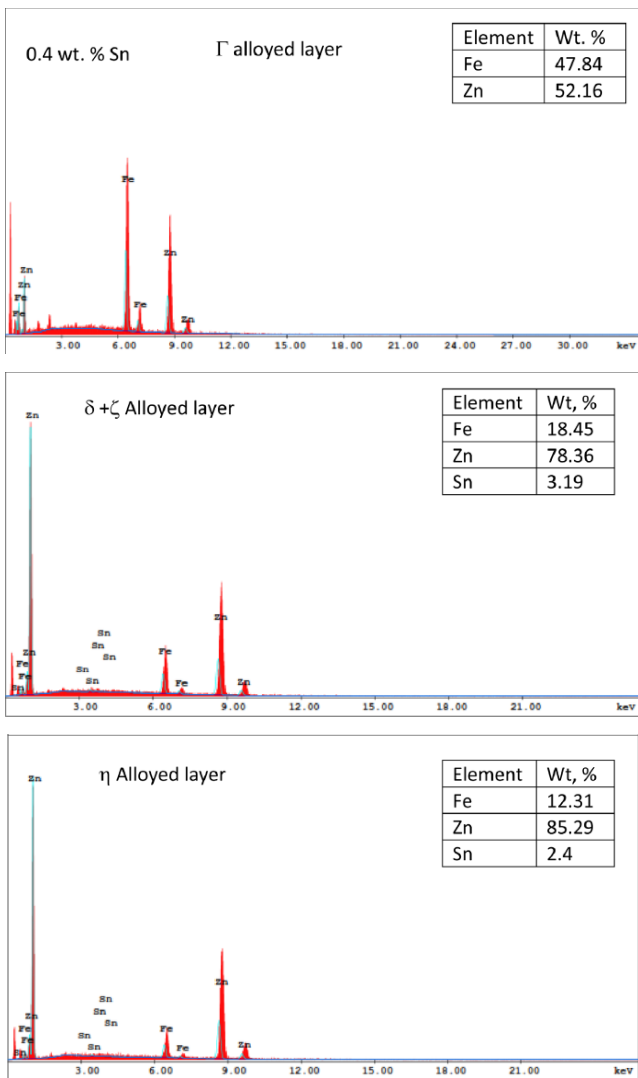


Рисунок 4 – Данные энергодисперсионного рентгеновского анализа цинковых диффузионных слоев, полученных из расплавов цинка, дополнительно легированного 0,2 % масс. алюминия [4]

Более того, поляризационные кривые, характерные для диффузионных слоев без добавки олова и с добавлением более 0,3 % масс. олова, указывают на формирование трех различных участков в анодной части поляризационных кривых Тафеля. Первый участок характеризует зону активного растворения, на котором плотность тока повышается с увеличением потенциала. Следующая зона характеризуется постепенным ростом плотности тока при увеличении потенциала. В третьей зоне наблюдается резкое повышение плотности тока с увеличением потенциала. Отчетливое падение значений плотности тока наблюдается для анодной и катодной поляризационных кривых Тафеля за счет добавления олова в расплав цинка.

В таблице 2 представлены обобщенные данные электрохимического анализа: данные для анодного участка кривой (b_a), данные для катодного участка кривой (b_c), потенциал коррозии ($E_{co(rr)}$), плотности токов коррозии (I_{corr}) и скорости коррозии (мм/год) для электродов из низкоуглеродистой стали, стали с горячечинковым покрытием и электродов с горячечинковым покрытием, дополнительно легированным оловом в различной концентрации. Испытания проводили с использованием 3,5 % раствора NaCl при 25 °C.

Таблица 2 – Данные электрохимического анализа для горячечинковых покрытий

% легирующего элемента	$E_{co(rr)}$ (V)	I_{corr} (Асм ⁻²)	R_p Ω см ²	b_a (Vdec ⁻¹)	b_c (Vdec ⁻¹)	C_{rate} (ммг ⁻¹)
Без легирования	-1,32	1,727E-05	2171	0,21	0,15	1,02
+0,2 Al	-1,28	8,88E-06	3751	0,16	0,15	0,54
0,1	-1,25	4,27E-07	5,316E+04	0,114	0,097	0,03
0,2	-1,1782	1686E-06	1,594E+04	0,116	0,133	0,10
0,3	-1,3153	1,259E-05	0,2603E+04	0,184	0,128	0,74
0,5	-1,3074	1,146E-05	0,3042E+04	0,186	0,141	0,68

Из таблицы 2 видно, что для значений $E_{co(rr)}$ отсутствует какая-либо закономерность, в то время, как для параметров токов коррозии и скорости коррозии наблюдается четкое падение значений, характерное для электродов с диффузионными слоями, дополнительно легированными оловом в сравнении с диффузионными слоями, полученными из чистого расплава цинка. Самая низкая скорость коррозии характерна для стали с горячечинковым покрытием, по-

лученным из расплава цинка с содержанием 0,1 % масс. олова. Повышение коррозионной стойкости можно объяснить более компактным строением слоев, полученных из расплава цинка, дополнительно легированного оловом, а также формированием интерметаллидов типа Fe-Sn, что подтверждено данными энергодисперсионного рентгеновского анализа (рисунки 3, 4). На рисунке 5, б представлены поляризационные кривые Тафеля, характеризующие коррозионную стойкость диффузионных слоев, полученных из расплава цинка без добавления олова, а также из расплавов цинка, дополнительно легированного 0,1 % масс. олова и 0,2 % масс. алюминия. На основании полученных данных, минимальные ток коррозии и скорость коррозии характерны для электрода с диффузионным слоем, нанесенным из расплава, дополнительно легированного оловом.

На рисунке 6 приведены данные рентгеновского анализа продуктов коррозии исследуемых образцов после выдержки в камере соляного тумана в течение 700 ч. Результаты анализа свидетельствуют, что для диффузионных слоев, сформированных в расплаве цинка, дополнительно легированном оловом в количестве 0,1 % масс., характерны следующие продукты коррозии: $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ (Симонколлеит), $ZnCl_2$ и $(Sn_3O_2(Cl_4)_4)_2$, которые покрывают диффузионный слой и препятствуют его дальнейшему разрушению.

Таким образом, дополнительное легирование расплава цинка оловом повышает коррозионную стойкость горячецинковых диффузионных слоев за счет снижения дефектности слоя и формирования более мелкозернистых фаз в сравнении с диффузионными слоями, полученными из ванн цинкования без дополнительного легирования. Дополнительный защитный эффект от легирования проявляется при формировании в поверхностной зоне легированного диффузионного слоя защитных пленок продуктов коррозии, являющихся более устойчивыми к коррозионному воздействию окружающей среды. Лучший эффект от легирования расплава цинка оловом был достигнут при введении в расплав 0,1 % масс. олова.

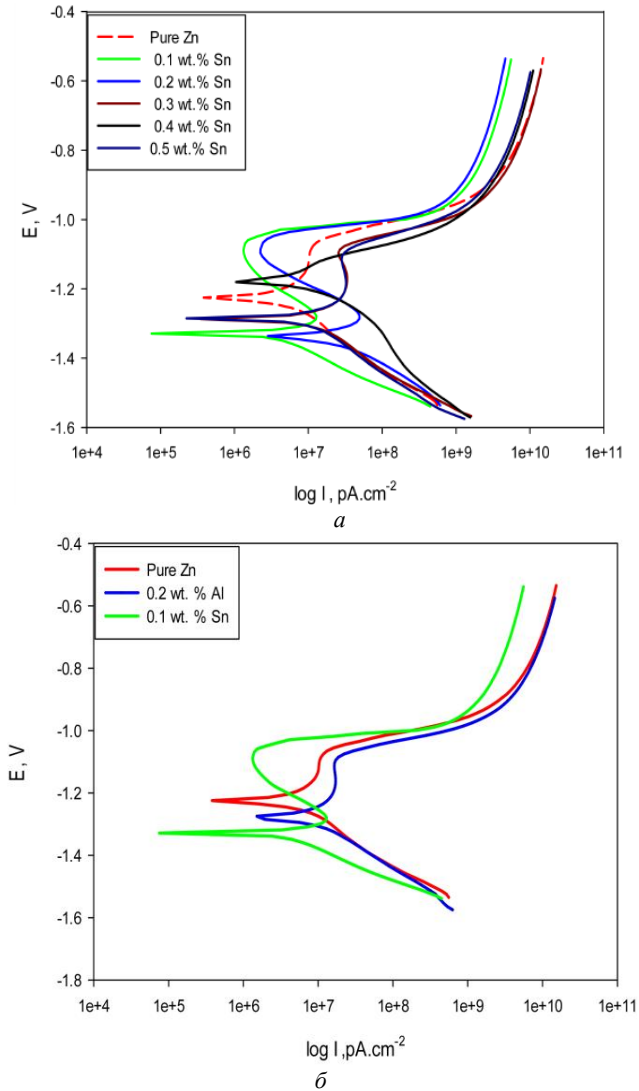


Рисунок 5 – Сравнение потенциодинамических поляризационных кривых, характеризующих коррозионное поведение стали, оцинкованной в расплаве цинка, дополнительно легированного оловом и алюминием [4]

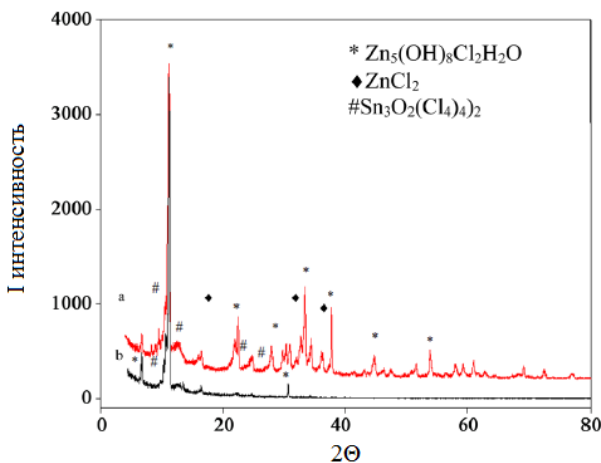


Рисунок 6 – Данные рентгеновского анализа продуктов коррозии цинкового диффузионного слоя, дополнительно легированного оловом 0,1 % масс. [4]

Список литературы

1. **Конон, А.А.** Исследование процесса нанесения и качества цинковых покрытий, полученных методом горячего цинкования в условиях ГП «Конус»: маг. дис.: 1-42 80 01 / А.А. Конон. – Минск, 2013. – 65 л.

2. **Synergistic Influence of Al, Ni, Bi and Sn Addition to a Zinc Bath upon Growth Kinetics and the Structure of Coatings.** [Электронный ресурс] / Kania H. and Liberski P. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, № 35, 2012, Article ID: 012004. – Режим доступа: <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899x/35/1/012004>. – Дата доступа: 20.06.18

3. **Katofiris, N.** Effect of the Sn Addition Was Investigated / N. Katofiris, G. Papadimitriou // Surface and Coatings Technology. – 1996. – № 78. – PP. 185–195.

4. **Improvement the Corrosion Resistance for the Galvanized Steel by Adding Sn** / Z. Abdel Hamid [et al.] // Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology. – 2016. – № 6. – PP. 58–71.

**ВЛИЯНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПОРОШКОВОГО
БОРОКАРБОНИТРИРОВАНИЯ НА СТОЙКОСТЬ
МЕТАЛЛОРЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА,
ЭКСПЛУАТИРУЮЩЕГОСЯ
В УСЛОВИЯХ ОАО «ЗЕНИТ БЕЛ-ОМО»**

С целью повышения долговечности инструментальной оснастки в условиях инструментального производства ОАО «Зенит Бел-ОМО» (г. Сморгонь) проведены работы по применению процессов комплексного диффузионного упрочнения с использованием порошковых смесей, включающих наряду с азотонасыщающими компонентами и борокарбосодержащие добавки.

В базовом варианте металлорежущий инструмент преимущественно изготавливают из высоколегированной стали Р6М5, а в некоторых случаях используют более дорогостоящую сталь Р18. Инструмент из сталей Р6М5 и Р18 подвергают закалке с температур 1220 и 1280 °С соответственно с последующим трехкратным отпуском при температуре 560 °С.

В данной работе рассматривается возможность применения низкотемпературного борокарбонитрирования различных видов металлообрабатывающего инструмента в сочетании с заменой дорогостоящих высоколегированных сталей Р18 и Р6М5 на относительно экономно легированную сталь 11Р3М3Ф2.

Результаты исследований по влиянию времени выдержки при ХТО на толщину диффузионных слоев на сталях Р6М5, Р18, 11Р3М3Ф2 представлены на рисунке 1. За толщину диффузионных слоев принимали зону повышенной микротвердости, измеренной с использованием прибора ПМТ-3.

Как показывает практика, при использовании режущего инструмента (метчики, фрезы и др.), изготавливаемого из быстрорежущих сталей типа Р6М5, оптимальная толщина диффузионного слоя составляет 30–50 мкм. Диффузионный слой такой толщины достигается при температурах 540–560 °С за 60–80 мин.

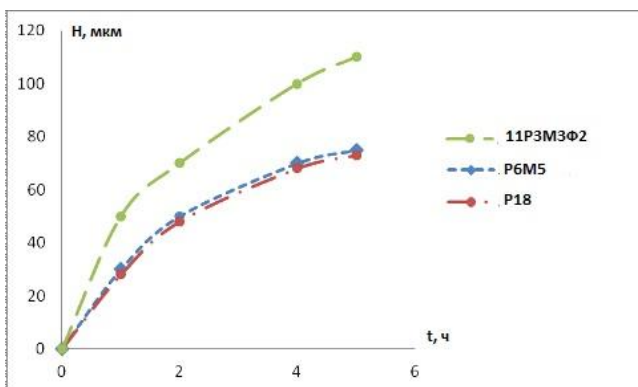


Рисунок 1 – Влияние времени борокарбонитрирования на толщину диффузионных слоев на сталях P18, P6M5 и 11P3M3Ф2 при температуре ХТО 550 °С

Установлено, что в случае присутствия в составе сталей таких легирующих элементов как хром, вольфрам, ванадий, молибден и др. наряду с борокарбонитридами железа в структуре диффузионного слоя появляются и борокарбонитриды указанных элементов. Их микротвердость существенно превышает твердость борокарбонитридов железа, что приводит к повышению микротвердости всего диффузионного слоя. Причем, чем больше легирующих элементов в стали, тем выше твердость.

В структуре борокарбонитрированных слоев наблюдается вблизи поверхности исследуемых сталей наличие светлой полоски ϵ -фазы (фаза состава $Fe_{2-3}(N, C, V)$ с гексагональной решеткой). Под ней располагается темнотравящаяся зона гетерогенного строения, в которой, наряду со структурными составляющими основного материала, присутствуют включения борокарбонитридов железа и легирующих элементов, концентрация которых плавно уменьшается по мере удаления от поверхности, что обеспечивает прочное их сцепление с металлической основой и предотвращает скалывание даже при относительно высоких динамических нагрузках.

Результаты исследований микротвердости образцов различных быстрорежущих сталей после термической обработки и борокарбонитрирования при 550 °С представлены на рисунке 2.

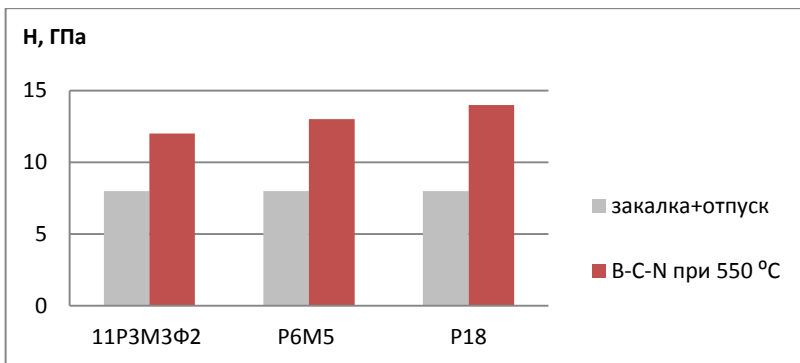


Рисунок 2 – Влияние борокарбонитрирования на микротвердость поверхностных слоев диффузионноупрочненных сталей

Проведенные дюраметрические исследования показали, что на образцах из стали P6M5 микротвердость вблизи рабочих поверхностей в результате борокарбонитрирования составляет 13,7 ГПа. В случае использования стали 11P3M3F2 микротвердость поверхностных слоев находится на уровне 12 ГПа. Микротвердость поверхностных слоев после борокарбонитрирования стали P18 составляет 14 ГПа. В то же время без химико-термической обработки после закалки и отпуска микротвердость сталей не превышает 8,5 ГПа.

Как показали контрольные замеры инструмента до и после упрочнения в диффузионно-активных смесях, изменение размеров составляет до 0,01 мм, что входит в допуски при изготовлении инструмента.

Процессу порошкового борокарбонитрирования подвергали отдельные позиции полностью термообработанных долбяков, метчиков, фрез. Диффузионное насыщение проводили в стальных контейнерах, в которых засыпанные порошковой смесью упрочняемые детали выдерживались при температурах 540–560 °C в течение 1 ч после прогрева контейнера. Сравнительные испытания проводились в производственных условиях и оценивались по количеству обрабатываемых деталей и отверстий.

Испытания зубодолбежного инструмента (долбяк хвостовой) проводились в производственных условиях ОАО «Зенит Бел-ОМО» при изготовлении детали «винт» из нормализованной заготовки (сталь 45) с твердостью 229–235 НВ (рисунок 3).



Рисунок 3 – Долбяк хвостовой для изготовления детали «винт»

Нарезание зубьев заготовки производится методом обкатки, одним из элементов которой является инструмент, а другим заготовка. Рабочий цикл состоит из следующих движений:

- 1) движение резания или главное движение – перемещение инструмента вниз вдоль вертикальной оси;
- 2) отвод на небольшое расстояние во избежание трения задней поверхности инструмента об обработанную поверхность;
- 3) холостое движение вверх;
- 4) поворот инструмента относительно заготовки.

Таким образом, рабочий цикл состоит из возвратно-поступательного движения и вращения относительно собственной оси. Долбяк совершает круговую подачу, размер которой определяет толщину снятого слоя металла за один проход, радиальную подачу при врезании в заготовку. Профиль нарезаемого зуба представляет собой огибающую позиций режущих кромок долбяка.

По технологическому процессу за смену предусмотрено изготовление 300 шт. деталей «винт». Без использования ХТО инструмент до выхода из строя может изготовить 1200 шт. деталей, после чего происходит изнашивание режущей кромки и сколы. После проведения низкотемпературного процесса ХТО за счет повышения твердости режущей кромки стало возможным увеличить скорость обработки детали, что привело к увеличению производительности до 500 шт. деталей за смену. Установлено, что в этом случае диф-

фузионноупрочненный инструмент из исследованных быстрорежущих сталей до выхода из строя инструмент может изготовить не менее 2400 шт. деталей (таблица 1).

Таблица 1 – Производительность режущего инструмента на участке изготовления деталей

Исследуемый инструмент	Изготовление деталей инструментом без ХТО		Изготовление деталей инструментом после ХТО	
	Кол-во деталей за смену, шт.	Кол-во деталей до износа, шт.	Кол-во деталей за смену, шт.	Кол-во деталей до износа, шт.
Долбяк 1	300	1200	500	2405
Долбяк 2	300	1210	500	2400
Долбяк 3	300	1205	500	2405

Испытания проводились также на инструменте типа метчик, фреза. Так как основной причиной выбраковки данного инструмента является истирание по задней и передней поверхностям, применение новых видов диффузионноактивных смесей также позволило повысить срок эксплуатации инструмента (рисунок 4).

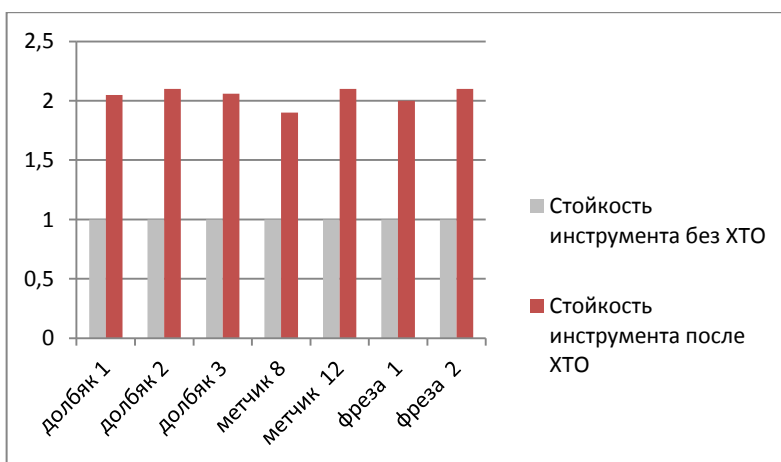


Рисунок 4 – Сравнительная стойкость инструмента без ХТО и после ХТО (вертикальная ось – коэффициент повышения стойкости)

Карбоборонитрированная поверхность инструмента, обладающая пониженным коэффициентом трения, обеспечивает более легкий отвод стружки, а также предотвращает ее налипание на режущие кромки и образование лунок износа, что дает возможность увеличить подачу и скорость резания, при этом обеспечивается двукратное увеличение стойкости. Для инструмента из быстрорежущих сталей, традиционной термической обработкой которого являются закалка и последующие три отпуска при температуре 560 °С, 3-й отпуск возможно совмещать с диффузионным упрочнением.

На основании данных, полученных в ходе производственных испытаний, следует, что в результате упрочнения инструмента из быстрорежущих сталей диффузионноактивными смесями улучшаются режущие свойства, что обеспечивает повышение производительности изготовления деталей и увеличение стойкость инструмента в 1,9–2,2 раза.

УДК 661.863/.868

Н.В. ЗЫК, канд. хим. наук,
А.Г. СЛУЦКИЙ, канд. техн. наук,
И.Л. КУЛИНИЧ,
В.О. ШУНКЕВИЧ (БНТУ)

ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРАТА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ КИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКЕ ФОСФОГИПСА

На основании проведенных исследований предложен метод синтеза соединений (редкоземельных элементов) РЗЭ при кислотной обработке фосфогипса, который положен в основу принципиальной схемы получения концентрата РЗЭ из фосфогипса. Схема состоит из ряда технологических операций, широко используемых в химической промышленности и при производстве соединений РЗЭ (рисунок 1):

– обработка фосфогипса азотной кислотой с фильтрацией раствора РЗЭ и промывкой очищенного фосфогипса от маточного раствора;

- нейтрализация кислотного раствора и фильтрация концентрата РЗЭ;
- растворение концентрата азотной кислотой и его фильтрация с целью отделения раствора РЗЭ от нерастворимых соединений;
- экстракция, промывка экстрагента и реэкстракция лантаноидов из органической фазы;
- осаждение карбонатов РЗЭ;
- отделение и отмывка карбонатов;
- сушка и прокалка карбонатов РЗЭ.

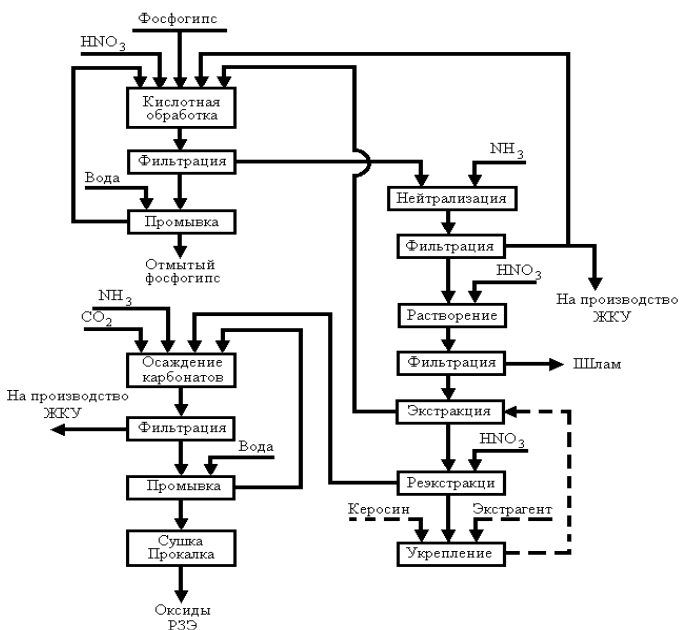


Рисунок 1 – Принципиальная схема получения концентрата РЗЭ из фосфогипса

В соответствии с этой схемой фосфогипс (в проводимых исследованиях – фосфогипс ПРУП «Гомельский химический завод» состава, % мас.: РЗЭ – 0,6; P_2O_5 – 2,32; F – 0,42 и влажностью 40 % мас. обрабатывается 15%-м раствором азотной кислоты при соотношении Ж : Т = 3 и температуре 50 °С в течение 45 мин. Суспензия после обработки фильтруется, осадок промывается водой. Раствор

после кислотной обработки фосфогипса содержит соединения лантаноидов, кальция, фосфора, фтора и сульфат кальция и имеет состав, г/л: РЗЭ – 0,8–1,3; Р₂О₅ – 5–12; F – 1,2–2,0.

При кислотной обработке фосфогипса наряду с извлечением РЗЭ происходит извлечение фтора и фосфора, в результате чего их содержание в отмытом фосфогипсе снижается до 0,1 % мас. F и 0,5 % мас. Р₂О₅, что делает потенциально возможным его использование без дополнительной очистки в производстве вяжущих материалов.

Результаты ранее проведенных исследований показали, что методом осаждения может быть получен первичный концентрат лантаноидов из азотнокислых растворов с их содержанием 2,7–7,5 % мас. Лантаноиды присутствуют в полученном концентрате в виде гидроксидов, фосфатов и фторидов и находятся в смеси с сульфатом кальция. В процессе нейтрализации аммиаком азотнокислых растворов при рН 3–3,5 выделяется 93–96 % мас. РЗЭ, а при повышении рН до 5–8 степень осаждения возрастает до 98,0–99,9 % мас. Повышение рН выше 3,5 нецелесообразно из-за уменьшения концентрации РЗЭ в осадке за счет выпадения сульфата кальция. При этом полученный концентрат не является товарным продуктом, поэтому необходимо дальнейшее концентрирование его по РЗЭ и очистка от сопутствующих примесей, и наиболее подходящим методом для этого является жидкостная экстракция.

Экстракция РЗЭ из растворов, полученных растворением концентрата, позволяет уменьшить потери экстрагента за счет уменьшения объема кислых растворов.

Для определения оптимальных условий ведения процесса азотнокислотного разложения осадков РЗЭ проведена серия опытов по плану полного четырехфакторного эксперимента [1, 2]. В экспериментах использовали концентраты, полученные на стадии осаждения из азотнокислого раствора состава, % мас.: РЗЭ – 3,5–4,2; Р₂О₅ – 11,8–14,6; F – 3,2–4,1. Установлено, что преимущественное влияние на степень перехода РЗЭ из азотнокислого концентрата в раствор оказывает фактор X_2 – избыток азотной кислоты и при любых значениях варьируемых параметров степень перехода в раствор РЗЭ достаточно высока.

Была установлена зависимость продолжительности процесса разложения концентрата от температуры: – с повышением температуры степень извлечения РЗЭ возрастает. Разложение концентратов необходимо проводить при температуре 40–50 °С, поскольку ниже 40 °С процесс разложения концентрата замедляется, а при температурах выше 60 °С увеличиваются потери азотной кислоты и фтора. Оптимальная температура процесса (40–50 °С) поддерживается, в основном, за счет теплового эффекта реакции разложения концентрата азотной кислотой. Найдены оптимальные условия проведения процесса разложения концентратов РЗЭ: температура 45–50 °С, концентрация азотной кислоты – 130–150 г/л, соотношение Ж : Т = 3 – при этих условиях степень извлечения РЗЭ в раствор составила 99 % мас. от исходного содержания в концентрате. Полученный из азотнокислого концентрата кислотный раствор имел следующий состав, г/л: РЗЭ – не менее 6,1; Р₂О₅ – 4,2; F – 1,6.

Далее, в соответствии с предложенной схемой (рисунок 1) пульпа после разложения подвергается фильтрации и отфильтрованный раствор поступает на экстракцию. Осадок, содержащий преимущественно сульфат кальция с незначительным количеством примесей фосфатов, фторидов кальция и соединений РЗЭ (менее 0,35 % мас.), выводится из системы.

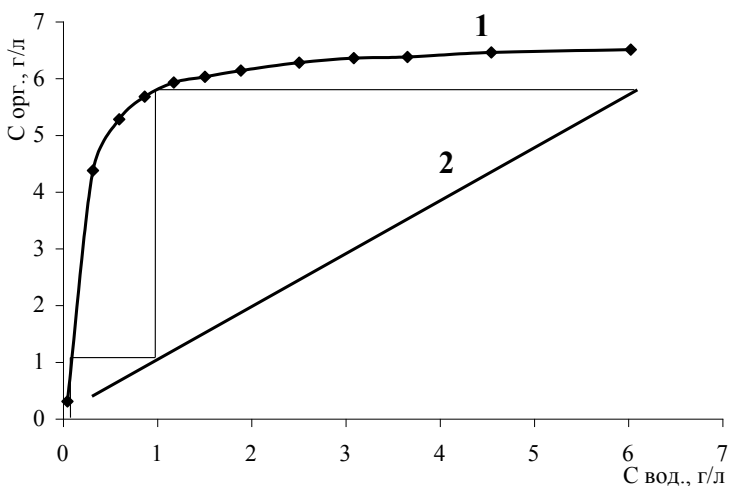
С целью концентрирования и селективного извлечения РЗЭ растворы подвергаются экстракции. В диапазоне концентраций 100–140 г/л азотной кислоты диизооктилметилфосфонат (ДиОМФ) является более эффективным экстрагентом РЗЭ, чем три-н-бутилфосфата (ТБФ) и фосфиноксид разнорадикальный (ФОР).

При экстракции РЗЭ 50 об.% ДиОМФ в керосине из кислого раствора, состоящего из: HNO₃ = 110, РЗЭ = 6,10 г/л, концентрация РЗЭ в экстрагенте составляет 5,79 г/л

Раствор после экстракции, содержащий г/л: HNO₃ = 120,9; РЗЭ = 0,27; Р₂О₅ = 3,65; F = 1,43; NH₄NO₃ = 35,8 г/л, подается на стадию извлечения РЗЭ из фосфогипса.

Расчет числа ступеней противоточной экстракции в графической форме показывает (рисунок 2), что теоретическое число ступеней противоточного экстракционного каскада для 50 об. % ДиОМФа (начальная концентрация РЗЭ в водной фазе X(1) = 0,31 г/л, в

органической фазе $Y(1) = 0,39$ г/л; конечная концентрация РЗЭ в водной фазе $X(2) = 6,10$ г/л, в органической фазе – $Y(2) = 5,79$ г/л) равно $n = 2$, соотношение объема водной и органической фаз составляет 1:1. При этом степень извлечения РЗЭ в органическую фазу составляет не менее 95 % мас. Как известно, обязательной операцией экстракционной технологии является реэкстракция, которая заключается в переводе металла из органической фазы в водный раствор.



1 – равновесная линия; 2 – рабочая линия

Рисунок 2 – Графический расчет числа ступеней противоточной экстракции

Реэкстракция представляет собой массообменный процесс, сопровождающийся установлением межфазного равновесия на каждой теоретической ступени, т.е. процесс, отличающийся от экстракции только направлением массообмена. В соответствии с этим методы расчета экстракционного и реэкстракционного процесса принципиально не отличаются. Реэкстракцию РЗЭ из органической фазы было бы целесообразно проводить раствором азотной кислоты, так как растворимость экстрагентов в кислых растворах в 10–15 раз ниже, чем в карбонатных [2]. Основное влияние на степень извлечения РЗЭ из органической фазы в водную оказывает концентрация азотной кислоты. Оптимальными из

изученных являются следующие условия проведения процесса реэкстракции: температура 20 °С, соотношение органической и водной фаз О : В – 5, концентрация азотной кислоты 120 г/л.

Одним из способов выделения РЗЭ из азотнокислых растворов является их осаждение в виде карбонатов, так как они, в отличие от нитратов, при разложении не выделяют вредных и агрессивных газов. Интерес к технологии получения карбонатов РЗЭ усиливается еще и тем, что они с успехом применяются для концентрирования отдельных элементов и выделения их в чистом виде [2]. Твердофазное термическое разложение карбонатов РЗЭ широко используется в редкоземельной промышленности и в зависимости от требований, предъявляемых к конечному продукту, может осуществляться в различных условиях.

Были получены карбонаты РЗЭ из реэкстракта путем добавления в раствор при перемешивании 15–17 % мас. раствора карбоната аммония с 10%-м избытком от стехиометрически необходимого количества. После осаждения соли верхний прозрачный слой декантировали. Полученную суспензию соли РЗЭ фильтровали и промывали водой, сушили на воздухе и определяли ее химический состав. Установлено, что осаждение карбонатов РЗЭ начинает проходить в слабокислых средах (таблица 1), что подтверждается работами авторов [3–7].

Таблица 1 – Зависимость степени осаждения карбонатов от рН среды

рН реакционной смеси	Концентрация РЗЭ в маточном растворе, г/л	Степень осаждения РЗЭ, %
2,0	18,07	–
2,5	7,32	56,8
3,0	1,70	88,7
4,0	0,65	95,6
5,0	0,04	97,3
6,0	0,01	98,7
7,0	менее 0,01	более 99,0
8,0	не обнаружено	более 99,9

Таким образом, оптимальными из изученных являются следующие условия проведения процесса осаждения карбонатов РЗЭ: температура 20 °С, pH осаждения 5–6.

В ИК-спектре полученных кристаллогидратов карбонатов РЗЭ присутствует характерный для бидентантного карбонат-иона набор полос поглощения 848, 1403, 1484 см⁻¹. В области валентных и деформационных колебаний кристаллизационной воды находятся полосы поглощения 3370 и 1630 см⁻¹ соответственно.

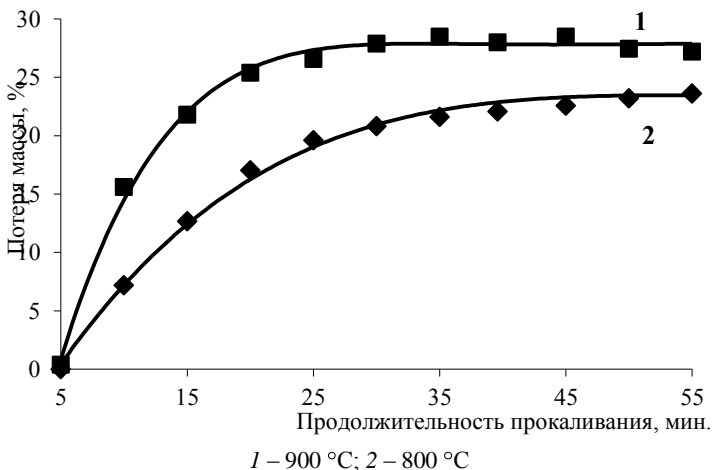
Значения температур полного разложения карбонатов РЗЭ по данным литературных источников [8, 9] в значительной степени зависят от их состава и условий нагревания (таблица 2).

Таблица 2 – Температуры полного разложения карбонатов РЗЭ до оксидов

Соединение	Pr ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃
<i>t</i> , °С	570	575	650	670	830	435
Соединение	Yb ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃
<i>t</i> , °С	440	450	500	525	530	540

Таким образом, карбонаты РЗЭ по степени увеличения термической устойчивости можно расположить в следующий ряд (см. таблицу 2): Tm₂(CO₃)₃ < Yb₂(CO₃)₃ < Er₂(CO₃)₃ < Y₂(CO₃)₃ < Ho₂(CO₃)₃ < Gd₂(CO₃)₃ < Lu₂(CO₃)₃ < Dy₂(CO₃)₃ < Pr₂(CO₃)₃ < Ce₂(CO₃)₃ < Sm₂(CO₃)₃ < Nd₂(CO₃)₃ < La₂(CO₃)₃, то есть термическая устойчивость карбонатов РЗЭ повышается с увеличением атомного номера металла. Разложение карбонатов тяжелых РЗЭ, как известно, сопровождается образованием соединений состава Ln₂O₃·2CO₂ и Ln₂O₂·CO₃, а при температурах 900 °С и выше все карбонаты превращаются в оксиды.

С учетом литературных данных по температурам разложения карбонатов РЗЭ были выбраны температуры, при которых определяли зависимость потери массы соединений РЗЭ (%) от продолжительности прокаливании (три параллельных определения) (рисунок 3).



1 – 900 °С; 2 – 800 °С
 Рисунок 3 – Зависимость потери массы образца карбонатов РЗЭ от продолжительности прокаливания

Как видно из рисунка 3, наиболее интенсивная потеря массы наблюдается при 900 °С в первые 20 мин прокаливания, при этом разлагается до 95 % карбонатов. При дальнейшем нагревании потеря массы уменьшается и при продолжительности прокаливания 1 ч образцы практически не содержат карбонатов. Это подтверждается отсутствием на ИК-спектрах исследуемых образцов полос поглощения в области 1350–1550, 830–870 см⁻¹, которые отвечают колебаниям группы CO₃²⁻.

Конечная потеря массы при температуре прокаливания 900 °С составляет 27,8 %. Дегидратация и декарбонизация карбонатов РЗЭ протекают, как правило, в несколько стадий с образованием ряда промежуточных твердых продуктов, состав которых существенно зависит от выбранного режима обжига. Результаты определения элементного состава прокаленного продукта методом лазерной масс-спектропии подтверждают, что исследуемый образец содержит более 95 % мас. оксидов РЗЭ. Дальнейшая переработка образующихся после осаждения растворов по известным технологиям позволяет получить комплексное NPS-удобрение.

Выводы. Приведенные в данной статье результаты подтвердили возможность осуществления принципиально нового способа получения концентрата РЗЭ из фосфогипса, основанного на

селективном извлечении РЗЭ из фосфогипса раствором азотной кислоты. При нейтрализации растворов кислотной обработки фосфогипса получается концентрат, содержащий 2,7–7,5 % мас. РЗЭ.

Определены оптимальные условия проведения процесса, полученный при этих условиях раствор содержит (% мас.): РЗЭ – не менее 6,1, P_2O_5 – 4,0–4,4; F – 1,5–1,7.

При экстракции РЗЭ из полученного раствора с использованием 50%-го ДиОМФ достигается 95 % степень извлечения.

Проведенные в УП «Минский НИИ радиоматериалов» укрупненные лабораторные испытания и проверка предложенной принципиальной схемы извлечения РЗЭ из фосфогипса подтвердили возможность получения концентрата РЗЭ из фосфогипса. Степень извлечения РЗЭ из фосфогипса составляет 50–55 %, полученный товарный концентрат содержит не менее 96 % мас. РЗЭ.

Список литературы

1. **Чарыков, А.К.** Математическая обработка результатов химического анализа / А.К. Чарыков. – Л.: Химия, 1984. – 168 с.

2. **Кудрявцев, Е.М.** Исследование операций в задачах, алгоритмах и программах / Е.М. Кудрявцев. – М.: Радио и связь, 1984. – 186 с.

3. **Исследование** состава и свойств карбонатов иттрия / И.Н. Целик [и др.] // Журнал неорганической химии. – 1968. – Т. 13. – С. 669–673.

4. **Взаимодействие** нитрата эрбия с карбонатами щелочных металлов и аммония в разбавленных растворах / И.В. Шахно [и др.] // Журнал неорганической химии. – 1968. – Т. 13. – С. 2102–2105.

5. **О взаимодействии** хлоридов редкоземельных элементов с карбонатом калия в растворе / И.Н. Целик [и др.] // Украинский химический журнал. – 1969. – Т. 35. – С. 1042–1045.

6. **Скляренко, Ю.С.** Образование карбонатов Nd, Eu и Yb и их поведение в водных растворах K_2CO_3 / Ю.С. Скляренко, Л.В. Лузайкина // Журнал неорганической химии. – 1970. – Т. 15. – С. 778–784.

7. Чан, Су Исследование состава и свойств карбонатных соединений трехвалентного церия / Су Чан, Ши И. // Журнал неорганической химии. – 1960. – Т. 5. – С. 372–380.

8. Амброжий, М.Н. Термическое разложение карбонатов редкоземельных элементов цериевой подгруппы / М.Н. Амброжий, Е.Ф. Лучникова, М.И. Сидорова // Журнал неорганической химии. – 1960. – Т. 5. – Вып. 2. – С. 366–371.

9. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса: заявка на выдачу патента Республики Беларусь МПК 7 С 01F 17/00 / Зык В.В. – № а 20010902; заявл. 26.10.2001; Решение о выдаче патента на изобретение 21.10.2004 // Официальный бюллетень / Госуд. пат. ведомство Респ. Беларусь. – 2003. – № 2. – С. 33.

УДК 621.745.669.13

**В.А. ШЕЙНЕРТ,
О.Г. ГАЛУЗО, канд. техн. наук,
И.Л. КУЛИНИЧ,
Е.В. ГОЛОВАТАЯ (БНТУ)**

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРИНЦИПОВ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ЛИТОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФИБРЫ ДЛЯ АРМИРОВАНИЯ БЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ

Расширение областей и объемов применения бетона и железобетона в строительстве, ужесточение условий эксплуатации конструкций из него, требует постоянного совершенствования его прочности, трещиностойкости, сопротивления ударным и динамическим воздействиям, абразивному износу и т.д. Серьезное улучшение прочностных свойств и эксплуатационной надежности железобетонных конструкций при использовании традиционных технологий их строительства и ремонта представляется весьма проблематичным.

В то же время известны методы значительного повышения рабочих характеристик и эксплуатационного ресурса вышеперечислен-

ных конструкций за счет применения при их изготовлении сталефибробетона, т.е. бетона с добавлением стальных волокон (фибр).

Сталефибробетон обладает набором специфических свойств, существенно превосходящих свойства обычного бетона и в мировой практике занимает значительную долю (12–15 %) в общем объеме используемого бетона, для чего налажено серийное производство стальных фибр порядка 350–400 тыс. т в год. Мировая практика строительства выявила фибробетон, как один из перспективных строительных материалов XXI века. Свойства сталефибробетона в сравнении с обычным бетоном имеют существенные преимущества:

- увеличение прочности при сжатии до 25 %;
- повышение прочности на растяжение при изгибе до 250 %;
- увеличение прочности при осевом растяжении до 60–80 %;
- повышение сопротивления удару до 10–12 раз;
- увеличение модуля упругости до 20 %;
- повышение долговечности конструкций и увеличение межремонтного цикла при их эксплуатации в 1,8–2,0 раза;
- повышается морозостойкость, водонепроницаемость, сопротивление знакопеременным температурам, сопротивление абразивному износу и др.;
- фибровое армирование придает бетонной матрице пластический характер разрушения и повышенную трещиностойкость.

При возведении железобетонных конструкций из традиционного бетона наиболее трудоемкими являются арматурные работы. Изготовление сеток, каркасов, установка арматуры и ее закрепление в проектное положение, необходимость обеспечения защитного слоя бетона приводят к значительным затратам труда. Применение сталефибробетона в ряде случаев дает возможность исключить из конструкций часть, а иногда и полностью отказаться от традиционной стержневой арматуры и заменить ее фибровой.

Эффективность применения сталефибробетонных конструкций в этих случаях может быть достигнута за счет снижения трудозатрат на арматурные работы, сокращения расхода стали и бетона (за счет уменьшения толщины конструкции), совмещения технологических операций приготовления бетонной смеси и ее армирования, что, в конечном итоге, приводит к снижению трудоемкости изготовления конструкций на 25–27 % и экономии строительных материалов на 1 м³ готового изделия. Кроме того, эффективность использования

сталефибробетона может выражаться в увеличении долговечности конструкций и снижении затрат на текущий ремонт.

Сталефибробетон, являясь разновидностью бетона, может оказать равноценное воздействие на строительную индустрию, как это произошло в свое время с изобретением железобетона.

Опыт таких развитых стран, как США, Великобритания, Япония, Германия, Италия, Франция и Австралия, убедительно показал технико-экономическую эффективность применения фибробетона в строительных конструкциях и сооружениях.

Из зарубежного опыта следует особо выделить применение фибробетонов в дорожном и тоннельном строительстве, строительстве морских платформ и плотин, а также в устройстве полов промышленных зданий, терминалов, и т.п. Достаточно сказать, что сейчас в Германии более 25 % всех промышленных полов выполняется из сталефибробетона. Считается целесообразным применение сталефибробетона в каркасных конструкциях зданий, особенно при возможных сейсмических воздействиях.

В настоящее время в отечественной практике в опытном порядке внедрены такие сталефибробетонные конструкции, как сваи, дорожные, тротуарные и аэродромные плиты, ребристые и складчатые плиты покрытий, кольца округлых смотровых колодцев, трубы, лотки, плиты пола и несъемной опалубки, ограждения лоджий и балконов, банковские хранилища.

Стальная литая фибра производится непосредственно из расплава металла, причем экспериментально установлена возможность получения стальной фибры способом, отличным от существующего – экструдирования из расплава, и имеющим ряд неоспоримых преимуществ. В настоящее время известно несколько способов получения литой стальной фибры [1, 2].

В основу технологии получения стальной литой фибры положен способ электроплавки стали с последующим диспергированием расплава на специальной установке. Она представляет собой электромеханический комплекс устройств и агрегатов, позволяющий производить конечную продукцию непосредственно из исходной шихты в одну стадию. Экспериментальная лабораторная установка для получения литой фибры состоит из следующих основных узлов: механическая часть с электроприводом, электродуговая часть, рабочая камера с системой вентиляции.

Процесс получения литой стальной фибры на экспериментальной лабораторной установке сводится к следующему: при подаче электрического напряжения питания от источника тока между расходуемым стальным электродом и графитовым диспергатором возбуждается дуговой разряд. Тепло, выделяемое дугой, прогревает диспергатор и расплавляет расходуемый электрод, металл которого стекает на поверхность вращающегося стакана графитового диспергатора, приобретает необходимую скорость и дробится на капли, которые отбрасываются на поверхность кристаллизатора, приводимого электродвигателем во вращение вокруг вертикальной оси через шпиндель, скользящий контакт обеспечивает надежный отвод электрического тока от диспергатора во время вращения шпинделя. Капли металла, летящие к кристаллизатору, затвердевают на нем, образуя фибру, которая собирается в кольцевом сборнике [2, 3].

Ниже представлены результаты лабораторных испытаний образцов металлической фибры.

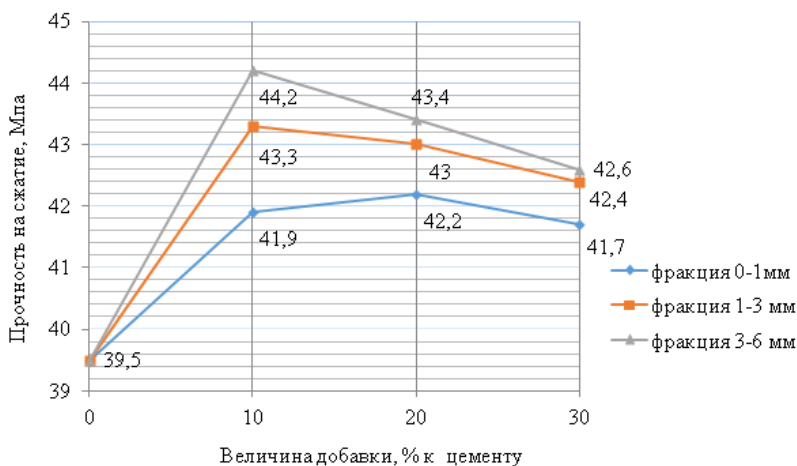


Рисунок 1 – Влияние добавок металлической фибры на прочность бетона на сжатие

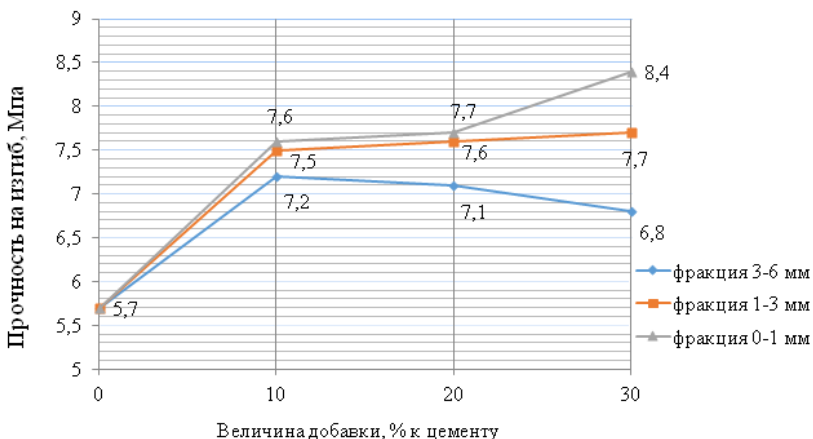


Рисунок 2 – Влияние добавок металлической фибры на прочность бетона на изгиб

Инженерные решения научно-исследовательской и инновационной лаборатории «Литейные технологии» Белорусского национального технического университета позволяют получать литую фибру и из жидкой фазы. Для получения железоуглеродистого сплава (сталь либо чугун) используется малая индукционная печь на базе полупроводникового инвертора мощностью 30 кВт, обеспечивающего высокоскоростную плавку металла с последующим его диспергированием на установке. Для стабилизации процесса разлива жидкий металл подается на диспергатор через специальную промежуточную чашу и калиброванную струйную трубку [4]. По такой методике были получены опытные образцы литой фибры.

Составы фибробетона приведены в таблице 1.

Водопоглощение и морозостойкость фибробетонного материала определяют на образцах-кубах с ребром 70 мм. Марку по морозостойкости принимают за соответствующую требуемой, если среднее значение прочности на сжатие основных образцов после установленных для данной марки числа циклов переменного замораживания и оттаивания уменьшилось не более чем на 5 % по сравнению со средней прочностью на сжатие контрольных образцов [4].

Таблица 1 – Расходы материалов для приготовления фибробетона

Наименование состава	Расход составляющих, кг на 1 м ³ бетонной смеси					
	Цемент	Песок	Щебень	Вода	Добавка	Фибра металлическая
Контрольный	340	850	1050	160	1,7	0
№ 1	340	850	1050	160	1,7	30
№ 2	340	850	1050	160	1,7	30
№ 3	340	850	1050	160	1,7	30
№ 4	340	850	1050	160	1,7	30
№ 5	340	850	1050	160	1,7	30
№ 6	340	850	1050	160	1,7	20
№ 7	340	850	1050	160	1,7	20
№ 8	340	850	1050	160	1,7	20
№ 9	340	850	1050	160	1,7	20
№ 10	340	850	1050	160	1,7	20

Предел прочности при изгибе и трещиностойкость определяют согласно [5] на образцах балочках размерами 70×70×280 мм.

Водонепроницаемость фибробетона определяют на образцах диаметром 150 мм и толщиной 30 мм [4].

Для проведения испытания ударной прочности изготавливаются три образца цилиндрической формы диаметром и высотой, равными (25 ± 1) мм.

Образец устанавливают на опору и прижимают по центру устройством со сферической поверхностью. Стальной груз опускают с высоты 1 см. Последующие удары производят, увеличивая высоту падения груза на 1 см до появления видимых трещин или до разрушения образца [4].

В дальнейшем проводились лабораторные испытания и оценивались физико-механические и гидрофизические свойства фибробетона (таблицы 2–4).

Анализ результатов физико-механических и эксплуатационных свойства фибробетона показал, что с введением металлической литой фибры водонепроницаемость фибробетона не изменилась по

сравнению с контрольным бетоном без фибры. При этом водопоглощение фибробетона уменьшилось на 4–12 % за исключением составов 1, 3, 9, а истираемость уменьшилась на 15 %, что говорит об увеличении эксплуатационного срока применения данного материала. Незначительно выросла и прочность фибробетона на сжатие, что также является положительным фактором.

Таблица 2 – Водопоглощение фибробетона

Наименование состава	Контрольный	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9	№ 10
Водопоглощение бетона по массе, %	2,6	2,7	2,5	2,6	2,5	2,5	2,4	2,5	2,5	2,6	2,3

Таблица 3 – Истираемость фибробетона

Наименование состава	Контрольный	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9	№ 10
Истираемость бетона, г/см ²	0,68	0,58	0,58	0,55	0,56	0,59	0,58	0,59	0,58	0,57	0,56

Таблица 4 – Водонепроницаемость фибробетона

Наименование состава	Контрольный	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9	№ 10
Водонепроницаемость бетона, МПа	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6

Список литературы

1. Анализ способов получения стальной фибры для армирования железобетонных конструкций / В.А. Шейнерт [и др.] // Наука – образованию, производству, экономике: материалы 14-ой Междунар. науч.-техн. конф. – Минск, 2016. – Т. 1. – С. 321.

2. Получение литой стальной фибры для армирования бетонных конструкций в лабораторных условиях / В.А. Шейнерт [и др.] // Металлургия: Республ. межведом. сб. науч. тр. – Минск: БНТУ, 2016. – Вып. 37. – С. 132–135.

3. Шейнерт, В.А. Получение литой фибры для армирования бетонных конструкций / В.А. Шейнерт, О.Г. Галузо, И.Л. Кулинич // Наука – образованию, производству, экономике: материалы 15-ой Междунар. науч.-техн. конф. – Минск, 2017 – Т. 1. – С. 381.

4. Отработка технологических режимов получения литой фибры в лабораторных условиях / В.А. Шейнерт [и др.] // *Металлургия: Республ. межведом. сб. науч. тр.* – Минск: БНТУ, 2017. – Вып. 38. – С. 91–95.

5. Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам: ГОСТ 10180–90. Введ. 01.01.1991. – М.: Стандартинформ, 2006. – 31 с.

УДК 621.791.05

Т.И. БЕНДИК, канд. техн. наук,
Н.И. УРБАНОВИЧ, канд. техн. наук (БНТУ)

АНАЛИЗ РАСЧЕТНОЙ ТОЛЩИНЫ СВАРНЫХ ШВОВ ПО МАКРОШЛИФАМ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ СОЕДИНЕНИЙ

Форма и величина проплавления сварного шва являются основными факторами, определяющими работоспособность соединений при статических и усталостных нагрузках. Важным этапом проектирования является выбор типов сварных соединений и соответствующих способов сварки.

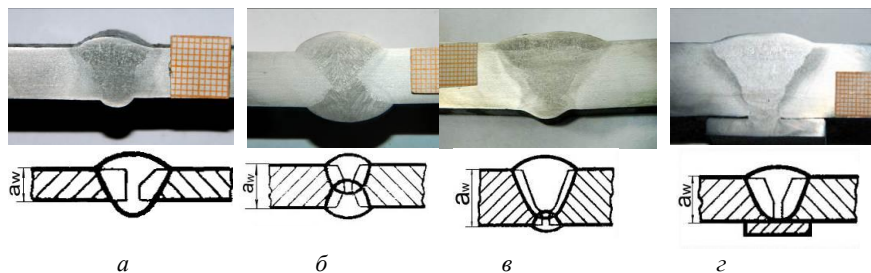
В отдельных случаях принятие решения на этапе разработки и конструирования может потребовать подтверждения расчетной толщины шва посредством выполнения контрольного образца для оценки геометрических параметров сварного соединения (проектирование и расчет в сочетании с испытаниями).

В представленном материале изложены особенности определения основных конструктивных элементов стыковых и угловых сварных швов, которые характерны для проведения прочностных расчетов.

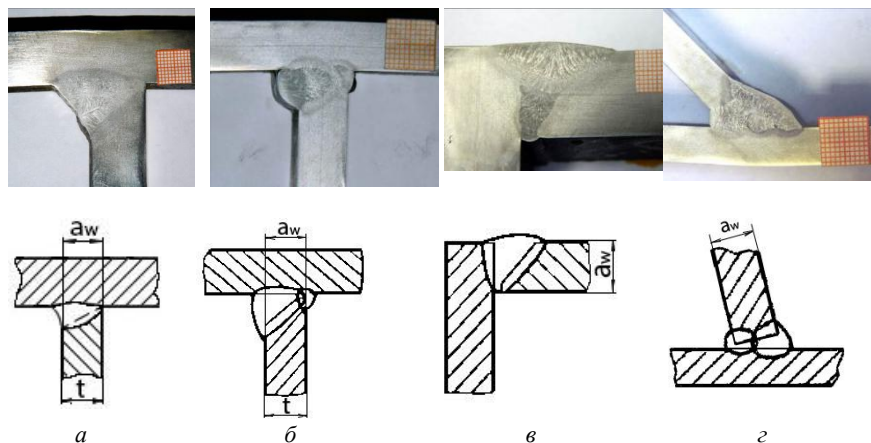
При вычислении статической прочности сварных швов можно выделить следующие расчетные ситуации:

1. Швы выполнены с конструктивно гарантированным полным проплавлением, т.е. обеспечивается расчетная толщина шва a_w [1]

не менее толщины соединяемых встык деталей (рисунок 1) или не менее толщины примыкающего элемента t в тавровых и угловых соединениях (рисунок 2).



a – односторонний шов на съемной подкладке; *б* – двусторонний шов;
в – с подваркой корня шва; *г* – шов на остающейся подкладке
 Рисунок 1 – Стыковые сварные соединения с конструктивно гарантированным полным проплавлением



a – односторонний шов таврового соединения; *б* – тавровое соединение с подварочным швом; *в* – шов углового соединения; *г* – двусторонний шов соединения деталей под углом

Рисунок 2 – Стыковые швы в тавровых и угловых соединениях с полным проплавлением

По европейским нормам [2, 3] расчетную несущую способность стыковых сварных швов с полным проплавлением следует принимать равной расчетной несущей способности самой слабой из соединяемых деталей. Обязательным условием при этом является выполнение сварных швов сварочными материалами, позволяющими получать предел текучести и временное сопротивление разрыву не менее чем соответствующие показатели прочности основного металла.

Согласно СНиП II-23-81 обеспечение полного проплавления соединяемых элементов достигается при условии двухсторонней сварки, односторонней с подваркой корня шва или односторонней сварки на подкладке. Расчетные сопротивления стыковых соединений, выполняемых всеми видами дуговой сварки, принимаются равными расчетным сопротивлениям стального проката ($R_{wy} = R_y$) при условии физического контроля качества швов в растянутых элементах и соблюдении требований полного провара. В случаях, когда в стыковых соединениях невозможно обеспечить полный провар элементов, рекомендуется принимать расчетные сопротивления швов на 30 % меньше, чем у стального проката ($R_{wy} = 0,7R_y$).

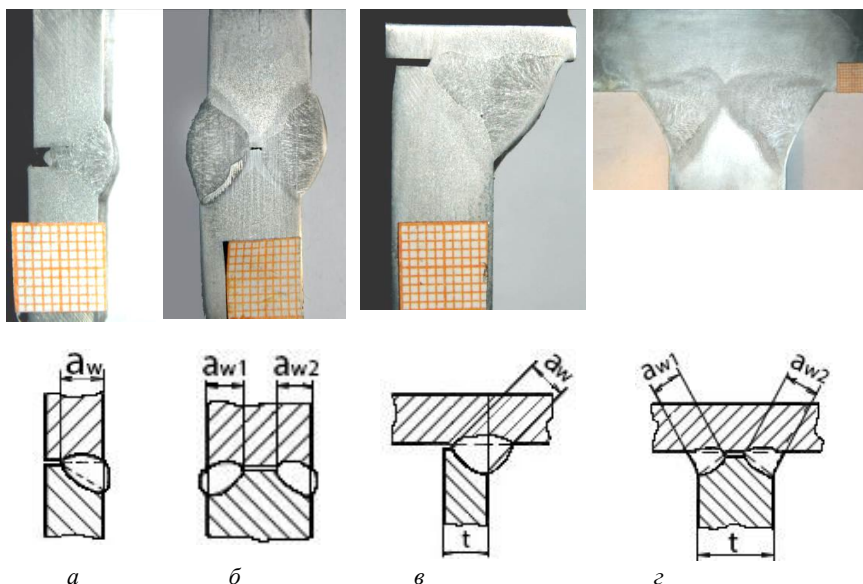
2. Швы с частичным проплавлением. В таких сварных соединениях расчетная толщина шва a_w определяется глубиной проплавления, которая технологически обеспечивается выбором соответствующего способа сварки, параметрами режима и пространственным положением сварки.

Сварные соединения (рисунок 3) рассчитываются по методике расчета на прочность для угловых швов с глубоким проплавлением [2], а расчетная толщина шва устанавливается опытным путем и равна расстоянию от центра корня шва до лицевой поверхности шва.

Применение стыковых сварных соединений с частичным проплавлением (рисунок 3, а, б) позволяет уменьшать величину наплавленного металла и сокращать расход электродного материала для конструкций с низкими категориями нагрузки и классом эксплуатации.

Соединение с конструктивно неполным проплавлением (рисунок 3, в) можно рассчитывать на прочность как стыковое с полным проплавлением, если суммарная расчетная толщина сварного шва

$a_{w1} + a_{w2} \geq t$ (где t – толщина примыкающего элемента) и зазор не превышает меньшее из двух значений $t/5$ и 3 мм [2].



a – односторонний шов стыкового соединения; *б* – двусторонний шов стыкового соединения; *в* – односторонний шов таврового соединения; *г* – двусторонний шов таврового соединения

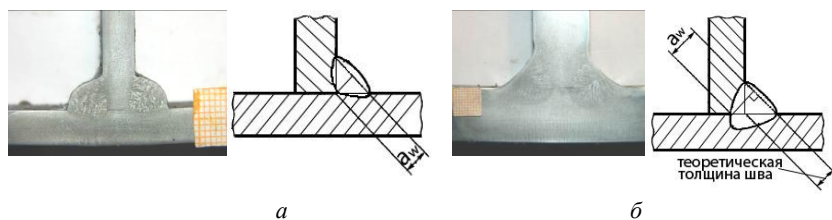
Рисунок 3 – Сварные соединения с конструктивно неполным проплавлением

Следует обратить внимание, что для сварных соединений (рисунок 3, *в*, *г*) такой конструктивный размер угловых швов как катет не используется. Прочность обеспечивается проплавлением детали с толщиной t .

Технологически угловые швы могут быть выполнены с различной степенью проплавления. Для сварных швов без глубокого проплавления (рисунок 4, *а*) расчетная толщина шва a_w равна теоретической толщине – высоте вписанного равностороннего треугольника, отмеренной до теоретического центра корня шва.

В отношении угловых сварных швов с глубоким проплавлением (рисунок 4, *б*) при проектировании имеется возможность устано-

вить расчетную толщину шва больше, чем теоретическую. Повышение расчетной толщины достигается переходом от ручной дуговой сварки к механизированной и автоматической, а также изменением пространственного положения (рисунок 5).



a – без глубокого проплавления; *б* – с глубоким проплавлением

Рисунок 4 – Двусторонние угловые швы тавровых соединений



Рисунок 5 – Влияние угла наклона свариваемого узла на расчетную толщину шва

Точные значения расчетных коэффициентов формы шва в зависимости от условий сварки по двум возможным опасным сечениям: металлу шва и основному металлу представлены в [4, таблица 1]. Данные нормы дают возможность сократить удельный расход наплавленного металла в строительных стальных конструкциях на 35–40 %.

Однако в практике проектирования [5, 6] сейчас широко распространенным является принятие в качестве расчетной толщины шва теоретического значения $a_w = 0,7K$ (где K – катет шва), т.к. эта величина является гарантированной и легко определяемой визуально-измерительным методом контроля.

Но расчет угловых швов без учета увеличенного проплавления приводит к росту металлоемкости конструкций и перерасходу сва-

рочных материалов. Если учесть, что сварные соединения с угловыми швами составляют по массе наплавленного металла около 80 % от общего количества сварных швов, то наибольший эффект может быть получен от оптимизации размеров этих швов.

3. Отдельную группу составляют швы, несущая способность которых может быть корректно определена не расчетом, а исключительно механическими испытаниями. Примеры таких сварных соединений представлены на рисунке 6.

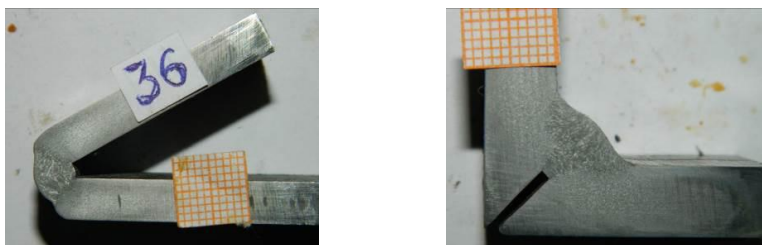


Рисунок 6 – Примеры нестандартных сварных соединений

Представленный анализ расчетных ситуаций может быть использован для выбора надлежащего типа сварного соединения с соответствующими классами безопасности и нагрузки при решении проектных задач.

Список литературы

1. **СТБ ИСО 17659–2005.** Сварка. Сварные соединения. Термины и определения. – Введ 31.01.2005. – Минск: Госстандарт, 2004. – 42 с.

2. **ТКП EN 1993–1–8–2009.** Еврокод 3. Проектирование стальных конструкций. Расчет соединений. Часть 1–8. – Введ. 10.12.2009. – Минск: Минстройархитектуры, 2010. –133 с.

3. **Тур, В.В.** Проблемы внедрения европейской концепции надежности в области проектировании стальных конструкций / В.В. Тур, В.В. Надольский // Безопасность строительного фонда России. Проблемы и решения: материалы Междунар. академ. чтений / редкол.: С.И. Меркулов (отв. ред.) [и др.]. – Курск: Курск. гос. ун-т. – 2014. – С. 140–148.

4. Пособие по расчету и конструированию сварных соединений стальных конструкций (к главе СНиП II-23-81) / ЦНИИСК им. Кучеренко. М.: Стройиздат, 1984. – 40 с.

5. Гарднер, Л. Руководство для проектировщиков к Еврокоду 3: Проектирование стальных конструкций EN 1993-1-1, EN 1993-1-3, EN 1993-1-8: пер. с англ./ Л. Гарднер, Д.А. Нетеркот; ред. серии Х. Гульванесян; Мин. обр. и науки Рос. Федерации, ФГБОУ ВПО «Моск. гос. строит. ун-т»; науч. ред. пер. А.И. Данилов. – Москва: МГСУ, 2012. – 224 с.

6. Examples to Eurocode 3/ ECCs-Advisory Committee 5 Application of Eurocode 3. – № 71. – 1993. – 118 с.

УДК 621.785.5

В.Г. ДАШКЕВИЧ, канд. техн. наук,
М.А. СУДНИКОВ (БНТУ)

ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ТЕРМОДИФУЗИОННОГО БОРИРОВАНИЯ

Введение. Основными типами упрочнения, повышающими износостойкость узлов трения, являются способы термической и химико-термической обработки, например: закалка, цементация, азотирование, борирование. Способ борирования достаточно известен и описан в литературе (например, [1, 2]). Комплекс эксплуатационных показателей (высокие твердость, абразивная износостойкость, теплостойкость и др.) обуславливает эффективность применения борирования для многих изделий машиностроения, сельского хозяйства, строительства. Так, например, для ряда инструментальных сталей машиностроительного производства проведение борирования повышает стойкость инструмента в 1,5–8 раз [1, 2].

Отметим, что процесс борирования известен и применяется во всем мире (рисунки 1), в том числе в технологически развитых странах из-за уникального комплекса свойств образующихся слоев.

<i>Производители/Страны происхождения (технологии)</i>	<i>Продукция</i>
 <p><i>BorTec, Германия</i> <i>https://bor-tec.de</i></p>	<p><i>Производство порошковых сред/паст, гранулятов для термодиффузионного барирования</i> <i>Насыщающая среда EKA-BOR (для низкотемпературного барирования BORINOX)</i></p>
 <p><i>IBC Group, Япония</i> <i>(Транснациональная компания)</i> <i>https://www.ibccoatings.com</i></p>	<p><i>Производство порошковых сред для барирования, насыщающая среда EKA-BOR</i> <i>Заявленные характеристики: твердость 1400-1900HV, толщина слоя 12-500нм.</i></p>
 <p><i>Bodycote, США</i> <i>(Транснациональная компания)</i> <i>http://www.bodycote.com</i></p>	<p><i>Производство порошковых сред для барирования, оказание услуг по барированию.</i></p>
 <p><i>Hef Group, Франция</i> <i>(Транснациональная компания)</i> <i>http://www.hef.fr</i></p>	<p><i>Производства гранулярных сред и паст для барирования.</i> <i>Насыщающие среды: DURBORID G и DURBORID PASTE</i></p>

Рисунок 1 – Зарубежные фирмы, занимающиеся борированием

В основу классификации разработанных и применяемых в настоящее время процессов борирования можно положить агрегатное состояние насыщающей среды при химико-термической обработке. В соответствии с этим признаком выделяют три основных направления борирования: в твердых (в порошках), жидких, газообразных средах (рисунок 2) [2]. Одним из основных способов борирования в настоящее время является насыщение в порошковых средах. За рубежом такая технология достаточно популярна, в частности, фирма BorTec (Германия) использует в основном именно порошковое борирование. Активно развивается электролизное и электролитное борирование, а конкретнее – электролитно-плазменное. Последнее направление активно развивается и совершенствуется российскими учеными [3]. Вместе с тем, заметим, что раньше в общей классификации такой способ даже не указывался.

Борирование в обмазках (из паст) занимает промежуточное положение между борированием в твердых и жидких средах. В зависимости от состава обмазки, температуры процесса и способа нагрева этот способ борирования приближается к одному из указанных.



Рисунок 2 – Классификация способов борирования

При сравнительной оценке существующих способов борирования в первую очередь необходимо учитывать их технологические достоинства и недостатки, кинетику насыщения и экономические затраты на упрочнение.

Отметим, что все способы имеют так или иначе общие недостатки – достаточно большую длительность процесса и недостаточную пластичность диффузионного слоя, т.е. хрупкость, что приводит к выкрашиванию слоя при работе.

Сравнительная характеристика трех наиболее популярных традиционных способов борирования и их возможности по снижению хрупкости слоя приведена в таблице 1.

Существующая проблема может решаться новыми комбинированными способами обработки, которые позволяют принципиально изменить морфологию боридного слоя. В настоящей работе рассматривается вариант комбинированной

обработки, заключающейся в электроискровом легировании (ЭИЛ) и последующем борировании [4, 5].

Таблица 1 – Сравнительная характеристика способов борирования

Методы снижения хрупкости	ТДБ	ГБ	ЭБ
Предварительная обработка поверхности	+	+	+
Установление оптимальных температурно-временных условий	+	+	+
Проведение ступенчатого режима по температуре, электрическим и технологическим параметрам	+	+	+
Микролегирование слоя из обрабатываемого материала или насыщающей среды	–	–	±
Применение концентрированных источников энергии	±	–	–
Проведение дополнительной обработки получаемых боридных слоев	+	+	+
Установление толщины боридного слоя, соответствующей допустимому ее значению для выбранной марки стали	+	+	+
Проведение окончательной термической и механической обработки	+	+	+
Обеспечение оптимального соотношения боридных фаз	+	±	–
Снижение в слое хрупкой высокобористой фазы FeB	+	±	–
Получение слоя с разобщенными боридными иглами	+	±	±
Управление скоростью охлаждения после насыщения	–	+	+
Регулирование степени текстурированности слоя боридов	±	–	–
Регулирование толщины сплошного слоя и степени игольчатости боридов	+	±	±
«+» – применяется; «–» – не применяется; «±» – возможно применить ТДБ – термодиффузионное борирование; ГБ – газовое борирование; ЭБ – электролизное борирование			

Электроискровое легирование (ЭИЛ) основано на явлении электрической эрозии и полярного переноса материала анода (электрода) на катод (деталь) при протекании импульсных разрядов в газовой среде. В результате ЭИЛ на поверхности детали формируется слой покрытия (0,01–0,2 мм), состоящий из износо-, жаро- или эрозионно-стойких материалов [6].

Сдерживающим фактором рассматриваемого сочетания обработок является известная недостаточная технологичность электроискровых технологий нанесения покрытий, в частности:

– низкая скорость процесса, зависящая от частоты импульсов, т.е. от частоты механических колебаний вибратора с анодом;

- дискретный вид покрытия из-за особенностей процесса переноса металла с анода на поверхность катода;
- невозможность обработки труднодоступных мест;
- возможность нанесения покрытий только из электропроводных материалов;
- неравномерность формирующегося покрытия и значительная дефектность структуры в виде открытой пористости и неметаллических включений.

Материалы и методика исследований

При нанесении покрытий ЭИЛ использовали установку ENPO UR-121, материал электрода – техническая медь. Параметры обработки: сила тока $I < 0,5$ А; напряжение $U = 220$ В; частота вибрации $10\text{--}20$ с⁻¹ (турбо режим). После нанесения электроискрового покрытия проводилось термодиффузионное борирование, которое осуществлялось при печном нагреве в герметичном контейнере с плавким затвором. Режим обработки был выбран нестандартным: температура 920 °С, время 1 ч. Для проведения процесса использована шахтная электрическая печь с селитовыми нагревателями. Контроль температуры осуществляли с помощью потенциометра КСП-3П, градуировка ХА. В качестве насыщающей смеси использовали порошковую среду марки «BESTO-Vor».

Результаты исследований

При совмещении двух технологических процессов упрочнения необходимо учитывать применяемые материалы и образующиеся структуры. Для рассматриваемого случая покрытия, формирующиеся при электроискровой обработке, можно разделить на две группы: 1 – покрытия, способствующие интенсификации процесса диффузии элемента (в нашем случае бора); 2 – барьерные покрытия, частично или полностью подавляющие процесс диффузии элемента вглубь изделия [7, 8]. Наиболее перспективным направлением сочетания рассматриваемой комбинации является возможность получения регулярных покрытий, состоящих из боридных участков, обособленных друг от друга фрагментами электроискрового медного покрытия.

Применение такой совмещенной обработки может проходить по следующей схеме:

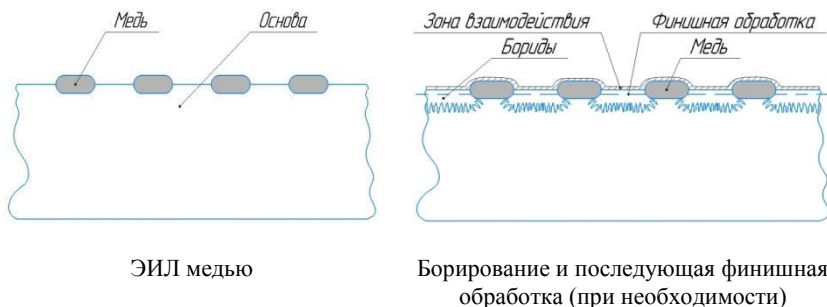


Рисунок 3 – Схема получения покрытия при комбинации ЭИЛ и борирования

Известно, что сплошные боридные слои обладают хрупкостью, которая связана с упругими свойствами боридов. В условиях, когда невозможно перераспределение упругих деформаций в основной металл, происходит достаточно быстрое скалывание диффузионного боридного слоя. При формировании участков боридных игл, обособленных между собой фрагментами покрытия, полученного ЭИЛ, должна происходить частичная компенсация упругих деформаций в слое за счет соседних зон и, как следствие, снижение хрупкости.

В результате проведенной комплексной обработки сформировалась структура с ярко выраженной зоной боридного слоя и зоной ЭИЛ медью, причем переходная зона достаточно резкая (рисунок 4). Микротвердость боридного участка составляет 14000–15000 МПа, медного слоя 1500–2800 МПа.

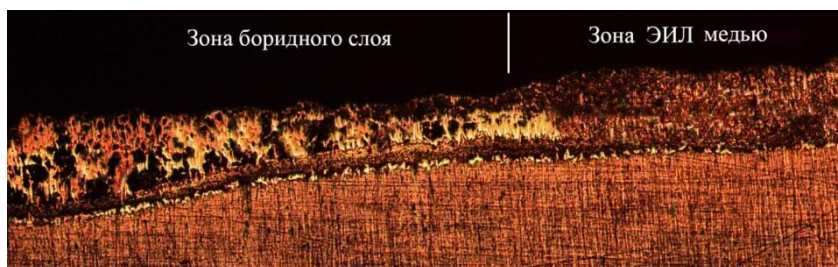


Рисунок 4 – Микроструктуры покрытий, состоящих из зон боридного слоя и зон ЭИЛ медью

Заключение.

Показано, что нанесение медного покрытия способом ЭИЛ способствует разделению общего слоя при последующем борировании на зоны боридного слоя и зоны ЭИЛ медью, поскольку медный слой обеспечивает практически полное подавление сквозной диффузии. При варьировании шагом предварительной электроискровой обработки создаются предпосылки снижения общей хрупкости получаемого композиционного покрытия. Вместе с тем, для выявления наиболее эффективных вариантов требуются дополнительные исследования.

Установлено, что микротвердость получаемых боридных участков не уступает микротвердости слоев полученных при классических условиях обработки, в том числе в зоне, приближающейся к переходной, и составляет 14000–15000 МПа.

Список литературы

- 1. Минкевич, А.Н.** Химико-термическая обработка металлов и сплавов / А.Н. Минкевич. – М.: Машиностроение, 1965. – 491 с.
- 2. Крукович, М.Г.** Пластичность борированных слоев / М.Г. Крукович, Б.А. Прусаков, И.Г. Сизов. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 384 с.
- 3. Кусманов С.А.** Анодное электролитно-плазменное насыщение малоуглеродистой стали углеродом, азотом, бором и серой [Текст] / С.А. Кусманов, А.Р. Наумов, И.В. Тамбовский, П.Н. Белкин // Письма о материалах. – 2015. – Т. 5. – № 1. – С. 35–38.
- 4. Колмыков, Д. В.** Комбинированные методы восстановления и упрочнения стальных деталей / Д.В. Колмыков, О.В. Воробьева, В.В. Катенев // Электронный научный журнал Курского государственного университета. – 2016. – № 4 (12) – С. 12–14.
- 5. Лисняк, А.Г.** Комбинированный метод упрочнения поверхности стальных деталей / А.Г. Лисняк, В.В. Загора // Современные инновационные технологии подготовки инженерных кадров для горной промышленности и транспорта. – Государственное высшее учебное заведение «Национальный горный университет». – № 1. – 2015. – С. 90–92.
- 6. Электроискровое легирование металлических поверхностей // А.Е. Гитлевич [и др.].** – Кишинев: Изд-во «Штиинца», 1985. – 196 с.

7. Дукаревич, И.С. Перераспределение элементов в борированном слое / И.С. Дукаревич, М.В. Можаров, А.В. Шигаев // МиТОМ, 1973. – № 2. – С. 64–66.

8. Константинов, В.М. Изменение морфологии термодиффузионного боридного слоя при предварительном меднении основы / В.М. Константинов, В.Г. Дашкевич, М.А. Судников // Инженерия поверхности и реновация изделий: материалы 17-й Междунар. науч.-техн. конф. (29 мая–02 июня 2017 г., г. Одесса). – Киев: АТМ Украины, 2017. – С. 65–68.

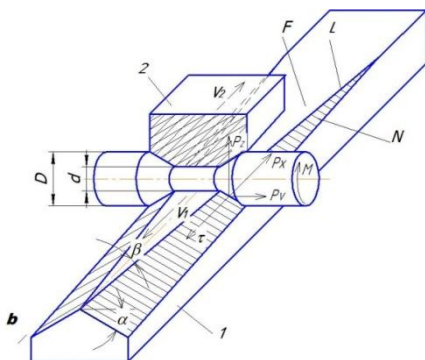
УДК 621.771

К.В. САДКО (ЗАО «Белтехнология и М»)

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ НА ОСЕВОЕ РАЗРУШЕНИЕ ПРИ ПОПЕРЕЧНО-КЛИНОВОЙ ПРОКАТКЕ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ

Поперечно-клиновое прокатывание относится к высокоэффективным процессам объемной деформации металлов и сплавов и применяется для производства изделий типа вал, ось, корпус и других тел вращения. Как известно, сущность процесса плоского поперечно-клинового прокатывания заключается в упругопластическом качении горячей заготовки между двумя клиновыми инструментами, параллельно перемещающимися навстречу друг другу и установленными на плитах, или вращающимися в одну сторону и установленными на валках с параллельными осями (рисунок 1).

Метод поперечно-клинового прокатывания имеет ряд преимуществ перед технологиями штамповки и точения. По сравнению с точением она обеспечивает более высокий коэффициент использования материала, низкую трудоемкость производства и более высокую производительность. При прокатывании получают повышенные механические свойства изделий в сравнении с резанием. Преимущества поперечно-клинового прокатывания по сравнению со штамповкой состоят в достижении более высокой производительности, достигаемого уровня точности изделий и стойкости инструмента [1].



$1, 2$ – пара противоположащих инструментов; D – диаметр начальной заготовки; d – диаметр, получаемый в результате прокатки; V_1, V_2 – направление движения и скорость инструмента 1 и 2 ; P_x, P_y, P_z – составляющие силы, действующей на заготовку; M – вращающий момент, действующий на заготовку; α – угол наклона боковой грани инструмента; β – угол заострения инструмента; N – наклонная поверхность деформации; F – калибрующая поверхность деформации; L – линия пересечения деформирующих поверхностей; τ – сила трения

Рисунок 1 – Схема взаимодействия инструмента и заготовки

Процессу поперечно-клиновой прокатки присущи различного рода дефекты, которые делятся на наследственные и приобретенные. Наследственные – это дефекты исходного материала, которые не устраняются или устраняются частично. К ним относятся волосяны, раковины, торцевые трещины, которые образуются при рубке заготовок и др. Приобретенные – дефекты, которые образуются в результате клиновой прокатки. К ним относятся дефекты рифления на наклонной деформирующей поверхности инструмента, дефекты в виде торцевых закатов, осевое разрушение материала [2].

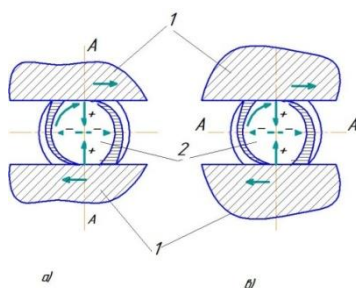
Осевое разрушение стали, как правило, является скрытым, потому является наиболее опасным для дальнейшей эксплуатации деталей, полученных методом клиновой прокатки. Исключением являются крупные полости, которые проявляются в виде бочкообразного вздутия, при этом трещины могут выходить на поверхность прокатанной детали (рисунок 2). Однако, в случае возникновения небольших трещин вздутие поковки незначительно и визуальный осмотр не позволяет обнаружить наличие осевого разрушения материала. Выявление таких трещин и небольших полостей требует

дополнительных методов контроля, таких как ультразвуковая или рентгеновская дефектоскопия.



Рисунок 2 – Осевое разрушение материала с выходом трещин на поверхность прокатанной детали

Процесс осевого разрушения вызван циклическим действием знакопеременных напряжений в осевой части заготовки, который получил название «эффект Маннесмана». При каждом повороте заготовки на 90° в направлении произвольной оси А–А сечения, действующее радиальное напряжение изменяет направление (рисунок 3). Когда ось сечения заготовки А–А перпендикулярна калибрующей поверхности инструмента, в направлении этой оси действует сжимающее напряжение. После поворота заготовки на 90° ось А–А сечения заготовки становится параллельной калибрующей поверхности инструмента, и в направлении этой оси действует уже растягивающее напряжение. Многократное изменение направления действующего напряжения приводит к усталостному разрушению материала в районе оси детали (рисунок 4) [1].



a – ось А–А перпендикулярна основанию инструментов 1;
б – ось А–А параллельна основанию инструментов 1

Рисунок 3 – Направление действия напряжений в области оси заготовки 2 [1]



Рисунок 4 – Осевое разрушение материала

Усталостное разрушение материала вдоль оси, которое возникает в процессе поперечно-клиновой прокатки, происходит при сравнительно малом количестве циклов нагружения, что объясняется «эффектом Баушингера». Данный эффект возникает при повторно-переменных нагрузках, которые создают в материале напряжение $\sigma_{\text{макс}}$ превышающее предел текучести материала $\sigma_T < \sigma_{\text{макс}} < \sigma_B$. При таком нагружении происходит уменьшение предела текучести σ_T в последующем полцикле нагружения, т. е. $\sigma_T^{(1)}$ оказывается ниже исходного, и тем существеннее, чем выше было первоначальное напряжение $\sigma_{\text{макс}}$ (рисунок 5).

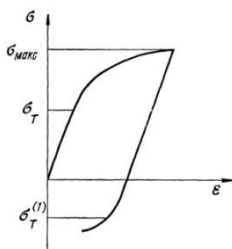


Рисунок 5 – Диаграмма деформирования при повторно-переменном нагружении материала («эффект Баушингера») [3]

На количество циклов нагружения до проявления «эффекта Маннесмана» влияют следующие факторы:

- 1) количество избыточного материала попадающего на калибрующий участок прокатного инструмента;
- 2) наличие несплошности в материале;
- 3) химический состав стали, прочность и морфология отдельных фаз;

- 4) наличие неметаллических включений;
- 5) ориентации зерен;
- 6) температуры деформирования.

Как известно, разрушению материала предшествует зарождение и развитие микротрещин. При прокатке наибольшие растягивающие и сжимающие напряжения возникают в сердцевине прокатываемого изделия. При этом зарождение микротрещин происходит на границах зерен, в результате скопления дислокаций, или вблизи неметаллических включений, служащих преградами для перемещения дислокаций. При дальнейшем повторно-переменном нагружении происходит объединение и рост трещин, что и приводит к образованию осевой полости [4].

Попадание избытка металла на калибрующий участок инструмента проявляется на конечной детали в виде возникновения эллипсности. В случае прокатки заготовки с наличием эллипсности в осевой части возникают дополнительные нагрузки, которые ускоряют процесс усталостного разрушения. Таким образом, можно установить взаимосвязь: чем больше избыток материала попадает на калибрующий участок инструмента, тем меньше циклов нагружения требуется для возникновения трещин.

На рисунке 6 показано развитие трещин сразу в четырех зонах концентрации напряжений. Концентраторами напряжений обычно служат всевозможные несплошности материала (волосовины, раковины), а также неметаллические включения.

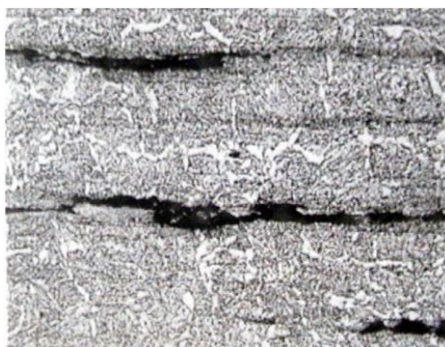
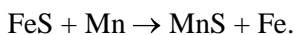


Рисунок 6 – Развитие трещин сразу в нескольких зонах концентрации напряжений конструкционной стали, $\times 100$ [1]

Металлографический анализ прокатанных изделий свидетельствует, что неметаллические включения отрицательно сказываются на ресурсе пластичности осевого участка заготовки. Микротрещины зарождаются вблизи неметаллических включений и располагаются, как правило, на границах зерен.

Проанализируем влияние основных примесей в сталях и неметаллических включений в условиях поперечно-винтовой прокатки. Фосфор, являясь вредной примесью, полностью растворим в феррите, потому и не образует включений, препятствующих перемещению дислокаций и не способствует зарождению трещин при прокатке. Кремний, как и фосфор, растворим в феррите, и не представляет препятствий перемещению дислокаций. Однако при раскислении стали кремний образует оксид кремния SiO_2 , который при кристаллизации может частично оставаться в стали. Наличие оксидов кремния в стали способствует зарождению трещин при повторно-переменном нагружении. При прокатке полукипящих и спокойных сталей наличие таких включений, как известно, значительно меньше, чем в кипящих. Растворимость серы в аустените и феррите практически нулевая, поэтому любое ее количество образует сернистое соединение – сульфид железа FeS , которое входит в состав эвтектики, образующейся при $988\text{ }^\circ\text{C}$. Обычно феррит из сернистой эвтектики $\text{Fe} + \text{FeS}$ объединяется с ферритом основной массы металла, а сульфид железа располагается вокруг зерен. Такое расположение сульфида вредно, так как при горячей обработке давлением сульфид оплавляется, что приводит к образованию надрывов и трещин. Введение в сталь марганца ослабляет вредное влияние серы, так как при введении его в жидкую сталь протекает реакция образования сульфида марганца [5]:



Сульфид марганца плавится при $1620\text{ }^\circ\text{C}$, т.е. при температурах, значительно более высоких, чем температура горячей обработки. При температурах горячей обработки сульфид марганца пластичен и при предварительной прокатке на валковых станах вытягивается в направлении деформации в виде продолговатых включений (рисунок 7).

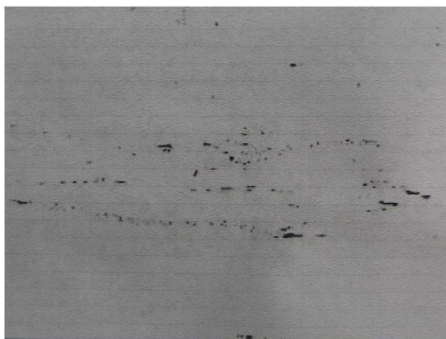


Рисунок 7 – Расположение сульфидов марганца после поперечно-винтовой прокатки [1]

В случае прокатки материала с наличием ликвации сульфидов действие повторно-переменной нагрузки поперек вытянутых сульфидных включений приводит к накоплению дислокаций вблизи таких включений и дальнейшему разрушению материала. Помимо вышеописанных неметаллических включений, в стали могут содержаться различные оксиды, которые хрупки и под действием механических сил крошатся и располагаются в виде цепочек. Заготовки, имеющие оксидные включения, также склонны к образованию осевой полости при приложении знакопеременных нагрузок.

Таким образом, анализ химического состава стали позволяет прогнозировать склонность того или иного материала к образованию осевого разрушения при протекании процесса поперечно-клиновой прокатки. Вместе с тем, число оборотов заготовки в пределах очага деформации, т.е. количество циклов нагружения при поперечной-клиновой прокатке, зависит от геометрических параметров инструмента. Существует два основных метода борьбы с проявлением «эффекта Маннесмана». Первый заключается в изменении интенсивности отвода избыточного металла с калибрующим участком прокатного инструмента с целью уменьшения эллипсности, т.е. уменьшения напряжения в оси заготовки. Второй заключается в раскатке избытка материала при помощи занижения калибрующего участка на величину эллипсности. Варьируя технологическими параметрами поперечно-клиновой прокатки, возможно

добиться устойчивого процесса прокатки без осевого разрушения любой стали или сплава.

Список литературы

1. Садко, В.И. Поперечно-клиновое прокатки: руководство по практическому применению / В. И. Садко. – Минск: ИВЦ Минфина, 2007. – 176 с.

2. Клушин, В.А. Совершенствование поперечно-клиновой прокатки / В.А. Клушин, Е.М. Макушок, В.Я. Щукин. – Минск: Наука и техника, 1980. – 89 с.

3. Honeycombe, R. W. K. / The plastic deformation of metals / Москва, 1972.

4. Трощенко, В.Т. Деформирование и разрушение металлов при многоцикловом нагружении / В. Т. Трощенко. – Киев: Наук. думка, 1981. – 344 с.

5. Гуляев, А.П. Металловедение / А.П. Гуляев. – М.: Металлургия, 1986. – 544 с.

УДК 669-174

М.В. ГОЛЬЦОВА, канд. техн. наук,
Г.И. ЖИРОВ, канд. физ.-мат. наук (БНТУ)

О ВОЗМОЖНОСТИ СНИЖЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛА ПРИ ОТЖИГЕ В ВОДОРОДЕ

Авторы различных работ, например, [1], высказывали мнение о том, что введение водорода в металл может вызывать ускорение самодиффузии атомов металла. Для сплавов системы Pd–H (классической модельной системы, исторически используемой для изучения основных закономерностей взаимодействия водорода с металлами [2]) наличие такого явления означало бы снижение температуры начала рекристаллизации нагартованного палладия при его отжиге в водороде. Такой результат представляет интерес, поскольку примеси в металле повышают температуру рекристаллизации. В связи с вы-

шесказанным, были осуществлены систематические эксперименты по исследованию процесса рекристаллизации и возврата механических свойств наклепанного палладия, насыщенного водородом до состава β -гидрида.

Для достижения поставленной цели исследовали высокочистый палладий (99,98 %) в виде проволоки диаметром 0,5 мм в состоянии поставки. Проволока была изготовлена по стандартной технологии: после промежуточного отжига на последнем этапе волочения палладий был подвергнут деформации 95 %. Из проволоки нарезали опытные образцы длиной 165 мм для водородной обработки и механических испытаний, и образцы-свидетели длиной 40 мм.

В качестве оборудования использовали водородно-вакуумную установку ВВУ-3, специально разработанную для такого типа экспериментов. ВВУ-3 позволяет осуществлять обработку в вакууме (~ 1 Па) и в водороде (≤ 4 МПа) при температурах от комнатной до 1100 °С, и одновременно измерять удельное электросопротивление образца свидетеля для контроля наводораживания образцов.

Схема установки ВВУ-3 представлена на рисунке 1. Установка состоит из трубчатой рабочей камеры из нержавеющей стали Х18Н10Т, которая герметично закрывается фланцевым соединением. Внутри камеры установлен держатель образцов. В центральной части держателя крепится образец-свидетель. В непосредственной близости к нему находится рабочий конец хромель-алюмелевой термопары. К фланцу рабочей камеры приварена трубка, через которую проведены изолированные между собой провода термопары, а также проводники, подводящие ток к образцу-свидетелю и снимающие падение напряжения на нем. Рабочая камера помещается в трубчатую электрическую печь мощностью 1000 Вт, температура в которой контролируется регулятором температуры ВРТ-2 и тиристорным усилителем УТ-2-13. Выводы термопары подключены к милливольтметру и к входу регулятора температуры. Управляющий выход регулятора температуры подключен к входу тиристорного усилителя, на выходы которого подается напряжение питания для нагревателя трубчатой печи.

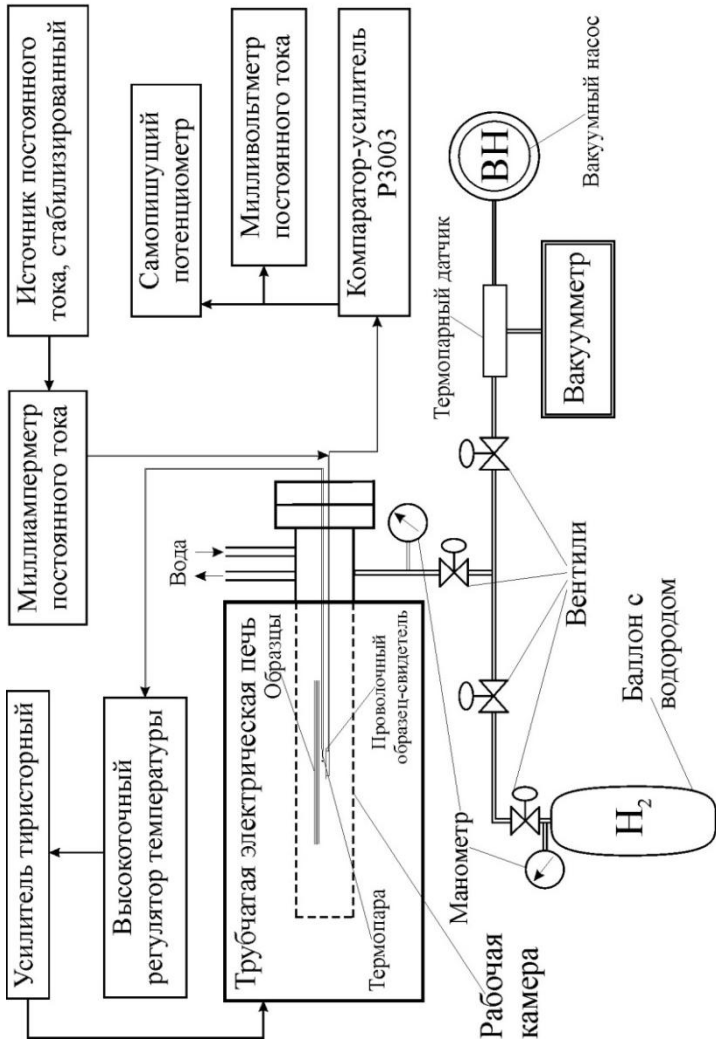


Рисунок 1 – структурная схема водородно-вакуумной установки ВВУ-3

Вакуумная часть установки снабжена вакуумным пластинчатороторным насосом НВМ 1-2. Вакуум в рабочей камере отслеживается ионизационно-термопарным вакуумметром ВИТ-2П. Стабилизированное питание установки обеспечивается источником постоянного тока ИПС-3-1 с подключенным к нему генератором высокостабильного постоянного тока. Для улучшения выходного сигнала компаратора Р3003 был разработан выносной предварительный усилитель постоянного тока с высоким коэффициентом усиления и низким коэффициентом шума [3].

Установка ВВУ-3 имеет следующие характеристики:

- остаточное давление газов в рабочей камере – $\sim 10\text{--}100$ Па;
- давление водорода в рабочей камере – до 4 МПа;
- температура образца – от комнатной до 1100 °С;
- точность поддержания температуры – ± 2 °С;
- ошибка измерения тока, I – $\pm 0,5$ %;
- ошибка измерения падения напряжения на образце, U – $\pm 0,5$ %;
- ошибка измерения давления – $\pm 0,5$ %.

Механические испытания образцов после их водородной обработки в ВВУ-3 проводили при комнатной температуре на разрывной машине модели РМУ-0,05-1 в соответствии с требованиями ГОСТ 7855–68 для проволочных образцов. Длина рабочей части образцов составляла 100 мм, что соответствует ГОСТ 10446–80. Перед проведением механических испытаний, на рабочую часть образцов наносили метки с шагом 5 мм. Растяжение образцов проводили при постоянной скорости перемещения подвижного зажима разрывной машины (10 мм/мин) при пределе шкалы нагрузки, равной 100 Н. Запись диаграммы «нагрузка–деформация» в процессе испытания проводили в десятикратно увеличенном масштабе.

Каждое представленное в работе значение механических свойств является средним значением не менее 3-х испытаний (3-х образцов). По результатам испытаний, используя стандартные методики, определяли механические характеристики палладия и гидрида палладия: предел прочности σ_b , Н/мм²; условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, Н/мм²;

относительное удлинение δ , %. Приборная относительная ошибка измерения механических свойств составляла 1–2 %.

Перед проведением экспериментов измерили механические свойства нагартованного палладия в состоянии поставки; они составляли $\sigma_b = 302 \text{ Н/мм}^2$, $\sigma_{0,2} = 236 \text{ Н/мм}^2$, $\delta = 1 \%$.

Затем первую партию образцов отжигали в вакууме, вторую – в среде водорода.

Отжиг нагартованных образцов и образцов-свидетелей при постоянной откачке вакуума проводили при температурах 150–700 °С, с шагом 50 °С. Нагрев до заданной температуры проводили со скоростью 4–5 °С/мин. По достижении заданной температуры осуществляли стабилизирующую выдержку в течение 5 мин, затем проводили рекристаллизационный отжиг в течение последующих 90 мин. Далее образцы вместе с рабочей камерой охлаждали со скоростью 2 °С/мин (выбор скорости охлаждения обоснован в [4]) до температуры 150 °С. После чего извлекали рабочую камеру из печи и охлаждали ее на воздухе до комнатной температуры. После охлаждения образцы сразу же испытывали на растяжение.

Механические свойства палладия, отожженного в вакууме, представлены в таблице 1 (левая колонка). Хорошо видно, что прочностные и пластические свойства нагартованного палладия не изменяются при отжиге в вакууме вплоть до температуры 250 °С. Малое снижение прочности (~17 %) только отмечается при температуре 275 °С, и пластичность при этом остается практически неизменной (1,77 %). Интенсивный возврат механических свойств имеет место лишь в весьма узком температурном интервале 275–350 °С; σ_b в этом интервале уменьшается на 27 %, $\sigma_{0,2}$ снижается на 80 %, при этом относительное удлинение возрастает в 20 раз. При 400 °С значения σ_b , $\sigma_{0,2}$, и δ достигают 174 Н/мм², 37 Н/мм² и 37 %, соответственно, а возврат механических свойств практически завершается (см. таблицу 1).

Полученные экспериментальные результаты по отжигу нагартованного палладия в вакууме хорошо согласуются с литературными данными [5].

Таблица 1 – Механические свойства палладия после рекристаллизационного отжига

№ строки	Температура отжига, °С	$\sigma_b, \text{Н/мм}^2$		$\sigma_{0,2}, \text{Н/мм}^2$		$\delta, \%$	
		в вакууме	в водороде	в вакууме	в водороде	в вакууме	в водороде
1	150	298	–	228	–	1,50	–
2	200	299	308	226	218	1,33	1,73
3	250	295	240	234	197	1,47	2,37
4	275	244	189	193	69	1,77	31,17
5	300	187	180	64	42	27,60	36,8
6	350	178	173	37	35	35,23	36,0
7	400	174	–	37	–	37,13	–
8	500	179	–	37	–	37,33	–
9	600	166	–	35	–	36,93	–
10	700	166	–	35	–	36,93	–

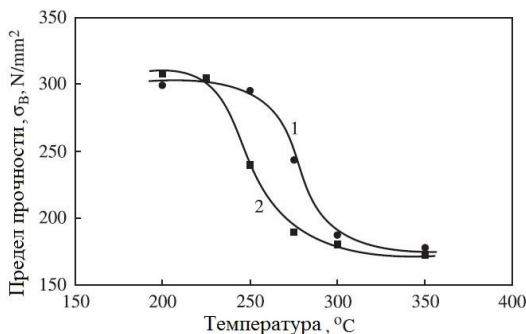
Для осуществления отжига в водороде, после помещения экспериментальных образцов и образцов-свидетелей в рабочую камеру ВВУ-3, ее вакуумировали, и образцы нагартованного палладия вначале нагревали до 130 °С. При этой температуре в рабочую камеру подавали водород со скоростью 0,2 МПа/мин до давления 2,5 МПа. Иными словами, образцы наводороживали таким образом, что они претерпевали прямое гидридное фазовое $\alpha \rightarrow \beta$ превращение. По достижении давления 2,5 МПа делали изотермобарическую выдержку, отслеживая изменение удельного электросопротивления образца-свидетеля. После стабилизации удельного электросопротивления полученный β -гидрид палладия нагревали в водороде со скоростью 4–5 °С/мин до температур рекристаллизационного отжига, и после стабилизирующей выдержки 5 мин отжигали в течение 90 мин. По окончании рекристаллизационного отжига рабочую камеру вакуумировали, охлаждали вместе с печью до 150 °С, извлекали из печи и охлаждали на воздухе до комнатной температуры. Затем образцы извлекали из рабочей камеры и сразу же испытывали на разрывной машине. Результаты этой серии экспериментов представлены в таблице 1 (правая колонка).

Из анализа таблицы 1 следует принципиальный вывод: температура начала рекристаллизации β -гидрида палладия ниже температу-

ры начала рекристаллизации чистого палладия на величину 25–30 °С.

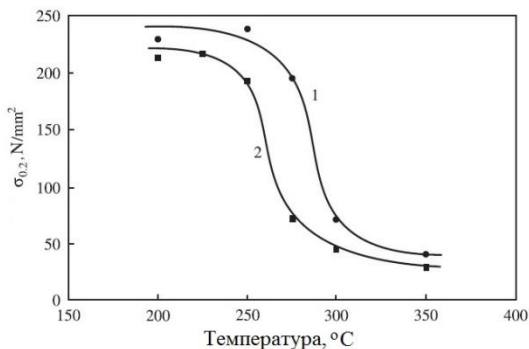
Действительно, в то время как при 250 °С чистый палладий не демонстрирует изменений своих механических свойств при рекристаллизационном отжиге, механические свойства β -гидрида палладия, напротив, снизились и весьма существенно: σ_B на 21 %, $\sigma_{0,2}$ на 4 %, а δ увеличилось с 1 до 5 %.

Температурные зависимости предела прочности, условного предела текучести и относительного удлинения представлены на рисунках 2, 3 [6]. Очевидно, что отжиг при 200 °С ($P_{H_2} = 0,25$ МПа) не вызывает изменения механических свойств, образцы остаются упрочненными и малопластичными. Но отжиг при 250 °С ($P_{H_2} = 0,40$ МПа) уже вызвал некоторое уменьшение прочностных свойств деформированного палладия: σ_B и $\sigma_{0,2}$ уменьшились на 21 %, и на 10 %, соответственно, а δ увеличилось до 2,37 %. Важно, что дальнейшее незначительное увеличение температуры отжига всего на 25 °С ($t = 275$ °С) сопровождается практически полным восстановлением механических свойств (см. таблицу, строку 4, правую колонку). Особенностью отличия отжига в водороде от отжига в вакууме является то, что после отжига в водороде при 275 °С относительное удлинение достигает 31 %, а отжиг в вакууме при той же температуре дает всего лишь $\delta = 1,77$ %.



1 – отжиг в вакууме; 2 – отжиг в водороде

Рисунок 2 – Зависимость предела прочности палладия от температуры рекристаллизационного отжига

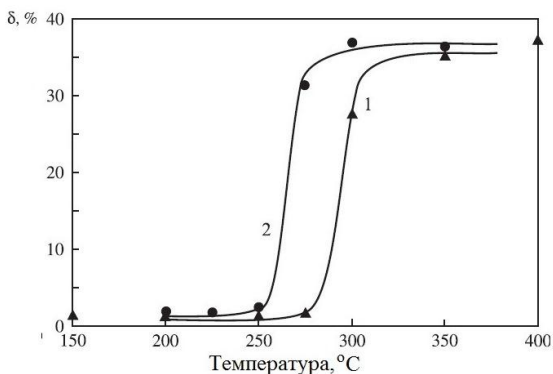


1 – отжиг в вакууме; 2 – отжиг в водороде
 Рисунок 3 – Зависимость условного предела текучести палладия от температуры рекристаллизационного отжига

При 300 °C (см. таблицу 1) продолжается восстановление механических свойств до уровня свойств рекристаллизованного палладия, и при температуре 350 °C практически не наблюдается дополнительных изменений.

Таким образом, экспериментально установлено, что водородное воздействие на деформированный металл стимулирует развитие процессов рекристаллизации, смещая точку начала рекристаллизации в область более низких температур, по сравнению с классической рекристаллизацией при отжиге в вакууме.

Для выявления причины наблюдаемого эффекта учитываем, что примеси внедрения смещают точку начала рекристаллизации в область более высоких температур [7]. При этом, возможно, водород является единственной примесью внедрения, которая способствует рекристаллизации. Для ответа на поставленный вопрос следует вспомнить, что рекристаллизация – это процесс перехода металла из неравновесного состояния с повышенной внутренней энергией в более равновесное. И чем выше степень «отклонения» деформированного металла от равновесного состояния, тем легче и быстрее осуществляется рекристаллизационный процесс. Однако водород, введенный в металл, повышает термодинамическую нестабильность, и именно этот фактор способствует более раннему началу рекристаллизации.



1 – отжиг в вакууме; 2 – отжиг в водороде

Рисунок 4 – Зависимость относительного удлинения палладия от температуры рекристаллизационного отжига

Существует и еще одна причина наблюдаемого явления. Для ее объяснения необходимо упомянуть о том, что водородное воздействие на материалы включает в себя несколько компонент [8]: физическую, химическую, физико-химическую и механическую.

Физическая компонента водородного воздействия проявляется в изменении электронной структуры материала, возможных изменениях фононного спектра кристаллической решетки матрицы, увеличении равновесной концентрации вакансий, а также во взаимодействии водорода с дефектами кристаллической решетки и изменении их подвижности и т.д.

Химическая компонента водородного воздействия обусловлена, прежде всего, тем фактом, что водород – высокоактивный реагент и восстановитель, что позволяет осуществлять не прямое легирование матрицы путем его реакций с оксидами, карбидами, модифицировать поверхностные слои материала, принципиально ускорять все процессы порошковой металлургии и т.д.

Физико-химическая компонента водородного воздействия состоит в том, что водород приводит к потере термодинамической стабильности и, соответственно, к нарушениям термодинамических условий существования материала и его отдельных фаз. В результате возникает необходимость в гидридных и других, индуцированных водородом, фазовых превращениях. Это явление классифици-

руется как «искусственный», индуцированный водородом полиморфизм. Кроме того, изменяются и термодинамические условия для осуществления природного полиморфизма (Ti, Zr и т.д.): изменяются критические точки, механизм и кинетика фазовых переходов, морфология и химсостав продуктов превращений и т.д.

Механическая компонента водородного воздействия обусловлена тем фактом, что водород, растворенный в материале, вызывает сильное расширение кристаллической решетки. Соответственно, любые неоднородности и перераспределения, любые градиенты концентрации водорода, обусловленные внешними или внутренними факторами, приводят к появлению, перераспределению и релаксации внутренних водородных напряжений.

Несомненно, что в описанных в данной работе экспериментах проявилось действие физической компоненты водородного воздействия: растворенный в металле водород обуславливает увеличение равновесной концентрации вакансий, что и повышает диффузионную подвижность атомов кристаллической матрицы, способствуя их взаимодействию с дислокациями и другими дефектами кристаллической решетки. Это означает, что растворенный водород должен ускорять любые диффузионные процессы в металлах.

Без сомнения, водородному воздействию на металлы присуща двойственность. Широко известно явление водородной дегградации, присущей ряду металлических материалов, и борьбе с этим явлением посвящена широкая область материаловедения. Чуть менее распространена, но интенсивно развивается область материаловедения, получившая название «водородная обработка материалов», в которой совершенствуются способы улучшения структуры и свойств определенных металлических материалов с помощью обратимого воздействия водородом (термо-водородная обработка титановых сплавов, HDDR-процесс, водородная обработка сварных соединений, получение ультрачистого водорода с помощью мембранной технологии и др.) [8–10]. Явление снижения температуры рекристаллизации при отжиге в водороде важно для обеих этих областей, и потому полученные результаты заслуживают внимания, дальнейшего исследования и возможного использования в производственных процессах.

Список литературы

- 1. Похмурський, В.І.** Вплив водню на дифузійні процеси в металах / В.І. Похмурський, В.В. Федоров. – Львів: Видання Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАНУ, 1998. – 208 с.
- 2. Вике, Э.** Водород в палладии и сплавах палладия / Э. Вике, Х. Бродовский // В кн.: Водород в металлах; под ред. Г. Алефельда и И. Фелькля. – М.: Мир, 2, 100, (1981).
- 3. Ветчинов, А.В.** Новая экспериментальная водородо-вакуумная установка / А.В. Ветчинов, Д.А. Гляков, М.В. Гольцова // Водородная обработка материалов: Тр. Третьей Междунар. конф. (ВОМ-2001), Донецк-Мариуполь, 14–18 мая 2001 г., – С. 142–143.
- 4. Жиров, Г.И.** Сдвиг зерен в палладии и сплавах PdH_x при водородных ударах / Г.И. Жиров, М.В. Гольцова // Физика металлов и металловедение. –2002.– Т. 94, № 3.– С. 66–71.
- 5. Металловедение** платиновых металлов / Е.М. Савицкий [и др.]. – М.: Металлургия, 1975. – 424 с.
- 6. Goltsov, V.A.** Influence of dissolved hydrogen on recrystallization and recovery of mechanical properties of deformed palladium/ V.A. Goltsov, D.A. Glyakov, G.I. Zhiron // International Journal of Hydrogen Energy 31 (2006). – PP. 211–216.
- 7. Новиков, И.И.** Теория термической обработки металлов / И.И. Новиков. – М.: Металлургия, 1986. – 254 с.
- 8. Progress in Hydrogen Treatment of Materials, Donetsk-Coral Gables:** Kassiopeya Ltd, 2001, 543 p. – P. 161–184.
- 9. Водородная** технология титановых сплавов / А.А. Ильин [и др.] // под общ. ред. чл.-кор. РАН А.А. Ильина. – М.: МИСиС, 2002. – 392 с.
- 10. Гольцова, М.В.** Основы водородной обработки материалов (обзор). / М.В. Гольцова, Г.И. Жиров // В кн.: «Актуальные проблемы прочности: монография». В 2-х т. Т.2. Под ред. В.В. Рубаника. – Витебск: УО «ВГТУ», 2018. – 512 с. – Гл. 16. – С. 329–352.

Е.С. ГОЛУБЦОВА, д-р техн. наук (БНТУ),
 Н.Б. КАЛЕДИНА (БГТУ),
 Н.Б. БАЗЫЛЕВ, канд. физ.-мат. наук
 (ИТМО им. А.В. Лыкова НАН Беларуси)

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЗАЩИТНОГО ГАЗА НА СВОЙСТВА
 НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ И УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ
 ПОСЛЕ СВАРКИ. СООБЩЕНИЕ 1. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА
 ЗАЩИТНОГО ГАЗА НА КАЧЕСТВО СВАРНЫХ
 СОЕДИНЕНИЙ**

В качестве защитных газов при дуговой сварке плавлением ТИГ и МИГ/МАГ применяют инертные газы (Ar, He), активные газы (CO₂, N₂) либо смеси этих газов (Ar + He, Ar + N₂, Ar + H₂, Ar + CO₂). Выбор газа осуществляют исходя из способа сварки, свойств свариваемого металла, а также требований к сварным соединениям. Состав защитного газа является наиболее важным фактором, влияющим на образование брызг. Использование чистого CO₂ в качестве защитного газа приводит к образованию большого количества брызг (результат нестабильности дуги). К тому же увеличивается количество исходных дефектов в металле шва, что неблагоприятно сказывается на качественных характеристиках и механических свойствах сварных соединений [1, 2].

Очевидно, что чем больше размер брызг, тем большее количество теплоты они содержат и чем больше содержание CO₂ в смеси с аргоном, тем больше брызг в процессе МАГ-сварки.

В таблице 1 показано, как доля брызг с диаметром более 0,8 мм увеличивается с ростом процента CO₂ в смеси с аргоном.

Таблица 1 – Количество крупных брызг в зависимости от содержания CO₂ в аргоне

Содержание CO ₂ в аргоне % (x)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Количество брызг > 0,8 мм % (y)	25,9	40	56,4	56,5	63,5	61,1	68,2	75,2	78	80

Зависимость количества брызг $> 0,8$ мм (y) от содержания CO_2 %, (x) попытаемся представить в виде функции

$$y = a_1 u^2 + b_1 u + c_1, \quad (1)$$

где $u = \frac{x - \bar{x}}{h}$: \bar{x} – среднее значение количества брызг в %; h – шаг, равный 10 %.

Для получения зависимости (1) воспользуемся методикой работы [3].

Коэффициенты уравнения (1) рассчитаем по формулам: (при четном числе данных N)

$$a_1 = \frac{1}{12H_2} [3\sum_{k=1}^N y_k (2k - N - 1)^2 - (N^2 - 1)\sum_{k=1}^N y_k]; \quad (2)$$

$$b_1 = \frac{1}{2H_1} \sum_{k=1}^N y_k (2k - N - 1); \quad (3)$$

$$c_1 = \bar{y} - \frac{H_1}{N} a_1. \quad (4)$$

Значения H_1 и H_2 можно, в свою очередь, рассчитать по формулам:

$$H_1 = \frac{N(N^2 - 1)}{12}; \quad (5)$$

$$H_2 = \frac{N(N^2 - 1)(N^4 - 4)}{180}, \quad (6)$$

$$N = 2M; M = 5.$$

Значения H_1 и H_2 можно также найти в таблице X при $N = 10$ [3]. В конкретном случае при $N = 10$ $2H_1(N) = 165$; $12H_2(N) = 6336$.

Для упрощения расчетов коэффициентов a_1 , b_1 и c_1 представим таблицу 1 в виде таблицы 2.

Таблица 2 – Исходные данные для расчета коэффициентов a_1 , b_1 и c_1

k	$x_1, \%$	$y_1, \%$	$l = 2k - 8$	yl	yl^2
1	10	25,9	-9	-223,1	2097,9
2	20	40,0	-7	-280	1960,0
3	30	56,4	-5	-282	1410,0
4	40	56,5	-3	-169,5	508,5
5	50	63,5	-1	-63,5	63,5
6	60	61,1	1	+61,1	61,1
7	70	68,2	3	+204,6	613,8
8	80	75,2	5	+376	1280,0
9	90	78,0	7	+546	3827,0
10	100	80,0	9	+720	6480,0
$N = 10$	550	604,8	-	879,6	18896,8

В результате $a_1 = -0,563$, $b_1 = 5,33$, $c_1 = 64,63$.

Уравнение (1) запишем в виде

$$y = -0,563u^2 + 5,33u + 64,63. \quad (7)$$

Проверка адекватности этого уравнения подтвердила эту гипотезу, т.к. дисперсия адекватности

$$S_{ay}^2 = \frac{\sum_{k=1}^N (y_u - y_p)^2}{N - m}, \quad (8)$$

где m – число значимых коэффициентов уравнения (7), а y_p – расчетное значение y в n -й строке оказалась равной

$$S_{ay}^2 = \frac{146,329}{10 - 3} = 20,904,$$

критерий Фишера $F = \frac{S_{ay}^2}{S_y^2} = \frac{20,904}{9,145} = 2,286 < F_{кр} = 3,4$ при

$\alpha = 0,05$; $f_1 = 7$; $f_2 = 9$; $S_y^2 = (3,024)^2 = 9,145$, где S_y^2 – дисперсия опытов, S_y – ошибка опытов (5 % от \bar{y}).

Напомним, $u = \frac{x - \bar{x}}{h} = \frac{x - 55}{10} = 0,1x - 5,5$.

Пользуясь уравнением (7), можно рассчитать значение u при любой доле CO_2 (%).

По данным таблицы 1 можно представить зависимость между y (% размера брызг) и x (долей CO_2 , %) в виде линейного уравнения

$$y = a + bx, \quad (9)$$

т.е. в виде линейной корреляции между y и x .

Для этого по формуле рассчитаем коэффициент парной корреляции r_{xy}

$$r_{xy} = \frac{\sum_i^N (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_i^N (x_i - \bar{x})^2 \sum_i^N (y_i - \bar{y})^2}}, \quad (10)$$

где \bar{x} и \bar{y} – среднее значение доли CO_2 и количества крупных брызг (%). Он оказался равным $r_{xy} = 0,9455 > r_{xy} = 0,7079$ даже при $\alpha = 0,01; f = N = 10$.

Коэффициент уравнения (9) a и b рассчитали по формулам:

$$b = \frac{\sum_i^N (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_i^N (x_i - \bar{x})^2} = 0,53, \quad (11)$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} = 31,14. \quad (12)$$

Следовательно, выражение (9) можно представить в виде

$$y = 31,14 + 0,53x. \quad (13)$$

Это уравнение также адекватно, т.к. дисперсия адекватности $S_{ay}^2 = \frac{309,339}{10 - 2} = 38,042$, а $F = \frac{38,042}{9,145} = 4,16 < F_{кр} = 5,5$ при $\alpha = 0,01; f_1 = 8$ и $f_2 = 9$.

Еще более точную зависимость между y и x в данном случае можно представить в виде

$$y = 9,886x^{0,463}. \quad (14)$$

Здесь $S_{ay}^2 = \frac{137,8807}{10 - 2} = 17,2$, а $F = \frac{17,2}{9,145} = 1,825 < F_{кр} = 3,1$ при

$\alpha = 0,05$; $f_1 = 8$; $f_2 = 9$.

Графическое представление полученных моделей (13) и (14) приведено на рисунке 1.

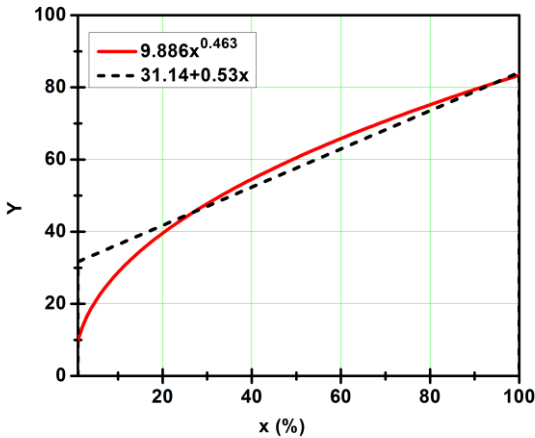


Рисунок 1 – Графическое представление моделей (13) и (14)

Список литературы

- 1. Дмитрик, В.В.** К образованию брызг расплавленного металла при дуговой сварке в среде углекислого газа / В.В. Дмитрик, А.В. Глушко // Энергосбережение. Энергетика. Энергоаудит. – № 12 (94). – 2011. – С. 43–49.
- 2. Сливинский, А.А.** Теплофизические особенности импульсной дуговой сварки неплавящимся электродом в защитных газах (обзор) / А.А. Сливинский, Л.А. Жданов, В.В. Коротенко // Автоматическая сварка. – № 11. – 2015. – С. 32–38.
- 3. Румшицкий, Л.З.** Математическая обработка результатов эксперимента. Справочное пособие / Л.З. Румшицкий. – М: Наука, 1971. – 192 с.

Е.С. ГОЛУБЦОВА, д-р техн. наук (БНТУ),
Н.Б. БАЗЫЛЕВ, канд. физ.-мат. наук
(ИТМО им. А.В. Лыкова НАН Беларуси)

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЗАЩИТНОГО ГАЗА НА СВОЙСТВА НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ И УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ ПОСЛЕ СВАРКИ. СООБЩЕНИЕ 2. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЗАЩИТНОГО ГАЗА НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СВАРКИ И УДАРНУЮ ВЯЗКОСТЬ СВАРНОГО СОЕДИНЕНИЯ

Известно, что механические свойства сварного соединения в достаточной степени подвержены влиянию состава защитного газа.

Это подтверждают результаты приведенного эксперимента, в котором изучалась зависимость ударной вязкости металла от состава защитного газа (x_1) ($x_1 = -1$, CO₂; $x_1 = +1$; Ar + 20 % CO₂) и температуры испытания ($x_2 = -1$, 40 °С; $x_2 = 0$, -30 °С; $x_2 = +1$, -20 °С).

Для проведения эксперимента был выбран двухфакторный план $N = 2 \times 3$, где 2 – два вида состава защитного газа (CO₂ и Ar + 20 % CO₂), а 3 – три уровня температуры.

Матрица плана 2×3 и результаты эксперимента приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Матрица плана 2×3 и значения ударной вязкости

N	x_1	x_2	$x_1 x_2$	x_2^2	$y_1, \frac{\text{Дж}}{\text{см}^2}$	Примечание
1	-	-	+	+	40	$\bar{y} = 56,8 \text{ Дж/см}^2$ $S_y = 2,84 \text{ Дж/см}^2$ $S_y^2 = 8,35$
2	-	0	0	0	42	
3	-	+	-	+	44	
4	+	-	-	+	55	
5	+	0	0	0	78	
6	+	+	+	+	82	
E	89	31	23	221	341	
Шифр	(1Y)	(2Y)	(12Y)	(22Y)	(0Y)	

Обработку результатов эксперимента проводили по методике [1].

Коэффициенты предполагаемого уравнения $y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{22}x_2^2$ рассчитываем по формулам:

$$b_0 = A_0(OY) - A_{01}(1Y) - A_{02}(2Y); \quad (1)$$

$$b_1 = A_1(1Y); b_2 = A_2(2Y); b_{12} = A_{12}(12Y); \quad (2)$$

$$b_{22} = A_{22}(22Y) - A_{02}(OY). \quad (3)$$

Шифры (0Y); (1Y); (2Y); (12Y); (22Y) – геометрические суммы произведений столбца Y на соответствующие столбцы матрицы плана (приведены в нижней строке матрицы).

Значения коэффициентов $A_0; A_1; \dots; A_{22}$ брали из таблицы 1 [1]. Для плана 2×3 $A_0 = 0,5$; $A_{01} = 0$; $A_{02} = 0,5$; $A_1 = 0,167$; $A_2 = A_{12} = 0,25$; $A_{11} = 0$; $A_{22} = 0,75$.

В результате получим следующие значения коэффициентов b_i : $b_0 = 0,5(341 - 221) = 60$; $b_1 = 0,167 \cdot 89 = 14,9$; $b_2 = 0,25 \cdot 31 = 7,8$; $b_{21} = 0,25 \cdot 23 = 5,8$; $b_{22} = 0,75 \cdot 221 - 0,5 \cdot 341 = -4,8$.

Значимость этих коэффициентов определяли путем сравнения их абсолютных значений с их доверительными интервалами Δb_i , которые определяли по формулам:

$$\Delta b_0 = \sqrt{A_0} \cdot t \cdot S_y; \quad (4)$$

$$\Delta b_i = \sqrt{A_i} \cdot t \cdot S_y; \quad (5)$$

$$\Delta b_{ij} = \sqrt{A_{ij}} \cdot t \cdot S_y; \quad (6)$$

$$\Delta b_{ii} = \sqrt{A_{ii}} \cdot t \cdot S_y, \quad (7)$$

где S_y – ошибки эксперимента (у нас $S_y = 2,89$), t – критерий Стьюдента (у нас для $N = 6$ и $\alpha = 0,1$ $t = 1,943$).

В результате получили: $\Delta b_0 = 3,97$; $\Delta b_1 = 2,3$; $\Delta b_2 = \Delta b_{12} = 2,81$; $\Delta b_{22} = 4,86$, т.е. все коэффициенты уравнения b_i значимы.

Уравнение регрессии будет таким: (после округления)

$$y = KCU = 60 + 15x_1 + 8x_2 + 6x_1x_2 - 5x_2^2, \quad (8)$$

а графически, для наглядности на рисунке 1.

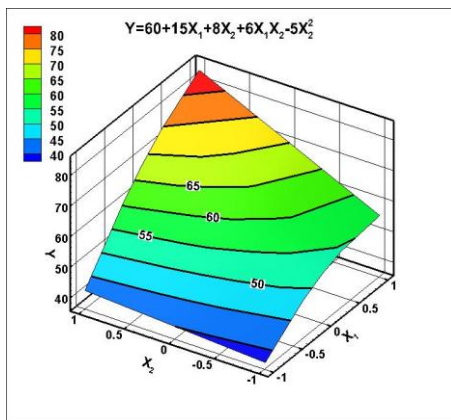


Рисунок 1 – Графическое представление модели (8)

Адекватность этого уравнения проверили путем сравнения расчетного критерия Фишера F_p с табличным значением этого критерия $F_{кр}$ при $\alpha = 0,05$; $f_1 = 1$ $f_2 = 5$; $F_p = \frac{S_{ay}^2}{S_y^2}$, где S_{ay}^2 – дисперсия

адекватности, определяется по формуле $S_{ay}^2 = \frac{\sum_{n=1}^N (y_n - y_p)^2}{N - m}$, где y_n – значение ударной вязкости в n -ой строке, y_p – расчетное значение этого параметра в n -ой строке, m – число значимых коэффициентов уравнения, включая b_0 (у нас $m = 5$).

$$\text{В результате } S_{ay}^2 = \frac{31}{6-5} = 31, \text{ а } F_p = \frac{31}{8,35} = 3,71 < F_{кр} = 6,6.$$

Следовательно, уравнение (8) адекватно описывает факторное пространство.

Анализ уравнения (8) показывает, что x_1 (состав газа) оказывает большее влияние, чем x_2 (температура испытания). Максимальная ударная вязкость $y = 82$ Дж/см² будет при $x_1 = +1$ и $x_2 = +1$, т.е. при использовании смеси Ag + 20 % CO₂ и $T = -20$ °C.

Минимальная величина $y = 40 \text{ Дж/см}^2$ будет при $x_1 = -1$ и $x_2 = -1$, т.е. при CO_2 и $T = -40 \text{ }^\circ\text{C}$.

Таким образом, чем ниже содержимое CO_2 , тем лучше металл сварного шва, тем меньше оксидных включений он содержит. Также микроструктура становится более мелкозернистой, что благоприятно сказывается на ударной вязкости металла шва.

При увеличении скорости сварки в чистом углекислом газе (CO_2) профиль сварного шва становится более выпуклым, а также ухудшается перенос металла, что ограничивает скорость сварки по сравнению в смесях на основе аргона. Этот вывод подтверждают результаты следующего эксперимента, в котором были использованы три различных газа в процессе МАГ-сварки низколегированной стали. Скорость подачи проволоки сохранялась постоянной, напряжение было установлено на оптимальном уровне для каждого защитного газа. Скорость сварки увеличивалась до тех пор, пока профиль шва не становился слишком выпуклым.

Результаты эксперимента приведены в таблице 2, где y – скорость сварки, см/мин, а x – содержание CO_2 , % (100, 20, 8):

Таблица 2 – Экспериментальные данные скорости сварки и содержания CO_2

N	x , %	y , см/мин
1	100	40
2	20	47
3	8	53

Зависимость y от x можно выразить в виде уравнения $y = a + bx$, т.е. попытаться установить корреляционную связь между y и x , определив коэффициент корреляции между ними $r_{x,y}$.

Для этого можно воспользоваться формулами

$$r_{xy} = \frac{\sum_i^N (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_i^N (x_i - \bar{x})^2 \sum_i^N (y_i - \bar{y})^2}};$$

$$b = \frac{\sum_i^N (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_i^N (x_i - \bar{x})^2};$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x},$$

в которых \bar{y} и \bar{x} – средние значения изучаемых параметров.

Действительно, коэффициент корреляции $r_{x,y}$ оказался равным $r_{x,y} = -0,936 > r_{кр} = 0,934$ при $N = 3$ и $P = 0,02$, $a = 52$ и $b = -0,12$, а уравнение связи между y и x можно записать в виде

$$y = 52 - 0,12x. \quad (9)$$

Проверка адекватности этого уравнения подтвердила эту гипотезу, т.к. $S_{ay}^2 = \frac{16}{3-2} = 16$, а $F = \frac{16}{5,44} = 2,94 < F_{кр} = 18,5$ при $\alpha = 0,05$; $f_1 = 1$ и $f_2 = 2$ ($S_y^2 = 5,44$).

Таким образом, при снижении процента содержания CO_2 (x) в защитной смеси скорость сварки может быть увеличена.

Преимущества, получаемые при переходе с чистого CO_2 на смеси $Ar + CO_2$ подтверждаются также результатами следующего эксперимента. Изучалась работа удара металла шва при использовании различных защитных газов (CORGON 5S2, CORGON 12S2, CORGON 18 и CO_2) при содержании в них CO_2 (5, 12, 18 и 100 %). Результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Экспериментальные данные работы удара металла шва сварных соединений и содержания CO_2 [2]

x, CO_2	5	12	18	100
$y, Дж$	75	61	59	34

$$S_y = 2,863, S_y^2 = 8,194.$$

Здесь коэффициенты корреляции $r_{x,y} = -0,95$; $a = 69,53$; $b = 0,364$, а $r_{кр} = 0,8114$ при $N = 4$; $\alpha = 0,05$.

Уравнение будет таким

$$y = 69,53 - 0,364x \quad (10)$$

Данное уравнение адекватно, т.к. $S_{ay}^2 = \frac{87,2068}{4-2} = 43,6$, а

$$F = \frac{43,6}{8,194} = 5,32 < F_{кр} = 9,3 \text{ при } \alpha = 0,05; f_1 = 2 \text{ и } f_2 = 3.$$

Таким образом, с ростом содержания CO_2 работа удара (при -20°C) снижается более чем в 2 раза.

При оценке влияния содержания аргона на работу удара можно также получить зависимость $y = a + bx$.

Для этого построим таблицу 4.

Таблица 4 – Данные о влиянии содержания аргона в смеси на работу удара при испытании сварного соединения

x , Аг, %	93	86	82	0
y , Дж	75	61	59	34

$$S_y = 2,863, S_y^2 = 8,194.$$

Здесь $r_{x,y} = 0,946$; $a = 33,182$; $b = 0,369$. Уравнение будет таким

$$y = 33,18 + 0,37x. \quad (11)$$

Это уравнение адекватно, т.к. $S_{ay}^2 = \frac{92}{4-2} = 46$, а $F = \frac{46}{8,194} = 5,61 <$

$< F_{кр} = 9,3$.

Следовательно, с ростом содержания Аг в составе защитного газа работа удара увеличивается.

Список литературы

1. Вознесенский, В.А. Статические методы планирования эксперимента в технико-экономических исследованиях / В.А. Вознесенский. – М.: Финансы и статистика, 1981. – 264 с.

2. Бугинов, А. Влияние состава защитного газа на процесс МАГ-сварки низколегированных и углеродистых сталей / А. Бугинов // Сварщик. – № 2 (63). – 2014. – С. 28–31.

СОДЕРЖАНИЕ

Металлургия черных и цветных сплавов

<i>Корнеев С.В., Трусова И.А.</i> Современные подходы к удалению водорода из стали	3
<i>Тимошпольский В.И., Губинский М.В., Маточкин В.А., Трусова И.А.</i> Шихтовые материалы на основе чугуна и оксидосодержащих компонентов для выплавки кордовых марок стали	11
<i>Трибушевский Л.В., Неменёнок Б.М., Румянцева Г.А., Позняк О.А., Кулик М.А.</i> Глубокая переработка алюминиевых шлаков – источник материалов для металлургии стали	20
<i>Рафальский И.В.</i> Моделирование кинетики затвердевания сплавов на основе алюминия с использованием основного уравнения теплоотдачи	28
<i>Рафальский И.В.</i> Моделирование процессов охлаждения и затвердевания металлических расплавов с использованием данных термического анализа при малых числах Био	49
<i>Корнеев С.В., Трусова И.А.</i> Подходы к оптимизации технологии внепечной обработки стали	63
<i>Тимошпольский В.И., Трусова И.А., Маточкин В.А., Кабишов С.М.</i> Исследования затвердевания и охлаждения непрерывнолитых заготовок шарикоподшипниковой стали	70
<i>Иваницкий Н.И., Сорокин Н.В.</i> Повышение эксплуатационной стойкости прошивных оправок металлургического производства в условиях ОАО «Завод Легмаш»	76
<i>Ратников П.Э., Румянцева Г.А., Шенец С.Л.</i> Исследования угара легирующих элементов при выплавке черных сплавов в индукционных печах повышенной частоты	81

Литейное производство

<i>Калиниченко А.С., Шейнерт В.А., Слуцкий А.Г., Калиниченко В.А.</i> Технологические принципы получения композиционных материалов на основе сплавов меди, упрочненных быстроохлажденными чугунами гранулами	90
<i>Скуратович А.З., Зеленин В.А., Волочко А.Т.</i> Разработка составов силицидных сплавов для получения мишеней методом литья. Методика расчета четырехкомпонентных силицидных сплавов	95
<i>Слуцкий А.Г., Шейнерт В.А., Зык Н.В., Кулинич И.Л., Иванов А.И.</i> Энерго- и ресурсосберегающие процессы получения лигатур на основе молибдена, хрома и марганца	103

Материаловедение и металловедение в металлургии и машиностроении

<i>Иванов И.А., Слуцкий А.Г., Шейнерт В.А., Ковалевич Э.В.</i> Технологические варианты получения катодов-мишеней из силицидов металлов для вакуумных ионно-плазменных источников	107
<i>Ушеренко С.М., Дашкевич В.Г., Ушеренко Ю.С.</i> Особенности структуры и свойства стали Р6М5, упрочненной динамическим легированием с последующим азотированием	111
<i>Константинов В.М., Булойчик И.А.</i> Влияние термодиффузионных цинковых слоев на прочностные свойства сталей, используемых в производстве строительных конструкций	117
<i>Константинов В.М., Булойчик И.А.</i> Исследование свойств горячецинковых покрытий, сформированных с использованием ванн, дополнительно легированных оловом	124
<i>Ситкевич М.В., Рудозуб Н.С.</i> Влияние низкотемпературного порошкового борокарбонитрирования на стойкость металлорежущего инструмента, эксплуатирующегося в условиях ОАО «Зенит Бел-ОМО»	133
<i>Зык Н.В., Слуцкий А.Г., Кулинич И.Л., Шункевич В.О.</i> Получение концентрата редкоземельных элементов при кислотной обработке фосфогипса	138
<i>Шейнерт В.А., Галузо О.Г., Кулинич И.Л., Головатая Е.В.</i> Исследование и разработка технологических принципов получения и применения литой металлической фибры для армирования бетонных конструкций	147
<i>Бендик Т.И., Урбанович Н.И.</i> Анализ расчетной толщины сварных швов по макрошлифам различных типов соединений	154
<i>Дашкевич В.Г., Судников М.А.</i> Тенденции развития технологий термодиффузионного борирования	160
<i>Садко К.В.</i> Анализ влияния неметаллических включений на осевое разрушение при поперечно-клиновой прокатке конструкционных сталей	167
<i>Гольцова М.В., Жиров Г.И.</i> О возможности снижения температуры рекристаллизации металла при отжиге в водороде	174
<i>Голубцова Е.С., Каледина Н.Б., Базылев Н.Б.</i> Влияние состава защитного газа на свойства низколегированных и углеродистых сталей после сварки. Сообщение 1. Влияние состава защитного газа на качество сварных соединений	185

Голубцова Е.С., Базылев Н.Б. Влияние состава защитного газа на свойства низколегированных и углеродистых сталей после сварки. Сообщение 2. Влияние состава защитного газа на технологические параметры сварки и ударную вязкость сварного соединения 190

Научное издание

МЕТАЛЛУРГИЯ

РЕСПУБЛИКАНСКИЙ МЕЖВЕДОМСТВЕННЫЙ
СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

Основан в 1967 году

ВЫПУСК 39

Подписано в печать 22.12.2018. Формат 60×84 ¹/₁₆. Бумага офсетная. Ризография.

Усл. печ. л. 11,57. Уч.-изд. л. 9,05. Тираж 50. Заказ 1027.

Издатель и полиграфическое исполнение: Белорусский национальный технический университет.

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя
печатных изданий № 1/173 от 12.02.2014. Пр. Независимости, 65. 220013, г. Минск.