## METALLURGY

### THE REPUBLICAN INTERDEPARTMENTAL COLLECTION OF THE SCIENTIFIC WORKS PROCEEDINGS

Founded in 1967

Issue 43

Minsk BNTU 2023

# МЕТАЛЛУРГИЯ

#### РЕСПУБЛИКАНСКИЙ МЕЖВЕДОМСТВЕННЫЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

Основан в 1967 году

Выпуск 43

Минск БНТУ 2023

#### Editorial board:

 I. A. Ivanou, Chief Editor, Dr. of Engineering Sciences, Professor; B. M. Nemenenok, Deputy Chief Editor, Dr. of Engineering Sciences, Professor; I. A. Trusova, Executive Secretary, Dr. of Engineering Sciences, Professor; V. M. Konstantinov, Dr. of Engineering Sciences, Professor; S. L. Rovin, Dr. of Engineering Sciences, Associate Professor; V. A. Tomilo, Dr. of Engineering Sciences, Professor; F. I. Panteleenko, Corresponding Member of NAS of Belarus, Dr. of Engineering Sciences, Professor; A. M. Lazarenkov, Dr. of Engineering Sciences, Professor, BNTU, Republic of Belarus; E. I. Marukovich, Academician of NAN of Belarus, Dr. of Engineering Sciences, Professor, Institute of Technology of Metals of NAN of Belarus; A. S. Chaus, Dr. of Engineering Sciences, Professor, Slovak Technical University, Slovakia; R. E. Trubitsky, Ph. D. in Technical Science, Lida Foundry and Mechanical Plant, Republic of Belarus; A. O. Eremin, Dr. of Engineering Sciences, Professor, National Metallurgical Academy of Ukraine, Ukraine

#### Reviewers:

Doctor of Technical Sciences, Associate Professor A. S. Kalinichenko; Ph. D. in Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor A. V. Tolstoj

Редакционная коллегия:

И. А. Иванов, главный редактор, д-р техн. наук, проф.; Б. М. Неменёнок, зам. главного редактора, д-р техн. наук, проф.; И. А. Трусова, ответственный секретарь, д-р техн. наук, проф.; В. М. Константинов, д-р техн. наук, проф.; С. Л. Ровин, д-р техн. наук, доцент; В. А. Томило, д-р техн. наук, проф.; Ф. И. Пантелеенко, чл.-кор. НАН Беларуси, д-р техн. наук, проф.; А. М. Лазаренков, д-р техн. наук, проф., БНТУ, Республика Беларусь; Е. И. Марукович, акад. НАН Беларуси, д-р техн. наук, проф., Словацкий технический университет, Словакия; Р. Э. Трубицкий, канд. техн. наук, Лидский литейно-механический завод, Республика Беларусь; А. О. Ерёмин, д-р техн. наук, проф., Национальная металлургическая академия Украины, Украина

#### Рецензенты:

доктор технических наук, доцент А. С. Калиниченко; кандидат физико-математических наук, доцент А. В. Толстой

Металлургия : Республиканский межведомственный сборник научных трудов. – Минск: БНТУ, 2023. – Вып. 43. – 230 с.

© Белорусский национальный технический университет, 2023

#### СОДЕРЖАНИЕ

#### МЕТАЛЛУРГИЯ ЧЕРНЫХ И ЦВЕТНЫХ СПЛАВОВ

Неменёнок Б. М., Трибушевский Л. В., Румянцева Г. А., Ерошенко П. А.	
Снижение вредных газовых выбросов при внепечной обработке стали	7
Урбанович Н. И., Корнеев С. В., Раковец А. С. Изучение влияния связую-	
щего на механическую прочность брикетов из металлосодержащих пыле-	
видных отходов	16
Ратников П. Э., Румянцева Г. А., Трусова И. А., Петриченко И. А.	
Технология выплавки жаропрочных сталей в индукционных тигельных	
печах с использованием возврата и отработанной тары	26
Ратников П. Э., Румянцева Г. А., Ерошенко П. А. Физико-химические	
процессы при выплавке и формировании отливок из жаропрочной стали	35
Корнеев С. В., Урбанович Н. И., Раковец А. С. Моделирование нагрева	
брикетированных пылевидных материалов	43
Корнеев С. В., Урбанович Н. И., Раковец А. С. Подходы к исследованию	
процессов пирометаллургической переработки пылевидных отходов	
металлургии	51

#### литейное производство

Шейнерт В. А., Неменёнок Б. М., Трибушевский Л. В., Слуцкий А. Г.,
Кавко О. Н. Разработка технологий обогащения оловянно-свинцовой
изгари 68
Калиниченко М. Л., Неменёнок Б. М. Анализ свойств пластиковых
модельных комплектов
Рафальский И. В., Долгий Л. П., Лущик П. Е., Григорьев С. В.,
Руленков А. Д. Синтез металломатричных композитов на основе заэвтекти-
ческих Al-Si сплавов
Лущик П. Е., Рафальский И. В., Покровский А. И. Моделирование
деформации шаровидного графита в аусферритном высокопрочном чугуне. 10
Куликов С. А., Рудницкий Ф. И.Состояние поверхности частиц в дисперс-
ных металлосодержащих отходах 110
Слуцкий А. Г., Шейнерт В. А., Кулинич И. Л., Гулецкий Н. А., Федорович Д. С.
Особенности получения чугуна с шаровидным графитом повышенной
прочности 12:
Раков И. Г. Разработка технологии повышения термостойкости сетчатых
фильтров 13-
Шейнерт В. А., Слуцкий А. Г., Зык Н. В., Гулецкий Н. А. Технологические
особенности получения литых заготовок из износостойких материалов
для защитных покрытий 14

#### МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ В МЕТАЛЛУРГИИ И МАШИНОСТРОЕНИИ

Ситкевич М. В. Влияние структурных факторов после борирования	
и боросилицирования на стойкость штамповых вставок для прессования	
шарнирных соединений в производственных условиях	153
Лущик П. Е., Рафальский И. В., Минченя В. Т., Королёв А. Ю. Сплавы	
системы Co-Cr для биосовместимых медицинских изделий	162
Янкевич М. В., Гладинов А. Д. Механические свойства композиционных	
материалов на основе полиуретанов	173
Голубцова Е. С., Шавель А. Н. Анализ показателей, влияющих на ударную	
вязкость сварных соединений стали Х70 для газонефтепроводных труб.	
Сообщение 1. Исследование влияния содержания углерода	
в микролегированных сталях на температуру начала и окончания	
превращения аустенита при разной скорости охлаждения	185
Шавель А. Н., Голубцова Е. С. Анализ показателей, влияющих на ударную	
вязкость сварных соединений стали Х70 для газонефтепроводных труб.	
Сообщение 2. Исследование влияния скорости охлаждения и температуры	
испытания на ударную вязкость сварных соединений труб	
из микролегированных сталей с различным содержанием углерода	195
Константинов В. М., Лешок В. А. Изучение задиростойкости	
термодиффузионных боросульфидированных слоев на углеродистых сталях	208
Дашкевич В. Г., Плетенев И. В., Судников М. А. Анализ и прогнозирование	
упругопластических свойств термодиффузионных слоев на медной	
подложке	219

УДК 669.046

#### СНИЖЕНИЕ ВРЕДНЫХ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ПРИ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКЕ СТАЛИ

### **Б. М. НЕМЕНЁНОК**, д-р техн. наук, **Л. В. ТРИБУШЕВСКИЙ**, канд. техн. наук, **Г. А. РУМЯНЦЕВА**, канд. техн. наук, **П. А. ЕРОШЕНКО** Белорусский национальный технический университет

В работе приведены результаты анализа технической литературы и собственных исследований по использованию алюминиевых шлаков и продуктов их переработки в металлургическом производстве. Показано, что основная масса реагентов, полученных из отходов производства вторичного алюминия (ОПВА), используется с повышенным содержанием хлористых солей натрия и калия. Это создает определенные неудобства при внепечной обработке стали из-за повышенного содержания хлоридов в рабочей зоне. Предлагается для обработки стали использовать ОПВА, образующиеся при бесфлюсовой плавке или отвальные алюминиевые шлаки. Это позволяет снизить содержание остатков солевых флюсов до 0,3–0,5 % и улучшить условия труда на установках «печь–ковш» при разжижении рафинировочных шлаков.

*Ключевые слова:* алюминиевый шлак, раскисление, десульфурация, разжижение шлака, экология, неметаллические включения.

#### REDUCTION OF HARMFUL GAS EMISSIONS DURING OUT-OF-FURNACE STEEL PROCESSING

B. M. NEMENENOK, Dr. of Engineering Sciences, L. V. TRIBUSHEVSKIY, Ph. D. in Technical Sciences, G. A. RUMIANTSEVA, Ph. D. in Technical Sciences, P. A.YERASHENKO Belarusian National Technical University

The work contains the results of the analysis of technical literature and author's research on the use of aluminum slags and products of their processing in metallurgical production. It has been shown that the bulk of reagents derived from secondary aluminum production wastes (APWs) are used with increased sodium and potassium chloride. This creates some inconvenience for out-offurnace steel treatment due to the increased chloride content in the working area. It is proposed for steel processing to use APWs formed during flux-free melting or dump aluminum slags. This allows to reduce the content of salt fluxes residues to 0.3–0.5 % and to improve working conditions at ladle furnaces when liquefying refining slags.

*Keywords:* aluminium slag, acidification, desulphurization, slag dilution, ecology, nonmetallic inclusions.

Развитие техники и повышение ресурса ее работы требует использования материалов повышенной прочности, что, в свою очередь, приводит к необходимости производства стали с более высокой степенью чистоты по вредным примесям и неметаллическим включениям. В таблице 1 приведена динамика изменения требований по содержанию серы и фосфора в сталях за последние 50 лет.

Таблица 1 – Изменени	е содержания	серы и	фосфора	в сталях	c 197(
по 2020 годы [1]					

Примеси	i	Допустимс с 19	е содержа 970 по 2020	ние примесо ) годы, масо	ей в перио; c. %	ц				
	1970	1970 1980 1990 2000 2010 2020								
Cepa	0,030	0,020	0,008	0,004	0,003	0,002				
Фосфор	0,035	0,015	0,010	0,007	0,005	0,003				
Сера+фосфор	0,065	0,035	0,018	0,011	0,008	0,005				
Сера, класс А				0,003	0,002	0,0015				
Фосфор, класс А				0,005	0,004	0,0035				

Для труб и соединительных деталей в нормативно-технической документации ОАО «Газпром» с 2014 года оговариваются допустимые нормы загрязненности сульфидными, оксидными и силикатными включениями по среднему и максимальному баллам [2].

Обеспечение высокой степени чистоты стали по вредным примесям и неметаллическим включениям трудно реализуется в электродуговых печах небольшой емкости с основной футеровкой. В крупнотоннажных электродуговых печах задачи такого плана вообще не решаются без использования процессов внепечной обработки стали на установках «печь-ковш».

Одним из высокоэффектичных технологических приемов внепечной обработки, обеспечивающим решение проблемы повышения качества стали, является глубокая десульфурация металла [3]. Значительное снижение содержания серы достигается обработкой металла на установках типа «ковш-печь» (LF-процесс) синтетическими рафинировочными шлаками. В качестве таких рафинировочных шлаков, как правило, используются высокоосновные шлаки системы CaO-SiO<sub>2</sub>-A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с добавками CaF<sub>2</sub> [3]. Эффективность использования фторида кальция связывают, прежде всего, с разжижающим воздействием на формируемые основные шлаки. Кратковременное действие плавикового шпата на шлаки осложняется снижением концентрации фторидов кальция в шлаке за счет их высокой летучести в условиях температур 1600–1650 °C [4]. Этот процесс сопровождается ухудшением экологической обстановки и снижением емкости формируемых фторсодержащих шлаков [5].

Экологическая вредность летучих фторидов, их агрессивность по отношению к оборудованию и огнеупорной футеровке сталеразливочных ковшей и вакуум-камер, нестабильность физикохимических свойств формируемых шлаков вызывает необходимость разработки бесфтористых рафинировочных шлаков низкой вязкости.

Ряд исследователей отмечают положительное влияние алюмосодержащих материалов на жидкоподвижность рафинировочных шлаков. В качестве таких добавок используют алюминиевые раскислительные смеси (АРС), полученные на основе отходов от переработки вторичного алюминия (ОПВА), глиноземсодержащий материал «Рантал 50ГР», глиноземсодержащие брикеты (производства ОООИ «РОИС», г. Екатеринбург), шлакообразующий материал «МША Фрадо-1» [6, 7].

Таким образом, вводя в рафинировочные шлаки добавки, содержащие CaO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, можно регулировать основность и жидкотекучесть шлаков, а также отказаться от использования плавикового шпата. Установлено [6], что содержание в шлаках 20–25 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> исключает необходимость использования плавикового шпата для их разжижения.

Для оценки вероятности протекания реакций взаимодействия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с компонентами рафинировочного шлака с образованием алюминатов и алюмосиликатов кальция рассчитывали изменение энергии Гиббса для 16 реакций в интервале температур 400–1873 К:

- 1) (4/3) 3CaO·A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = (1/3)12CaO·7A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- 2)  $12/7CaO + A1_2O_3 = (1/7)12CaO \cdot 7A1_2O_3;$
- 3)  $3CaO + A1_2O_3 = 3CaO \cdot A1_2O_3;$
- $4) \qquad CaO + A1_2O_3 = CaO \cdot A1_2O_3;$
- 5)  $(1/2)3CaO \cdot A1_2O_3 + A1_2O_3 = (3/2)CaO \cdot A1_2O_3;$
- 6)  $1/2CaO + A1_2O_3 = (1/2) CaO \cdot 2A1_2O_3;$
- 7)  $(1/5)3CaO \cdot A1_2O_3 + A1_2O_3 = (3/5)CaO \cdot 2A1_2O_3;$
- 8)  $CaO \cdot A1_2O_3 + A1_2O_3 = CaO \cdot 2A1_2O_3;$
- 9)  $(1/17)12CaO \cdot 7A1_2O_3 + A1_2O_3 = (12/17) CaO \cdot 2A1_2O_3;$
- 10)  $(1/5)12CaO \cdot 7A1_2O_3 + A1_2O_3 = (12/5) CaO \cdot A1_2O_3;$
- 11)  $Al_2O_3 + 2CaO + SiO_2 = 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2;$
- 12)  $Al_2O_3 + CaO + SiO_2 = CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2;$
- 13)  $1/3Al_2O_3 + CaO + SiO_2 = (1/3)3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2;$
- 14)  $Al_2O_3 + 2CaO + SiO_2 = 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2;$
- 15)  $1/2Al_2O_3 + 1/2CaO + SiO_2 = (1/2) CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2;$
- 16)  $CaO \cdot SiO_2 + CaO \cdot Al_2O_3 = 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ .

На рисунках 1, 2 представлены изменения энергии Гиббса приведенных реакций при температуре 1873 К.



Рисунок 1 – Изменение энергии Гиббса реакций образования алюминатов кальция при температуре 1873 К (реакции 1–10) Анализ взаимодействия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с компонентами рафинировочного шлака показал, что возможно образование ряда соединений, существенно отличающихся температурами плавления [7, 8]:

$$3\text{CaO}\cdot\text{A1}_2\text{O}_3 (t_{\pi\pi} = 1535 \text{ °C}); \text{CaO}\cdot\text{A1}_2\text{O}_3 (t_{\pi\pi} = 1610 \text{ °C});$$
  
 $\text{CaO}\cdot\text{2A1}_2\text{O}_3 (t_{\pi\pi} = 1765 \text{ °C}); \text{CaO}\cdot\text{A1}_2\text{O}_3\cdot\text{2SiO}_2 (t_{\pi\pi} = 1553 \text{ °C});$   
 $2\text{CaO}\cdot\text{A1}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2 (t_{\pi\pi} = 1593 \text{ °C}); 12\text{CaO}\cdot\text{7A1}_2\text{O}_3 (t_{\pi\pi} = 1527 \text{ °C}).$ 

Поэтому эффект повышения жидкоподвижности рафинировочных шлаков при добавке Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, очевидно, следует связывать с возможностью образования легкоплавких эвтектик. Так, в системе CaO-A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> образуются эвтектики с температурами плавления 1170, 1265, 1310, 1345, 1335 °C [7]. Для системы MgO-CaO-A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можно отметить наличие трех эвтектик с низкими температурами плавления [8]:

5 % MgO – 48,8 % CaO – 41,5 % A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5 % SiO<sub>2</sub> ( $t_{\text{nn}}$  = 1295 °C);

2,5 % MgO – 23,8 % CaO – 14,2 % A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 59 % SiO<sub>2</sub> ( $t_{III}$  = 1160 °C);

9,4 % MgO – 10,2 % CaO – 18,5 % A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 61,9 % SiO<sub>2</sub> ( $t_{\text{III}}$  = 1222 °C).



Рисунок 2 – Изменение энергии Гиббса реакций образования алюмосиликатов кальция при температуре 1873 К (реакции 11–16)

В системе MgO-CaO-SiO<sub>2</sub> также образуются эвтектики с температурами плавления 1355 и 1365 °C [8].

Вместе с тем, необходимо учитывать, что отходы от переработки вторичного алюминия содержат в своем составе 8–25 % хлористых солей, что требует их предварительной подготовки перед вводом в рафинировочные шлаки [6].

Хлористые соли натрия и калия при температурах внепечной обработки стали обладают высокой летучестью, что существенно ухудшает условия труда на установке «печь-ковш». При этом в условиях окислительной среды при высокотемпературном сжигании разрушаются все хлорсодержащие соединения, образуя хлористый водород и в небольших количествах атомарный хлор. Однако при последующем охлаждении продуктов сгорания в диапазоне температур 200-450 °С происходит химическая реакция между HCl и кислородом с образованием молекулярного хлора и паров воды, известная в технической литературе как процесс Дикона (Deacon). При участии некоторых природных катализаторов (хлоридов меди, железа и др.) свободный хлор синтезируется в диоксиды, кристаллы которых ассимилируются активной поверхностью пыли, содержащейся в отходящих газах [9]. Это требует корректировки схем систем пылегазоочистки. Наиболее приемлемые варианты очистки отходящих газов от хлора: мокрая очистка раствором гашеной извести Ca(OH)<sub>2</sub> или сухая очистка порошком кальцинированной соды Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Эти же реактивы также эффективно снижают содержание HF, SO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в газе [9].

Задачу очистки отходящих газов от хлористых соединений и диоксидов можно упростить, исключив хлористые соли из отходов переработки вторичного алюминия. В случае переработки алюминиевых шлаков по бесфлюсовой технологии содержание хлоридов в образующихся ОПВА (вторичные шлаки) составляет менее 1 %, а учитывая добавки других материалов в состав АРС, содержание хлористых солей снижается до 0,3–0,5 %, что положительно сказывается на условиях труда в зоне установки «печь–ковш».

Второй вариант оздоровления условия труда при внепечной обработке стали сводится к использованию отвальных шлаков в составе АРС. Длительное хранение отвальных шлаков на открытой площадке приводит к практически полному окислению в них остаточного алюминия до  $A1_2O_3$  и вымыванию из шлаков NaCl и KCl, которые используются в составе флюсов при плавке алюминиевых сплавов и удаляются в шлак вместе с оксидами. Дробление и рассев таких шлаков позволяет успешно использовать их в составе APC или разжижителей рафинировочных шлаков.

Следует отметить еще один положительный момент от использования APC и разжижителей на основе ОПВА. Известно [10], что в составе рафинировочного шлака при затвердевании формируется соединение C<sub>2</sub>S (2CaO·SiO<sub>2</sub>), являющееся причиной его саморазрушения из-за уменьшения плотности при протекании полиморфных  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$  превращений. Для стабилизации высокотемпературной модификации  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S используют оксиды MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или их комбинации. В случае разжижения рафинировочных шлаков составами на основе ОПВА в шлаке увеличивается содержание C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> (12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), а количество фазы C<sub>2</sub>S уменьшается и при добавке более 18 % ОПВА шлак из нестабильного переходит в стабильное состояние. Стабилизированные рафинировочные шлаки можно использовать как шлакообразующие при плавке стали в крупнотоннажных электродуговых печах [7].

Таким образом при использовании бесфлюсовых алюминиевых шлаков решается вопрос снижения вредных выбросов при внепечной обработке стали, повышается стойкость футеровки сталеразливочных ковшей, рационально используются отвальные алюминиевые шлаки для производства новых видов реагентов, исключаются отходы 4 класса опасности, подлежащие захоронению, создаются условия для применения обработанных рафинировочных шлаков в качестве шлакообразующих при плавке стали в электродуговых печах.

#### Список литературы

**1. Еланский**, Д. Г. Обзор докладов на пленарном заседании XIV международного конгресса сталеплавильщиков / Д. Г. Еланский, Г. Н. Еланский // Сталь. – 2016. – № 11. – С. 21–29.

**2. Производство** трубной непрерывнолитой заготовки без крупных неметаллических включений / А. А. Сафронов [и др.] // Сталь. – 2016. – № 6. – С. 22–27.

**3.** Дюдкин, Д. А. Производство стали. В 3 т. Т. 3 Внепечная металлургия стали / Д. А. Дюдкин, В. В. Кисиленко. – М: Теплотехник, 2010. – 544 с.

**4.** Физические свойства расплавов системы CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-CaF<sub>2</sub> / А. А. Акбердин [и др.]. – М: Металлургия, 1987. – 144 с.

**5.** Фундаментальные исследования физико-химических свойств экологически чистых бесфтористых шлаков и их использование в ковшевой металлургии стали / А. А. Бабенко [и др.] // Известия вузов. Черная металлургия. – 2022. – Т. 65. – № 6. – С. 406–412.

**6. Повышение** стойкости футеровки агрегатов внепечной обработки стали / А. А. Метелкин [и др.]. – Нижний Тагил: НТИУрФУ, 2015. – 144 с.

**7. Внепечная** оброботка стали отходами от переработки вторичного алюминия / Л. В. Трибушевский [и др.] // Литье и металлургия. – 2018. – № 1. – С. 100–105.

**8. Бобкова, Н. М.** Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов / Н. М. Бобкова. – Минск: Вышэйшая школа, 2007. – 301 с.

**9. Бердников, В. И.** Условия образования диоксинов при высокотемпературном сжигании хлорсодержащих материалов / В. И. Бердников, Ю. А. Гудин // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2015. – Т. 58. – № 2. – С. 77–82.

**10.** Стабилизация рафинировочных шлаков путем корректировки их фазового состава / О. Ю. Шешуков [и др.] // Сталь. – 2016. – № 5. – С. 12–15.

#### References

**1. Elanskiy, D. G.** Obsor dokladov na plenarnom zasedanii XIV mezdunarodnogo kongressa staleplavil'shcikov [Review of reports at the plenary session of the 14th International Congress of Steel Makers] / D. G. Elanskiy, G. N. Elanskiy // Stal' = Steel. – 2016. – No. 11. – P. 21–29.

**2.** *Proizvodstvo* trubnoiy nepreryvnolitoiy zagotovki bez krupnykh nemetallicheskih vklyucheniy [Production of continuous tube billets without large nonmetallic inclusions] / A. A. Safronov [et al.] // *Stal'* = *Steel.* -2016. - No. 6. - P. 22-27.

**3.** Dyudkin, D. A. Proizvodstvo stali. V 3 t. T 3. Vnepechnaya metaallurgiya stali [Steel production. In 3 vols. Vol 3. Extra-Furnace Metallurgy of Steel] / D. A. Dyudkin, V. V. Kisilenko. – Moscow: Teplotekhnik Publ., 2010. – 544 p.

**4.** *Fiizicheskie* svoystva rasplavov sistemy CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-CaF<sub>2</sub> [Physical Properties of the Melts of CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-CaF<sub>2</sub> sistem] / A. A. Akberdin. – Moscow: Metallurgiya Publ., 1987. – 144 p.

**5.** Fundamentalnye issledovaniya fiziko-khimicheskikg svoystv ekologicheski chistykh besftoristykh shlakov i ikh ispol'zovanie v kovshevoy metallurgii stali [Fundamental studies of physicochemical properties of environmentally friendly fluorine-free stags and their use in ladle steel industry] / A. A. Babenko [et al.] // Izvestiya vyschikh uchebnykh zavedeniy. Chernaya metallurgiya = Proceedings of nigt schools. Ferrous metallurgu. – 2022. – Vol 65, No. 6. – P. 406–412.

**6.** *Povyshenie* stoikosti futerovki agregatov vnepechnoy obrabotki stali [Increasing the lining resistance of out-of-furnace steel processing units] / A. A. Metelnik. – Nizhny Tagil: NTIUrFU Publ., 2015. – 144 p.

7. Vnepechnaja obrabotka stali otkhodami ot pererabotki vtorichnogo alyuminija [Extra-Furnace Steel processing by Recycled secondary Aluminum Waste] / L. V. Tribushevskiy [et al.] // Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy. – 2018. – No. 1. – P. 100–105.

**8. Bobkova, N. M.** *Fiziheskaja khimija tugoplavkih nemetallicheskih i silikatnykh materialov* [Physical chemistry of refractory nonmetallic and silicate materials] / N. M. Bobkova. – Minsk: Vychjeyshaja shkola Publ., 2007. – 301 p.

**9. Berdnikov, V. I.** Usloviya obrazovaniya dioksinovpri vysokotemperaturnom shnigenii khlorsoderzhashcikh materialov [Conditions for the formation of dioxins during high-temperature reduction of the chlorine content of materials] / V. I. Berdnikov, Yu. A. Gudin // Izvesriya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Chernaya metallurgiya. = Processing's of high schools. Ferrous metallurgy. - 2015. - Vol. 58, No. 2. - P. 77-82.

**10.** *Stabilizacija rafinirovochnykh shlakov putem korrertirovki ikh fazovogo sostava* [Stabilization of refining slags by adjusting their phase composition] / O. Yu. Sheshukov // *Stal'* = *Steel.* – 2016. – No. 5. – P. 12–15.

Поступила 12.10.2022 Received 12.10.2022 УДК 628.477.6:669

#### ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СВЯЗУЮЩЕГО НА МЕХАНИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ БРИКЕТОВ ИЗ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ПЫЛЕВИДНЫХ ОТХОДОВ

### Н. И. УРБАНОВИЧ, канд. техн. наук, С. В. КОРНЕЕВ, канд. техн. наук, Р. С. МАРШАЛКОВСКИЙ Белорусский национальный технический университет А. С. РАКОВЕЦ РИУП «НТП БНТУ «Политехник»

В работе приведены результаты изучения влияния связующего на механическую прочность брикетов из металлосодержащих пылевидных отходов. Показано, что количество жидкого стекла, обеспечивающее рекомендуемую прочность брикетов на раздавливание, для брикетов, высушенных при 120 °С в течение 1 ч, и брикетов, высушенных в течение 7 сут. при температуре 20 °С на воздухе, составляет от 5 % и выше. Значения прочности таких брикетов составляют 20–25 МПа. Установлено, что наилучшие значения по осыпаемости получены у брикетов, в состав смеси которых входит связующее в виде натриевого жидкого стекла в количестве 5 % и выше.

*Ключевые слова:* железосодержащие пылевидные отходы, брикет, шихта, связующее.

#### STUDY OF THE EFFECT OF THE BINDER ON THE MECHANICAL STRENGTH OF BRIQUETTES MADE OF METAL-CONTAINING PULVERIZED WASTE

 N. I. URBANOVICH, Ph. D. in Technical Sciences, S. V. KORNEEV, Ph. D. in Technical Sciences, R. S. MARSHALKOUSKI Belarusian National Technical University A. S. RAKOVETS Science and Technology Park of BNTU "Polytechnic"

The paper presents the results of studying the effect of a binder on the mechanical strength of briquettes from metal-containing dusty waste. It is shown that the amount of liquid glass that provides the recommended crushing strength of briquettes for briquettes dried at 120 °C for 1 hour and briquettes dried for 7 days at 20 °C in air is 5 % or more. The strength values of such briquettes are 20-25 MPa. It has been established that the best values for shattering are obtained for briquettes, the mixture of which includes a binder in the form of sodium liquid glass in an amount of 5 % or more.

#### Keywords: iron-containing pulverized waste, briquette, charge, binder.

В процессе производственной деятельности металлургического и литейного производства в Республике Беларусь образуется большое количество разнообразных отходов, многие из которых являются ценными вторичными ресурсами. К ценным вторичным ресурсам, например, можно отнести такие отходы, как железосодержащие пыли газоочисток электросталеплавильных печей, дробеструйных установок, пыли газоочисток в процессе колки дроби, а также пыли, образующиеся при рассеве колотой дроби.

Наиболее перспективным направлением переработки пылевидных железосодержащих отходов, в том числе и цинкжелезосодержащих, является совместное компактирование (брикетирование) данных отходов вместе с восстановителем и связующим, характерными особенностями которого являются возможность организации участков различной производительности, гибкость технологических решений, низкая энергоемкость и экологическая нагрузка. Брикетирование позволит уменьшить величину активной поверхности материала и таким образом ограничить ее взаимодействие с атмосферой печи. При этом достигается максимальное использование объема печи и исключается унос материала газами. Добавление связующих в брикет предназначено для увеличения их прочности.

В настоящее время большое распространение получила технология брикетирования методом холодного прессования. В первую очередь это связано с тем, что брикеты позволяют отказаться от обжиговых технологий, применяемых для обеспечения необходимой прочности.

Целью настоящей работы является изучение влияния связующего при брикетировании шихты на механическую прочность. Механическая прочность является важным показателем оценки пригодности материала к металлургической обработке. Таким материалом будут являться брикеты, изготовленные из пылевидных железосодержащих отходов. Механическую прочность брикетов определяют в основном по таким показателям, как прочность на раздавливание и истираемость [1]. Определяющее значение для прочности брикетов имеет связующее. Оно должно обладать не только высокими вяжущими свойствами, но и сохранять свою прочность при температурах до 1200–1250 °C, а также вносить минимальное количество вредных примесей.

Связующая композиция состоит из самого связующего, отвердителя или катализатора отверждения, а также может включать специальные модифицирующие добавки для достижения определенных служебных характеристик самого связующего [2].

Связующее является основой композиции, образуя при затвердевании мосты между частицами компонентов, составляющих брикет и должно обладать как высокой собственной прочностью (когезионной), так и адгезией к компонентам.

Отвердитель или катализатор – компонент, который вызывает отверждение связующего, но сам при этом не обладает связующими свойствами. Отвердитель вступает в прямое (углекислый газ в CO<sub>2</sub>-процессе) или косвенное (путем разложения, например, при гидролизе сложных эфиров в смесях с жидким стеклом) химическое взаимодействие со связующим материалом. Катализатор обеспечивает отверждение связующего в результате изменения pH среды.

Связующие по исходной химической природе делятся на органические и неорганические, в том числе водорастворимые и неводорастворимые.

Органические и неорганические связующие принципиально отличаются своим поведением при нагреве. Органические связующие разлагаются в интервале температур свыше 300 °C с выделением газовой фазы (CO, CO<sub>2</sub>, углеводороды, мономеры и пр.) и образованием твердого коксового остатка. Неорганические связующие могут претерпевать при нагреве (после испарения воды, в основном заканчивающегося при 300 °C) различные химические изменения, как правило, не сопровождающиеся газификацией и завершающиеся переходом в устойчивую форму оксида или соли.

Отмеченные особенности поведения органических и неорганических связующих при нагреве обусловливают некоторые различия в их технологических свойствах. Неорганические связующие менее газотворны, но более термостойки и благоприятны в санитарногигиеническом отношении.

Важнейшее преимущество органических связующих заключается в их способности отверждаться с образованием прочных структур. В результате этого расход лучших органических связующих составляет 0,8–1,2 мас. ч. на 100 мас. ч. основного компонента, что в 3–4 раза ниже, чем для неорганических связующих. Однако органические связующие имеют основной недостаток – повышенную газотворность, ухудшающую санитарно-гигиенические условия труда.

В связи с вышесказанным, наиболее приемлемым связующим для брикета будет являться неорганическое соединение водного раствора щелочных силикатов – жидкое стекло, при этом рекомендуется использовать натриевое жидкое стекло, обладающее более низкой активностью по отношению к футеровке. Жидкое стекло к тому же находит применение в литейном производстве и не является дефицитным материалом. Для сценки возможностей промышленного производства брикетов из пылевидных железосодержащих отходов металлургического и литейного производств были выполнены лабораторные исследования условий их получения с определением прочностных свойств. Исследования по оценке возможности изготовления брикетов проводили на пылевидных железосодержащих отходах, полученных в результате рассева литой дроби Могилевского металлургического завода. С этой целью были изготовлены экспериментальные образцы брикетов из пылевидных отходов, полученных в результате рассева при производстве литой дроби, где в качестве связующего использовали натриевое жидкое стекло. При этом для исследования влияния количества связующего на механические свойства брикета вводили различное количество жидкого стекла, содержание которого составляло в (% по массе): 2,5; 5,0; 7,5; 9,5; 11,5. Окускование осуществляли вручную с помощью трамбовки в пластиковых формах. Следует отметить, что брикеты легко извлекались из пластмассовых форм, так как они не вступали в химическое взаимодействие с жидким стеклом. После изготовления брикетов одну экспериментальную партию сушили при температуре 120 °С в течение 1 ч, а другую на воздухе в течение 7 сут. На рисунке 1 показан внешний вид полученных брикетов.



Рисунок 1 – Внешний вид брикетов, формование которых осуществляли вручную с помощью трамбовки в пластиковых формах

Брикеты имеют вид усеченного конуса. Средний диаметр, полученных брикетов составил 46 мм, а высота – 20 мм. Так как основной задачей окускования является производство качественного окускованного продукта, обладающего необходимой прочностью для транспортировки и загрузки в плавильный агрегат, а также снижение пылевыноса и ликвидация аварийных ситуаций при пирометаллургическом производстве, брикеты должны обладать определенной механической прочностью. Механическую прочность брикетов определяли по таким показателям, как прочность на раздавливание и истираемость (осыпаемость).

Прочность брикетов на раздавливание определяли на гидравлическом прессе P20. Разрушающую нагрузку для брикетов определяли при сжатии до момента начала их разрушения. Испытания проводили на брикетах, которые подвергались сушке при 120 °С и на воздухе в течение 7 сут. На рисунке 2 показан брикет после испытаний его на раздавливание, результаты исследований по влиянию количества жидкого стекла в брикете и условий его сушки на прочностные свойства представлены на рисунке 3.



Рисунок 2 – Брикет после испытаний его на раздавливание



Рисунок 3 – Зависимость прочности брикетов на раздавливание от количества связующего и условий их сушки

Анализ зависимостей показал, что с повышением в составе брикета связующего, в качестве которого использовали натриевое жидкое стекло, прочность брикета возрастает независимо от условий его сушки. При этом брикеты, высушенные при температуре 120 °C в течение 1 ч или в течение 7 сут на воздухе при температуре 20 °C, имеют почти одинаковые значения прочности при одинаковых значениях количества связующего. Известно, что для использования брикетов в качестве шихты достаточной прочностью на раздавливание считается прочность 20–25 МПа. Отсюда следует, что для получения рекомендуемой прочности 21–25 МПа при изготовлении их в условиях ручной формовки, количество жидкого стекла составляет от 5 % и выше. Сушку брикетов можно осуществлять при температуре 120 °C в течение 1–2 ч или в течение 5–7 сут при температуре 20 °C.

Осыпаемость брикетов оценивали на приборе для определения осыпаемости песчаных стержней (рисунок 4) при времени испытаний 30 мин.



Рисунок 4 – Прибор для определения осыпаемости песчаных стержней

Метод основан на определении величины потери массы смеси в сыром, высушенном или отвердевшем состоянии при трении этой смеси о стенки сетчатого барабана. Перед испытанием брикеты взвешивали, затем помещали в центральную часть барабанов, вращающихся в горизонтальной плоскости, и вращали с частотой вращения 60±5 об/мин в течение 5 мин. Затем барабан останавливали, извлекали образцы и снова взвешивали. Общее время испытаний составляло 30 мин. Осыпаемость высчитывали в процентах по формуле (ГОСТ 23409.9-78). Исследования проводили на брикетах, полученных после сушки при 120 °C в течение 1 ч. На рисунке 5 представлена зависимость осыпаемости от количества связующего в смеси.

Анализ зависимости показал, что с повышением в составе брикета связующего, в качестве которого использовали натриевое жидкое стекло, осыпаемость брикета снижается. При этом наибольшие значения осыпаемости имеют брикеты с содержанием 2,5 % жидкого стекла. Наблюдается интенсивное снижение осыпаемости до значений 5,9 % при содержании связующего 5 %. Далее с повышением содержания жидкого стекла в смеси брикета величина значений осыпаемости почти не изменяется.

Таким образом, наилучшие значения по осыпаемости брикетов получены, если в состав смеси входит связующее в виде натриевого жидкого стекла в количестве 5–7 %.



Рисунок 5 – Влияние количества связующего в составе смеси брикетов, полученных после сушки при 120 °С в течение 1 ч, на их осыпаемость

С целью определения оптимального количества жидкого стекла на осыпаемость брикетов определяли также ее и по ГОСТ 2787-75. Для испытаний были взяты брикеты, высушенные при температуре 120 °C в течение 1 ч с содержанием жидкого стекла (масс.): 2,5 %, 5 %, 7,5 %. Осыпаемость брикетов определяли методом трехкратного сбрасывания сухих брикетов с высоты 1,5 м на бетонную плиту. Результаты опытов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Влияние количества жидкого стекла на осыпаемость брикетов

Количество жидкого стекла, %	Осыпаемость
2,5	49
5	8,8
7,5	8,5

Результаты экспериментов, представленные в таблице 1, показали и позволили подтвердить, что наиболее низкую осыпаемость имеют брикеты, содержащие 5 % и выше жидкого стекла.

Таким образом, результаты экспериментов показали, что наилучшую механическую прочность имеют брикеты из железосодержащих пылевидных отходов, содержащие 5 % жидкого стекла и выше.

#### Выводы:

1. Установлено, что с повышением в составе брикета связующего, в качестве которого использовали натриевое жидкое стекло, прочность брикета возрастает независимо от условий его сушки, которую осуществляли в печи при температуре 120 °C в течение 1 ч, а так же в течение 7 сут на воздухе при температуре 20 °C.

2. Показано, что количество жидкого стекла, обеспечивающее рекомендуемую прочность брикетов на раздавливание для брикетов, высушенных в печи при 120 °C в течении 1 ч, и брикетов, высушенных в течении 7 сут при температуре 20 °C на воздухе, составляет от 5 % и выше. Значения прочности таких брикетов составляют 20–25 МПа.

3. Установлено, что наилучшие значения по осыпаемости получены для брикетов, в состав смеси которых входит связующее в виде натриевого жидкого стекла в количестве 5 % и выше.

4. Предлагаемый технологический процесс изготовления брикетов из пылевидных железосодержащих отходов, полученных в результате отсева литой дроби на Могилевском металлургическом заводе, предполагает перемешивание 100 весовых частей отходов с 5–7 весовыми частями натриевого жидкого стекла и формование брикетов в металлических или пластиковых формах.

#### Список литературы

**1. Вегмана, Е. Ф.** Доменное производство: Справочное пособие. В 2-х т. Т. 1. Подготовка руд и доменный процесс / Е. Ф. Вегмана. – М.: Металлургия. – 1989. – 496 с.

**2. Комаров, О. С.** Переработка и использование отходов, содержащих цветные металлы / О.С. Комаров, Д.О. Комаров, Н.И. Урбанович. – Минск: БНТУ, 2018. – 114 с.

#### References

**1. Vegmana, E. F.** *Domennoe proizvodstvo. V 2 t. T.1. Podgotovka rud i domennyj process* [Domain production: Reference manual. In 2 vols. T. 1. Preparation of ores and blast furnace process] / E. F. Vegmana. – Moscow: Metallurgiya Publ. – 1989. – 496 p.

**2. Komarov, O. S.** *Pererabotka i ispol'zovanie othodov, soderzhashchih cvetnye metally* [Processing and use of waste containing non-ferrous metals] / O. S. Komarov, D. O. Komarov, N. I. Urbanovich. – Minsk: BNTU Publ., 2018. – 114 p.

> Поступила 12.10.2022 Received 12.10.2022

#### ТЕХНОЛОГИЯ ВЫПЛАВКИ ЖАРОПРОЧНЫХ СТАЛЕЙ В ИНДУКЦИОННЫХ ТИГЕЛЬНЫХ ПЕЧАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОЗВРАТА И ОТРАБОТАННОЙ ТАРЫ

#### **П. Э. РАТНИКОВ**, канд. техн. наук, **Г. А. РУМЯНЦЕВА**, канд. техн. наук, **И. А. ТРУСОВА**, д-р техн. наук, **И. А. ПЕТРИЧЕНКО** Белорусский национальный технический университет

В статье проанализирована технология производства отливок для изготовления жаропрочной оснастки в высокочастотных индукционных тигельных печах с кислой футеровкой. Приведено сравнение технологий модификации расплава силикокальцием СК25 и барий-стронциевыми карбонатами БСК-2. Показано, что обработка расплава БСК-2 в количестве 0,3 % позволяет отказаться от применения дорогостоящего силикокальция марки СК25 и использовать в шихте более низкосортные материалы без ухудшения качества получаемых отливок. Установлено влияние массы и размера фракции БСК-2 на структуру и механические свойства стали 45X23H17CЛ

**Ключевые слова:** оснастка, легированные стали, неметаллические включения, микролегирование, индукционная печь, жаропрочность, жаростойкость, модифицирование барий-стронциевыми карбонатами БСК-2.

#### TECHNOLOGY OF HEAT-RESISTANT STEEL SMELTING IN INDUCTION CRUCIBLE FURNACES USING RETURN AND SPENT CONTAINERS

# P. E. RATNIKOV, Ph. D. in Technical Sciences, G. A. RUMYANTSEVA, Ph. D. in Technical Sciences, I. A. TRUSOVA, Dr. of Engineering Sciences, I. A. PETRICHENKO Belarusian National Technical University

The article analyzes the technology of production of castings for the manufacture of heat-resistant equipment in high-frequency induction crucible furnaces with acid lining. A comparison of melt modification technologies with silicocalcium SK25 and barium-strontium carbonates BSK-2 is given. It is shown that the processing of the BSK-2 melt in an amount of 0.3 % makes it possible to abandon the use of expensive silicocalcium of the SK25 brand and use lowergrade materials in the charge without deterioration of the quality of the castings obtained. The influence of the mass and size of the BSK-2 fraction on the structure and mechanical properties of 45X23N17SL steel has been established

**Keywords:** tooling, alloy steels, non-metallic inclusions, micro-alloying, induction furnace, heat resistance, heat resistance, modification with bariumstrontium carbonates BSK-2.

Процесс термической и химико-термической обработки требует наличия соответствующей оснастки, которую изготавливают из жаропрочных сталей. Как правило, для этих целей применяют жаропрочные стали аустенитного класса, высоколегированные хромом и никелем. Производство таких сталей в плавильных агрегатах литейного класса вызывает определенные технологические и организационные трудности, а покупка оснастки за рубежом приводит к потере валюты предприятием. Таким образом, разработка современных технологических принципов выплавки жаропрочных сталей в условиях отечественных электропечей литейного класса на основе эксперементально-теоретических исследований позволит снизить себестоимость и повысить качество литья, а также решить задачу импортозамещения.

Основными преимуществами индукционных тигельных печей перед другими литейными агрегатами, например, дуговыми электропечами, являются:

 незначительный угар легирующих элементов, присутствующих в шихте и ферросплавах;

 хорошее перемешивание жидкого металла способствует выравниванию температуры по всему объему ванны и обеспечивает большую однородность химического состава стали;

 нет науглероживания металла от электродов, что позволяет переплавлять высоколегированные отходы без добавок низкоуглеродистой стали;

 высокая вязкость шлаков и их малая жидкоподвижность способствует защите металла от проникновения газов (водорода и азота) из атмосферы;  компактность самой печи позволяет помещать ее в закрытые емкости, где возможно создавать регулируемую атмосферу, и вести плавку с разливкой металла под вакуумом.

К недостаткам индукционной плавки относится низкая температура шлаков и малая их химическая активность, что затрудняет диффузионные процессы дефосфорации, раскисления и десульфурации.

Плавка в индукционных печах осуществляется методом переплава металлолома. Состав шихты подбирают близким к заданному. Холодные вязкие шлаки защищают металл от газопоглощения и окисления. В индукционных печах выплавляют все марки стали, но особенно перспективно их применение для производства высоколегированных. Содержание легированных отходов в шихте может быть доведено до 100 % при практически полном сохранении таких дефицитных легирующих элементов, как никель, молибден, вольфрам, ванадий, хром.

Анализ взаимосвязи используемых шихтовых материалов и их качества с уровнем термической стойкости оснастки показал, что для одной и той же марки стали максимальной термостойкостью обладают отливки, полученные с использованием обновленной чистой шихты. Минимальная термостойкость отливок наблюдается при высоком содержании в шихте возврата собственного производства. При этом максимальное снижение термостойкости было зафиксировано при использовании в шихте, кроме возврата собственного производства, отработавшей свой срок оснастки, Следовательно, можно предположить, что основной причиной снижения эксплуатационной стойкости оснастки, полученной с использованием в шихте низкосортных материалов, является повышенная загрязненность расплава и склонность его к пленообразованию в процессе заливки форм и кристаллизации расплава в литейной форме.

Была проанализирована технология производства отливок «поддон» и «лента соединения», где для получения расплава используются индукционные высокочастотные печи ИСТ-1,0 с кислой футеровкой. Заливку форм из ПГС проводили с помощью стопорного ковша емкостью 1 т с нейтральной футеровкой. В процессе выпуска из печи и перелива в ковш стальной расплав при температуре 1680 °С обрабатывали кусковым алюминием и силикокальцием марки СК25. Заливка последних форм из ковша была проблематичной, а иногда и невозможной ввиду относительно низкой жидкотекучести стали 12Х18Н9ТЛ.

Анализ полученных результатов позволил предположить, что причиной снижения термостойкости оснастки является накопление негативных наследственных факторов, связанных как с используемым технологическим оборудованием, так и с составом шихтозавалки и обработкой стального расплава перед его разливкой по формам.

К недостаткам технологического оборудования относится использование в качестве огнеупорного материала плавильной печи кварцита SiO<sub>2</sub>. Как известно, сталь, выплавленная в печах с кислой футеровкой, имеет худшие показатели качества и механических свойств в сравнении со сталью, выплавленной в печах с основной или нейтральной футеровкой [1]. Это объясняется интенсивным износом кварцитовой футеровки печи при выплавке легированных сталей, нарастающим со степенью легирования стали. В рассматриваемом случае стойкость футеровки печей составляет лишь 15–30 плавок, то есть за одну плавку 3–6 % рабочего слоя материала стен печи в виде неметаллических включений мигрируют в выплавляемый стальной расплав.

Значительная часть неметаллических включений попадает в шлаковую фазу и впоследствии удаляется из стального расплава, при этом оставшаяся (меньшая) часть неметаллических включений сохранится в расплаве в виде стабилизированной взвеси, не идентифицируемой световой микроскопией ввиду малости размеров – до 1 мкм (таблица 1) [2], и будет присутствовать в различных частях литниковой системы, в том числе в отливках.

Количество неметаллических включений в каждой последующей плавке относительно предыдущей будет возрастать по причине сложения некоторого количества неметаллических включений из возврата в шихте с вновь поступившими включениями из футеровки печи. Таким образом, результирующее количество загрязнений в стальном расплаве характеризует качество получаемых отливок, и между ними имеется взаимообратная зависимость [1]. Помимо загрязнений из возврата и футеровки, ощутимое влияние на термостойкость оснастки оказывает структура стали в отправленных на переплав в шихту отработавших свой ресурс «поддонах» и «лент соединения», другими словами – влияет фактор наследственности. Используемая в шихте бывшая в употреблении оснастка, помимо исходной группы неметаллических включений и большого количества дополнительно образовавшихся во время эксплуатации различных оксидов и плен, характеризуется измененной ослабленной микроструктурой, а именно – окислением межзеренных границ. Такая комплексная, накопленная дефектность негативно влияет на потребительские свойства новых отливок. Используемое в качестве компенсирующей контрмеры увеличение температуры перегрева стального расплава в плавильной печи не гарантирует достижения положительных структурных изменений и снижения доли загрязнений при их разложении, вызывая дополнительный износ футеровки печи [3].

_	Размеры,	МКМ	Кристаллическая
Тип включения	максимальный	основной	система и форма включения
Сульфид марганца MnS	8	4	Кубическая, главным образом кристаллы пра- вильной формы – квадраты, ромбы, шестигранники
Сульфид железа и марганца (твердый раствор) FeS–MnS	22	5–9	Форма неправильная – глобули и эвтектика
Карбонитрид (цианид) титана TiCN	9	2–4	Кубическая; кристаллы правильной формы – квадраты, треугольники
Твердый раствор закиси железа и закиси марганца FeO-МпО	18	7–10	Кубическая, неправиль- ной формы
Кварцевое стекло SiO <sub>2</sub>	~ 1	< 1	Аморфная глобулярной формы

Таблица	$1 - \Phi o$	рма и	размерь	и неметаллических	включений
1 wound		p	p monite p D		DIG110 1011111

Согласно опытной технологии стальной расплав при сливе из плавильной печи обрабатывали, наряду с кусковым алюминием и силикокальцием марки СК25, материалом БСК-2-УС в количестве 3 кг/т (0,3 %), помещаемым на дно ковша. Было зафиксировано значительное улучшение литейных свойств (жидкотекучести) стально-

го расплава – снижение количества брака по недоливам, спаям и усадочным раковинам. Улучшение жидкотекучести позволило снизить температуру заливки форм стальным расплавом на 10–20 °С без сокращения времени разливки. Дополнительно в процессе заливки отмечены такие положительные моменты, как отсутствие подтеков и затягивания стопора. Химический состав БСК-2-УС приведен в таблице 2.

				Ma	ссовая	н доля,	%				
SiO <sub>2</sub>	BaO	CaO	SrO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (FeO)	MnO	A1 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
11,0	19,8	20,0	9,5	0,8	3,0	1,6	1,5	0,01	н,з	0,5	21,0

	Таблица	2 -	Хим	ический	состав	БСК-2-УС
--	---------	-----	-----	---------	--------	----------

Упрощенно работу опытного рафинирующее-дегазирующего материала БСК-2-УС можно представить как аналог используемой в большой металлургии процедуры продувки расплава инертными газами. В процессе заполнения ковша помещенный на дно материал из карбонатов ЩЗМ при контакте с жидким расплавом начинает интенсивно разлагаться с выделением значительного количества  $CO_2$ . При образовании и движении через толщу расплава пузырьки  $CO_2$  интенсивно структурно и химически перемешивают и гомогенизируют металл. При всплытии на поверхность пузырьки  $CO_2$ , увеличиваясь в размерах, захватывают и выносят на поверхность как растворенные в расплаве газы, так и включения разного происхождения [3].

По итогам проведенных опытных работ получены отливки, не только не уступающие, но и превосходящие по качеству отливки, изготовленные с использованием обновленной шихты.

Это позволило исключить применение малоэффективной модифицирующей добавки – дорогостоящего силикокальция марки СК25 с заменой на более экономичный материал БСК-2-УС.

Дополнительно к замене дорогостоящих модифицирующих добавок типа силикокальция марки СК25, применение БСК-2-УС позволило использовать в шихтозавалке ранее не применявшиеся низкосортные материалы без ухудшения качества получаемых отливок. Для определения структуры и механических свойств заливали «трефы», из которых изготавливали образцы на растяжение и ударную вязкость. Жидкотекучесть стали определяли по спиральной пробе путем замера длины залитой спирали. Исследования показали, что модифицирование стали после предварительного раскисления алюминием как первым, так и вторым модификатором приводит к повышению предела прочности и относительного удлинения при сохранении твердости на одном и том же уровне по сравнению с исходным расплавом.

При этом наиболее высокие свойства достигаются после обработки барий-стронциевым карбонатом в количестве 0,5–0,7 %. Ввод присадки модификатора ФС30РЗМЗ0 в количестве 0,5 % повысил предел прочности до 591 МПа, в то время как обработка карбонатом увеличила предел прочности до 682 МПа. Одновременно относительное удлинение возросло после ввода модификатора до 45 %, а при обработке модификатором ФС30РЗМЗ0 повысилось только до 33 %.

Анализ структуры стали в исходном состоянии и после обработки модификаторами показал, что модифицирование уменьшает количество карбидных включений в теле и на границах зерен, а ввод карбонатов – и размер самого зерна. Отмечено также и повышение жидкотекучести стали после модифицирования. Повышение жидкотекучести расплава, обработанного карбонатами, можно связать с уменьшением количества неметаллических включений, содержания газов и изменением процесса первичной кристаллизации [4].

В результате сравнительного анализа модифицирующих присадок установлено, что более высокие механические и литейные свойства достигаются при обработке барий-стронциевым карбонатом. В этом случае образуется структура с меньшим размером зерна и практически отсутствуют карбидные включения. С целью отработки метода ввода барий-стронциевых карбанатов были проведены опытные плавки в индукционной тигельной печи емкостью 150 кг с БСК-2 различных фракций, который подавали в ковш при его заполнении расплавом стали. Температура модифицирования составляла 1600 °С. Механические свойства и структуру контролировали на образцах, вырезанных из заливаемых после обработки расплава треф. Исследования механических свойств стали, обработанной карбонатами разной фракции, показали, что более высокие свойства достигаются при вводе присадки 1–2 мм (таблица 3). Уменьшение фракции присадки до < 0,5 мм снижает предел прочности до 600 МПа по сравнению с 678 МПа при вводе присадки фракции 1–2 мм.

Таблица 3 – Влияние размера фракции карбонатов и величины их присадки на механические свойства жаропрочной стали с 17 % никеля

Размер			Mex	анические свойства	a
фракции, мм	Величина присадки	о <sub>в</sub> , МПа	σ <sub>т</sub> , МПа	Относительное удлинение, %	Твердость НВ
Исходной	_	520	300	26	190
	0,3	580	340	28	179
3–5	0,5	620	360	30	179
	0,7	630	358	33	170
	0,3	590	360	34	170
1–2	0,5	670	380	39	190
	0,7	678	376	40	170
	0,3	540	320	26	163
> 0,5	0,5	590	340	30	170
	0,7	600	350	30	180

Таким образом, модифицирование жаропрочной стали барийстронциевыми карбонатами за счет улучшения структуры (измельчения зерна, уменьшения карбидных включений), повышения технологических свойств (жидкостекучести, снижения температуры ликвидус) уменьшает вероятность образования рыхлот, усадочных раковин, плён, повышает эксплуатационные свойства отливок и их ресурс, и также позволяет отказаться от применения дорогостоящего силикокальция марки СК25 и использовать в шихте более низкосортные материалы без ухудшения качества получаемых отливок.

#### Список литературы

**1. Производство** стальных отливок / Л. Я. Козлов [и др.] – М.: МИСИС, 2003. – 352 с.

2. Фомичева, Н. Б. Влияние неметаллических включений на характеристики разрушения литых нержавеющих сталей / Н. Б. Фомичева, Е. В. Маркова // Сталь. – 2019. – № 3 – С. 53–56.

3. Морозов, С.С. Повышение эксплуатационной стойкости оснастки из жаропрочной аустенитной стали обработкой барийстронциевыми карбонатитами / С.С. Морозов, А.А. Кузнецов, Д.А. Болдыров // Сталь. – 2020. – № 4. – С. 41–43.

**4. Применение** барий-стронциевых карбонатов для обработки жаропрочных сталей / А. П. Бежок [и др.] // Литье и металлургия. – 2011. – № 3 – С. 109–114.

#### References

**1.** *Proizvodstvo stal'nyh otlivok* [Production of steel castings] / L. Ya. Kozlov [et al.]. – Moscow: MISIS Publ., 2003. – 352 p.

**2. Fomicheva, N. B.** Vliyanie nemetallicheskih vklyuchenij na harakteristiki razrusheniya lityh nerzhaveyushchih stalej [Influence of nonmetallic inclusions on the fracture characteristics of cast stainless steels] / N. B. Fomicheva, E. V. Markova // Stal' = Steel. - 2019. - No. 3 -P. 53-56.

**3. Morozov, S. S.** *Povyshenie ekspluatacionnoj stojkosti osnastki iz zharoprochnoj austenitnoj stali obrabotkoj barij-stroncievymi karbonati-tami* [Improving the operational durability of equipment made of heat-resistant austenitic steel by treatment with barium-strontium carbonatites] / S. S. Morozov, A. A. Kuznetsov, D. A. Boldyrov // Stal' = Steel. – 2020. – No. 4. – P. 41–43.

**4.** *Primenenie* barij-stroncievyh karbonatov dlya obrabotki zharoprochnyh stalej [Application of barium-strontium carbonates for processing heat-resistant steels] / A. P. Bezhok [et al.] // *Lit'e i metallurgiya* = = Foundry production and metallurgy. – 2011. – No. 3. – P. 109–114.

> Поступила 10.11.2022 Received 10.11.2022

#### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ВЫПЛАВКЕ И ФОРМИРОВАНИИ ОТЛИВОК ИЗ ЖАРОПРОЧНОЙ СТАЛИ

#### П. Э. РАТНИКОВ, канд. техн. наук, Г. А. РУМЯНЦЕВА, канд. техн. наук, П. А. ЕРОШЕНКО

Белорусский национальный технический университет

Проведена оценка физико-химических процессов, протекающих при плавке жаропрочных сталей в индукционных тигельных печах с кислой футеровкой и формировании отливок в разовых литейных формах. Даны рекомендации по уменьшению дефектов из-за пленообразования, включающие тщательное раскисление расплава перед заливкой и поддержание в стали содержания титана на нижнем, а марганца – на верхнем допустимом уровне.

*Ключевые слова:* выплавка жаропрочных сталей, химические реакции в системе «металл–плена–атмосфера–литейная форма», раскисление хромоникелевых сталей.

#### PHYSICO-CHEMICAL PROCESSES IN THE SMELTING AND FORMATION OF CASTINGS FROM HEAT-RESISTANT STEEL

#### P. E. RATNIKOV, Ph. D. in Technical Sciences, G. A. RUMYANTSEVA, Ph. D. in Technical Sciences, P. A. YAROSHENKO Belarusian National Technical University

An assessment of the physicochemical processes occurring during the melting of heat-resistant steels in induction crucible furnaces with acid lining and the formation of castings in single casting molds was carried out. Recommendations are given to reduce defects due to foaming, including thoroughly deoxidation of the melt before pouring and maintaining the titanium content in the steel at the lower and manganese at the upper permissible level.

**Keywords:** smelting of heat–resistant steels, chemical reactions in the "metal–captivity–atmosphere–casting mold" system, deoxidation of chromium-nickel steels.

К числу наиболее сложных в изготовлении серийных отливок относится оснастка из жаропрочной аустенитной стали в виде корзин, поддонов, лент соединения, радиационных труб, колосниковых решеток. Тяжелые условия эксплуатации оснастки, а именно: высокая (до 1000 °C) рабочая температура, резкое охлаждение, большие механические нагрузки, выдвигают в качестве основных требований к применению стали ее высокую жаропрочность и жаростойкость [1, 2]. На жаропрочность аустенитных марок стали оказывают влияние загрязнения и дефекты, приобретаемые металлом в процессе плавки, заливки литейных форм и кристаллизации расплава в них.

Для определения эффективных методов борьбы с этими дефектами проведен термодинамический анализ основных химических реакций и процессов, происходящих при формировании плены хромоникелевых сталей (на примере стали 12Х18Н9ТЛ).

В пленах стали 12Х18Н9ТЛ, залитой в разовую форму, методом микрорентгеноструктурного анализа обнаружили следующие оксиды (в порядке убывания их количества): SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В пленах этой стали Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не обнаружены. Не подтвердилось и широко распространенное мнение, что плена формируется в основном за счет Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, так как в плене содержится около 8 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Однако при формировании неметаллических включений в отливках Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> резко повышается вязкость плены и поэтому его количество имеет большое значение.

В таблице 1 приведены результаты термодинамического анализа химических реакций, протекающих в системе «металл–плена– атмосфера–литейная форма».

При анализе приняли, что в системе «металл-плена-атмосфералитейная форма» скорость протекания процессов лимитирована скоростью диффузионного переноса реагирующих компонентов, так как при рассматриваемых температурах скорости химических реакций большие. Объем металла в сравнении с объемом плены весьма велик. Поэтому можно принять, что в процессе формирования плены состав основного объема металла не изменяется. В термодинамическом равновесии с пленой, атмосферой и формой будет находиться только поверхностный слой металла. Таблица 1 – Результаты термодинамического анализа химических реакций в системе «металл-плена-атмосфера-литейная форма»

		Темпера- тура	$\Delta G$	°, кДж/м	лы для <i>t</i>	, °C
№ реакции	$\Delta G^\circ = f(t),$ қДж/моль	начала реакции, °C	1400	1500	1600	1700
1. $\frac{1}{2}$ {0 <sub>2</sub> }=[0]	-116,94-0,0024 t	I	-120,9	-121,2	-121,4	-121,7
2. [Fe] + $[O] = (FeO)$	$-121 + 0.052 \ t$	Ι	-34,0	-28,8	-23,6	-18,4
3. $2[Cr] + 3[O] = Cr_2O_3(TB)$	$-1513.8 \pm 0.75 t$	1745	-258,9	-184,0	-109,0	-34,0
4. [Ti] $4 + 2[O] = TiO_2$ , (TB)	-588,74+0,198 t	I	-257,4	-237,7	-217,9	-198,0
5. [Mn] + [O] = (MnO)	-244,7+0,1097 t	1972	-62,3	-51,4	-40,5	-29,6
6. $[Si] + 2[O] = (SiO_2)$	-533.7 + 0.19697 t		-204,2	-184,5	-164,9	-145,2
7. $2[A1] + 3[O] = (A1_2O_a)$	-1581,99 + 0.65057 t	I	-493,7	-428,6	-363,6	-289,5
8. $SiO_2(TB) + [C] = = [Si] + 2CO_{(r)}$	612,5-0,3377 t	1544	48,7	15,0	-8,7	-52,4
9. $SiO_2(TB) + 2[Fe] = [Si] + 2(FeO)$	349.0 - 0.20367 t	1441	-8,4	-11,9	-32,3	-52,7
10. $SiO_2(TB) + 2[Mn] = [Si] + 2(MnO)$	134,0-0,1297 t	766	-81,8	-94,7	-107,6	-120,5
$11.^{2/3}$ Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2C = $^{4/3}$ Cr + CO	$545,71-0,360537 \ t$	1240	-57,4	-93,5	-129,5	-166.5
$12.2Cr_2O_3 + 3Si = 4Cr + 3SiO_2$	-189,023+0,038347 t	I	-124,9	-121,0	-117,2	-113,3
Рассмотрено около 50 реакций, возможных при раскислении и заливке стали 12Х18Н9ТЛ в формы на кварцевой основе. В таблице 1 выделены четыре основные группы реакций ( $\Delta G^0$  – свободная энергия): реакции (1)–(4) – окисление компонентов; реакции (5)–(7) – раскисление стали; реакции (8)–(10) – восстановление кремнезема формы; реакции (11), (12) – восстановление Сг<sub>2</sub>О<sub>3</sub>.

Реакции типа «n[Me] + m(FeO) = Me<sub>n</sub>O<sub>m</sub> + m[Fe]» опущены, так как они могут быть представлены суммой приведенных в таблице реакций. Реакции, приводящие к образованию комплексов, содержащих оксиды Fe (силикатов железа, шпинелей, герцинита), характерны только для повышенных концентраций кислорода (например, при продувке ванны кислородом) и поэтому тоже опущены. Окисление Ti представлено только конечной реакцией (4), так как образование промежуточных оксидов Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> и Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не меняет в конкретном случае картины течения процессов.

Возможные изменения хода реакций рассмотрены в пределах технологически приемлемого интервала температур (1600–1650 °C). Предполагаем, что необходимые для протекания реакций концентрации компонентов в системе могут быть достигнуты.

Растворение кислорода в железе (реакция (1)) происходит активно и практически не зависит от температуры ( $\Delta G_1^0 \cong -121$  кДж/моль). Следовательно, содержание кислорода в поверхностном слое будет выше, чем в объеме металла. Основу стали составляют Fe и Cr, которые будут окисляться на свободной поверхности по реакциям (2) и (3).

Приравнивая свободную энергию реакций (2) и (3)  $\Delta G_2^0 = \Delta G_3^0$ , найдем температуру, при которой реакции 2 и 3 равновероятны:  $t_{2,3} = 1722$  °C.

Следовательно, реакция окисления Сг в рассматриваемом диапазоне температур термодинамически вероятнее, чем реакция окисления Fe, что объясняет отсутствие оксидов железа в плене. Из таблицы 1 видно, что при 1500 °С и ниже даже при условии достаточной концентрации всех элементов в стали только реакции окисления Ti и Al термодинамически более вероятны, чем реакция окисления Cr. Однако оксиды этих элементов имеют высокую температуру плавления (1840 °С для TiO<sub>2</sub> и 2045 °С для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и также, как и оксиды хрома, образуют твердую плену. При t > 1500 °C по отношению к реакции (3) окисления Cr термодинамически вероятнее реакция (6) окисления Si. Но концентрация Si в стали мала (обычно ~ 0,5 %); он активно расходуется на раскисление в объеме металла, поэтому поверхностный слой металла, из которого SiO<sub>2</sub> переходит в плену, будет обеднен Si. Это подтверждается тем, что при литье конструкционных низкоуглеродистых сталей силикатные плены не образуются. Небольшое количество SiO<sub>2</sub> в плене, состоящей из Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub>, увеличивает ее толщину, не снижая вязкости. Наряду с реакциями окисления в рассматриваемом диапазоне температур возможно восстановление Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по реакциям (11) и (12). Приравнивая последовательно  $\Delta G_3^0 = \Delta G_{11}^0$ , получим соответственно  $t_{3,11} = 1580$  °C;  $t_{3,12} = 1588$  °C. Из этого следует, что при t > 1580 °C термодинамически возможно восстановление Cr углеродом, а при t > 1588 °C – и кремнием.

В стали 12Х18Н9ТЛ концентрация С мала, поэтому реакция (11) не может получить развития. Ввод С в зону реакции приводит к двум отрицательным последствиям – науглероживанию поверхности отливки и поражению ее газовыми раковинами. Восстановление Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> кремнием, находящимся в стали, маловероятно по тем же причинам, которые были отмечены при анализе реакций (3) и (6).

При литье в формы на кварцевой основе возможным источником поставки Si в зону взаимодействия могут быть реакции (8)–(10) восстановления SiO<sub>2</sub> формы C, Fe, Mn.

Из таблицы 1 видно, что в технологически приемлемом интервале температур преобладание над реакцией окисления Si в процессе восстановления Cr может получить только реакция (10) восстановления Si из кремнезема формы марганцем стали. Приравнивая  $\Delta G_{12}^0 = \Delta G_{10}^0$ , получим  $t_{12,10} = 1657$  °C.

Учитывая повышенное содержание Mn в стали 12Х18Н9ТЛ (до 2 %) и термодинамически большую вероятность реакции (10) восстановления Si марганцем по сравнению с реакцией (5) окисления Mn за счет растворенного кислорода, можно предположить, что при температуре в зоне реакции t > 1657 °C накопления Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в плене не будет. Отсутствие накопления Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в плене за счет восстановления их Si, в свою очередь восстановленным из SiO<sub>2</sub> формы Mn, хорошо согласуется с представлениями о хромовосстановительном процессе. В интервале температур от 1588 до 1657 °C тер-

модинамически возможны как реакции окисления Сг. Протекание реакций (3), (10) и (12) окисления Сг, восстановления Si марганцем и восстановления Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> кремнием приводит к тому, что на свободной поверхности стали образуется слой, состоящий из оксидов SiO<sub>2</sub> и MnO, близкий по составу родониту ( $t_{пл} = 1270$  °C). Этот слой находится в жидком состоянии, не образует плен, предохраняет поверхность стали от дальнейшего окисления и способен без заметного повышения вязкости принять некоторое количество твердых частиц TiO<sub>2</sub> ( $t_{пл} = 1840$  °C). Следовательно, содержание Mn в стали 12X18Н9ТЛ для уменьшения пленообразования лучше поддерживать на верхнем пределе. Этот слой может принять также A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из сплава и материала формы. Образуя с SiO<sub>2</sub>, содержащимся в слое с избытком по отношению к составу родонита, силикат глинозема ( $t_{пл} = 1487$  °C), A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub> находится в слое в жидком состоянии. Наличие жидкой фазы на свободной поверхности стали

Наличие жидкой фазы на свободной поверхности стали 12Х18Н9ТЛ, залитой в формы на кварцевой основе при температуре выше порога пленообразования, подтверждается тем, что при неспокойном заполнении формы (переливы, встречные потоки, фонтанирование и т. д.) в теле отливок встречаются колонии шлаковых включений, воспринимаемые внешне как ситовидная пористость. Если при заливке стали по каким-либо причинам (прерывание струи, утечка металла из формы) температура в зоне реакций ниже порога пленообразования, то дефект имеет вид достаточно толстой (порядка 100 мкм) плены, которая образуется при повышении вязкости жидкой фазы из-за  $Cr_2O_3$ .

Протекание реакций (3), (9), (10), (12) является причиной известного явления разъедания формы на кварцевой основе при заливке стали 12Х18Н9ТЛ. Кремний, восстановленный из формы, постоянно уходит из зоны реакции на восстановление  $Cr_2O_3$ , а MnO переходит в плену, где связывается в комплекс MnO·SiO<sub>2</sub>. Это обеспечивает интенсивное протекание реакций восстановления SiO<sub>2</sub> формы. Из реакций (3) и (10), приравнивая  $\Delta G_3^0 = \Delta G_{10}^0$ , получим, что наиболее опасной температурой с точки зрения разъедания кварцевой формы является  $t_{3,10} = 1600$  °C. С понижением температуры ослабевает реакция восстановления SiO<sub>2</sub>, а с повышением – ослабевает реакция окисления Cr, следовательно, уменьшается интенсивность отвода Si из зоны реакции.

Это подтверждается практикой литья конкретной стали по выплавляемым моделям. В определенном температурном интервале заливки на отливках появляются ежи – мелкие иглообразные приливы. Они исчезают как при понижении, так и при повышении температуры заливки стали.

Таким образом, даже при температурах выше порога пленообразования формы на кварцевой основе будут заполняться под слоем жидких комплексов оксидов SiO<sub>2</sub>, MnO и A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с некоторым количеством твердых частиц TiO<sub>2</sub>.

Образование дефектов из-за плен возможно по следующим причинам. Увеличение количества твердых частиц  $TiO_2$  до предела, при котором плена перестает течь; свободная энергия реакции окисления Ti мало изменяется в рассматриваемом интервале температур; на склонность стали к образованию дефектов от плен за счет  $TiO_2$  будет влиять в основном содержание Ti и кислорода в стали. Накопление в плене  $Cr_2O_3$  до предела, при котором плена перестает течь, возможно при понижении температуры ниже порога пленообразования.

Таким образом, для устранения в отливках из стали 12Х18Н9ТЛ дефектов из-за пленообразования наряду с известными рекомендациями повышенной (выше порога пленообразования) температуры заливки, высокой скорости заливки, создания вакуума или инертной атмосферы в форме необходимо:

 тщательно раскислять сталь перед заливкой, не допуская, чтобы раскисление происходило в процессе заполнения формы за счет Ті в стали;

– поддерживать в стали содержание Ті на нижнем, а Мп – на верхнем пределе;

 не допускать засоров полости формы пылью и песчинками кварцевого наполнителя при литье по выплавляемым моделям.

В качестве эффективного раскислителя целесообразно использовать обработку расплава барий-стронциевыми карбонатами типа БСК-2-УС, которые обеспечивают гомогенизацию и рафинирующее-дегазирующую обработку расплава [2, 3].

#### Список литературы

1. Шабурова, Н. А. Исследование причин разрушения жаропрочных литых поддонов / Н. А. Шабурова, А. А. Шевченко // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2016. – Т. 16. – № 4. – С. 117–121.

2. Морозов, С.С. Повышение эксплуатационной стойкости оснастки из жаропрочной аустенитной стали обработкой барийстронциевыми карбонатитами / С.С. Морозов, А.А. Кузнецов, Д. А. Болдыров. // Сталь. – 2020. – № 4. – С. 41–43.

3. Применение барий-стронциевых карбонатов для обработки жаропрочных сталей / А. П. Бежок [и др.] // Литье и металлургия. – 2011. – № 3 – С. 109–114.

#### References

**1.** Shaburova, N. A. Issledovanie prichin razrusheniya zharoprochnyh lityh poddonov [Investigation of the causes of destruction of heat-resistant cast pallets] / N. A. Shaburova, A. A. Shevchenko // Vestnik YUUrGU. Seriya "Metallurgiya" = Bulletin of SUSU. The series "Metallurgy". – 2016. – Vol. 16, No. 4. – P. 117–121.

2. Morozov, S. S. Povyshenie ekspluatacionnoj stojkosti osnastki iz zharoprochnoj austenitnoj stali obrabotkoj barij-stroncievymi karbonatitami [Improving the operational durability of tooling made of heatresistant austenitic steel by processing barium-strontium carbonatites] / S. S. Morozov, A. A. Kuznetsov, D. A. Boldyrov // Stal' = Steel. – 2020. – No. 4. – P. 41–43.

**3.** *Primenenie* barij-stroncievyh karbonatov dlya obrabotki zharoprochnyh stalej [Application of barium-strontium carbonates for processing heat-resistant steels] / A. P. Bezhok [et al.] // *Lit'e i metallurgiya* = = Foundry production and metallurgy. – 2011. – No. 3. – P. 109–114.

> Поступила 10.11.2022 Received 10.11.2022

## МОДЕЛИРОВАНИЕ НАГРЕВА БРИКЕТИРОВАННЫХ ПЫЛЕВИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

### С. В. КОРНЕЕВ, канд. техн. наук, Н. И. УРБАНОВИЧ, канд. техн. наук Белорусский национальный технический университет А. С. РАКОВЕЦ РИУП «НТП БНТУ «Политехник»

В работе представлен анализ условий применения брикетированных пылевидных материалов. Проведено моделирование нагрева брикетов различных размеров в условиях конвективного и радиационного теплообмена. Определены среднемассовые температуры брикетов и проведено их сравнение.

Ключевые слова: пылевидные отходы, брикет, нагрев, моделирование.

# MODELING OF HEATING OF BRIQUETTED DUST MATERIALS

### S. V. KORNEEV, Ph. D. in Technical Sciences, N. I. URBANOVICH, Ph. D. in Technical Sciences Belarusian National Technical University A. S. RAKOVETS Science and Technology Park of BNTU "Polytechnic"

The paper presents an analysis of the conditions for the use of briquetted pulverized materials. Modeling of heating of briquettes of various sizes under conditions of convective and radiative heat transfer has been carried out. Massaverage temperatures of briquettes are determined and compared.

Key words: pulverized waste, briquette, heating, modeling.

Задачи нагрева брикетированных материалов актуальны в процессах переработки пылевидных материалов, и в частности в пирометаллургических процессах удаления соединений цинка и других металлов из пыли газоочистки высокомощных электродуговых печей, восстановления оксидов железа и последующей плавки полученного полупродукта. Экспериментальные исследования в подавляющем большинстве проводят с малыми навесками материала в условиях медленного нагрева, тогда как производственные процессы предполагают использование кусковых материалов в условиях интенсивного нагрева.

Применяемые в настоящее время технологии переработки пылевидных материалов в подавляющем большинстве предполагают использование окускованных или брикетированных материалов. При этом размеры кусков могут значительно различаться, что приводит к различному времени их нагрева до необходимых температур начала восстановления. Размеры некоторых окускованных и брикетированных материалов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики некоторых брикетированных и окускованных материалов

Материал	Размеры, мм	Источник
Железорудный концентрат, стале- плавильный шлам, отсев кокса, гидратная известь, жидкое стекло	Диаметр 105, высота 50–80 Диаметр 30, высота 16	[1]
Брикеты экструзии из пылевидных отходов, восстановителя и связую- щего	Диаметр 25, высота 20	[2]
Смесь железо-цинксодержащего материала, оборотных пылей, твер- дого углеродистого восстанови- теля и связующего	Окатыши диаметром 15–40 мм	[3]
Пыль газоочисток, углеродистый восстановитель и связующее	Пеллеты диаметром 5–20 мм и 5–30 мм	[4]

С учетом диапазона размеров существующих брикетов для моделирования были приняты следующие размеры кусков: максимальные – диаметр 105 мм, высота 80 мм; средние – диаметр 25 мм, высота 20 мм; минимальные – диаметр 10 мм, высота 5 мм.

Анализ условий нагрева материалов в существующих технологиях показывает, что теплообмен материала со средой осуществляется посредством вынужденной конвекции и излучением с превалированием одного из этих вариантов. Например, во вращающихся печах трубчатого типа велика доля конвективного теплообмена, а в печах с вращающимся подом преобладает теплообмен излучением, особенно в высокотемпературных зонах печи. При экспериментальных исследованиях процессов в электрических печах теплообмен осуществляется практически за счет излучения. Существует также ряд технологий, где определенную роль в дополнение к указанным видам теплообмена играет теплообмен за счет контакта брикетов с твердым материалом разогретой подины печи или жидким металлом в технологиях переработки отходов с переплавом материала.

Проведенные нами предварительные эксперименты по нагреву и восстановлению брикетов, содержащих как соединения цинка, так и оксиды железа (отходы в виде пыли газоочистки электродуговых печей), а также восстановлению оксида цинка углеродистым восстановителем в виде графита, показали, что для эффективного хода процесса необходима температура не менее 1100 °C (1100–1250 °C).

В связи с этим для расчета нагрева брикетов было принято значение температуры среды (печи): 1100 °С. Так как коэффициенты теплопроводности брикетированных материалов зависят от состава и пористости брикетов, а также от температуры, а точные значения этой характеристики материала отсутствуют в литературе, то для модельных расчетов было задано их постоянное значение на уровне 0,9 Вт/(м·К), которое характерно для усредненного значения известных коэффициентов теплопроводности оксидов и материалов близкого состава и пористости. Плотность принимали на уровне плотности реальных брикетов, получаемых нами из пылевидных отходов системы газоочистки (в среднем 1750 кг/м<sup>3</sup>). Теплоемкость определяли как сумму теплоемкостей отдельных составляющих брикета в соответствии с их долей в составе материала.

Точность такого задания теплофизических характеристик достаточна для оценки влияния размеров брикетов на время их нагрева. Так как гранулы размером до 1 см прогреваются достаточно быстро, для сравнения ниже представлены только брикеты размерами  $\emptyset 105 \times 80$  мм и  $\emptyset 25 \times 20$  мм. Так как в известных технологических процессах условия нагрева могут существенно различаться, было рассмотрено два случая нагрева: конвективный нагрев с коэффициентом теплоотдачи 50 Вт/(м<sup>2</sup>·К) и нагрев излучением. Принятие одинакового коэффициента теплоотдачи в общем случае не свидетельствует об одинаковой скорости движущейся среды, так как этот коэффициент в инженерных расчетах определяется из критериальных соотношений (Нуссельта и Рейнольдса), в которых присутствует характерный размер объекта. Для основания брикета, лежащего на подине, при моделировании выбрано условие изоляции.

На рисунке 1 представлено изменение профиля температур в основании брикета Ø105×80 мм, расположенного на подине печи, от времени при нагреве конвекцией, а на рисунке 2 – изменение профиля температур в основании брикета Ø105×80 мм, расположенного на подине печи, от времени при радиационном нагреве.



Рисунок 1 – Изменение профиля температур в основании брикета, расположенного на подине печи, во времени при нагреве конвекцией (интервал между линиями 600 с)

Помимо профиля температур по сечению брикета больший интерес представляет средняя по объему брикета температура, поэтому было проведено интегрирование температур по объему брикетов в различные моменты времени, результаты которого представлены в виде графиков на рисунках 3 и 4.



Рисунок 2 – Изменение профиля температур в основании брикета, расположенного на подине печи, во времени при радиационном нагреве



Рисунок 3 – Изменение средней по объему брикета температуры при конвективном нагреве при температуре среды 1100 °С и коэффициенте теплоотдачи, равном 50 Вт/(м<sup>2</sup>·К): 1 – Ø105×80 мм; 2 – Ø25×20 мм



Рисунок 4 – Изменение средней по объему брикета температуры при радиационном нагреве при температуре печи 1100 °C

Анализ рисунков показывает, что при постоянной температуре среды (печи) время достижения среднемассовой температуры брикета, близкой к температуре печи, различается для сравниваемых размеров брикетов в 6–7 раз. При плотной укладке брикетов на подину их нагрев будет приближаться к одностороннему, то есть время нагрева увеличится в сравнении с приведенным выше. Аналогично, укладка материала в два и более слоя будет существенно увеличивать время его нагрева, поэтому в известных технологиях (в некоторых печах с вращающимся подом) при расположении материала в два и более слоя используются только относительно мелкие гранулы или пеллеты.

Таким образом, на основании выполненных исследований можно сделать следующие выводы. Современные процессы переработки пылевидных материалов предполагают использование оксидоуглеродистых самовосстанавливающихся окатышей или брикетов, время восстановления которых существенно меньше, чем время восстановления железорудных окатышей в промышленных процессах с использованием как газовых восстановителей, так и твердофазных. В этих условиях на общее время восстановления может оказывать влияние способ брикетирования, размеры брикетов и способ их расположения в печи и условия нагрева.

Показано, что крупные брикеты достигают необходимой среднемассовой температуры для восстановления и удаления в газовую фазу цинка за 40–60 минут в зависимости от условий нагрева.

Для повышения точности определения времени восстановления брикетированного материала в зависимости от его размеров необходимы дополнительные экспериментальные данные о коэффициентах теплопроводности брикетированных материалов с учетом их состава, пористости и температуры.

### Список литературы

1. Железоуглеродистый брикет оптимального состава // Вестник Приазовского государственного технического университета / В. В. Ожогин [и др.]. – 2004. – Вып. № 14. – С. 26–29.

**2.** Бижанов, А. Брикеты экструзии (брэксы) – новый этап в окусковании сырья для черной металлургии / А. Бижанов, И. Курунов. – М.: Металлургиздат, 2017. – 233 с.

**3.** Способ переработки железоцинксодержащих материалов : Патент РФ № 2329312 / В. Г. Мизин [и др.]; заявитель ОАО «НЛМК», заявка № 2006107028/02А от 06.03.2006; патент выдан 20.07.2008 // опубликован 20.07.2008. Бюл. № 20.

**4. Oda, H.** Dust Recycling System by the Rotary Hearth Furnace / H. Oda, T. Ibaraki, Y. Abe // Nippon Steel technical report. – July 2006. – No 94. – P. 147–152.

### Refences

**1.** *ZHelezouglerodistyj* briket optimal'nogo sostava [Iron-carbon briquette of optimal composition] / V. V. Ozhogin [et al.] // Vestnik Priazovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Bulletin of the Priazov State Technical University. – 2004. – Vyp. 14. – P. 26–29.

**2. Bizhanov, A.** *Brikety ekstruzii (breksy) – novyj etap v okuskovanii syr'ya dlya chernoj metallurgii* [Extrusion briquettes (brex) – a new stage in the agglomeration of raw materials for ferrous metallurgy] / A. Bizhanov, I. Kurkunov. – Moscow: Metallurgizdat Publ., 2017. – 233 p.

**3. Sposob** pererabotki zhelezocinksoderzhashchih materialov [Method for processing iron-zinc materials] / V. G. Mizin [et al.]; Patent Rossijskoj Federacii No 2329312.

**4. Oda, H.** Dust Recycling System by the Rotary Hearth Furnace / H. Oda, T. Ibaraki, Y. Abe // Nippon Steel technical report. – July 2006. – No. 94. – P. 147–152.

Поступила 14.11.2022 Received 14.11.2022

### УДК 628.477.6:669

## ПОДХОДЫ К ИССЛЕДОВАНИЮ ПРОЦЕССОВ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПЫЛЕВИДНЫХ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИИ

### С. В. КОРНЕЕВ, канд. техн. наук, Н. И. УРБАНОВИЧ, канд. техн. наук Белорусский национальный технический университет А. С. РАКОВЕЦ РИУП «НТП БНТУ «Политехник»

В работе представлены направления исследований процессов пирометаллургической переработки пылевидных отходов металлургии. Выполнен обзор исследований термодинамики и кинетики процессов раздельного и совместного восстановления железосодержащих и цинксодержащих соединений.

**Ключевые слова:** оксиды железа, соединения цинка, пылевидные отходы, восстановление, термодинамика, кинетика.

## APPROACHES TO INVESTIGATION OF PYROMETALLURGICAL PROCESSING OF METALLURGY DUST WASTE

S. V. KORNEEV, Ph. D. in Technical Sciences, N. I. URBANOVICH, Ph. D. in Technical Sciences Belarusian National Technical University A. S. RAKOVETS Science and Technology Park of BNTU "Polytechnic"

The paper presents the directions of research into the processes of pyrometallurgical processing of pulverized metallurgy waste. A review of studies of thermodynamics and kinetics of the processes of separate and joint reduction of iron-containing and zinc-containing compounds is presented.

**Keywords:** iron oxides, zinc compounds, pulverized waste, reduction, thermodynamics, kinetics.

**Введение.** Анализ литературы в области исследований процессов, происходящих при пирометаллургической переработке пылевидных отходов металлургического производства, показал, что наиболее часто используются методы термического анализа и микроскопии в сочетании с методами анализа химического состава образцов.

Термический анализ в свою очередь подразделяется на ряд методов, которые связаны с конкретными типами физических изменений. При оценке характеристик пылевидных материалов чаще всего необходимо использовать разные методики или комбинацию нескольких методик в зависимости от цели исследований.

Наиболее часто применяемые в исследованиях методы представлены в таблице 1.

Вид изменений	Метод					
	DSC Differential Scanning Calorimetry (Диффе-					
Термические	ренциальная сканирующая калориметрия ДСК)					
	DTA Differential Thermal Analysis (Дифферен-					
	циальный термический анализ ДТА)					
Изменения массы	TG, TGA Thermal Gravimetric Analysis (Термо-					
	гравиметрический анализ ТГА)					
Изменения размеров	TMA Thermomechanical Analysis (Термомеха-					
	нический анализ TMA)					
	EGD Evolved gas detection (Обнаружение выде-					
Выделяющиеся газы	ляющихся газов)					
	EGA Evolved gas analysis (Анализ выделяющих-					
	ся газов)					

Таблица 1 – Методы, применяемые в исследованиях пирометаллургической переработки пылевидных отходов

На рисунке 1 приведен пример термического анализа TG и DSC оксида цинка и феррита цинка [1].

Для выбора и разработки эффективных технологий пирометаллургической переработки отходов электросталеплавильного производства требуется решение комплекса задач:

1) изучение условий восстановления оксида цинка;

2) изучение условий восстановления цинка из феррита цинка;

3) изучение условий восстановления оксидов железа;

4) изучение условий совместного восстановления цинка и железа из материала;

5) изучение условий селективного разделения цинка, свинца, кадмия и других металлов, содержащихся в пылевидных отходах;

6) изучение условий эффективного разделения металлической и шлаковой фаз и др.



Рисунок 1 – Термический анализ оксида цинка и феррита цинка [1]

Исследования, направленные на решение некоторых из обозначенных задач, представлены ниже.

Исследование термодинамики и кинетики процессов восстановления соединений, входящих в состав пыли ЭДП. В работе [2] приведены результаты кинетических исследований реакции восстановления оксида цинка углеродом в присутствии различных добавок. Влияние температуры и добавок  $Fe_2O_3$ , окалины и CaCO<sub>3</sub> на кинетику реакции восстановления измеряли в интервале температур 1173–1373 К в атмосфере азота. Увеличение скорости реакции связано с тем, что  $Fe_2O_3$ , прокатная окалина и CaCO<sub>3</sub> в реакции восстановления способствуют реакции газификации углерода. При этом эффект от добавки CaCO<sub>3</sub> оказывается наибольшим. Скорость восстановления определялась уравнением

$$1 - (1 - R)^{1/3} = k\tau, \qquad (1)$$

где R – степень восстановления; k – кинетическая константа;  $\tau$  – время восстановления.

Также была определена энергия активации Е<sub>а</sub>.

В работе [3] представлены результаты исследований восстановления оксида цинка из окатышей, изготовленных из пыли электродуговой печи. Скорость восстановления выражалась уравнением (1). Значения k определены для температур 925, 1000, 1075 и 1150 °С. Значительная разница в значениях энергии активации, рассчитанных для реакции с графитом (24,75 ккал/моль), коксом (18,13 ккал/моль) и древесным углем (11,52 ккал/моль), указывает на важную роль реакционной способности восстановителя. Также был сделан вывод, что процесс восстановления оксида цинка в пыли ЭДП в основном контролируется реакцией Будуара (взаимодействия углерода с диоксидом углерода).

В работе [4] показана термодинамика и кинетика вельц-процесса для оптимизации извлечения летучих веществ (особенно цинка). Кинетические параметры оценивались в серии из десяти экспериментов, включающие основные факторы процесса, такие как тип восстановителей (древесный уголь и нефтяной кокс), время (20–120 мин.) и температуру (450–1150 °C). Механические свойства гранул оценивали по испытаниям на прочность при сжатии в холодном состоянии и на падение. Кроме того исследования включали определение характеристик при использовании сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, рентгенофлуоресцентного анализа, гранулометрического анализа методом лазерной дифракции, а также измерений влажности, насыпной плотности и процентного содержания летучих веществ, связанного углерода и золы.

В первой группе экспериментов использовали пыль в количестве 78,9 %, связующее 4 % и восстановитель в виде древесного угля в количестве 13,1 % (с влажностью 5 %, содержание летучих около 30 %, зольностью 0,77 и содержанием углерода 69 %).

Во второй группе экспериментов использовали 79,9 % пыли, 4 % связующее, 12,1 % восстановитель в виде нефтяного кокса (влажностью 1,2 %, содержанием летучих около 11 %, зольностью 14,37 %, и содержанием углерода 74,38 %).

Предполагалось, что процесс восстановления пыли электродуговых печей (ЭДП) протекает по кинетике первого порядка и, следовательно, кинетическое уравнение может быть представлено формулой

$$-\ln(1-f) = k\tau, \qquad (2)$$

где f – степень завершенности реакций; k – кинетическая константа;  $\tau$  – время проведения реакций.

Были определены кинетические кривые карботермического восстановления пыли ЭДП для температур 800, 1050 и 1150 °С. Принятая кинетическая модель показала хорошее соответствие для первых 20 мин. восстановительной реакции. Также в работе представлена диаграмма Аррениуса для карботермического восстановления пыли ЭДП с использованием древесного угля и нефтяного кокса и определена энергия активации  $E_a$ .

В работе [5] с использованием исследования кинетики восстановления оксидов цинка и железа определены оптимальные параметры углеродотермического восстановления. Представлены данные по влиянию температуры на степень восстановления цинка и железа в зависимости от скорости нагрева (25 °С/мин и 100 °С/мин).

Влияние температуры и других факторов на кинетику восстановления углеродосодержащих окатышей из металлургической пыли. В работе [6] представлены результаты влияния чистоты материала в виде оксида цинка (99 % и 78 % ZnO) на кинетику восстановления пористых окатышей (пористость 60 %) в газовой смеси  $N_2$ /CO (соотношением 2:1) при температуре 1000 °C. Гранулы исследовали под сканирующим электронным микроскопом и анализатором изображений для определения степени реакции на различной глубине гранулы.

В работе [7] приведено описание экспериментов по восстановлению углеродсодержащих окатышей из металлургической пыли, которые проводили в слабоокислительной атмосфере в интервале температур 1348–1573 К. Анализ кинетики и механизма восстановления показал, что скорость восстановления может быть выражена уравнением (1). Сравнение влияния температуры показало, что степень удаления цинка может достигать 97,8 %, а металлизации – 79,9 % при 1573 К по сравнению с 75,3 % и 60,2 % при 1348 К.

В работе [8] отмечается, что один из возможных альтернативных процессов переработки пыли может включать взаимодействие оксида цинка в пыли с твердым или жидким железом. Кроме того, в процессах карботермического восстановления, предназначенных для обработки пыли, образуется металлическое железо, и это железо может участвовать в восстановлении оксида цинка. Восстановление оксида цинка железом изучали термогравиметрическим методом. Брикеты из порошка оксида цинка и электролитического железа реагировали в интервале температур от 1073 до 1423 К в атмосфере аргона. Сначала был проведен термодинамический анализ с использованием вычислительной системы Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics (FACT), а затем было определено влияние экспериментальных переменных на кинетику реакции. Эти переменные включали скорость потока газообразного аргона, температуру реакции, размер частиц реагента, соотношение железа и оксида цинка, соотношение сторон брикета, давление брикетирования и добавки. Установлено, что первоначально реакция контролировалась химически при энергии активации 230 кДж/моль. Добавки (такие как хлорид натрия и фторид кальция) ускоряли реакцию, и энергия активации составляла 172,5 и 188,7 кДж/моль соответственно. Как только образовался слой продукта, реакция была ограничена диффузией газообразного цинка от границы раздела реакционной среды. Экспериментальные данные были описаны параболическим законом скорости, и константа параболической скорости оказалась равной  $K_p = -2,47 + 0,0021T$ .

В работе [9] представлены результаты комплексных исследований характеристик пыли и возможностей ее пирометаллургической переработки, а также теоретически обоснованы предельные температуры как совместного, так и селективного извлечения цинка и свинца из пыли электросталеплавильного производства. Экспериментально подтверждена возможность извлечения цветных металлов из пыли ЭДП под воздействием плазменной дуги без дополнительного введения восстановителя. При этом степень извлечения цинка достигает 99 %, а свинца – 97 %. Показано, что при низком содержании углерода (менее 3 мас. %) первым извлекается свинец, затем цинк, а при увеличении содержания углерода цинк и свинец извлекаются одновременно.

В работе [10] изучен химический, фазовый состав и микроструктура пыли газоочистных установок электросталеплавильных печей. Установлено, что пыль газоочистки ЭДП представляет собой неоднородную сложнокомпонентную систему с размерами частиц от 0,12 до 50,0 мкм и с непостоянным составом, при этом оксид цинка находится в основном в связанном состоянии в составе фазы франклинита (Zn, Mn, Fe)(Fe, Mn)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Определены оптимальные условия процесса восстановления пыли, что позволило разработать лабораторный метод одноэтапной высокотемпературной обработки в восстановительной среде с получением таких продуктов, как губчатое железо с высокой степенью металлизации (до 97,5 %) и оксид цинка с содержанием основного вещества около 98,4 мас.%.

В работе [11] проанализировано влияние формы окатышей на процесс их прямого восстановления и получены результаты по степени металлизации окатышей и скорости удаления цинка. Создана математическая модель восстановления углеродсодержащих окатышей различных форм в печи с вращающимся подом. Удельную площадь поверхности ( $\delta$ ) определяли, как ключевой характеристический параметр гранул различной формы. Также определяли взаимосвязь между степенью металлизации окатышей, скоростью удаления цинка, временем восстановления и формой гранул. Результаты показали, что начальная температура гранул различной формы быстро повышается в углах гранул, где кривизна больше. Во внутренней части, где температура меньше, железо восстанавливается в первую очередь. Время достижения условий, при которых гранулы различной формы начинают восстанавливаеться составляет примерно 200 с.

Влияние связующего и других добавок на прочность и скорость металлизации углеродсодержащих окатышей. Часть работ направлена на определение оптимального связующего, используемого для окускования пылевидных отходов в отношении прочностных показателей, скорости удаления цинка и металлизации и общего содержания балластных соединений в переработанном продукте.

В работе [12] показана технология холодного окускования для производства углесодержащих композиционных окатышей. В качестве связующего использовался глиноземистый цемент, который придавал пеллетам высокую механическую прочность, в том числе и при повышенных температурах. Результаты лабораторных испытаний показали высокую скорость металлизации окатышей благодаря тесному контакту частиц угля и железной руды в окатышах.

В работе [13] представлены результаты испытаний железорудноугольных композиционных окатышей, изготовленных с использованием различных связующих веществ, таких как известь, гашеная известь, декстроза, патока и полиакрилат натрия (по отдельности или в комбинации). Комбинация «гашеная известь-декстроза» показала самую высокую прочность среди различных вяжущих, используемых для производства композиционных брикетов, и поэтому была выбрана для производства композиционных окатышей при восстановительной плавке.

Работа [14] посвящена изучению влияния СаО на восстановительные характеристики железорудно-угольных композиционных окатышей, нагреваемых в лабораторной печи с вращающимся подом с многослойным слоем при температуре 1250 °C в течение 20 мин. Уменьшенные гранулы были исследованы с помощью измерения потери веса, измерения пористости, фазового анализа с помощью XRD и изучения морфологии с помощью SEM. Добавление CaO к композитным гранулам показало разные эффекты при различных уровнях содержания углерода. Для окатышей с более высоким содержанием углерода (мольное отношение C / Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при верхнем стехиометрическом уровне, равном 3) добавление CaO значительно увеличивало степень восстановления для всех трех слоев до определенного предела 4 мас.% (после этого степень восстановления CaO в окатышах). Для окатышей с низким содержанием углерода (мольное отношение C / Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,66), добавление CaO к гранулам не показало какого-либо положительного эффекта.

Исследование влияния различных факторов на процесс переработки пыли ЭДП в печах с вращающимся подом. В работе [15] приведены результаты исследований влияния различных форм углерода в угольных и композиционных окатышах на основе полукокса на кинетику восстановления в лабораторной печи с вращающимся подом с многоярусным слоем при температуре 1250 °C. Композитные окатыши показали более высокую эффективность восстановления, чем окатыши на основе угля даже при сравнимых уровнях фиксированного углерода, что связано с микропористыми морфологическими особенностями Образование фаялита в верхнем слое ограничивало максимальную степень восстановления на уровне 80 %.

Работа [16] содержит результаты исследований влияния молярного отношения углерода к гематиту на эффективность восстановления железорудно-угольных композитных окатышей, восстановленных при 1250 °C в течение 20 мин в лабораторной печи с вращающимся подом (RHF) с многослойным способом загрузки. Восстановленные окатыши были охарактеризованы посредством измерения потери веса, оценки пористости, усадки, качественного и количественного фазового анализа с помощью XRD. Рабочие параметры, такие как степень восстановления, металлизация, эффективность использования углерода, производительность и прочность на сжатие, были рассчитаны для сравнения эффективности процесса при различных уровнях содержания углерода в гранулах. Гранулы с оптимальным соотношением углерода к гематиту (мольное отношение С /  $Fe_2O_3 = 1,66$ ), которое намного ниже стехиометрического количества углерода, необходимого для прямого восстановления гематита, дали максимальное восстановление, лучшее использование углерода и производительность для всех трех слоев. Верхний слой демонстрировал максимальное восстановление при сравнительно более низком уровне углерода (мольное отношение С / Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 2,33) в пеллете, в то время как нижний слой превышал восстановление верхнего слоя при более высоком уровне углерода (мольное отношение С /  $Fe_2O_3 > 2,33$ ). Корреляция между степенью восстановления и металлизацией указывала на неизотермическую кинетику под влиянием тепло- и массопереноса в RHF с много-слойным материалом. Прочность на сжатие частично восстановленных окатышей с оптимальным содержанием углерода (мольное отношение С / Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1,66) показала, что они потенциально могут быть использованы в качестве альтернативного сырья в доменной печи или любом другом плавильном агрегате. Авторы работы [17] отмечают, что железные гранулы, близкие

Авторы работы [17] отмечают, что железные гранулы, близкие по составу к чугуну, могут быть получены с использованием композиционных окатышей при высоких температурах (1350–1400 °C) и за короткое время восстановления (15–20 мин) методом восстановительной плавки. Отмечается, что повышение температуры и времени положительно влияет на восстановление и плавление окатышей. Избыток углерода препятствует слиянию капель металла. Железо, полученное из образца с основностью CaO / SiO<sub>2</sub> = 0,68, имеет оптимальные физико-химические свойства. Также установлено, что снижение или повышение основности отрицательно сказывается на свойствах гранул железа.

В работе [18] для повышения эффективности разделения шлака и железа выдвинута идея разделения шлака (твердое состояние) и железа (расплавленное состояние) в процессе работы печи с вращающимся подом при более низкой температуре. Исследован процесс

формирования железных самородков, в том числе экспериментально с использованием электрической печи сопротивления, моделирующей работу печи с вращающимся подом. Реакция восстановления углеродсодержащих окатышей протекает в основном при 1000 и 1200 °С. Когда температура выше 1200 °С, степень металлизации углеродсодержащих окатышей превышает 93 %, и реакция восстановления практически завершена. Реакция прямого науглероживания протекает при температуре выше 1000 °С, при этом степень науглероживания значительно возрастает при 1200 и 1300 °С после определенного времени выдержки. Кроме того, для достижения разделения шлака (твердое состояние) и железа (расплавленное состояние) необходимо повысить температуру плавления шлаковой фазы. Разделение шлака (твердое состояние) и железа (расплавленное состояние) может быть достигнуто при температуре ниже 1300 °С, а при времени выдержки 20 мин (отношение С / О = 0,7, основность менее 0,5 и содержание  $Na_2CO_3 - 3$  %) скорость извлечения железа может достигать 90 %, с долей железных самородков более 3 мм почти 90 %.

В работе [19] представлена пирометаллургическая технология переработки пыли ЭДП при содержании пыли в шихте около 18 % (для работы по такой технологии требуется использование окалины в количестве около 51 % от шихты). Проведены аналитические исследования образцов пыли ЭСПП ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат» при помощи методов лазерной дифракции, рентгеноспектрального микроанализа, рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного методов анализов. Представлены результаты экспериментальных работ по восстановительной плавке окомкованной шихты в лабораторной установке. В ходе экспериментов было определено количество добавляемых флюсов в шихту для регулирования основности образующегося шлака и оптимальный температурный режим восстановительной плавки. В результате лабораторных испытаний были получены образцы чугуна с размерами гранул 10–15 мм с содержанием, % мас.: Fe – 95,27; C – 4,4. Химический состав конденсата оксида цинка, % мас.: ZnO – 68,8; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3,68; Na<sub>2</sub>O - 8,21; Cl - 5,32; SO<sub>3</sub> - 4,92; K<sub>2</sub>O - 3,32; PbO - 2,11 и F - 1,31. Исследован процесс удаления галогенов из полученного при плавке конденсата оксида цинка прокалкой.

В работе [20] описана комплексная модель процесса прямого восстановления в промышленной печи с вращающимся подом (RHF). Интегрированная модель включает в себя три математические подмодели и одну физическую модель, а именно: трехмерную (3-D) CFD-модель течения газа и теплообмена в камере RHF, одномерную (1-D) CFD-модель прямого восстановления внутри гранулы, модель равновесия энергии/массы, и восстановительный физический эксперимент с использованием нагревательной печи. Модель проверяли путем сравнения результатов моделирования с измерениями температуры, давления в печи и показателей окатышей. Затем модель использовали для описания процессов в печи и поведения окатышей с точки зрения теплопередачи, прямого восстановления и удаления ряда тяжелых и щелочных металлов в промышленных условиях RHF. Результаты показывают, что температура печи в секции предварительного нагрева должна поддерживаться на более высоком уровне в RHF промышленного масштаба по сравнению с температурой в RHF пилотного типа. Скорость удаления элементов тяжелых и щелочных металлов внутри композитной гранулы выше, чем при металлизации железом, особенно в следующем порядке Pb, Zn, K и Na.

В работе [21] рассмотрена концепция производства чугуна, включающая сочетание печи с вращающимся подом и стадии плавки с жидким чугуном. В RHF в качестве шихтового материала используются гранулы композита железо-оксид-углерод, а конечным продуктом является железо прямого восстановления (DRI) в твердом или расплавленном состоянии. В качестве источников оксида железа использовали как искусственный оксид железа, так и природные гематитовые и таконитовые руды. Восстановителями служили полукокс и дегазированный древесный уголь. Установлено, что пеллеты из искусственного оксида железа и древесного угля претерпевают значительное набухание в низкотемпературных условиях, что затрудняет перенос внешнего тепла к нижним слоям. Если среднюю степень восстановления, намеченную для RHF, уменьшить с 95 до примерно 70 % за счет соединения RHF с плавильной печью, производительность RHF можно повысить в 1,5-2 раза. Было обнаружено, что использование двух- или трехслойного способа подачи материала на под лучше, чем однослойного, для получения более высокой производительности.

Исследование микроволнового нагрева в процессах переработки пыли ЭДП. В последнее время большое количество исследований направлено на изучение процессов восстановления оксидов цинка и железа из пыли ЭДП при использовании микроволнового нагрева. В работе [22] отмечается, что использование микроволнового нагрева пыли с различным содержанием цинка позволяет существенно сократить время реакций. Например, восстановление в микроволновой печи пыли ЭДП с высоким содержанием цинка (17,99 мас.% Zn) с использованием различных восстановителей, включая нефтяной кокс, графит и кокс, показало, что процесс восстановления может быть завершен в течение 12 мин, при этом процент удаления цинка составляет 99,23 %, а степень металлизации железа составляет 100 %.

В работе [1] приведены результаты исследований кинетики восстановления оксида цинка и феррита цинка как при стандартном печном нагреве, так и при нагреве микроволнами. Получены значения энергии активации и показано их существенное снижение в случае микроволнового нагрева.

Выводы. Обзор результатов различных исследований, доступных в литературе, позволяет сделать вывод, что в настоящее время, несмотря на отдельные достаточно подробные исследования процессов восстановления оксидов цинка и железа, практически отсутствуют готовые методики, позволяющие точно рассчитать состояние материала в процессе и в результате пирометаллургической переработки. При использовании отходов со сложным химическим составом, как правило, необходимо существенно его корректировать добавками, позволяющими как повысить степень извлечения металлов (в основном Zn, Pb, Cd, Fe) или извлечь их раздельно, так и при необходимости разделить восстановленное железо и шлаковую составляющую с переходом в жидкое состояние в процессе переработки. Также можно утверждать, что имеется ряд экспериментально установленных закономерностей, например, ускорение пропри нагреве материала микроволнами и цессов дp. Эти закономерности требуют более подробного теоретического обоснования. Кроме того, существует ряд противоречивых данных, связанных, по всей видимости, с различными условиями проведения экспериментов и влиянием на процессы большого количества факторов, таких как температура, состав отходов, их дисперсность, вид и количество восстановителя, способ нагрева и т. д. В этой связи все еще актуально установление закономерностей восстановления оксидов цинка и железа и поиск приемлемых методик расчета основных параметров процесса для адаптации их к расчету физикохимических процессов при переработке сложных по составу пылевидных материалов, содержащих оксиды цинка и железа, а также другие соединения.

### Список литературы

**1. Microwave** catalyzed carbothermic reduction of zinc oxide and zinc ferrite: effect of microwave energy on the reaction activation energy / M. Omran [et al.] // RSC Advances. – 2020. – Vol. 10. – P. 23959–23968.

**2.** A Kinetic study of the carbothermic reduction of zinc oxide with various additives / B. S. Kim [et al.] // Mater. Trans. – 2006. – Vol. 47, No. 9. – P. 2421–2426.

**3. Bafghi, M.** A kinetic study on the carbothermic reduction of zinc oxide from electric arc furnace dust / M. Bafghi, M. Karimi, M. Adeli // Iranian Journal of Materials Science and Engineering. – 2013. – No. 10. – P. 18–30.

**4. Microstructural,** thermochemistry and mechanical evaluation of self-reducing pellets using electric arc furnace (EAF) dust containing zinc for Waelz process / L. Hernández [et al.] // Revista Matéria. – 2018. – Vol. 23, No. 2. – P. 580–594.

**5. Юрьев, Б. П.** Исследование кинетики восстановления оксидов цинка и железа с целью разработки технологии по утилизации цинксодержащих пылей металлургического производства / Б. П. Юрьев, В. А. Гольцев, В. А. Дудко // Черная металлургия. Бюллетень науч.техн. и эконом. инф-ции. – 2017. – Т. 10. – С. 96–105.

**6. Banerjee, A.** Reduction kinetics of porous zinc oxide pellet with  $CO-N_2$  gas mixture / A. Banerjee, P. K. Sen, S. K. Roy // Mineral Processing and Extractive Metallurgy. – 2008. – Vol. 117, No. 4. – P. 221–230.

**7. Reduction** kinetics of carbon containing pellets made from metallurgical dust / H. M. Long [et al.] // Ironmaking & Steelmaking, 39:8, – P. 585–592. **8. Donald, J. R.** A Kinetic study of the reaction of zinc oxide with iron powder / J. R. Donald, C. A. Pickles // Metall Mater Trans B. – 1996. – No. 27. – P. 363–374

**9.** Алпатова А. А. Исследование процессов пылеобразования при дуговом нагреве металла и свойств пыли с целью ее утилизации: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.07 / А. А. Алпатова; Нац. исслед. техн. ун-т «МИСиС». – Москва, 2016. – 158 с.

10. Маңукевич, И. В. Разделение железо- и цинксодержащих компонентов пыли газоочисток электросталеплавильных производств / И. В. Мацукевич, Н. В. Кулинич, В. В. Тавгень // Весці. нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2022. – Т. 58, № 2. – С. 203–210.

11. Effects of carbon-containing pellet shapes on its direct reduction process: a numerical study / N. Li [et al.] // Trans Indian Inst Met. – 2021. – Vol. 74. – P. 21–31.

**12. Direct** reduced iron production using cold bonded carbon bearing pellets Part 1 – Laboratory metallization / J. Aota [et al.] // Ironmaking & Steelmaking. – 2006. – Vol. 33, No. 5. – P. 426–428.

**13.** Sah, R. Effects of binder on the properties of iron ore-coal composite pellets / R. Sah, S. K. Dutta // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 2010. – Vol. 31, No. 2. – P. 73–85.

**14. Mishra, S.** Effect of CaO on the reduction behaviour of iron orecoal composite pellets in multi-layer bed rotary hearth furnace / S. Mishra, G. G. Roy // Ironmaking & Steelmaking. – 2018. – Vol. 45, No. 5. – P. 426–433.

**15. Effect** of different forms of carbon on the reduction behaviour of iron ore-carbonaceous material composite pellets in multi-layer bed rotary hearth furnace (RHF) / S. Priyadarshi [et al.] // Canadian Metallurgical Quarterly. – 2021. – Vol. 60, No. 4. – P. 281–293.

16. Mishra, S. Effect of amount of carbon on the reduction efficiency of iron ore-coal composite pellets in multi-layer bed rotary hearth furnace (RHF) / S. Mishra, G. G. Roy // Metall Mater Trans B. -2016. -Vol. 47. -P. 2347–2356.

**17. Birol, B.** The Effect of reduction parameters on iron nugget production from composite pellets / B. Birol, M. N. Saridede // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 2013. – Vol. 34, No. 4. – P. 195–201.

18. Mechanism and influencing factors of iron nuggets forming in rotary hearth furnace process at lower temperature / H. Han [et al.] // Metall Mater Trans B. -2015. – Vol. 46. – P. 2208–2217.

**19. Патрушов А. Е.** Разработка пирометаллургической технологии извлечения железа и цинка из пылей электросталеплавильного производства: дис. ... канд. техн. наук: 2.6.2 / А. Е. Патрушов; Иркутский нац. иссл. техн. ун-т. – Иркутск: 2021. – 137 с.

**20. Modeling** of thermochemical behavior in an industrial-scale rotary hearth furnace for metallurgical dust recycling / Y. L. Wu [et al.] // Metall Mater Trans B. -2017. – Vol. 48. – P. 2403–2418.

**21. Halder, S.** Reduction of iron-oxide-carbon composites: Part II. Rates of reduction of composite pellets in a rotary hearth furnace simulator / S. Halder, R. Fruehan // Metall Mater Trans B. – 2008. – Vol. 39. – P. 796–808.

**22. Microwave-intensified** treatment of low-zinc EAF dust: A route toward high-grade metallized product with a focus on multiple elements / L. Wang [et al.] // Powder Technology. – 2021. – Vol. 383. – P. 509–521.

### References

**1. Microwave** catalyzed carbothermic reduction of zinc oxide and zinc ferrite: effect of microwave energy on the reaction activation energy / M. Omran [et al.] // RSC Advances. – 2020. – Vol. 10. – P. 23959–23968.

**2.** A Kinetic study of the carbothermic reduction of zinc oxide with various additives / B. S. Kim [et al.] // Mater. Trans. – 2006. – Vol. 47, No. 9. – P. 2421–2426.

**3. Bafghi, M.** A kinetic study on the carbothermic reduction of zinc oxide from electric arc furnace dust / M. Bafghi, M. Karimi, M. Adeli // Iranian Journal of Materials Science and Engineering. – 2013. – No. 10. – P. 18–30.

**4. Microstructural,** thermochemistry and mechanical evaluation of self-reducing pellets using electric arc furnace (EAF) dust containing zinc for Waelz process / L. Hernández [et al.] // Revista Matéria. – 2018. – Vol. 23, No. 2. – P. 580–594.

**5.** YUr'ev, B. P. Issledovanie kinetiki vosstanovleniya oksidov cinka i zheleza s cel'yu razrabotki tekhnologii po utilizacii cinksoderzhashchih pylej metallurgicheskogo proizvodstva [Study of the kinetics of the reduction of zinc and iron oxides in order to develop a technology for the utilization of zinc-containing dust from metallurgical production] / B. P. YUr'ev, V. A. Gol'cev, V. A. Dudko // Chernaya metallurgiya.

Byulleten' nauch.-tekhn. i ekonom. inf-cii = Ferrous metallurgy. Bulletin of scientific, technical and economic information. – 2017. Vol. 10. – P. 96–105.

**6. Banerjee, A.** Reduction kinetics of porous zinc oxide pellet with  $CO-N_2$  gas mixture / A. Banerjee, P. K. Sen, S. K. Roy // Mineral Processing and Extractive Metallurgy. – 2008. – Vol. 117, No. 4. – P. 221–230.

**7. Reduction** kinetics of carbon containing pellets made from metallurgical dust / H. M. Long [et al.] // Ironmaking & Steelmaking, 39:8, – P. 585–592.

**8. Donald, J. R.** A Kinetic study of the reaction of zinc oxide with iron powder / J. R. Donald, C. A. Pickles // Metall Mater Trans B. – 1996. – No. 27. – P. 363–374

**9.** Alpatova, A. A. Issledovanie processov pyleobrazovaniya pri dugovom nagreve metalla i svojstv pyli s cel'yu ee utilizacii [Investigation of dust formation processes during metal arc heating and properties of dust for the purpose of its utilization]: dis. ... kand. tekhn. nauk: 05.16.07 / A. A. Alpatova; National Research Technological University "MISiS". – Moscow, 2016. – 158 p.

10. **Macukevich, I. V.** Razdelenie zhelezo- i cinksoderzhashchih komponentov pyli gazoochistok elektrostaleplavil'nyh proizvodstv [Separation of iron- and zinc-containing components of gas cleaning dust of electric steel-smelting production] / I. V. Macukevich, N. V. Kulinich, V. V. Tavgen' // Vesci Nacional'noj akademii navuk Belarusi. Seriya himicheskih nauk = News of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Sciences Series. – 2022. – Vol. 58, No. 2. – P. 203–210.

**11. Effects** of carbon-containing pellet shapes on its direct reduction process: a numerical study / N. Li [et al.] // Trans Indian Inst Met. – 2021. – Vol. 74. – P. 21–31.

**12. Direct** reduced iron production using cold bonded carbon bearing pellets Part 1 – Laboratory metallization / J. Aota [et al.] // Ironmaking & Steelmaking. – 2006. – Vol. 33, No. 5. – P. 426–428.

**13.** Sah, R. Effects of binder on the properties of iron ore-coal composite pellets / R. Sah, S. K. Dutta // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 2010. – Vol. 31, No. 2. – P. 73–85.

14. Mishra, S. Effect of CaO on the reduction behaviour of iron orecoal composite pellets in multi-layer bed rotary hearth furnace / S. Mishra, G. G. Roy // Ironmaking & Steelmaking. – 2018. – Vol. 45, No. 5. – P. 426–433.

**15.** Effect of different forms of carbon on the reduction behaviour of iron ore-carbonaceous material composite pellets in multi-layer bed rotary hearth furnace (RHF) / S. Priyadarshi [et al.] // Canadian Metallurgical Quarterly. – 2021. – Vol. 60, No. 4. – P. 281–293.

16. Mishra, S. Effect of amount of carbon on the reduction efficiency of iron ore-coal composite pellets in multi-layer bed rotary hearth furnace (RHF) / S. Mishra, G. G. Roy // Metall Mater Trans B. -2016. – Vol. 47. – P. 2347–2356.

**17. Birol, B.** The Effect of reduction parameters on iron nugget production from composite pellets / B. Birol, M. N. Saridede // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 2013. – Vol. 34, No. 4. – P. 195–201.

18. Mechanism and influencing factors of iron nuggets forming in rotary hearth furnace process at lower temperature / H. Han [et al.] // Metall Mater Trans B. -2015. – Vol. 46. – P. 2208–2217.

**19. Patrushov, A.E.** *Razrabotka pirometallurgicheskoj tekhnolo-gii izvlecheniya zheleza i cinka iz pylej elektrostaleplavil'nogo proizvodstva* [Development of a pyrometallurgical technology for the extraction of iron and zinc from dusts of electric steelmaking]: dis. ... kand. tekhn. nauk: 2.6.2 / A. E. Patrushov; Irkutsk National Research Technical University. – Irkutsk, 2021. – 137 p.

**20. Modeling** of thermochemical behavior in an industrial-scale rotary hearth furnace for metallurgical dust recycling / Y. L. Wu [et al.] // Metall Mater Trans B. – 2017. – Vol. 48. – P. 2403–2418.

**21. Halder, S.** Reduction of iron-oxide-carbon composites: Part II. Rates of reduction of composite pellets in a rotary hearth furnace simulator / S. Halder, R. Fruehan // Metall Mater Trans B. – 2008. – Vol. 39. – P. 796–808.

**22. Microwave-intensified** treatment of low-zinc EAF dust: A route toward high-grade metallized product with a focus on multiple elements / L. Wang [et al.] // Powder Technology. – 2021. – Vol. 383. – P. 509–521.

Поступила 21.11.2022 Received 21.11.2022 УДК 621.791.35

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ОБОГАЩЕНИЯ ОЛОВЯННО-СВИНЦОВОЙ ИЗГАРИ

### В. А. ШЕЙНЕРТ, Б. М. НЕМЕНЁНОК, д-р техн. наук, Л. В. ТРИБУШЕВСКИЙ, канд. техн. наук, А. Г. СЛУЦКИЙ, канд. техн. наук, О. Н. КАВКО Белорусский национальный технический университет

В статье изложены результаты исследований по обогащению оловянно-свинцовой изгари для последующего получения слитков чернового припоя. Показано, что с использованием воздушной классификации обеспечивается разделение изгари на тяжелую металлическую и легкую дисперсную фракции. При этом концентрация олова в дисперсной фракции выше, чем в металлической на 15–16 %. В результате плавки металлической фракции металлургический выход составил около 65 %. Разделение изгари грохочением на фракции (+5 мм) и (-5 мм) позволило получить черновой слиток припоя флюсовой плавкой крупной фракции. Для переработки фракции (-0,5 мм) необходимо использовать восстановительную плавку.

**Ключевые слова:** оловянно-свинцовая изгарь, воздушная классификация, грохочение, переплав, черновой слиток.

### DEVELOPMENT OF TECHNOLOGIES FOR ENRICHMENT OF TIN-LEAD ASH

### V. A. SHEINERT, B. M. NEMENENOK, Dr. of Engineering Sciences, L. V. TRIBUSHEVSKY, Ph. D. in Technical Sciences, A. G. SLUTSKY, Ph. D. in Technical Sciences, O. N. KAVKO Belarusian National Technical University

The article presents the results of research on the enrichment of tin-lead ash for the subsequent production of rough solder ingots. It is shown the separation of ash into heavy metal and light dispersed fractions is ensured by air classification. At the same time, the concentration of tin in the dispersed fraction is higher than in the metal one by 15-16 %. As a result of melting the metal fraction, the metallurgical yield was about 65 %. Separation of ash by screening into fractions (+5 mm) and (-5 mm) made it possible to obtain a rough ingot of solder by flux melting of a large fraction. To process the fraction (-0.5 mm), it is necessary to use reduction melting.

Keywords: tin-lead ash, air classification, screening, remelting, raw ingot.

Высокая стоимость олова и отсутствие месторождения оловянного сырья в Республике Беларусь требует более рачительного использования его производственных отходов. Согласно ГОСТ 1639-78 «Лом и отходы цветных металлов и сплавов» олово и оловянносвинцовые сплавы делятся на следующие классы:

А – лом и кусковые отходы I, II и III группы;

АК – отходы белой жести и лом луженой тары I, II, III группы;

Б – стружка I, II и III группы;

Г – прочие оловосодержащие отходы 1–3 сорта.

Характеристика отходов данного класса приведена в таблице 1.

Сорт	Характеристика	Технические требования	Норма
1	Изгари, съемы, золы,	Содержание олова, %, не менее	70
	порошки из припоев		
		Содержание масла, влаги и других	
		неметаллических материалов, %,	
		не более	5
2	Отходы, указанные в	Содержание олова, % не менее	50
	1-м сорте, но не отве-		
	чающие требованиям	Содержание масла, влаги и других	
	1-го сорта	неметаллических материалов, %,	
	_	не более	10
3	Отходы, не отвечаю-	Содержание олова, % не менее	1
	щие требованиям 1-го		
	и 2-го сортов, в том	Содержание масла, влаги и других	
	числе:шламы, скрап,	неметаллических материалов, %,	
	шлаки и другие олово-	не более	15
	содержащие отходы		

Таблица 1 – Отходы класса Г согласно ГОСТ 1639-78

Для исследования использовали отходы оловянно-свинцового припоя ПОС61 в виде изгари с ОАО «Минский часовой завод», которые соответствовали классу Г, 3 сорта с загрязненностью 20 %.

Изгарь содержала значительное количество неметаллических включений, преимущественно в виде оксидов.

Фракционный состав изгари колебался в широком диапазоне от (+10 мм) до (-0,05 мм), причем максимальное количество изгари приходилось на крупные фракции 10, 5 и 3 мм. Исследование изгари при температурах 200-1000 °С и времени выдержки от 10 мин. до 8 ч позволило установить сложный характер изменения массы от температурно-временной обработки. Наиболее интенсивно угорает изгарь при температурах выше 400 °С. При длительных выдержках от температуры 600 °С и выше наблюдается пригар, а изменение массы образцов колебалось от (-0,01 %) до (+3,2 %). Угар свидетельствовал о наличии в изгари легкоплавких летучих составляющих в виде компонентов паяльного флюса, а пригар – о присутствии в каждой фракции металлической составляющей, которая окислялась при нагреве. Для проведения развернутого химического анализа было отобрано 15 проб. Результаты анализа химического состава проб от различных партий оловосодержащих отходов (изгари) представлены в таблице 2.

Номер	Содержание элементов, мас. %										
пробы	Sn	Pb	Cu	Fe	Sb	Ni	Ag	Bi	As	Ca	Si
1	59,0	40,68	0,05	0,1	0,03	0,1	0,02	0,01	0,01	-	-
2	60,0	39,0	0,4	0,2	0,05	-	-	-	-	-	-
3	40,03	59,26	0,2	0,001	0,15	-	0,04	0,05	-	-	I
4	52,44	46,23	0,27	0,82	0,07	-	-	-	-	005	0,12
5	54,17	44,37	0,65	0,62	0,09	-	-	-	-	-	0,10
6	45,10	39,42	4,25	0,21	11,88	-	-	-	-	0,14	I
7	40,03	59,26	0,05	0,001	0,05	-	0,04	0,05	-	-	I
8	61,7	29,67	8,6	0,0009	0,023	-	-	-	-	-	I
9	40,8	53,2	0,2	-	-	-	-	5,8	-	-	-
10	43,9	36,7	0,9	-	0,5	-	-	18,0	-	-	-
11	4,0	84,0	-	-	12,0	-	-	-	-	-	-
12	32,86	64,06	0,69	0,41	1,98	-	-	-	-	-	-
13	60,71	38,71	0,46	0,12	-	-	-	-	-	-	-
14	62,52	37,01	0,10	0,06	0,31	_	-	-	-	-	-
15	16,61	80,57	0,59	0,14	2,09	—	—	_	_	—	-

Таблица 2 – Химический состав оловосодержащих отходов

Результаты статистической обработки данных химического анализа представлены на рисунках 1–5.







Рисунок 2 – Диаграмма изменения содержания свинца в оловосодержащих отходах

71



Рисунок 3 – Диаграмма изменения содержания меди в оловосодержащих отходах



Рисунок 4 – Диаграмма изменения содержания железа в оловосодержащих отходах



Рисунок 5 – Диаграмма изменения содержание сурьмы в оловосодержащих отходах

Полученные результаты свидетельствуют, что основная масса изгари (33,5 %) содержит от 40,0 до 50,0 % олова и по мере увеличения его содержания частота случаев уменьшается. Так, концентрация олова от 50,0 до 60,0 % характерна для 26,7 % проб, а для диапазона концентраций 60–70 % данный показатель уменьшается до 20 % (рисунок 1). При этом следует отметить, что по 6,6 % проб приходится на интервал до 10 % и 10–20 % олова.

Распределение свинца в пробах (рисунок 2) подчиняется закону нормального распределения за исключением 13,3 % проб, содержание свинца в которых превышает 80 %. Для меди основная масса проб (41,6 %) приходится на интервал концентраций до 0,2 % (рисунок 3). На диапазоны 0,2–0,4 %, 0,4–0,6 % и 0,6–0,8 % приходится по 16,7 % проб, и для 8,3 % проб содержание меди составляет 0,8–1,0 %. При этом встречаются пробы с содержанием меди более 4 и 8 %. Для примеси железа (рисунок 4) основная масса проб (66,8 %) приходится на интервал до 0,2 %. Остальные пробы равномерно (по 8,3 %) распределились в диапазонах концентраций от 0,2 до 1,0 % с интервалом по 0,2 %.
Для примеси сурьмы (рисунок 5) основное количество проб (72,7 %) соответствует содержанию менее 0,1 %. Остальные пробы (по 9,1 %) равномерно распределились по интервалам 0,1–0,2 %, 0,3–0,4 % и 0,4–0,5 %. Отсутствуют пробы с содержанием сурьмы 0,2–0,3 %. Вместе с тем, имеются образцы, содержащие сурьму в количестве 2,0  $\pm$  0,1 % и 12,0  $\pm$  0,2 %. Такой разброс концентраций основных элементов и примесей в оловосодержащих отходах свидетельствует об их плохой сортировке и смешивании отходов различных производств (припоев, типографских и антифрикционных сплавов).

Одним из этапов в ходе рециклинга оловянно-свинцовой изгари является ее механическая обработка. С этой целью на измельчительном комплексе (рисунок 6) были проведены эксперименты по избирательному разлому изгари.



Рисунок 6 – Схема комплекса: *I* – бункер с питателем; *2* – мельница; *3* – циклон; *4* – вентилятор (транспортный); *5* – пульт управления; *6* – бункер для металлической фракции; *7* – бункер для дисперсной фракции

Исходный материал, предварительно пропущенный через сито с ячейкой 10 мм, поступал через бункер с питателем в мельницу. Тяжелая металлическая фракция после размола ссыпалась в специальный приемник, а мелкая, более легкая фракция подхватывалась воздушным потоком, создаваемым вентилятором с регулируемым давлением, проходила через осадительный циклон и собиралась в бункере. Классификацию изгари проводили по трем вариантам: с использованием минимального (№ 1), среднего (№ 2) и максимального (№ 3) воздушного потока. В результате такой механической обработки и воздушной классификации произошло разделение изгари на две фракции – металлическую тяжелую и дисперсную, более легкую.

В результате подбора режима размола и воздушного дутья было получено максимальное количество металлической фракции от массы загруженной изгари (до 62 %). При этом насыпная плотность фракций отличалась в 2 раза. Результаты избирательного размола и воздушной классификации представлены в таблице 3.

Таблица	3	—	Результаты	размола	И	воздушной	классификации
оловянно	-CE	ин	цовой изгари	[			

		Продукты размола						
Масса загруженной	Режим встречного воздушного потока	металл фра	ическая кция	мелкодисперсная фракция				
изгари, кг		Продукты размола       м встречного шного потока     металлическая фракция     мелкодис фрак фрак       № 1     7,1     61,8     4,4       № 2     9,0     46,2     10,5       № 3     8,5     42,2     11,65	%					
11,5	№ 1 (минимальное дутье)	7,1	61,8	4,4	38,2			
19,5	№ 2 (среднее дутье)	9,0	46,2	10,5	53,8			
20,15	№ 3 (максимальное дутье)	8,5	42,2	11,65	57,8			

Результаты химического анализа на установке SpectroScanMAX-GV показали значительную разницу в химическом составе металлической и дисперсной составляющих изгари (таблица 4).

Из таблицы 4 следует, что дисперсная часть изгари по сравнению с металлической содержит всего 7,7 % свинца, значительное количество железа, цинка и кремния. При этом концентрация олова выше, чем в металлической составляющей на 15–16 %. В дальнейшем металлическую фракцию просеивали на сите с размером ячейки 0,1 мм и проплавляли в лабораторной силитовой печи при температуре 500 °C. Результаты лабораторных плавок приведены в таблице 5.

Таблица 4 – Результаты химического анализа фракций оловянносвинцовой изгари после размола и воздушной классификации

Номер	Название	Содержание элементов, %							
пробы	фракции	Sn	Pb	Cu	Fe	Sb	Zn	Si	Прочие
1	металлическая	40,8	58,1	0,2	0,2	0,05			остальное
2	металлическая	41,9	56,1	0,9	0,15	0,01	_	_	остальное
3	дисперсная	57,3	7,7	—	9,3	_	2,3	1,4	остальное

Таблица 5 – Результаты лабораторных плавок металлической фракции изгари

		Продукты плавки								
Фракция	Масса навески,	слиток		шлак		нерасплавлен- ная часть		всего		
изгари	Г	масса,	%	масса,	%	масса,	%	масса,		
		Г	/0	Г	70	Г	/0	Г		
Фракция > 0,1 мм	240	155,4	64,75	80	33,33	_	_	235,4		
Фракция < 0,1 мм	290	28,5	9,82	176,8	60,96	84,4	29,1	289,7		

Более крупная металлическая фракция в результате плавки обеспечила металлургический выход около 65 %. Фракция менее 0,1 мм проплавлялась с трудом и в результате было получено менее 10 % металла, а остальная шихта перешла в шлак или не расплавлялась. Причина такого поведения состоит в большом количестве оксидов, что требует специальной подготовки мелкой фракции и обязательного использования при плавке флюсов.

Для облегчения отделения металлической составляющей изгари от оксидов были проанализированы различные оставы флюсов, содержащих в своем составе  $Na_2CO_3$ ,  $Na_2B_4O_7$ ,  $CaCO_3$ ,  $Na_3AlF_6$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $KMnO_4$ , NaCl, KCl,  $NH_4Cl$ ,  $CaF_2$ ,  $K_2CO_3$ ,  $Na_2SiF_6$ ,  $MgCO_3$ ,  $Na_2NO_3$ ,  $KBF_4$ ,  $MgCl_2$ . Лучшие результаты по металлургическому выходу обеспечил флюс на основе  $Na_2B_4O_7$  и  $Na_2CO_3$ . По второй схеме обогащения изгари первоначально проводили ее сушку в печи сопротивления при температуре 120–150 °C с целью удаления влаги (не более 0,5 %). Затем подвергали грохочению через сито с размером ячейки 5 мм и получали две фракции (более и менее 5 мм).

В дальнейшем из крупной фракции изгари методом флюсовой плавки получали слиток чернового припоя. Плавка осуществлялась в чугунном тигле емкостью 10 л.

Методика такой плавки хорошо известна и не вызывает трудностей. Для ее осуществления использовали флюс на основе сосновой канифоли, позволяющий достаточно полно разделить шлаковую и металлическую фазы.

Фракция изгари размером менее 5 мм подвергали рассеву на сите с ячейкой 0,5 мм. Осадительную плавку фракции менее 5 мм проводили в чугунном тигле, в три этапа. На первом этапе изгарь нагрели до температуры 250–300 °С, затем обеспечивали коагуляцию жидких капель расплава в общую ванну путем принудительной фильтрации жидкого припоя через слой сыпучего шлака. Эту операцию выполняли с помощью перфорированного поршня, который перемещался в вертикальном направлении по всей высоте плавильного тигля. Это позволило ассимилировать основную часть жидких капель припоя, распределенных в объеме шлака, в общую ванну. Однако эта процедура не позволила с достаточной полнотой разделить расплав и шлак. Для максимального извлечения металла в ванну расплава проводили осадительное перемешивание шлака.

Такая операция основана на разнице плотностей частиц оксидов и капель припоя, в результате проведения которой в течение 5–10 мин. обеспечивалось достаточно полное осаждение оставшихся в шлаке металлических капель в общую ванну расплава. Эту операцию выполняли с помощью тонкого ломика диаметром 12 мм путем спирального перемешивания в направлении от центра к краю плавильного тигля и наоборот. Для дополнительного разрыхления шлакового покрова, с одновременным предотвращением развития экзотермических реакций с воздухом, в шлаковый покров добавляли дисперсные вещества, содержащие оксид кальция (известь, портландцемент и т. д.). Сыпучий шлак осадительной плавки скачивали с зеркала припоя стальным дуршлагом и в дальнейшем подвергали рассеву на механическом сите на фракции +0,5 мм и -0,5 мм. Полученный черновой припой разливали специальным черпаком в изложницы и получали слитки весом 3–4 кг.

В результате флюсовой и осадительной плавок, наряду с черновым припоем образовался шлак, который в дальнейшем подвергали обжигу при температуре 600–800 °С и из него методом восстановительной плавки получали черновой припой и отвальный шлак.

Восстановительную плавку проводили в специальном стальном тигле, установленном в печи сопротивления. Шихта состояла из 70 % шлаковой фазы и 30 % реакционного флюса, содержащего борный ангидрид и буру в соотношении 1:1 в количестве 80 % и 20 % порошка магния фракцией менее 0,25 мм. Тщательно перемешанную шихту уплотняли в тигле с целью минимизации контакта с воздухом и нагревали до температуры 850 °C в течение 2 ч. После завершения процесса тигель извлекали из печи и производили разливку жидких продуктов в изложницы. В результате процесса получали слитки чернового припоя и отвальный шлак с минимальным содержанием свинца и олова, подлежавший переработке на ОАО «Белцветмет».

Предложенные варианты обогащения оловянно-свинцовой изгари позволяют получить слитки чернового припоя, пригодного для производства марочных припоев и олово-содержащие шлаки, которые можно использовать для микролегирования чугуна.

### Список литературы

**1. Повышение** качества продукции из отходов оловянных сплавов / Г. В. Довнар [и др.] // Литье. Металлургия 2021: материалы XVII междунар. науч.-практ. конф. – Запорожье, 2021. – С. 206–208.

**2.** Трибушевский, Л. В. Выбор оптимальных вариантов переработки оловянно-свинцовой изгари / Л. В. Трибушевский, Б. М. Немененок, В. А. Шейнерт // Современные технологии для заготовительного производства: сб. науч. работ республ. науч.-техн. конф. ППС МТФ БНТУ. – Минск: БНТУ, 2022. – С. 137–138.

### References

**1.** *Povyshenie* kachestva produkzii iz otkhodov oloviannykh splavov [Improving the quality of products from waste tin alloys] / G. V. Downar [et al.] // Materialy XVII mezdunar. nauch.-prakt. konf "Lit'e. Metallurgiya 2021" [Foundry production. Metallurgy 2021] Zaporozhye. 2021. – P. 206–208.

**2.** Tribushevski, L. V. *Vybor optimal'nykh variantov pererabotki alovianno-svinzovoy izgari* [Selection of optimal options for processing tin-led ash] / L. V. Tribushevski, B. M. Nemenenok, V. A. Sheynert // Sbornik nauch. rabot respub. nauch. tekhn. konf. PPS MTF BNTU "Sov-remennye teknologii dlia zagotovitel'nogo prouzvodstva" [Modern technologies for blank production]. – Minsk, 2022. – P. 137–138.

Поступила 12.10.2022 Received 12.10.2022

# АНАЛИЗ СВОЙСТВ ПЛАСТИКОВЫХ МОДЕЛЬНЫХ КОМПЛЕКТОВ

**М. Л. КАЛИНИЧЕНКО, Б. М. НЕМЕНЁНОК**, д-р техн. наук Белорусский национальный технический университет

В работе представлена информация и проведен анализ используемых пластических масс для создания модельных комплектов. Выполнены сравнительные механические испытания используемых в Республике Беларусь пластиков, как в исходном виде, так и в качестве склеенных соединений различными типами адгезионных составов. Рассмотрены механизмы сопротивления клеевого шва сжимающим нагрузкам. Выявлены закономерности поведения склеенных пластиков при нагрузках, соответствующих машинной формовке. Обоснована экономическая целесообразность изготовления модельных комплектов на основе пластических масс по сравнению с другими методами прототипицирования.

**Ключевые слова:** модельная оснастка, литейное производство, адгезивы, модельный пластик, детали для модельных комплектов, механические испытания на сжатие, экономическая эффективность.

# PLASTIC MODEL KITS PROPERTIES ANALYSIS

#### M. L. KALINICHENKO, B. M. NEMENENOK, Dr. of Engineering Sciences Belarusian National Technical University

The article presents information and analyzes the plastics used to create model kits. Comparative mechanical tests of plastics used in the Republic of Belarus, both in their original form and as glued joints of various types of adhesive compositions, have been performed. The mechanisms of resistance of the adhesive seam to compressive loads are considered. The patterns of behavior of glued plastics under loads corresponding to machine molding are revealed. The economic feasibility of manufacturing model kits based on plastic masses in comparison with other methods of prototyping is substantiated.

*Keywords:* model tools, foundry, adhesives, plastic model, parts of model kits, mechanical the tensile test, economical efficiency.

Функционирование литейного участка на производстве невозможно без соответствующей литейной оснастки и, в первую очередь, без производства модельных комплектов. В настоящее время наиболее распространенными материалами для их изготовления является древесина, металл и пластические массы. Металлические модельные комплекты, как правило, используются на предприятиях массового и крупносерийного производства и обладают высокими стоимостными показателями. Таким образом, такой тип комплектов не подходит мелкосерийным и среднесерийным производственным предприятиям по причине специфики их работы, связанной как с частой сменяющейся номенклатурой, так и необходимостью снижения себестоимости выпускаемых изделий [1, 2].

Наиболее подходящими для мелкосерийного и среднесерийного производства являются модели, изготовленные из древесины или пластика [2–5]. При этом более дешевыми являются деревянные модельные комплекты. Применение их наиболее эффективно при изготовлении единичных изделий, после чего модельный комплект может быть просто утилизирован. В том случае, когда на предприятии предполагается повторное изготовление подобных изделий, возникают проблемы с хранением деревянного модельного комплекта, что обусловлено небольшими складскими помещениями на предприятиях мелкосерийного и единичного производства. Также необходимо создать специальные условия для складирования и хранения, чтобы исключить процессы набухания или рассыхания древесины, приводящие к короблению и изменению геометрических размеров модельного комплекта.

Пластиковые модельные комплекты имеют максимум преимуществ по сравнению с деревянными модельными комплектами, например, в процессе их механической обработки. Технологический процесс их производства может быть даже более дешевым, чем деревянных комплектов, так как они не требуют поддержания сушкой установленного процента влажности и, в отличие от древесины, нет необходимости учитывать особенности работы вдоль или поперек волокон. Также модельные комплекты могут длительное время находиться в неотапливаемых помещениях с широким диапазоном температур без риска их геометрических изменений, это заметно облегчает и удешевляет хранение модельной оснастки. В настоящее время остро стоит вопрос импортозамещения ряда изделий в машиностроительной сфере, а именно, запасных частей, которые не подлежат восстановлению или трудно поддаются ремонту. Учитывая большое количество небольших ремонтно-механи-

Учитывая большое количество небольших ремонтно-механических заводов, возможно создание модельных комплектов на основе высокоизносостойких пластиков [2, 5]. С помощью этих материалов и технологии 3D-фрезерования, а также 3D-печати возможно создание моделей, способных получать импортозамещающие заготовки методами литейного производства.

Основная часть. Для изготовления пластмассовой оснастки необходимо специальное оборудование [6]. Основные технологические процессы для достижения этой цели и оборудование представлены ниже. В первую очередь, можно упомянуть технологии 3D-печати, а именно, SLS-технологию, при которой полистирол широко используется в качестве модельного материала для традиционного литья по выжигаемым моделям. В связи с бурным развитием технологий послойного синтеза он приобрел особую популярность в области прототипирования, а также для промышленного изготовления штучной и малосерийной продукции. Такую технологию часто применяют для изготовления отливок сложной формы относительно больших размеров с умеренными требованиями по точности [7, 8]. Модельный материал – полистирольный порошок с размером частиц 50–150 мкм накатывается специальным роликом на рабочую платформу, установленную в герметичной камере с атмосферой азота. Затем платформа опускается на 0,1–0,2 мм, и новая порция порошка накатывается поверх отвержденного, при этом формируется новый слой, который также спекается с предыдущим. Процесс повторяется до полного построения модели. Преимуществом данной технологии является отсутствие поддержек, поскольку во время построения модель и все ее строящиеся слои удерживаются массивом порошка [7, 8].

ваются массивом порошка [7, 8]. Стоит также упомянуть и другую технологию получения выжигаемых синтез-моделей – Ink-Jet от компании Voxeljet Technology (Германия). В качестве модельного материала здесь используется порошковый акриловый полимер [9]. Головка устройства, содержащая от двух до 96 сопел, наносит модельный и поддерживающий материал на поверхность слоя. После нанесения слоя могут проводиться его фотополимеризация и механическое выравнивание. Этот метод позволяет получать прозрачные и многоцветные прототипы с различными механическими свойствами: от мягких, резиноподобных до твердых, похожих на пластик [9].

Также известна FDM-технология, когда исходным сырьем для печати является проволока, а источником энергии может быть электронный луч, луч лазера или плазменная дуга. Этот процесс идет с высокой скоростью и позволяет получать объемные изделия, но требует более интенсивной механической обработки, чем изделия из порошка [9].

Основными преимуществами FDM-технологии является большой выбор материалов и хорошие физико-механические свойства конечных изделий, изготовленных с использованием этой технологии. Они являются одними из самых прочных полимерных изделий, которые изготавливаются в аддитивном производстве [9].

В работе рассмотрены используемые на территории СНГ пластики, являющиеся основой для получения модельных комплектов методами 3D-фрезерования и способы их крепления доступными адгезионными составами. Для исследований были выбраны пластики PROLAB 65 (Axson); LAB 850 (Axson) [10]); LAB 920GN (Axson), соединенные с помощью клеев на акриловой основе DP 8805NS, DP 8005NS, универсальный цианакрилатный супер клей «Секунда 505» и полиуретановый LOCTITE UK 8103B10. Характеристики модельных плит LAB 920 GN (Axson), промышленного адгезива LOCTITE UK 8103B10 и универсального клея «Секунда 505» приведены в таблицах 1, 2. Эти типы материалов хорошо показали себя при создании модельных комплектов для цветного литья.

Были проведены исследования прочностных характеристик и свойств данных материалов на сжатие, а также их соединений, созданных с помощью технологии склеивания. Экспериментальный ряд образцов состоял из модельных пластиков, склеенных вышеупомянутыми клеями.

Учитывая, что литниково-питающая система состоит из разновысотных деталей, которые могут отличаться по высоте в несколько десятков раз, например, питатель и стояк, клеевые швы могут находиться как в вертикальной, так и в горизонтальной плоскости. Для увеличения срока службы модельного комплекта не должно происходить его растрескивание, охрупчивание. В районе клеевых швов не должно наблюдаться деформаций и связанных с ними углублений и выступов. Для получения качественной литой заготовки, вопервых, необходима гладкая поверхность модели, во-вторых отсутствие трещин в модельном комплекте, что может привести к отрыву формовочной смеси и к изменению геометрических размеров и качества поверхности отливки.

Таблица 1 – Технические характеристики модельных обрабатываемых плит типа LAB 920 GN (Axson)

Материал	Описание	LlBer	Применение		Коэфф. теплового расширения СТЕ 10 <sup>-6</sup> , К <sup>-1</sup>	Твердость (по Шору)	Прочность на сжатие, МПа	Прочность на изгиб, МПа
LAB 920 GN (Axson)	Плиты для механи- ческой обработки. Обладают превос- ходной ударопроч- ностью, очень хорошей абразив- ной стойкостью, легкой механообра- боткой, имеют очень хорошую поверхность после механообработки	Зеленый	Абразивно- устойчивые пли- ты для механиче- ской обработки для производства литейных моде- лей, стержневых ящиков и любых других инстру- ментов, изготов- ленных на стан- ках с ЧПУ	1,3	85	85 D	68	75

Выход из строя модельных комплектов, как правило, происходит в результате нарушения их геометрии. Это связано как с неправильными условиями хранения, так и в результате трения с абразивными составляющими, входящими в состав формовочной смеси. Деформации тела моделей возникают в условиях динамических нагрузок при уплотнении формовочной смеси. Чтобы снизить вероятность выхода из строя модельного комплекта по последней при-

84

чине, используемые пластические массы должны быть устойчивы к прилагаемым нагрузкам, а также обладать свойствами релаксации после снятия напряжений.

Таблица 2 – Характеристика промышленного адгезива LOCTITE UK 8103 В10 и универсального супер клея «Секунда 505»

	LOCTITE	Супер клей «Секунда 505»	
	Основа А	Отвердитель В	-
Тип	полиур	етановый	цианакрилат
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,	6–1,7	-
Вязкость, МПа с	24 000-30 000	250-350	-
Цвет	бежевый	коричневый	прозрачный
Время набора начальной прочности (23 °C)	60–	80 мин	10–20 c
Время набора конечной прочности (23 °С)	2–	3 дня	10–20 мин
Соотношение компонентов	По ма	acce 5 : 1	—
	По объ	ему 3,7 : 1	_
Срок хранения	Рекомендуемая нения, 15–30 °C 12 мес. (в ориги нескрываемой	36 мес. от даты производства	
Прочность на сдвиг при разрыве, МПа		_	
Диапазон температур эксплуатации, °С	-40	-	
Расход, г/м <sup>2</sup> (в зависимости от подложки)	20	-	
Область применения	Основная облас производство с например, при транспортных с неров и в строи Используется д предварительно поверхностей м ческих материа жесткого пеног применяться в ного компаунда для формирова	сть применения – эндвич-панелей, производстве средств, контей- тельной отрасли. для склеивания о подготовленных исталлов, синтети- лов, дерева и пласта. Может качестве заливоч- а, наполнителя и ния покрытия	Универсальный водостойкий су- перклей предна- значен для быст- рого склеивания изделий из пласт- масс, металла, дерева, резины и т. д.

Изготовление модельных комплектов из одного листа, имеющего, как правило, толщину 50 мм, весьма проблематично, так как многие детали имеют большие размеры. Как результат, в процессе производства происходит наращивание толщины пластика за счет склеивания листов друг с другом. Для склеивания используются акриловые, полиуретановые, эпоксидные и другие клеи [10]. При этом применяемый клей должен обладать, как хорошими адгезионными свойствами, так и удовлетворять тем же требованиям, что и модельные пластики, поскольку вместе они составляют рабочую композицию.

Представляет интерес изучение способности промышленных пластиков с различной плотностью, склеенных адгезионными составами, противостоять сжимающим нагрузкам, а также исследование поведения склеенного шва при сжимающих нагрузках в зависимости от направления приложенного давления (параллельно или перпендикулярно клеевому шву).

Для оценки качества модельного комплекта, из выбранных пластиков были изготовлены образцы размером 15×15×30 мм, а для склеивания – образцы 15×15×15 мм, чтобы они после склеивания имели аналогичную исходным образцам геометрию. Образцы были соединены доступными промышленными клеями. Отверждение проводилось при нормальных условиях без приложения нагрузки. После полимеризации образцы выдерживали в течение 14 сут и испытали на сжимающие напряжения в соответствии с ГОСТ 4651-2014 «Пластмассы. Метод испытания на сжатие». Испытания образцов проводились на базе сертифицированного центра структурных исследований и трибомеханических испытаний материалов и изделий машиностроения Объединенного машиностроения института НАН Беларуси (ЦКП – ЦСИМИ ОИМ НАН Беларуси) с помощью разрывной машины Instron 300LX. Результаты обрабатывались с помощью программы Bluehill 2 (Великобритания).

**Результаты испытаний.** Проведенные испытания показали, что склеенные образцы не уступают цельным аналогам, при этом все типы используемых клеев не подвергались разрушению клеевого шва на всех исследуемых пластиках. Необходимо отметить, что сплошность клеевого слоя не была нарушена ни в случае поперечного, ни в случае продольного нагружения (рисунки 1, 2).

При этом следует отметить, что деформационные изменения в продольных и поперечных направлениях могли сильно колебаться по величине. Однако, несмотря на существенную деформацию образцов модельных пластиков, разрушение клеевого шва при использовании выбранных видов адгезионных составов не наблюдалось.



Рисунок 1 – Деформационные изменения пластиков на примере PROLAB 65; LAB 850; LAB 920 GN при нагружении параллельно клеевому шву:

- *а*, *е*, *л* деформационные изменения исходных пластиков;
- б, ж, м деформационные изменения пластиков, склеенных клеем DP 8805NS;
  - 6, 3, н деформационные изменения пластиков, склеенных клеем DP 8005NS;
  - г, и, о деформационные изменения пластиков, склеенных супер клеем «Секунда 505»;

*д*, *к*, *n* – деформационные изменения пластиков, склеенных супер клеем LOCTITE UK 8103B10

#### PROLAB 65



Испытание прочностных свойств при приложении усилия параллельно клеевому шву (рисунки 3, 5) показали, что для пластика

88

PROLAB 65 показатели снизились по сравнению с цельным пластиком и склеенными пластиками до 9 %; для пластика LAB 850 до 8 % и для пластика LAB 920 GN до 7 %. При этом нет четкой зависимости изменения результатов от типа клея и нагрузки.



Рисунок 3 – Зависимость деформационных изменений от напряжения при сжатии (при нагружении параллельно клеевому шву)

Испытание прочностных свойств при приложении усилия перпендикулярно клеевому шву (рисунки 4, 5) показали, что для пластика PROLAB 65 показатели снизились по сравнению с цельным пластиком и склеенными пластиками до 8 %; для пластика LAB 850 и для пластика LAB 920 GN до примерно 6 %. При этом также не отмечено четкой зависимости изменения результатов от типа клея и нагрузки. Стоит отметить, что при приложении усилия параллельно клеевому шву потери немного выше, чем при нагружении перпендикулярно клеевому шву.

В результате проведенных исследований была выявлена адаптация склеенных пластиков к любым адгезионным составам, что подтверждается динамикой их разрушения и представлено на рисунках 3–5.



Рисунок 4 – Зависимость деформационных изменений от напряжения при сжатии (при нагружении перпендикулярно клеевому шву)



Рисунок 5 – Зависимость деформационных изменений от напряжения при сжатии полиуретанового клея LOCTITE UK 8103B10: 1, 4, 6 – при нагружении параллельно клеевому шву;

2, 3, 5 – при нагружении перпендикулярно клеевому шву

Как видно из рисунков 3–5, поведение всех исследуемых типов пластиков характеризуется одинаковой тенденцией. При этом на начальном этапе видно максимальное сопротивление пластических масс сжимающим нагрузкам, далее наблюдается некоторый максимум сопротивления, за которым следует необратимое пластичное течение. В качестве положительного момента необходимо отметить, что склеенные образцы, по тенденции сопротивления сжимающим нагрузкам, имеют аналогичную схему деформирования и пластического течения, что и исходные материалы. При этом данный эффект наблюдается при использовании любых типов клеевых составов. Таким образом, окончательный выбор пластиков не зависит от типа используемого клея, а только от необходимой плотности материала для решения конкретных задач.

Были проведены замеры геометрических изменений образцов, которые показали, что независимо от вида конструкции (цельная или склеенная) и направления приложения нагрузок (перпендикулярно или параллельно клеевому шву) это не повлияло на ее геометрию (таблицы 3, 4).

Таблица 3 – Размерные изменения при сжатии (при нагружении параллельно клеевому шву), мм

	Плотность	Цельный	DP	DP	Супер клей	Loctite UK
	пластика	пластик	8805NS	8005NS	«Секунда	8103B10
	г/см <sup>3</sup>				505»	
PROLAB	0.65	12	12	12	13	13
65(Axson)	0,05	15	15	15	15	15
LAB 850	1 1 0	12	12	12	12	12
(Axson)	1,10	15	15	15	15	15
LAB 920	1.2	12.5	12.5	12	12.5	12.5
GN (Axson)	1,5	13,5	13,3	15	13,5	13,5

Таблица 4 – Размерные изменения при сжатии (при нагружении перпендикулярно клеевому шву), мм

	Плотность	Цельный	DP 8805	DP	Супер клей	Loctite UK
	пластика	пластик	NS	8005	«Секунда	8103B10
	г/см <sup>3</sup>			NS	505»	
1	2	3	4	5	6	7
PROLAB 65 (Axson)	0,65	26	27,5	27,5	27,5	27,5

					o kom fæmne	гасспіцы і
1	2	3	4	5	6	7
LAB 850 (Axson)	1,18	28,5	28	28	28,5	28
LAB 920 GN (Axson)	1,3	28,5	28	28	27,5	28

Окончание таблицы 4

Немаловажным значением является цена молельных пластиков. По данным УП «Технолит», г. Минск она составляет от 820 до 950 бел. руб., при разных объемах выпускаемых плит. Так плиты плотностью до 0.8 г/см<sup>3</sup> выпускаются размером 1500×500×50 мм, выше этой плотности – размером 1000×500×50 мм. Таким образом, ценовое различие более дешевых и дорогих пластиков составляет 34 %. Однако их прочностные характеристики по результатам исследований отличаются в 2 раза. Так пластик PROLAB 65 (плотностью 0,65 г/см<sup>3</sup>) показывает напряжение при сжатии в продольном и поперечном направлении в пределах 20-30 МПа, а пластик LAB 850 (плотностью 1,3 г/см<sup>3</sup>) показывает напряжение при сжатии в продольном и поперечном направлении в пределах 60-70 МПа. Оба пластика подходят для нужд мелкосерийного изготовления модельных комплектов, но, как показали исследования, для нужд машиностроения могут быть с уверенностью использованы самые дешевые пластики, которые превышают по своим механическим свойствам древесину в 3 и более раз.

При оценке экономической составляющей немаловажную роль имеет сравнение стоимости 3D-печати и 3D-фрезерования. Стоимость 3D-печати состоит из стоимости материала, работы и финишной механической обработки. При изготовлении пластиковых модельных комплектов их стоимость складывается из стоимости пластика и работ на 3D-фрезеровальном станке. Для обоих случаев 3D-фрезерование имеет одинаковую стоимость и составляет около 50 бел. руб. в час, при этом длительность процесса зависит от сложности изделия. Однако при 3D-фрезеровании процесс будет протекать дольше, так как изделие вытачивается из массива, а не из заранее подготовленной заготовки. Что касается сравнения стоимости основного материала, то для 3D-печати нитью она начинается от 40 бел. руб. за кг, при 3D-печати из гранул стоимость материала составляет от 10 бел. руб. за кг. Стоимость материалов, применяемых для изготовления модельных комплектов исключительно фрезерованием, составляет от 29 бел. руб. за кг.

Как следствие, на настоящем этапе 3D-фрезерование имеет ценовое преимущество, благодаря невысокой стоимости материала и скорости обработки, которая составляет 12 кг/ч, печать нитью – 0,25 кг/ч и печать гранулами ориентировочно – 10 кг/ч.

Выводы. Проведенные исследования позволяют рекомендовать все типы предложенных пластиков для использования на предприятиях машиностроения, так как все они обладают достаточно высокой универсальностью и совместимостью с различными клеевыми составами, что может снизить себестоимость выпускаемых изделий из-за отсутствия необходимости закупки специальных клеевых составов и возможности использования клеев, уже имеющихся на предприятии.

Проведенные эксперименты показали, что выбранные типы адгезионных составов, несмотря на существенную деформацию матрицы склеенных соединений, сохраняют свои свойства и могут быть пригодны для создания модельных комплектов.

Установлено отсутствие влияния состава клея и наличия клеевого шва на способность пластиков релаксировать приложенные к ним напряжения.

Показано, что ценовое различие между более дешевыми и дорогими пластиками составляет около 34 %. Однако их прочностные характеристики по результатам исследований отличаются практически в 2 раза. Так пластик PROLAB 65 (плотностью 0,65 г/см<sup>3</sup>) показывает напряжение при сжатии в продольном и поперечном направлении в пределах 20–30 МПа, а пластик LAB 850 (плотностью 1,3 г/см<sup>3</sup>) показывает напряжение при сжатии в продольном и поперечном направлении в пределах 60–70 МПа. Оба пластика подходят для изготовления модельных комплектов для нужд машиностроения и могут быть с уверенностью использованы как более дешевые пластики, которые превышают по механическим свойствам древесину в 3 и более раз.

# Список литературы

1. Нелюб, И.А. Особенности и преимущества применения современных пластополимерных материалов для изготовления мо-

дельной оснастки / И. А. Нелюб, П. А. Кушель, С. Л. Ровин // Литье и металлургия. – 2010. – № 4. – С. 36–39.

**2.** Современные способы создания модельных комплектов для литья / М. Л. Калиниченко [и др.] // Литье и металлургия. – 2018. – № 3. – С. 125–130.

**3.** Рогов, В. А. Технология машиностроения. Штамповое и литейное производство: учебник для СПО / В. А. Рогов, Г. Г. Позняк. – М.: Издательство Юрайт, 2019. – 330 с.

**4. Вальтер, А. М.** Основы литейного производства: учебник / А. И. Вальтер, А. А. Протопопов. – Москва-Вологда: Инфа-Инженерия, 2019. – 332 с.

5. Калиниченко, М. Л. Анализ современных композиционных материалов, применяемых при изготовлении модельных комплектов для мелкосерийного литейного производства, полученных с помощью технологии склеивания / М. Л. Калиниченко, Л. П. Долгий, В. А. Калиниченко // Литье и металлургия. – 2020. – № 3. – С. 15–22.

**6. Применение** RP-технологии для изготовления малогабаритной оснастки в мелкосерийном производстве литья / И. О. Леушин [и др.] // Известия МГТУ МАМИ. – 2013. – № 2. – С. 229–232.

**7.** Аддитивные технологии и литейное производство [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.extxe.com/9761/additivnye-tehnologii-i-litejnoe-proizvodstvo. – Дата доступа: 20.10.2021.

**8.** Зеленко, М. А. Аддитивные технологии в машиностроении / М. А. Зеленко, М. В. Нагайцев, М. В. Довбыш. – М.: НАМИ, 2015. – 220 с.

**9.** Аддитивные технологии. Виды, особенности, характеристики аддитивных технологий [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.extxe.com/3834/sushhnost-i-osobennosti-additivnyh-tehnologij – Дата доступа: 21.10.2021.

**10. Калиниченко, М. Л.** Технология склеивания: теория, практика, материалы / М. Л. Калиниченко, Л. П. Долгий, В. А. Калиниченко. – Минск: БНТУ, 2021. – 187 с.

# References

**1. Nelyub, I. A.** Osobennosti i preimushchestva primeneniia sovremennykh plastopolimernykh materialov dlia izgotovleniia model'noi osnastki [Features and advantages of usage modern plastic-polymer materials for the manufacture of model tooling] / I. A. Nelyub, P. A. Kushel, S. L. Rovin // Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy. – 2010. – No. 4. – P. 36–39. **2.** Sovremennye sposoby sozdaniia model'nykh komplektov dlia lit'ya [Modern methods of creating model kits for casting] / M. L. Kalinichenko [et al.] // Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy. – 2018. – No. 3. – P. 125–130.

**3. Rogov V. A.** *Tekhnologiia mashinostroeniia* [Technology of mechanical engineering. Stamp and foundry production: textbook for SPO] / V. A. Rogov, G. G. Poznyak. – Moscow: Yurayt Publ., 2019. – 330 p.

**4. Walter A. M.** Osnovy liteinogo proizvodstva: uchebnik [The base of foundry production: textbook] / A. M. Walter, A. A. Protopopov. – Moscow-Vologda: Infa-Engineering Publ., 2019. – 332 p.

**5. Kalinichenko M. L.** Analiz sovremennykh kompozitsionnykh materialov, primeniaemykh pri izgotovlenii model'nykh komplektov dlia melkoseriinogo liteinogo proizvodstva, poluchennykh s pomoshch'iu tekhnologii skleivaniia [Analysis of modern composite materials used in the manufacture of model kits for small-scale foundry production obtained using gluing technology] / M. L. Kalinichenko, L. P. Dolgii, U. A. Kalinichenko // Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy – 2020. – No. 3. – P. 15–22.

**6.** *Primenenie RP-tekhnologii dlia izgotovleniia malogabaritnoi osnastki v melkoseriinom proizvodstve lit'ia* [Application of RP-technology for the manufacture of small-sized tooling in small-scale casting production] / I. O. Leushin [et al.]. Izvestiya MSTU MAMI. – 2013. – No. 2. – P. 229–232.

# 7. www.extxe.com/9761/additivnye-tehnologii-i-litejnoe-proizvodstvo.

**8. Zelenko M. A.** *Additivnye tekhnologii v mashinostroenii* [Additive technologies in mechanical engineering] / M. A. Zelenko, M. V. Nagaytsev, M. V. Dovbysh. – Moscow: NAMI Publ., 2015. – 220 p.

# 9. www.extxe.com/3834/sushhnost-i-osobennosti-additivnyh-tehnologij.

**10. Kalinichenko M. L.** *Tekhnologiia skleivaniia: teoriia, praktika, materialy* [Gluing technology: theory, practice, materials] / M. L. Kalinichenko, L. P. Dolgii, U. A. Kalinichenko. – Minsk, BNTU Publ., 2021. – 187 p.

Поступила 18.10.2022 Received 18.10.2022

# СИНТЕЗ МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЗАЭВТЕКТИЧЕСКИХ AI-Si СПЛАВОВ

### И. В. РАФАЛЬСКИЙ, канд. техн. наук, Л. П. ДОЛГИЙ, канд. техн. наук, П. Е. ЛУЩИК, канд. техн. наук, С. В. ГРИГОРЬЕВ, канд. техн. наук, А. Д. РУЛЕНКОВ РИУП «НТП БНТУ «Политехник»

В работе представлены результаты исследований литейных металломатричных композитов на основе заэвтектических Al-Si сплавов, полученных путем температурно-временной обработки алюмоматричных кварисодержащих композиций в жидко-твердофазном и жидком состояниях сплава с целью синтеза алюмооксидных фаз в процессе химического взаимодействия между частицами оксида кремния и алюминия. Механизм синтеза композиционных материалов обеспечивается последовательной реализацией диффузионных и химических процессов, протекающих в кварцсодержащих композициях на основе алюминия. На первом этапе температурно-временной обработки композиций, используя высоковязкие свойства металлической основы в жидко-твердофазном состоянии, обеспечиваются условия для формирования контактной поверхности между жидким алюминием и частицами кварисодержащих материалов, на втором этапе нагрев и выдержка композиции до 800 °C приводит к интенсификации процессов диффузионного обмена и химического взаимодействия между оксидом кремния и алюминием.

**Ключевые слова:** литейные металломатричные композиты, система Al-SiO<sub>2</sub>, заэвтектические Al-Si сплавы, структура.

# SYNTHESIS OF HYPEREUTECTIC AI-SI ALLOY METAL MATRIX COMPOSITES

I. V. RAFALSKI, Ph. D. in Technical Sciences, L. P. DOLGI, Ph. D. in Technical Sciences, P. E. LUSHCHIK, Ph. D. in Technical Sciences,
S. V. GRIGORYEV, Ph. D. in Technical Sciences, A. D. RULENKOV Science and Technology Park of BNTU "Polytechnic"

The paper presents the results of studies of cast hypereutectic Al-Si alloy metal matrix composites obtained by temperature-time processing of aluminummatrix quartz-containing composition in the liquid-solid-phase and liquid states of the alloy in order to synthesize alumina phases in the process of chemical interaction between particles of silicon oxide and aluminum. The mechanism for the synthesis of composite materials is provided by the sequential implementation of diffusion and chemical processes occurring in aluminum-based quartz-containing compositions: at the first stage of the temperature-time processing of the compositions, using the high-viscosity properties of the metal base in the liquid-solid state, the required conditions are provided for the formation of a contact surface between liquid aluminum and particles of quartz-containing materials, and at the second stage, heating and exposure of the composition to 800 °C leads to the intensification of the processes of diffusion exchange and chemical interaction between silicon oxide and aluminum.

*Keywords:* cast metal matrix composites, Al-SiO<sub>2</sub> system, hypereutectic Al-Si alloys, structure.

Значительный интерес исследователей, традиционно проявляемый к литейным композиционным сплавам на основе алюминия, объясняется их более низкой стоимостью и технологической простотой получения по сравнению с другими типами металломатричных композитов [1–3]. С практической точки зрения к наиболее эффективным способам получения алюмоматричных композитов принято относить жидкофазные и жидко-твердофазные способы их получения: получение композитов замешиванием упрочняющих наполнителей в расплав при температуре выше линии ликвидуса (stir casting-процесс) или в интервале кристаллизации сплава (semisolid metal casting или SSM-процессы) [4, 5].

Большое внимание в последние десятилетия уделяется вопросам, связанным с разработкой композитов с градиентной структурой с применением разнородных материалов на металлической основе [6, 7]. В наибольшей степени требованиям получения таких композитов с возможностью обеспечения массового производства, в том числе крупногабаритных композитов сложной конфигурации, отвечают металлургические процессы, в которых исходными компонентами при смешивании являются жидкофазные металлические материалы (расплавы), например, методы седиментационного литья [8].

В настоящей работе представлены результаты исследований металломатричных композитов на основе заэвтектических Al-Si сплавов, полученных путем температурно-временной обработки алюмоматричных кварцсодержащих композиций в жидкотвердофазном и жидком состояниях сплава.

Для получения композиционных материалов на основе системы Al-Si использовали многоступенчатый процесс металлургической обработки металлических (сплавы на основе алюминия) и неметаллических (оксид кремния SiO<sub>2</sub>) материалов, обеспечивающих поэтапную реализацию процессов смешивания разнородных компонентов в жидко-твердофазном состоянии металлической основы (матрицы) и химических процессов взаимодействия оксида кремния с алюминием, обеспечивающих восстановление алюминием кремния и получение алюмооксидных фаз (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и, как сопутствующий результат, – повышение содержания кремния в сплаве.

Оксид кремния (SiO<sub>2</sub>), введенный в виде порошкового наполнителя в расплав, вступает в химическую реакцию с алюминием с образованием оксида алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и кремния (Si):

$$4 \text{ Al} + 3 \text{ SiO}_2 = 2 \text{ Al}_2 \text{O}_3 + 3 \text{ Si.}$$
(1)

Выделяющийся свободный кремний, растворяясь в расплаве алюминия, легирует его до концентрации, которая определяется начальным содержанием кремния в сплаве и дополнительно восстановленным в результате химической реакции (1).

Принципиальная схема процесса получения литейных композиционных материалов на основе алюминия с высоким содержанием алюмооксидных фаз путем металлургической обработки композиций системы Al/SiO<sub>2</sub> представлена на рисунке 1. Полный цикл обработки включал два основных этапа: 1) получение композиции Al/SiO<sub>2</sub> (t0–t5 на рисунке 1); 2) температурно-временная обработка композиции Al/SiO<sub>2</sub> (t5–t9 на рисунке 1) для синтеза и последующего отделения порошковых алюмооксидных фаз от компонентов рафинирующего флюса. Полнота протекания реакции взаимодействия кремнезема с алюминием (1) контролировалась путем определения содержания выделившегося кремния в расплаве алюминия.

Чтобы получить дисперсно-упрочненный композит на основе алюминия с использованием литейно-металлургической технологии, необходимо на этапе ввода частиц керамической фазы (кварцевого песка) в расплав алюминия обеспечить их полное усвоение и равномерное распределение в объеме расплава. Выполнить это путем обычного замешивания частиц керамического порошка в жидкий алюминий представляет определенную проблему из-за их низкой смачиваемости расплавом алюминия, так как дисперсные неметаллические частицы после остановки или снижения интенсивности перемешивания процесса перемешивания вновь всплывают на поверхность металлической ванны, образуя шлак.



Рисунок 1 – Принципиальная схема процесса получения литейных композиционных материалов на основе алюминия с высоким содержанием алюмооксидных фаз путем металлургической обработки композиций системы Al/SiO<sub>2</sub>:

(t0-t1) – нагрев металлической шихты; (t1-t2) – предварительная обработка сплава в жидком состоянии; (t2-t3) – охлаждение расплава; (t3-t4) – ввод кварцевого песка и получение композиции Al/SiO<sub>2</sub>; (t4-t5) – охлаждение композиции Al/SiO<sub>2</sub> до затвердевания металлической основы; (t5-t6) – нагрев композиции Al/SiO<sub>2</sub> до жидко-твердофазного состояния металлической основы; (t6-t7) – гомогенизация композиции; (t7-t9) – нагрев композиции и выдержка композиции

Проблема ввода частиц SiO<sub>2</sub> в расплав алюминия решается использованием оптимальных температурных условий приготовления расплава в виде жидко-твердофазной суспензии, достаточно вязкой для ввода частиц оксида кремния без его отшлаковывания и достаточно жидкоподвижной для их замешивания в расплав. Такое (жидко-твердофазное) состояние расплава устанавливается в процессе его охлаждения при достижении металлическим расплавом температуры ниже ликвидус и началом выделения твердой фазы сплава на ранней стадии затвердевания. На этой стадии осуществляется принудительное интенсивное перемешивание металлической жидко-твердофазной суспензии с находящимися в ней частицами SiO<sub>2</sub>. При этом реализуется эффект тиксотропии расплава – уменьшение его вязкости при неизменной или увеличивающейся объемной доле твердой фазы.

Механизм синтеза литейных композиционных материалов на основе алюминия с высоким содержанием алюмооксидных фаз с использованием методов металлургической (термоциклической) обработки алюмоматричных композиций на основе системы Al/SiO<sub>2</sub>, состоит в том, что на первом этапе процесса, используя высоковязкие свойства металлической основы в жидко-твердофазном состоянии, обеспечиваются условия для формирования и увеличения контактной поверхности между жидким алюминием и частицами кремнезема (в обычных условиях несмачиваемыми расплавом алюминия), а на втором этапе нагрев и выдержка полученной композиции в жидком состоянии металлической матрицы приводит к интенсификации процессов диффузионного обмена и обеспечивается химическое взаимодействие между частицами оксида кремния и алюминием. Фазовый состав синтезированных алюмооксидных фаз после металлургической обработки композиций Al/SiO<sub>2</sub> определяется различными формами оксида алюминия, преимущественно, кубической Al<sub>2.667</sub>O<sub>4</sub> и ромбоэдрической Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> модификациями [1].

Для проведения экспериментальной части работ с целью изготовления литейных композитов на основе заэвтектического Al-Si сплава с дисперсными керамическими наполнителями в качестве металлической шихты использовали сплавы AK5M2, AMц, A7. В качестве кварцсодержащих наполнителей применяли формовочные пески марок 2К2О1016, 2К2О102 (ГОСТ 2138-91) с высокой массовой долей SiO<sub>2</sub> (не менее 98,0 %).

Фракционный состав песка существенно влияет на его максимально возможное количество, которое может быть введено в металлический расплав. Уменьшение размера частиц и повышение содержания мелкодисперсных фракций снижают общую массу кварцевого наполнителя, которую возможно ввести для обеспечения процесса перемешивания. В работе использовали специально подготовленные, просеянные кварцевые пески с размером фракции от 0,063 до 0,30 мм (средний размер зерна 0,14–0,23 мм).

Операции металлургического цикла получения матричных сплавов проводили в вакуумной индукционной печи для обеспечения дегазации и рафинирования расплава, а также его защиты от проникновения неконтролируемых компонентов из атмосферы (рисунок 2, a). Получение композитов на базе подготовленных составов сплавов на основе алюминия проводили в печах сопротивления (САТ) (рисунок 2,  $\delta$ ). Выбор этого типа плавильного оборудования определяется возможностью регулируемого управления температурой, режимами перемешивания композиционной суспензии на всех этапах ее обработки, а также низкими показателями угара.



Рисунок 2 – Плавильное оборудование: *а* – индукционная вакуумная печь; *б* – муфельная электрическая печь сопротивления

Для получения композитов с содержанием кремния в алюминиевой матрице свыше эвтектической концентрации предварительно выплавляли заэвтектический сплав с содержанием кремния от 12 до 16 % (масс.), с учетом последующего дополнительного легирования сплавов кремнием при протекании реакций восстановления кремния алюминием из кварцевого песка до содержания кремния в композиционном материале от 16,5 до 19 % (мас.). Плавку сплавов и композитов проводили в стандартных графито-шамотных тиглях емкостью до 10 кг (ТГ-10).

Заливку композиционных сплавов проводили в предварительно прогретые алундовые тигли, установленные в песчаную форму (рисунок 3, *a*), без применения дополнительного оборудования для прессования. Композиционные сплавы с содержанием алюмооксидной фазы до 5 % заливали в жидкофазном состоянии. Композиционные сплавы с содержанием алюмооксидной фазы до 15 % заполняли в алундовые тигли в жидко-твердофазном состоянии с принудительным уплотнением композиционного материала. После затвердевания получали образцы композиционного сплава цилиндрической формы, которые извлекались из формы и очищались от остатков алундовых тиглей (рисунок 3, б).







Рисунок 3 – Экспериментальные образцы композитов на основе заэвтектических Al-Si сплавов с дисперсными алюмооксидными фазами (до 15 % мас.): *а* – после заливки в алундовые тигли; *б* – образец композита для исследования структуры; *в* – макрошлиф поверхности образца композита

Результаты оптического металлографического анализа образцов композитов с различным содержанием дисперсных алюмооксидных фаз представлены на рисунке 4.

Для анализа данных о морфологии и распределении фаз полученных образцов композитов были изучены изображения частиц (SEM-изображения) с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA II LMU (рисунки 5, 6).



Рисунок 4 – Результаты оптического металлографического анализа композитов на основе заэвтектического Al-Si сплава (16,5–19 % мас. Si): *a* – композиты с содержанием мелкодисперсной алюмооксидной фазы до 5 % (мас.);

 $\delta$  – композиты с грубодисперсными алюмооксидными фазами до 15 % (мас.)



Рисунок 5 – Результаты сканирующей электронной микроскопии поверхности композитов с содержанием алюмооксидной фазы до 15 % (увеличение ×54)

Как видно из рисунков 4–6, структура полученных композитов на основе заэвтектических Al-Si сплавов существенно отличается в зависимости от размера и количества использованного кварцсодержащего наполнителя, а также технологии формообразования. Материалы с низким содержанием дисперсного наполнителя (до 5 % мас.), приготовленные при интенсивном перемешивании композиционной суспензии в жидко-твердофазном состоянии методом традиционной заливки, характеризуются мелкокристаллической структурой (рисунок 4, a). Для композитов, полученных с использованием высокого содержания грубодисперсных кварцсодержащего наполнителя (до 15 % мас.) путем принудительного уплотнения высоковязкой композиционной массы в жидко-твердофазном состоянии, характерно формирование крупнокристаллических структур, прежде всего, первичного кремния (рисунок 4, б). При этом в обоих случаях обеспечивается достаточно равномерное распределение алюмооксидных фаз в металлической матрице (рисунок 5). Граница раздела разнородных фаз композиционных материалов характеризуется относительно плотным сцеплением основных компонентов – алюмооксидных фаз и металлической матрицы сплава (рисунок 6).



Рисунок 6 – SEM-изображение границы раздела (*a*) алюмооксидной частицы (б), синтезированной из кварцевого наполнителя крупноразмерной фракции, с компонентами металлической матрицы

**Выводы.** Начальной стадией физико-химического взаимодействия жидкого алюминия с замешанными в него дисперсными кварцевыми частицами является формирование контактной поверхности в системе «расплав алюминия – частица кварцевого наполнителя», которое начинается с момента введения дисперсных кварцевых материалов в высоковязкую металлическую жидкотвердофазную суспензию и развивается в процессе перемешивания материалов. Последующий нагрев композиционной суспензии Al/SiO<sub>2</sub> до жидкофазного состояния и ее выдержка при повышенных температурах обеспечивают интенсификацию процессов синтеза алюмооксидных фаз и кремния из кварцевых материалов. Поскольку синтез алюмооксидных фаз и кремния осуществляются непосредственно в расплаве на основе алюминия, эта металлургическая стадия характеризуется как гетерофазный реакционный синтез.

Структура композитов на основе заэвтектических Al-Si сплавов зависит от размера и содержания использованного кварцсодержащего наполнителя, а также технологии формообразования.

Процессы формообразования композитов определяются реологическими свойствами (вязкостью и текучестью расплава) в зависимости от состава композиционного материала и температурных условий заливки. Композиционные сплавы с низким содержанием алюмооксидной фазы (до 5 % мас.) могут быть получены с использованием традиционных жидкофазных методов литья. Для получения композиционных сплавов с высоким содержанием алюмооксидной фазы (до 15 % мас.) требуется использование специальных методов литья или оборудования для пластической деформации композиционного материала в жидко-твердофазном состоянии.

#### Список литературы

1. 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.

**2. Nayak, K. C.** Synthesis of an Aluminum Alloy Metal Matrix Composite Using Powder Metallurgy: Role of Sintering Parameters / Kanhu C. Nayak, Kedarnath K. Rane, Prashant P. Date [et al.] // Applied Sciences, 2022. Vol. 12 (8843). – 12 p.

**3. Narasimha, Bala G.** A Review on Processing of Particulate Metal Matrix Composites and its Properties / Bala G. Narasimha, Vamsi M. Krishna, Dr. Anthony M. Xavior // International Journal of Applied Engineering Research. – 2013. – Vol. 8, No. 6. – P. 647–666.

4. Satyanarayana, K. G. Recent developments and prospects in cast aluminium matrix composites / K. G. Satyanarayana, R. M. Pillai, Chan-

drasekhar Ballembettu Pai // Transactions-Indian Institute of Metals. – 2002. – Vol. 55, No. 3. – P. 115–130.

**5.** Surappa, M. K. Aluminium matrix composites: Challenges and opportunities / M. K. Surappa // Sadhana. – 2003. – Vol. 28, Parts 1&2. – P. 319–334.

**6. Bhavar, V. A.** Review on Functionally Gradient Materials (FGMs) and Their Applications / V. A. Bhavar [et al.] // 4th International Conference on Mechanics and Mechatronics Research, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2017 (229). – 9 p.

7. Lia, W. Research and Application of Functionally Gradient Materials / W. Lia, B. Han // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. -2018 (394). -6 p.

8. Лущик, П. Е. Гибридные ударопрочные функциональноградиентные материалы на металлической основе / П. Е. Лущик, И. В. Рафальский // Металлургия: Республ. межведом. сб. науч. тр. – Минск: БНТУ, 2021. – Вып. 42. – С. 225–233.

# References

1. Rafalski, I. V. Resursosberegayuschiy sintez splavov na osnove alyuminiya s ispolzovaniem dispersnyh nemetallicheskih materialov i intellektualnye metody kontrolya metallurgicheskih protcessov ih poluchenia [Resource-saving synthesis of aluminum-based alloys using dispersed non-metallic materials and intelligent control methods for metallurgical processes of their production] / I. V. Rafalski. – Minsk: BNTU Publ., 2016. – 308 p.

**2. Nayak, K. C.** Synthesis of an Aluminum Alloy Metal Matrix Composite Using Powder Metallurgy: Role of Sintering Parameters / Kanhu C. Nayak, Kedarnath K. Rane, Prashant P. Date [et al.] // Applied Sciences, 2022. Vol. 12 (8843). – 12 p.

**3. Narasimha, Bala G.** A Review on Processing of Particulate Metal Matrix Composites and its Properties / Bala G. Narasimha, Vamsi M. Krishna, Dr. Anthony M. Xavior // International Journal of Applied Engineering Research. – 2013. – Vol. 8, No. 6. – P. 647–666.

**4. Satyanarayana, K. G.** Recent developments and prospects in cast aluminium matrix composites / K. G. Satyanarayana, R. M. Pillai, Chandrasekhar Ballembettu Pai // Transactions-Indian Institute of Metals. – 2002. – Vol. 55, No. 3. – P. 115–130.

**5.** Surappa, M. K. Aluminium matrix composites: Challenges and opportunities / M. K. Surappa // Sadhana. – 2003. – Vol. 28, Parts 1&2. – P. 319–334.

**6. Bhavar, V. A.** Review on Functionally Gradient Materials (FGMs) and Their Applications / V. A. Bhavar [et al.] // 4th International Conference on Mechanics and Mechatronics Research, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2017 (229). – 9 p.

**7. Lia, W.** Research and Application of Functionally Gradient Materials / W. Lia, B. Han // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2018 (394). – 6 p.

**8.** Lushchik, P. E. *Gibridnye udaroprochnye funkcionalnogradientnye materialy na metallicheskoy osnove* [Hybrid impact-resistant functionally graded metal-based materials] / P. E. Lushchik, I. V. Rafalski // *Metallurgia: respublikanskiy mezhvedomstvenny sbornik nauchnyh trudov = Metallurgy: republican interdepartmental collection of scientific papers.* – Minsk: BNTU Publ., 2021. – Vyp. 42. – P. 225–233.

> Поступила 19.10.2022 Received 19.10.2022

#### УДК 669.13.017:620.18; 669.13.017:620.17

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИИ ШАРОВИДНОГО ГРАФИТА В АУСФЕРРИТНОМ ВЫСОКОПРОЧНОМ ЧУГУНЕ

#### П. Е. ЛУЩИК, канд. техн. наук, И. В. РАФАЛЬСКИЙ, канд. техн. наук, А. И. ПОКРОВСКИЙ, канд. техн. наук РИУП «НТП БНТУ «Политехник»

Исследованы и обсуждены закономерности формирования шаровидного графита в аусферритном высокопрочном чугуне, заключающиеся в том, что зарождение, рост и развитие фаз графита начинаются с образования шарообразного включения с высокой концентрацией железа и кремния (кремнистого феррита). Комплексы сегментарно расположенных периферийных пластин, образуя сегментарно-ячеистую структуру шаровидного включения графита, формируются на поверхности шарообразного включения в процессе кристаллизации сплава. Разработана конечно-элементная модель включения графита, состоящая из фрагментов ферритной матрицы, шаровидного центра включения кремнистого феррита и комплекса сегментарно расположенных периферийных пластин. Выполнено численное моделирование деформации шаровидного графита и возникающих в процессе деформации напряжений.

*Ключевые слова:* моделирование, ауферритный чугун, шаровидный графит, структура.

# SIMULATION OF SPHEROIDAL GRAPHITE DEFORMATION IN AUSFERRITIC CAST IRONS

P. E. LUSHCHIK, Ph. D. in Technical Sciences, I. V. RAFALSKI, Ph. D. in Technical Sciences, A. I. POKROVSKI, Ph. D. in Technical Sciences Science and Technology Park of BNTU "Polytechnic"

The regularities of the formation of sheroidal graphite in ausferritic cast iron are investigated and discussed, which consist in the fact that the nucleation, growth and development of graphite phases begin with the formation of a spherical inclusion with a high concentration of iron and silicon (silicon ferrite). Complexes of segmentally located peripheral plates, forming a segmentalcellular structure of a spherical graphite inclusion, are formed on the surface of a spherical inclusion in the process of alloy crystallization. A finite element model of graphite inclusion has been developed, which consists of fragments of a ferrite matrix, a spherical center of inclusion of silicon ferrite, and a complex of segmentally located peripheral plates. Numerical modeling of sheroidal graphite deformation and stresses arising in the process of deformation has been performed.

Keywords: simulation, ausferritic cast irons, spheroidal graphite, structure.

**Введение.** Большой интерес исследователей, традиционно проявляемый к чугунам, объясняется высоким комплексом технологических и механических свойств при сравнительно низкой стоимости их получения. Основные направления исследований акцентированы на задачах совершенствования структуры и повышения свойств чугуна путем изменения морфологии графита от разветвленной к сферической (высокопрочный чугун) и переход на аустенитобейнитную структуру металлической матрицы, которая содержит некоторое количество нераспавшегося аустенита (аусферритный чугун), что достигается за счет использования методов модифицирования при литье сплавов, термической обработки и деформации [1–4].

Аусферритный высокопрочный чугун (АВЧ) со сферическим графитом, полученный в процессе изотермической термообработки, обеспечивая конкурентные преимущества по сравнению с другими сплавами на основе системы Fe-C, является перспективным конструкционным материалом для ответственных машиностроительных изделий: поршневые и уплотнительные кольца, блоки цилиндров, коленчатые и распределительные валы, тормозные барабаны, диски сцепления, тормозные барабаны, ступицы колес, коробки дифференциалов, кронштейны, гидравлические муфты, подвески рессор, картеры задних мостов и др. [4].

Экспериментальная часть. В работе приведены результаты исследований процессов структурообразования АВЧ (химический состав представлен в таблице 1), подвергнутого пластической деформации при температуре 970 °C.

Установлено, что структура металлической основы полученного в литом состоянии АВЧ состоит из бейнита, формирующегося при непрерывном охлаждении литого легированного чугуна, при этом
аустенит распадается на феррит (α-фазу) и остаточный γ-аустенит с повышенным содержанием углерода (рисунок 1, *a*).

Таблица 1 – Химический состав аусферритного высокопрочного чугуна

Химический элемент	С	Si	Mn	Ni	Мо	Cu	Fe
Содержание,	2,839–	2,119–	0,320–	1,234–	0,182–	0,460–	ост.
% мас.	2,891	2,564	0,441	1,431	0,270	0,784	

Структура включений графита характеризуется высокой степенью неоднородности, в средней части включения образуя кремнистый феррит (с высокой концентрацией кремния) и сегментарным расположением блочных структур мозаичного типа к поверхности, формируя характерную оторочку с высоким содержанием углерода (рисунок 1,  $\delta$ ).



Рисунок 1 – Структура аусферритного высокопрочного чугуна: *a* – в литом состоянии; *б* – шаровидный графит с блочно-мозаичной структурой

На основании имеющихся данных о формировании графитных фаз в высокопрочном чугуне установлено, что их зарождение, рост и развитие начинаются с образования шарообразного включения с высокой концентрацией железа и кремния (кремнистый феррит). Далее в процессе кристаллизации сплава постепенно на поверхности шарообразного включения образуются пластины графита, образуя сегментарную структуру включения [5].

Структура АВЧ после пластической деформации (ассиметричная прокатка, температура 970 °С) представлена на рисунке 2.



Рисунок 2 – Структура аусферритного высокопрочного чугуна: *а* – после пластической деформации при температуре 970 °C; *б* – структура графитного включения после пластической деформации

На рисунках 3, 4 приведены результаты фрактографического анализа изломов образцов с использованием данных сканирующего электронного микроскопа VEGA II LMU.





Рисунок 3 – Результаты сканирующей электронной микроскопии изломов пластически деформированного аусферритного высокопрочного чугуна графитного включения после прокатки:

a-от отраженных электронов;  $\delta-$ от вторичных электронов



Рисунок 4 – Результаты сканирующей электронной микроскопии графитного включения в изломе пластически деформированного аусферритного высокопрочного чугуна графитного включения после прокатки: *a* – от отраженных электронов; *б* – от вторичных электронов

Установлено, что пластическая деформация АВЧ приводит к формированию характерной продольно-вытянутой структуры как металлической (бейнитной) матрицы, так и включений графита без видимых следов разрушения или нарушения сплошности в направлении, перпендикулярном приложению деформирующей нагрузки.

Изменение структуры чугуна обеспечивает высокий уровень его механических свойств, в частности предел прочности составляет 1270–1320 МПа, относительное удлинение 2–3 %.

Моделирование деформации ABЧ. С учетом данных о строении графитного включения в ABЧ разработаны твердотельные 3D-модели шаровидного графита, состоящие из шара, сегментарно окруженного пластинами, в основании которых будут пяти- и шестиугольные формы, а также проведен численный анализ процесса объемной деформации включения.

Для минимизации вероятности получения ошибки расчетов модель мезофрагмента включения графита была смасштабирована путем использования функции Scaling. Пластинам, сжимающим модель, были заданы параметры абсолютно жесткого тела, и установлено, что между собой каждый элемент графитной пирамиды взаимодействует контактом с трением, коэффициент которого принят равным 0,1. Также принят контакт между элементами соседних пирамид и внутренним шаровидным включением кремнистого феррита.

В результате численного моделирования получены данные о направлении перемещений и деформации элементов мезофрагмента графитного включения и возникающих напряжений внутри пластин графита и шаровидного включения кремнистого феррита при упругой четырехсторонней деформации (рисунки 5, 6).

B: Explicit Dynamics Total Deformation Type: Total Deformation Unit: mm Time: 54-002 s Cycle Number: 110991	
92, 21 3 Max 172, 34 172, 34 132, 54 132, 75 132, 75 132, 75 132, 75 132, 75 13, 95 33, 137 14,006 Min	

Рисунок 5 – Визуализация смещений элементов мезофрагмента графитного включения высокопрочного чугуна (поперечное сечение)



Рисунок 6 – Визуализация смещений элементов мезофрагмента графитного включения высокопрочного чугуна (общий вид 2)

Как видно из полученных данных, упругая модель четырехстороннего сжатия удовлетворительно описывает поведение элементов системы, что позволяет применять разработанную модель для уточненного расчета радиального сжатия и анализа вязко-пластичного состояния мезофрагмента при высокотемпературной деформации.

Выводы. Особенностью формирования шаровидного графита в аусферритном высокопрочном чугуне является то, что зарождение, рост и развитие фаз графита начинаются с образования шарообразного включения с высокой концентрацией железа и кремния (кремнистого феррита). В процессе кристаллизации сплава постепенно на поверхности шарообразного включения формируются комплексы сегментарно расположенных периферийных пластин, образуя сегментарно-ячеистую структуру шаровидного включения графита.

Разработана конечно-элементная модель включения графита, состоящая из фрагментов ферритной матрицы, шаровидного центра включения кремнистого феррита и комплекса сегментарно расположенных периферийных пластин. Выполнено численное моделирование деформации шаровидного графита и возникающих в процессе деформации напряжений.

### Список литературы

**1. Microstructure,** wear behavior and surface hardening of austempered ductile iron / B. Wang [et al.] // Journal of Materials Research and Technology. – 2020. – Vol. 9. – P. 9838–9855.

**2. Stefanescu, D. M.** State of the Art in Solidification Modeling of Cast Iron / D. M. Stefanescu // Science and Processing of Cast Iron VIII, Edited by Li Y. X., Shen Houfa, Xu Q. Y. and Han Z. Q. – 2006. – Tsinghua University Press, Beijing. – P. 32–41.

**3. Revisiting** the graphite nodule in ductile iron / E. Ghassemali [et al.] // Scripta Materialia. – 2019. – Vol. 161. – P. 66–69.

**4.** Моделирование процесса формирования литой структуры высокопрочного чугуна / И. В. Рафальский [и др.] // Металлургия: республ. межведом. сб. науч. тр. – Минск: БНТУ, 2021. – Вып. 42. – С. 137–147.

**5. Найдек, В. Л.** Шаровидный графит в чугунах / В. Л. Найдек, И. Г. Неижко, В. П. Гаврилюк // Процессы литья. – 2012. – № 5 (95). – С. 33–42.

114

### References

**1. Microstructure,** wear behavior and surface hardening of austempered ductile iron / B. Wang [et al.] // Journal of Materials Research and Technology. – 2020. – Vol. 9. – P. 9838–9855.

**2. Stefanescu, D. M.** State of the Art in Solidification Modeling of Cast Iron / D. M. Stefanescu // Science and Processing of Cast Iron VIII, Edited by Li Y. X., Shen Houfa, Xu Q. Y. and Han Z. Q. – 2006. – Tsinghua University Press, Beijing. – P. 32–41.

**3. Revisiting** the graphite nodule in ductile iron / E. Ghassemali [et al.] // Scripta Materialia. – 2019. – Vol. 161. – P. 66–69.

**4.** *Modelirovanie* processa formirivania litoy stuktury vysokoprochnogo chuguna [Modeling the formation of cast structures in ductile iron] / I. V. Rafalski [et al.] // *Metallurgia: respublikanskiy mezhvedomstvenny sbornik nauchnyh trudov* = *Metallurgy: republican interdepartmental collection of scientific papers.* – Minsk: BNTU Publ., 2021. – Vyp. 42. – P. 137–147.

**5.** Naidek, V. L. Sharovidny graphit v chugunah [Spheroidal graphite in cast irons] / V. L. Naidek, I. G. Neizhko, V. P. Gavrilyuk // Processy litiya = Casting processes. – 2012. – No. 5 (95). – P. 33–42.

Поступила 19.10.2022 Received 19.10.2022 УДК 621.745.551

# СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ В ДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДАХ

#### С. А. КУЛИКОВ

ОАО «Минский тракторный завод» **Ф. И. РУДНИЦКИЙ,** канд. техн. наук Белорусский национальный технический университет

В работе исследованы различные дисперсные отходы литейных цехов. Показано, что на степень окисления металлических частиц в составе дисперсных металлосодержащих отходов прямо влияет температура среды. На форму частиц (как металлических, так и неметаллических) влияет технологический процесс. Структура поверхности металлических частиц в составе дисперсных металлосодержащих отходов метастабильна. Неметаллические частицы, как правило, имеют простую, без особенностей, структуру поверхности.

**Ключевые слова:** дисперсные отходы, переработка отходов, структура поверхности, сканирующий электронный микроскоп.

## SURFACE STATE OF PARTICLES IN DISPERSED METAL-CONTAINING WASTE

#### S. A. KULIKOV

JSC "Minsk Tractor Plant" F. I. RUDNITSKY, Ph. D. in Technical Science Belarusian National Technical University

The paper investigates various dispersed waste foundries. It is shown that the degree of oxidation of metal particles in the composition of dispersed metalcontaining wastes is directly affected by the temperature of the environment. The shape of particles, both metallic and non-metallic, is influenced by the technological process. The structure of the surface of metal particles in the composition of dispersed metal-containing wastes is metastable. Non-metallic particles, as a rule, have a simple surface structure without features.

*Keywords:* dispersed waste, waste processing, surface structure, scanning electron microscope.

Энергия системы определяет ее поведение при определенных условиях [1]. Второй закон термодинамики подразумевает движение системы в сторону уменьшения энергии, которая состоит из двух слагаемых:

$$G = G_v + G_s,\tag{1}$$

где *G* – энергия системы, *G*<sub>v</sub> – объемная энергия, *G*<sub>s</sub> –поверхностная энергия.

Уравнение (1) показывает, что существует несколько граничных условий, например:

1.  $G_v >> G_s$ , тогда  $G \approx G_v - для$  крупных объектов, таких как кусковые материалы, поверхностной энергией пренебрегают;

2.  $G_s >> G_v$ , тогда  $G \approx G_s - для$  частиц дисперсной системы вклад поверхностной энергии так велик, что пренебрегают уже объемной энергией.

Эти условия показывают, каким образом можно управлять системой наиболее рационально, в том числе при организации рециклинга дисперсных металлосодержащих отходов.

Дисперсные частицы используются в различных областях науки и техники. Применение графита в ядерной энергетике позволило достичь значительных успехов в изучении строения углеродных частиц: фуллеренов, нанотрубок [2]. Использование малых металлических частиц в катализе или магнитной технике обуславливает широкое изучение их поверхности и структуры [3]. В то же время, дисперсные частицы, входящие в состав дисперсных металлосодержащих отходов, изучены не так хорошо. По-видимому, это вызвано тем, что такие материалы еще в ограниченном количестве подвергаются рециклингу.

В настоящей работе проводится попытка более детального изучения поверхности различных дисперсных частиц, входящих в состав дисперсных металлосодержащих отходов чугунолитейных цехов. Исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) MIRA Tescan (Чехия) с рентгеноспектральным анализатором фирмы "Oxford Instruments Analytical" (Великобритания).

Образцы были отобраны в местах их накопления, герметично упакованы и пронумерованы следующим образом:

образец 1 – пыль вытяжной вентиляции комплекса индукционных печей:

образец 2 – пыль дробеметного барабана очистки возврата;

образец 3 – пыль циклонов после магнитной сепарации;

образец 4 – пыль галтовочного барабана.

На рисунке 1 представлены результаты исследований на СЭМ образца 1, который представляет интерес по способу его образования. На ОАО «Минский тракторный завод» постоянно проводится модернизация имеющегося оборудования. С учетом накопленного опыта по рециклингу дисперсных металлосодержащих отходов на предприятии установлена система очистки отходящих газов от индукционных печей, предусматривающая нейтрализацию газов специальными агентами, в конкретном случае вдуваемым ультрадисперсным порошком кальцинированной соды.



а

г



Рисунок 1 – Образец 1:

a – общий вид, ×1000;  $\delta$  – металлическая частица неправильной формы, ×3000; *в* – эта же частица, ×10000; *г* – металлическая частица сферической формы, ×2300;  $\partial$  – эта же частица, ×9000

Анализ изображений показывает, что металлические частицы в составе дисперсных металлосодержащих отходов могут быть как неправильной формы (рисунок 1, б), так и вплоть до сферической (рисунок 1, c). Состояние поверхности этих частиц (рисунок 1, e, d) имеет гетерогенную структуру, что говорит о том, что частицы образовывались при интенсивном взаимодействии с дисперсионной средой. Химический состав частиц также это подтверждает: микрорентгеноструктурный анализ (МРСА) зафиксировал содержание кислорода от 25 до 45 %. Таким образом, металлические частицы в составе металлосодержащих отходов интенсивно окисляются кислородом атмосферы при высоких температурах. Кроме того, наличие дендритной структуры поверхности сферических частиц, которой не наблюдается у частиц неправильной формы, может говорить о том, что при образовании дисперсных отходов частицы формируются и растут различными способами: осаждением, кристаллизацией, столкновением в потоке и т. д. В любом случае, поверхность таких частиц метастабильна и при повышении температуры следует ожидать эффектов релаксации.

Образец 2 представляет собой пыль вентиляции дробеметного барабана очистки возврата, что определяет форму металлических частиц в ее составе (рисунок 2).

Очевидно, что пыль дробеметных барабанов отличается более крупными частицами, которые могут достигать до 0,5 мм (рисунок 2, а). Поверхность частиц указывает на то, что они образуются при динамических нагрузках и высоких температурах. Об этом говорит большое количество надрывов и несплошностей поверхности (рисунок 2, б, в). Этот тип отходов не содержит значительного количества частиц сферической формы, что обусловлено отсутствием высокой температуры при дробеструйной обработке. Влияние высоких температур, по-видимому, имеет место только при соударении частиц и носит кратковременный характер. Сферические металлические частицы в составе такого типа отходов представляют собой окисленные фрагменты дроби (рисунок 2, г, д). Химический состав металлических частиц показывает содержание кислорода до 25 %, что значительно ниже, чем в образце 1. Таким образом, температура среды, при которой образуются дисперсные металлосодержащие отходы, прямо влияет на степень окисления металлических частиц.



a – общий вид, ×100;  $\delta$  – металлическая частица неправильной формы, ×1500; e – эта же частица, ×10000; e – металлическая частица сферической формы, ×500;  $\partial$  – эта же частица, ×15000

Пыль циклонов (образец 3) интересна тем, что образуется после магнитной сепарации пыли вытяжной вентиляции различных установок и представляет собой немагнитный дисперсный отход.

Результаты исследований такого типа отходов (рисунок 3, a), показывают, что в их составе металлические частицы все же присутствуют, но в незначительном количестве. Химический состав по железу составляет не более 5 %, в то время как количество алюминия достаточно велико (10–15 %), что обусловлено присутствием металлоабразивного шлама от подвесных наждаков термообрубного участка. Большое количество кремния (20–50 %) в составе частиц вызвано тем, что магнитной сепарации в данном случае подвергалась также пыль выбивных решеток. Поверхность различных частиц может представлять собой как слоистые образования, так и фрагменты игольчатой формы. Это связано, по-видимому, с высокими динамическими нагрузками и многоступенчатым технологическим процессом, при котором образовался этот тип отходов. В то же время видно, что неметаллические частицы не обладают значительной кривизной поверхности, как металлические частицы.



*a* – общий вид, ×200; *б* – поверхность неметаллическойчастицы, ×20000; в – поверхность другой неметаллической частицы, ×20000

Образец 4 – пыль вытяжной вентиляции галтовочного барабана образуется не проходя магнитную сепарацию, что обуславливает большое количество металла в его составе (рисунок 4, *a*).



Рисунок 4 – Образец 4: *a* – общий вид, ×200; *б* – неметаллическая частица, ×3000; *в* – поверхность неметаллической частицы, ×10000

Как и при дробеструйной обработке, при очистке литья в галтовочных барабанах окружающая среда не прогревается до высоких температур, поэтому металлические частицы имеют неправильную форму, содержание кислорода в них относительно невелико – 10–15 %. Химический состав показывает низкое содержание алюминия ввиду отсутствия примесей металлоабразивного шлама. Одноступенчатый процесс, при котором образовался отход, влияет и на форму неметаллических частиц и состояние их поверхности: она простая и не имеет сложных образований (рисунок 4,  $\delta$ ,  $\varepsilon$ ). В то же время поверхность металлических частиц покрыта ультрадисперсными металлическими частицами. Таким образом, в многокомпонентных отходах металлическая и неметаллическая фракция вносят отдельный вклад в показатель поверхностной энергии дисперсной системы.

Таким образом, в работе приведены результаты исследований различных дисперсных отходов литейных цехов. Показано, что на степень окисления металлических частиц в составе дисперсных металлосодержащих отходов прямо влияет температура среды: пыль вытяжных установок плавильных агрегатов содержит большое количество металлических окисленных частиц малых размеров. То есть, поверхность металлических частиц в дисперсных металлосодержащих отходах также окислена, как и в металлических частицах, которые синтезируются в сложных технологических процессах [4]. При «холодных» процессах форма металлических частиц чаще всего неправильная, размер частиц больше. На форму частиц (как металлических, так и неметаллических) влияет технологический процесс: в многоступенчатых процессах форма и структура поверхности частиц может усложняться по сравнению с монопроцессом. Структура поверхности металлических частиц в составе дисперсных металлосодержащих отходов метастабильна, имеет множество несплошностей и, как следствие, значительную величину кривизны поверхности. Неметаллические частицы, как правило, имеют простую, без особенностей, структуру поверхности.

Таким образом, в сложной многокомпонентной дисперсной системе, каковыми являются дисперсные металлосодержащие отходы, металлические частицы увеличивают поверхностную энергию и, как следствие, реакционную способность. Поэтому металлическая фракция дисперсных отходов представляет собой перспективную основу для модификаторов. Неметаллическая фракция увеличивает объемную энергию и, как следствие, стабильность системы, в том числе при высоких температурах. В этом ключе, немагнитные дисперсные отходы, немагнитная фракция отходов могут служить основой для противопригарных покрытий.

Основываясь на результатах исследований, на ОАО «МТЗ» разработана технологическая инструкция внепечной обработки расплавов чугуна дисперсными добавками, в том числе на основе металлической фракции дисперсных отходов. Избыток поверхностной энергии металлических частиц позволяет снизить расход модифицирующих добавок, а также повысить их эффективность. Применение модификатора для серого чугуна на основе металлической фракции металлоабразивного шлама стали Р6М5 позволило повысить прочность отливок моторной группы более чем на 20 % [5]. Немагнитная фракция дисперсных металлосодержащих отходов, как правило, состоит из огнеупорных компонентов: частиц абразива, зерен кварца и др. Поэтому данная фракция может применяться в тех частях технологического процесса, где требуется высокая огнеупорность. Например, на ОАО «МТЗ» на основе немагнитной пыли циклонов была разработана рецептура противопригарного покрытия для литейных форм и стержней, подана заявка на патент. При этом состояние поверхности неметаллических частиц обеспечивает хорошую кроющую способность и препятствует образованию пригара.

Дальнейшее изучение дисперсных отходов литейных цехов позволит обеспечить их полный рециклинг, то есть полное возвращение в технологический процесс.

## Список литературы

**1.** Дерябин, В. А. Физическая химия дисперсных систем : учебное пособие / В. А. Дерябин, Е. П. Фарафонтова. – Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2015. – 88 с.

**2.** Графит в науке и ядерной технике / Е. И. Жмуриков [и др.]. – Новосибирск: СОРАН. – 2013. – 163 с.

**3. Magnetic** nanoparticles: preparation, structure and properties / S. P. Gubin [et al.]. – Russian Chemical Reviews. – 2005. – T. 74, № 6. – C. 489–520.

**4.** Лисичкин, Г. В. Химия поверхности неорганических частиц / Г. В. Лисичкин, А. Ю. Оленин, И. И. Кулакова. – М.: ТЕХНОСФЕРА, 2020. – 380 с.

**5.** Рудницкий, **Ф. И.** Повышение качества моторных отливок модифицированием чугуна ультрадисперсными добавками / Ф. И. Рудницкий, С. А. Куликов, В. А. Шумигай // Литейное производство. – 2020. – № 2. – С. 2–5.

#### References

1. Deryabin, V. A. *Fizicheskaya khimiya dispersnykh sistem : uchebnoye posobiye* [Physical chemistry of disperse systems: textbook] / V. A. Deryabin, E. P. Farafontova. – Yekaterinburg: Ural University Press Publ., 2015. – 88 p.

**2.** *Grafit* v nauke i yadernoy tekhnike [Graphite in science and nuclear technology] / E. I. Zhmurikov [et al.]. – Novosibirsk: SORAN Publ. – 2013. – 163 p.

**3. Magnetic** nanoparticles: preparation, structure and properties / S. P. Gubin [et al.]. – Russian Chemical Reviews. – 2005. – Vol. 74, No. 6. – P. 489–520.

**4. Lisichkin, G. V.** *Khimiya poverkhnosti neorganicheskikh chastits* [Chemistry of the surface of inorganic particles] / G. V. Lisichkin, A. Yu. Olenin, I. I. Kulakov. – Moscow: TECHNOSPHERE Publ., 2020. – 380 p.

**5. Rudnitsky, F. I.** *Povysheniye kachestva motornykh otlivok modifitsirovaniyem chuguna ul'tradispersnymi dobavkami* [Improving the quality of motor castings by modifying cast iron with ultrafine additives] / F. I. Rudnitsky, S. A. Kulikov, V. A. Shumigai // *Litejnoe proizvodstvo* = *= Foundry.* – 2020. – No. 2. – P. 2–5.

> Поступила 24.10.2022 Received 24.10.2022

УДК 669.131.7

# ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЧУГУНА С ШАРОВИДНЫМ ГРАФИТОМ ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ

#### А. Г. СЛУЦКИЙ, канд.техн. наук, В. А. ШЕЙНЕРТ, И. Л. КУЛИНИЧ, Н. А. ГУЛЕЦКИЙ, Д. С. ФЕДОРОВИЧ Белорусский национальный технический университет

В работе представлены результаты экспериментальных исследований процесса получения чугуна с шаровидным графитом повышенной прочности. Подобран состав базового чугуна, дополнительно содержащий медь и олово, и проведена опытная плавка чугуна в индукционной тигельной печи с последующим ковшевым сфероидизирующим модифицированием никель-магниевой лигатурой. Изготовлена опытная партия отливок, подобран режим термической обработки, включая графитизирующий отжиг, последующую закалку в масло и низкотемпературный отпуск. Это позволило обеспечить высокие механические характеристики в полученном чугуне с шаровидным графитом.

**Ключевые слова:** высокопрочный чугун, плавка, никель-магниевая лигатура, ковшевое модифицирование, термическая обработка, опытные отливки.

## PECULIARITIES OF OBTAINING CAST IRON WITH INCREASED STRENGTH NODULAR GRAPHITE

#### A. G. SLUTSKY, Ph. D. in Technical Science, V. A. SHEYNERT, I. L. KULINICH, N. A. HULETSKI, D. S. FEDOROVICH Belarusian National Technical University

The paper presents the results of experimental studies of the process of producing cast iron with increased strength nodular graphite. The composition of the base cast iron additionally containing copper and tin was selected, and experimental melting of cast iron in an induction crucible furnace was carried out, followed by ladle spheroidizing modification with a nickel-magnesium master alloy. An experimental batch of castings was made, the heat treatment mode was selected, including graphitizing annealing, subsequent oil quenching and low-temperature tempering. This made it possible to provide high mechanical characteristics in the obtained in nodular cast iron. *Keywords:* ductile iron, melting, nickel-magnesium ligature, bucket modification, heat treatment, experimental castings.

Объемы производства отливок из высокопрочного чугуна с шаровидным графитом расширяются. При этом актуальным является внедрение технологии получения более высоких марок ЧШГ для отливок ответственного назначения.

Для этого рекомендуется использовать синтетические чугуны, плавку которых осуществляют на чистых стальных ломах, в том числе конверсионных отходах машиностроения и карбюризаторах, что гарантированно обеспечивает минимальную концентрацию серы и тем самым стабилизирует процесс сфероидизации графита.

Основным фактором, определяющим эффективность сфероидезирующей обработки чугуна, является состав применяемой магнийсодержащей лигатуры. Наиболее широко используются литые лигатуры на основе кремния, меди, никеля. При этом важным моментом является тип лигатуры, количество и способ ее ввода в жидкий чугун, что определяет необходимую металлическую основу сплава, форму, распределение, размер и количество шаровидного графита, обеспечивая тем самым требуемую марку получаемого чугуна.

Самыми распространенными способами ковшевого модифицирования ЧШГ являются варианты «Сэндвич-процесса», когда порция модификатора закладывается в ковш перед заливкой исходного чугуна. Согласно данным, приведенным в работе [1], технология ковшевого модифицирования высокопрочного чугуна на ОАО «АВТОВАЗ» состоит из сфероидизирующего и первичного графитизирующего модифицирования в ковше, а также вторичного графитизирующего модифицирования в заливочной чаше литейной формы. Это позволило при минимальном расходе Ni–Cu–Mg–P3M лигатуры получить в отливках структуру и механические свойства, соответствующие маркам ВЧ70 в литом состоянии и ВЧ80 после нормализации.

В целом можно отметить, что подавляющее большинство отливок из ЧШГ изготавливаются литьем в песчаные и керамические формы с умеренным темпом охлаждения отливки, которые позволяют получить феррито-перлитную основу в структуре. Для получения в отливках из ЧШГ специальных структур, таких как мартенситная, бейнитная необходимо обеспечить сложный тепловой режим формы, а также проведение соответствующей термообработки.

Целью настоящей работы являлось исследование технологических особенностей получения чугуна с шаровидным графитом повышенной прочности методом ковшевого модифицирования никель-магниевой лигатурой.

При выполнении исследований применялись индукционная плавильная печь, комплекс оборудования для термической обработки, анализа химического состава, микроструктуры, технологических и механических свойств высокопрочного чугуна.

В лабораторных условиях по методике, разработанной авторами, была изготовлена партия «тяжелой» никель-магниевой лигатуры [2, 3]. В качестве основных материалов использовали металлический магниевый сплав МЛ5 и никель, сплав МЦ60. Опытная плавка чугуна проводилась на индукционной печи ИСТ-0,06 с кислой футеровкой. За основу был выбран состав высокопрочного чугуна, заимствованный из работы [4], содержащий 3,7 % углерода, 2,4 % кремния, 0,8 % марганца, 0,02 % серы, 0,8 % никеля, 0,35 % меди, 0,035 % олова. В качестве основной шихты использовали низкосернистый стальной конверсионный лом и электротехническую сталь. Для науглераживания применяли измельченные огарки электродов ДСП фракцией 2–5 мм. Недостающее количество кремния компенсировалось добавками ферросилиция ФС75 в сочетании с чистым кремнием марки КР1. Расчетное количество меди и олова вводилось в чугун после расплавления и отливалась технологическая проба, по излому которой оценивали величину отбела. Затем на зеркало металла ввели вторую часть кремния в виде ферросилиция ФС75 и после полного его растворения и перегрева чугуна произвели замеры температуры, которая составила перед выпуском 1480–1500 °С. Сфероидизирующую обработку чугуна осуществляли ковшевым методом с использованием переходной крышки «Tandish cover» (рисунок 1).

Особенностью данного способа модифицирования является использование специальной крышки (2), устанавливаемой герметично на основной ковш (1), что позволило практически исключить выбросы жидкого чугуна в процессе его взаимодействия с магниевой лигатурой, а также гарантированно направлять струю жидкого металла через центральную часть ковша к сфероидизирующей лигатуре.



Рисунок 1 – Схема (a), общий вид ковша (б) и переходной крышки (в) для сфероидизирующего модифицирования ЧШГ (Tandish cover):
1 – ковш; 2 – переходная крышка; 3 – реакционная камера с лигатурой;
4 – стальная высечка; 5 – перегородка; 6 – графитизирующий модификатор;
7 – слой дисперсного карбюризатора; 8 – жидкий чугун;

Количество вводимой лигатуры для сфероидизирующей обработки чугуна в первую очередь зависит от концентрации серы в исходном расплаве. При этом остаточное содержание магния в ЧШГ должно находится в пределах 0,035–0,06 %. Известно [4], что стабильный шаровидный графит в отливках получается при соблюдении соотношения  $Mg_{oct} / S_{oct} \ge 3$ . Для высоких марок ЧШГ исходная концентрация серы должна быть не выше 0,02 %. Расчетное количество никель-магниевой лигатуры, определяемое по формуле (1) [4], составило 0,95 % к весу жидкого чугуна

$$N = \frac{0,76 \cdot S_{\text{HCX.}} + Mg_{\text{oct}}}{\varsigma \cdot Mg_{\text{JHF}}} \cdot 100, \qquad (1)$$

где N – количество лигатуры, %;  $Mg_{oct}$  – остаточное содержание магния ( $\approx 0,07$  %);  $\varsigma$  – коэффициент усвоения лигатуры (0,6);  $Mg_{лиг}$  – содержание магния в лигатуре (15 %).

Принятая величина добавки никель-магниевой лигатуры составляла 1 % от веса жидкого чугуна. Для вторичного модифицирования использовали гранулированный модификатор на основе алюминия с РЗМ (МИГ) в количестве 0,1 % к весу жидкого металла. После завершения процесса сфероидизации полученный высокопрочный чугун разливали по литейным формам для получения опытных отливок и образцов для исследования химического состава, микроструктуры и механических свойств, как в литом состоянии, так и после термической обработки по различным режимам (рисунок 2).



Рисунок 2 – Литейная форма (*a*), опытные отливки (б, в) и образцы (г)

В таблице 1 представлены результаты химического анализа исходного чугуна до и после сфероидизирующей обработки, которые свидетельствуют о совпадении с расчетными данными по основным элементам.

Таблица 1 — Влияние добавок никель-магниевой лигатуры на химический состав чугуна

Наименование сплава	Химический состав, %								
	С	Si	Mn	S	Р	Ni	Cu	Mg	Sn
Исходный чугун	3,65	2,06	0,36	0,021	0,031	0,05	0,51	0,01	0,04
Высокопрочный чугун	3,51	2,11	0,37	0,003	0,043	0,77	0,47	0,056	0,05

Анализ результатов, представленных в таблице 1, свидетельствует, что концентрация никеля составила 0,77 %, остаточного магния – 0,056 %. Предварительно добавленные в исходный чугун медь и олово практически остались на прежнем уровне.

Термообработка отливок из ЧШГ является действенным фактором влияния на микроструктуру сплава с целью получения заданных характеристик готовых изделий. В практике производства высокопрочного чугуна применяют различные виды термической обработки. Подавляющее количество отливок из высокопрочного чугуны невысоких марок (до ВЧ50) подвергают низкотемпературному отжигу для снятия термических напряжений, ферритизации матрицы и дополнительной графитизации. Высокотемпературный отжиг проводят для разложения структурно-свободных карбидов, которые резко снижают механические свойства и обрабатываемость отливок. Такая обработка проводится также для белых высокопрочных чугунов с целью графитизации. Нормализация с различным темпом охлаждения (спокойный воздух, обдув, аэрозоли и т. д.) проводится для получения перлитной структуры основы чугунов. Объемная закалка отливок из ЧШГ позволяет получать матрицу чугуна, состоящую из продуктов мартенситного превращения: мартенсита, бейнита, остаточного аустенита и их смесей. Отдельным вариантом объемной закалки является изотермическая закалка отливок в высокотемпературных средах (250–500 °C), как правило, соляных или свинцовых ваннах. Такой режим применяется для чугунов высоких марок (ВЧ70-ВЧ100).

На первом этапе провели предварительные исследования твердости и микроструктуры полученного чугуна на образцах в литом состоянии и после термической обработки, включая нормализацию (нагрев до температуры 950 °C, выдержка 2 ч и последующее охлаждение под вентилятором) и графитизирующий отжиг (нагрев до 950 °C, выдержка 2 ч и охлаждение с печью), которые представлены в таблице 2.

Анализ полученных результатов показал, что твердость чугуна в литом состоянии достаточно высокая и составила 309–321 НВ и после нормализации практически не изменилась. При этом литая структура состоит из перлита и до 10 % цементитной фазы, а графит имеет шаровидную форму с размером включений 25–35 мкм. Графитизирующий отжиг позволил снизить твердость чугуна до 235–341 НВ за счет распада цементитной фазы и появления незначительного количества феррита. Кроме того, в стуктуре увеличился размер включений и общее количество графитной фазы.

Таблица 2 – Микроструктура и твердость высокопрочного чугуна в литом состоянии и после термообработки

Barran TO	Твер- дость НВ	Металлическая основа, %		Графит				
гежим ТО		перлит	феррит, цементит	форма	распреде- ление	длина, мкм	кол-во, %	
Литое состояние	309–321	П100	Ц–10	ШГф4–5	ШГр1–3	ШГд25–45	ШГ6	
Нормализация	311–321	П100	Ц—1	ШГф4–5	ШГр1–3	ШГд25–45	ШГ10	
Графитизиру- ющий отжиг	235–241	П92	Ф8Ц1	ШГф4–5	ШГр1–3	ШГд-45	ШГ10	

С учетом требований, предъявляемым к опытным отливкам по износостойкости, провели дополнительную отработку различных режимов термической обработки образцов ЧШГ, включая графитизирующий отжиг, нормализацию, закалку и низкий отпуск.

Установлено, что отжиг чугуна при температуре 950 °С с последующей закалкой от температуры 900 °С как в воду, так и в масло, обеспечил высокую твердость (58 HRC и 53 HRC соответственно), но на образцах были обнаружены трещины. Микроструктура представляла собой плотный мартенсит с незначительным количеством остаточного аустенита и включения шаровидного графита размером 25 мкм. Снижение температуры нагрева чугуна под закалку в масло до 850 °С позволило исключить возникновение трещин, при этом твердость чугуна снизилась до 53 HRC.

На основании полученных результатов был рекомендован следующий режим термической обработки опытных отливок из ЧШГ: графитизирующий отжиг при температуре 950 °C, выдержка в течение 2 ч и охлаждение с печью для разложения структурно свободного цементита и проведения механической обработки отливок. Затем готовые детали подвергали объемной закалке в масло по режиму: нагрев до температуры 850 °C, выдержка 0,3 ч. В дальнейшем отливки обработали холодом для исключения из структуры остаточного аустенита при температуре –25 °C в течение 10 ч. На завершающем этапе провели низкотемпературный отпуск при температуре 200 °C в течение 2-х ч. Окончательная твердость на литых деталях «Диск» и «Кольцо» составила соответственно 58–59 HRC и 53–54 HRC. Данные литые детали из ЧШГ переданы для проведения эксплуатационных испытаний.

### Список литературы

**1. Российская** Ассоциация Литейщиков [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.ruscastings.ru/work/168/2130/2968/8460. – Дата доступа: 06.04.2021.

**2.** Особенности сфероидизирующего модифицирования высокопрочного чугуна лигатурами на основе меди / А. С. Калиниченко [и др.] // Литье и металлургия. – 2016. – № 2. – С. 110–115.

3. Технологические особенности получения чугуна с шаровидным графитом с использованием быстроохлажденной медьмагниевой лигатуры / А. Г. Слуцкий [и др.] // Литье и металлургия. – 2020. – № 2. – С. 15–21.

**4. Булдыгин, С. В.** Термодинамические параметры растворения магния в чугунах и модификаторах чугуна: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 02.00.04 / С. В. Булдыгин; Южно-Уральский государственный университет. – Челябинск, 2011. – 20 с.

**5. БелТехноЛит** [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://lityo.by/modifikatori-dlya-chuguna/modifikatori-zarubezhnich-proizvoditeley. – Дата доступа: 14.04.2021.

### References

### 1. http://www.ruscasting.ru.

**2.** Osobennosti sferoidiziruyushchego modificirovaniya vysokoprochnogo chuguna ligaturami na osnove medi [Features of spheroidizing modification of high-strength cast iron with copper-based ligatures] / A. S. Kalinichenko [et al.] // Lit'e I metallurgiya = Foundry production and metallurgy. – 2016. – No. 2. – P. 110–115.

**3.** *Tekhnologicheskie* osobennosti polucheniya chuguna s sharovidnym grafitom s ispol'zovaniem bystroohlazhdennoj med'-magnievoj ligatury [Technological features of producing nodular cast iron using fastcooled copper-magnesium alloy] / A. G. Slutskiy [et al.] // *Lit'e I metallurgiya* = *Foundry production and metallurgy*. – 2020. – No. 2. – P. 15–21. **4. Buldygin, S. V.** *Termodinamicheskie parametry rastvoreniya magniya v chugunah i modifikatorah chuguna* [Thermodynamic parameters of magnesium dissolution in cast iron and cast iron modifiers]: avtoref. dis. ... kand. tekhn. nauk: 02.00.04 / S. V. Buldygin; South Ural State University. – Chelyabinsk, 2011. – 20 p.

5. http://www.lityo.by.

Поступила 12.10.2022 Received 12.10.2022

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОВЫШЕНИЯ ТЕРМОСТОЙКОСТИ СЕТЧАТЫХ ФИЛЬТРОВ

# Л. П. ДОЛГИЙ, канд. техн. наук, А. М. МИХАЛЬЦОВ, канд. техн. наук, И. В. РАФАЛЬСКИЙ, канд. техн. наук, М. Л. КАЛИНИЧЕНКО, И. Г. РАКОВ

Белорусский национальный технический университет

В работе представлены результаты по различным способам нанесения защитных покрытий на основу фильтра – сетчатые стеклоткани. Подобраны соотношения компонентов пропитки. Отработаны режимы сушки фильтрующих элементов. Проведены лабораторные испытания фильтрующих элементов на термостойкость.

Ключевые слова: рафинирование, стеклосетка, связующие, этилсиликат, сиалит, термостойкость, защитные покрытия.

# DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR HEAT RESISTANCE INCREASING OF MESH FILTERS

L. P. DOLGI, Ph. D. in Technical Science, A. M. MIKHALTSOV, Ph. D. in Technical Science, I. V. RAFALSKY, Ph. D. in Technical Science, M. L. KALINICHENKO, I. G. RAKOV Belarusian National Technical University

The paper presents the results of various methods of applying protective coatings to the filter base – mesh fiberglass. The ratios of the impregnation components are selected. The drying modes of filter elements have been worked out. Laboratory tests of filter elements for heat resistance were carried out.

*Keywords:* refining, glass mesh, binders, ethyl silicate, sialite, heat resistance, protective coatings.

Получение качественного литья во многом связано с подготовкой жидкого металла. Использование возврата, некачественных, плохо подготовленных шихтовых материалов приводит к загрязнению расплавов различными неметаллическими включениями. Они отрицательно сказываются на прочности, пластичности, коррозионной стойкости изготавливаемых отливок.

Для решения этой проблемы используются способы, которые условно можно объединить понятием рафинирования расплавов. Методы рафинирования включают продувку расплавов газами, вакуумную обработку, обработку флюсами, а также фильтрацию.

Сущность фильтрации заключается в улавливании неметаллических включений, взвешенных в расплаве либо механическим путем, либо за счет адгезионного взаимодействия с материалом фильтра. Используют два вида фильтров: керамические и сетчатые. Последние применяются преимущественно для фильтрации расплавов на основе алюминия с использованием сетчатого материала типа ССФ на основе алюмоборсикатных составляющих. Они обладают относительно невысокой термической стойкостью (до 800–850 °C) [1–3]. При литье серого чугуна используются более термостойкие сетчатые фильтры на основе кремнеземных сеток типа КС [4, 5].

В исходном состоянии сетки представляют собой мягкие эластичные ткани с определенным размером ячейки. Для удобства установки в литейную форму сетки подвергаются специальной обработке для придания им необходимой формы и жесткости. Для этой цели используются различные материалы, обладающие вяжущими свойствами после их сушки (полимеризации): лигносульфонат, пульвербакелит, различные смолы – резольные, типа КФ и др. Придавая фильтрующим элементам необходимую жесткость,

Придавая фильтрующим элементам необходимую жесткость, указанные компоненты при контакте с жидким расплавом интенсивно разрушаются. Продукты разрушения образуют газовые вещества различной опасности, а также при литье алюминиевых сплавов окрашивают поверхность отливок, ухудшая их товарный вид.

В связи с изложенным, актуален вопрос с подбором более термостойких и экологичных связующих. При этом одной из задач является дополнительное повышение термостойкости основы за счет образования на ее поверхности не только упрочняющего, но и защитного слоя.

Интерес с этой точки зрения представляют вяжущие материалы на неорганической основе. К категории таких вяжущих можно отнести металлофосфатные связующие (алюмофосфатные, алюмохромфосфатные и др.), а также связующие, применяемые для изготовления литейных форм при литье по выплавляемым и выжигаемым моделям (этилсиликат и аналоги).

Возможность получения связующих первого типа при использовании в качестве одного из исходных ее компонентов шлаков, образующих при рафинирующей обработке алюминиевых сплавов, рассмотрена в работе [6]. Показано, что при флюсовой обработке алюминиевых сплавов возможно образование нитрида алюминия, который служит исходным компонентом для получения гидрооксида алюминия. Последний в результате химической реакции с ортофосфорной кислотой дает алюмофосфатную связку.

С целью проверки указанного предположения была выполнена серия экспериментов. К суспензии на основе молотого алюминиевого шлака была добавлена концентрированная ортофосфорная кислота (1:1). Химическая реакция в этом случае протекает бурно, с выделением тепла и пенообразованием. По окончанию реакции образуется суспензия серого цвета, pH которой существенно ниже 7. В полученной суспензии смачивали сетку типа КС, которую затем подвергали сушке при 120 °С. После сушки сетка приобретает жесткость, достаточную для установки ее в литейную форму. Однако, по истечении 2–3 суток сетка теряла свои конструкционные свойства вследствие высокой гигроскопичности покрытия. Для снижения гигроскопичности металлофосфатное покрытие рекомендуется подвергать дополнительному прокаливанию при температуре 300–400 °С. Однако, обработанная полученной суспензией сетка и прокаленная при температуре около 400 °С, частично охрупчилась и теряла прочность, что свидетельствует о ее низкой стойкости в условиях воздействия кислой среды.

Интерес с точки зрения термической устойчивости представляют связующие, используемые для изготовления оболочек при литье по выплавляемым моделям [7]. В этом качестве, прежде всего, рассматриваются этилсиликаты марок 32, 40 и 50. В исходном состоянии этилсиликаты не обладают связующими свойствами, они не растворимы в воде. Для придания этилсиликатам связующих свойств необходимо провести реакцию гидролизации. С этой целью используют растворители, этиловый спирт, ацетон, соляную кислоту. При протекании реакции гидролиза образуется золь диоксида кремния, с течением времени преобразующаяся в гель и связывающая зерна песка (диоксида кремния) в прочный конгломерат после сушки и прокаливания. Образование прочного и термически устойчивого конгломерата обусловлено химической и физической совместимостью участвующих в реакции компонентов.

Однако указанный процесс имеет существенные недостатки, связанные с достаточно высокой стоимостью этилсиликата, необходимостью использования органических жидкостей (ацетон, этиловый спирт). Кроме того, этот процесс многооперационный. В связи с изложенным, авторы [8] предлагают использовать взамен этилсиликата и сопутствующих компонентов кремнезоли, представляющие собой коллоидную дисперсию диоксида кремния в воде, что исключает операцию подготовки связующего. Кремнезоли получают методом удаления ионов натрия из жидкого стекла (Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O) при пропускании его через катионовую смолу.

Использование кремнезолей для подготовки сеток, основой которых является диоксид кремния, оправдано, так как обеспечивает полную совместимость основы (сетки) и материала, обеспечивающего технологическую прочность фильтров. При этом следует ожидать повышения термостойкости сеток за счет объединения отдельных ее волокон в прочный каркас.

Проверку совместимости материала сетки с кремнезолем производили по следующей методике. В качестве кремнезоля использовали сиалит-20, выпускаемый по ТУ 2145-003-43811938-2010, сетка представлена стеклотканью марки КС с размерами фильтрующих ячеек 2,0×2,0 мм.

Оценку совместимости исходных компонентов или, иными словами, способность создавать химически однородный раствор, производили весовым способом. Сетку КС замачивали в сиалите без перемешивания и укладывали на проволочную решетку для предварительной сушки-провяливания при температуре 25–30 °C в потоке воздуха. Затем сиалит подвергали перемешиванию в специальной мешалке с частотой вращения 1000 об/мин. Через 15 мин перемешивания в сиалите смачивали сетку и ставили на провяливание. Аналогичные действия были проведены через 30, 60, 120, 240 мин. Следует отметить, что на 2–3 мин перемешивания сиалит превращается в белую суспензию увеличиваясь в объеме в 2–3 раза. Таким образом, все последующие сетки смачивались в образовавшейся суспензии. Провяливание сеток после смачивания при температурах в интервале 25–30 °С необходимо, как показали предварительные эксперименты, для образования плотного, без трещин слоя диоксида кремния между нитями плетения сетки (рисунок 1).



Рисунок 1 – Внешний вид сетки КС до обработки (a) и после пропитки в сиалит-20 (б)

После провяливания в течение 2 ч каждая из сеток подвергалась просушиванию в сушиле при температуре 130–160 °С для удаления остаточной влаги.

Между операциями образцы сетки взвешивались. Результаты приведены на рисунках 2 и 3.



Рисунок 2 – Влияние длительности перемешивания на кроющую способность сиалит-20



Рисунок 3 – Влияние длительности перемешивания на изменение массы образцов при сушке (1,5 ч, 130–150 °С)

Видно, что при обработке в сиалите с последующим провяливанием в течение 2-х ч масса образцов увеличивается на 25–32 % в зависимости от продолжительности активации. При этом сетка держит форму, приобретает небольшую жесткость. В сравнении с жесткостью и прочностью сеток, подготовленных с использованием органических связующих, сетка, обработанная в чистом сиалите, проигрывает, то есть не обладает необходимыми для манипуляции жесткостью и прочностью при их использовании.

Следует отметить, что с увеличением продолжительности перемешивания и последующей сушки при температуре 130–150 °С в течение 1,5 ч масса образцов изменяется незначительно (рисунок 3).

В рекомендации по использованию сиалит-20 отмечается, что для получения максимальной прочности форм литья по выплавляемым моделям в приготавливаемую суспензию (сиалит + песок) целесообразно добавлять 12–13 % (от массы сиалита) ЭТС-40.

При перемешивании кремнезолей с этилсиликатом образуется эмульсия, вязкость которой возрастает с увеличением содержания ЭТС-40 (рисунок 4).

Сетка КС хорошо смачивалась в эмульсии с содержанием ЭТС-40 порядка 20 % мас. При более высоком содержании ЭТС-40 процесс смачивания сетки усложняется из-за высокой вязкости суспензии. С целью определения оптимального содержания ЭТС-40 в сиалите были приготовлены 3 состава: 13 % ЭТС-40 в сиалите; 20 % мас. ЭТС-40 в сиалите и 30 % мас. ЭТС в сиалите. В приготовленных эмульсиях смачивали фрагменты сетки КС, которые затем подвергали провяливанию и сушке по схеме, описанной выше.



Рисунок 4 – Влияние содержания ЭТС-40 на вязкость эмульсии на основе сиалит-20

Взвешивание показало, что масса сеток после замачивания и провяливания возросла на 25–26 % мас. После сушки масса пропитанных сеток уменьшилась на 1–1,5 %.

Для оценки устойчивости различных видов обработки сеток к воздействию расплавов металлов была разработана специальная методика. Изготавливались два песчаных стержня с конусными отверстиями, между которыми помещалась обработанная сетка (рисунок 5). Над ними устанавливалась заливочная воронка с грузом (рисунок 6).



Рисунок 5 – Проливочная камера



Рисунок 6 – Проливочные камеры с грузами перед заливкой

Полученная конструкция устанавливалась над изложницей. Для увеличения площади контакта сетки с жидким металлом и повышения, таким образом, ее пропускной способности сетка устанавливалась между расширенными частями конусных оснований. Во избежание смятия струей жидкого металла сетка по краям фиксировалась между стержнями посредством суспензии маршалита со смолой типа КФЖ с последующей сушкой.

Опробывание разрабатываемой технологии производилось с использованием сетки типа КС с размерами ячеек 2,0×2,0 мм. Сетку обрабатывали в 20-процентной суспензии этилсиликата ЭТС-40 в сиалите по схеме: замачивание – провяливание – сушка. Высокопрочный чугун марки ВЧ50 плавили в индукционной тигельной печи. Через сетку проливали 3–3,5 кг жидкого чугуна при температуре 1450 °C.

Можно видеть (рисунки 7 и 8), что обработанная суспензией сетка не претерпела существенных изменений. Полученный результат свидетельствует о возможности повышения термической стойкости сеток типа КС за счет предварительной обработки их в термостойких неорганических связующих типа сиалит. Это позволит использовать сетки типа КС не только при литье серого чугуна, но и других, более высокотемпературных сплавов.



Рисунок 7 – Сетка после фильтрации расплава чугуна ВЧ50





### Список литературы

**1.** Даричев **В. В.** Фильтрация металлов. Основные типы фильтров / В. В. Даричев // Литье и металлургия. – 2007. – № 2 (42). – С. 129–131.

**2.** Храбина, Д. Фильтры стали при заливке / Д. Храбина (Foseco США) // Литейное производство. – 2015. – № 7. – С. 20–27.

**3. Demir, A.** Fabrication of Alumina Ceramic Filters and Performance Tests for Aluminium Castings / A. Demir // Acta Physica Polonica A. – 2018. – Vol. 134. – No. 1. – P. 332–334.

**4.** Тен, Э. Б. Теоретические и прикладные аспекты процесса фильтрационного рафинирования жидких металлов. / Э. Б. Тен, И. А. Дибров, // Доклад на 65-м международном конгрессе литейщиков, Корея, 2002 г. **5. Fabrication** of SiC reticulated porous ceramics with multi-layered struts for porous media combustion / Xiong Liang [et al.] // Ceramics International. – 2016. – Vol. 42 (11). – P. 13091–13097.

**6.** Оценка возможности получения фильтрующих элементов с использованием отходов металлургической переработки алюминиевых сплавов / Л. П. Долгий [и др.] // Металлургия: Республ. межведом. сб. науч. тр. – Минск: БНТУ, 2021. – Вып. 42. – С. 48–56.

**7.** Литье по выплавляемым моделям. / В. Н. Иванов [и др.]. Под общ. ред. Я. И. Шкленника // М.: Машиностроение, 1984. – 408 с.

8. Использование кремнезема для изготовления форм по выплавляемым моделям / А. Д. Чулкова [и др.] // Литейное производство. – 1981. – № 11. – С. 16–18.

#### References

**1. Darichev V. V.** *Fil'tratsiia metallov. Osnovnye tipy fil'trov* [Filtration of Metals. The Main Types of Filters] / V. V. Darichev // *Lit'e i metallurgiia = Foundry production and metallurge.* – 2007. – No. 2 (42). – P. 129–131.

**2. Hrabina, D** *Fil'try stali pri zalivke* [Filters for Steel Casting ] / D. Hrabina (Foseco SShA) // *Liteinoe proizvodstvo = Foundry.* – 2015. – No. 7. – P. 20–27.

**3. Demir, A.** Fabrication of Alumina Ceramic Filters and Performance Tests for Aluminium Castings / A. Demir // Acta Physica Polonica A. – 2018. – Vol. 134. – No. 1. – P. 332–334.

**4.** Ten E. B. Teoreticheskie i prikladnye aspekty protsessa fil'tratsionnogo rafi-nirovaniia zhidkikh metallov [Theoretical and Applied Aspects of the Process of Filtration Refining of Liquid Metals] / E. B. Ten, I. A. Dibrov // Doklad na 65-m mezhdunarodnom kongresse liteishchikov, Koreia = Report at the 65th International Foundry Congress, Koreia, 2002.

**5. Fabrication** of SiC reticulated porous ceramics with multi-layered struts for porous media combustion / Xiong Liang [et al.] // Ceramics International. – 2016. – Vol. 42 (11). – P. 13091–13097.

**6.** Otsenka vozmozhnosti polucheniia fil'truiushchikh elementov s ispol'zova-niem otkhodov metallurgicheskoi pererabotki aliuminievykh splavov [Analyzing of the Possibility the Waste from Metallurgical Processing of Aluminum Alloys for Obtaining Filter Elements] / L. P. Dolgii [et al.] // Metallurgiia: Respublikanskii mezhvedomstvennyi sbornik nauchnykh trudov = Metallurgy: Republican interdepartmental collection of scientific papers. – Minsk: BNTU Publ., 2021. – Vyp. 42. – P. 48–56.

**7.** *Lit'e* po vyplavliaemym modeliam [Smelted models casting] / V. N. Ivanov [et al.]. *Pod obshch. red. Ia. I. Shklennika //* Moscow: Mashinostroenie Publ., 1984. – 408 p.

**8.** *Ispol'zovanie* kremnezema dlia izgotovleniia form po vyplavliaemym modeliam [The usage of silica for smelted models manufacturing] / A. D. Chulkova [et al.] // *Liteinoe* proizvodstvo = Foundry.- 1981. - No. 11. - P. 16–18.

> Поступила 28.10.2022 Received 28.10.2022

УДК 669.131.7

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИТЫХ ЗАГОТОВОК ИЗ ИЗНОСОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

#### В. А. ШЕЙНЕРТ, А. Г. СЛУЦКИЙ, канд. техн. наук, Н. В. ЗЫК канд. хим. наук, Н. А. ГУЛЕЦКИЙ Белорусский национальный технический университет

Приведены результаты теоретических и экспериментальных исследований процесса получения слитков из износостойких борсодержащих сплавов. Выполнены термодинамические расчеты, подобраны составы восстановительных смесей на основе оксидов бора, хрома, никеля и других компонентов. В лабораторных условиях отработаны режимы плавки борсодержащих лигатур и получены слитки износостойких сплавов, используемые при изготовлении порошков для нанесения защитных покрытий.

**Ключевые слова:** термодинамический анализ, восстановительная плавка, борсодержащая лигатура, слитки из износостойкого сплава.

## TECHNOLOGICAL FEATURES OF OBTAINING CAST BLANKS FROM WEAR-RESISTANT MATERIALS FOR PROTECTIVE COATINGS

#### V. A. SHEYNERT, A. G. SLUTSKY, Ph. D. in Technical Sciences, N. V. ZYK, Ph. D. in Chemistry, N. A. HULETSKI Belarusian National Technical University

The results of theoretical and experimental studies of the process of producing ingots from wear-resistant boron-containing alloys are presented. Thermodynamic calculations have been performed, and the compositions of reducing mixtures based on oxides of boron, chromium, nickel, and other components have been selected. Under laboratory conditions, the modes of melting boroncontaining master alloys were worked out and ingots of wear-resistant alloys used in the manufacture of powders for applying protective coatings were obtained.

*Keywords:* thermodynamic analysis, reduction melting, boron master alloy, wear-resistant alloy ingots.
Одним из распространенных способов получения порошков для напыления является механическое измельчение (дробление) компактных материалов. Он применим для хрупких металлов и сплавов, природных минералов, отходов металлургической и металлообрабатывающей промышленности.

Наиболее приемлемым способом изготовления порошков с точки зрения технологической простоты и минимизации затрат является прямая плавка (металлургический синтез) исходных материалов с получением компактного слитка и последующее его дробление и размол до необходимых фракций. Ранее выполненные исследования [1, 2] показали эффективность получения компактных слитков комплексных силицидов металлотермическим методом, а также высокоскоростной индукционной плавкой.

Целью настоящих исследований является получение слитка из износостойкого борсодержащего материала. За основу был принят базовый состав износостойкого порошка для нанесения защитного покрытия следующего состава 2–4 % бор, 0,4–0,8 % углерод, 3–5 % кремний, 10–16 % хром, 3–5 % железо, остальное-никель [3]. Для получения такого сплава предложено использовать оксиды бора, никеля и хрома, а остальные компоненты в виде чистого железа, кремния и углерода. В качестве восстановителя использовали алюминий и магний.

Ниже представлены результаты термодинамических расчетов такого процесса (таблица 1).

Таблица 1 – Результаты термодинамических расчетов реакций металлотермического восстановления бора, никеля и хрома алюминием и магнием

	Тепловой эф-	Термичность $q$ ,	
Реакция восстановления	фект <i>ΔН</i> , Дж/м	Дж/г	
$1/3B_2O_3 + Mg = 2/3B + MgO$	-17700	3790	
$1/3B_2O_3 + 2/3 Al = 2/3B + 1/3Al_2O_3$	-134000	3292	
NiO + Mg = Ni + MgO	-362000	3646	
$NiO + 2/3Al = Ni + 1/3Al_2O_3$	-316000	3398	
$1/3 Cr_2O_3 + Mg = 2/3 Cr + MgO$	-222000	2960	
$1/3Cr_2O_3 + 2/3Al = 2/3 Cr + 1/3Al_2O_3$	-176000	2551	

146

Анализ полученных данных показывает, что бор, никель и хром в принципе можно восстанавливать алюминием и магнием. Важной характеристикой такого процесса является показатель термичности смеси оксида металла и восстановителя. Согласно [4], если этот показатель ниже значения 2300 Дж/г, то для успешного протекания процесса восстановления необходимо смесь оксида и восстановителя подогревать. Для бора и никеля термичность восстановительной смеси с магнием достаточно высокая и находится в пределах 3790–3646 Дж/г. При восстановлении этих металлов из оксидной фазы алюминием термичность несколько ниже (3292 и 3398 Дж/г соответственно). Для трудно восстановимого хрома термичность невысокая и составляет при использовании магния 2960 Дж/г и еще ниже 2551 Дж/г для алюминия.

Расчетное количество компонентов восстановительной смеси на получение слитка из борсодержащего сплава (100 г) следующее ( $B_2O_3 - 10$  г;  $Cr_2O_3 - 20$  г; NiO – 95 г; Al – 50 г; Fe – 4 г; Si – 4 г; C – 1 г). При этом общая термичность составила 3234 Дж/г, что потребовало подогрева смеси для начала процесса восстановления.

В дальнейшем по методике, описанной в работе [2], провели плавки данной лигатуры и вели наблюдение. Реакция восстановления протекала активно, что позволило получить слиток с металлургическим выходом порядка 86–90 %. На рисунке 1 представлены фотографии продуктов восстановительных плавок, на которых четко просматриваются слитки борсодержащей лигатуры.



Рисунок 1 – Продукты восстановительной плавки борсодержащей лигатуры

В дальнейшем полученные слитки вместе с шлаковой фазой переплавили в алундовом тигле под слоем графита на высокоскоростной индукционной установке и получили компактные образцы лигатуры.



Рисунок 2 – Результаты повторного переплава продуктов восстановительной плавки (*a*) и образец борсодержащей лигатуры (*б*)

Для оценки химического состава полученного сплава на следующем этапе работы провели опытную плавку серого чугуна на индукционной установке и легирование его борсодержащей лигатурой по методике, представленной на рисунке 3. Были отлиты клиновые пробы на отбел и образцы на химический состав.



Рисунок 3 – Плавка легированного чугуна (а) и изготовление образцов (б)

Полученные результаты представлены в таблице 2.

Чугун	С	Si	Mn	Р	S	Cr	Ni	В
Исходный чугун	3,11	1,5	0,3	0,22	0,065	0,17	0,064	< 0,005
Легирован- ный (2,3 %) лигатуры	3,13 (+0,02)	1,65 (+0,092)	0,3	0,21	0,065	0,38 (+0,30)	1,52 (+1,73)	0,127 (+0,122)

Таблица 2 – Химический состав исходного и легированного чугуна

Анализ полученных результатов показал увеличение концентрации в легированном чугуне хрома, бора и особенно никеля. Так при добавках в исходный чугун 2,3 % лигатуры, содержащей расчетное количество элементов: 3 % бора, 4 % кремния, 13 % хрома, 75 % никеля, 0,6 % углерода, 4 % железа, теоретически в расплав должно перейти 0,012 % углерода, 0,092 % кремния, 0,3 % хрома, 1,73 % никеля и 0,07 % бора. Сравнительный анализ расчетного состава с фактическим содержанием этих элементов в легированном чугуне свидетельствует, что из лигатуры в чугун перешел весь углерод и кремний, 0,21 % хрома и 1,46 % никеля при расчетных 0,3 % и 1,73 % соответственно, при этом концентрация бора превысила расчетное значение (0,07 %) и составила 0,122 %. Полученные результаты свидетельствуют о реальной возможности получения борсодержащего сплава на основе никеля и хрома, включая металлотермический способ с последующим индукционным переплавом.

В дальнейшем планируется проведение лабораторных плавок такой лигатуры и получение на ее основе слитков для последующего дробления и размола до требуемой фракции и испытание полученного порошка при нанесении износостойкого покрытия газопламенным напылением.

Ниже представлены результаты технологических особенностей получения ферробора и вариант его использования для повышения износостойкости защитных покрытий. На основании ранее выполненных исследований [5] авторами были получены опытные образцы дисперсного порошка из высокохромистого износостойкого чугуна следующего химического состава: С – 3,3 %; Si – 10 %; Mn – 0,3 %; Cr – 16 %. Для повышения эксплуатационных характеристик покрытий было рекомендовано дополнительно легировать такой сплав бором. С этой целью были выполнены термодинамические

расчеты, проведены экспериментальные плавки и получены образцы ферробора, которые использовались при получении слитков из хромокремниевого чугуна. Был выполнен анализ двойной диаграммы состояния железо-бор и выбран низкотемпературный состав, содержащий 10 % бора (по массе). Плавку лигатуры осуществляли методом алюминотермии по отработанной методике. В составе восстановительной смеси использовали расчетное количество железной молотой окалины фракцией менее 0,1 мм, плавленого оксида бора фракцией менее 0,1 мм, дисперсного порошка алюминия марки СД, молотой обожженной извести и криолита на 100 грамм сплава железа и бора. На рисунке 4 приведены результаты плавки ферробора.



Рисунок 4 – Этапы восстановительной плавки ферробора: *а* – футерованный ковш с восстановительной смесью; *б* – после завершения процесса плавки; *в* – продукты восстановительной плавки; *г* – куски ферробора

На следующем этапе работы была проведена плавка хромокремниевого чугуна с дополнительным легированием бором. Вначале в графито-шамотном тигле расплавляли базовый состав чугуна, затем поэтапно вводили расчетное количество металлического хрома, кристаллического кремния и 10 % ферробора. После растворения легирующих присадок сплав перегревали и осуществляли его разливку в холодный металлический кокиль (рисунок 5).

В дальнейшем полученные слитки будут подвергнуты дроблению и размолу до требуемой фракции и переданы на испытание при нанесении покрытий. Таким образом, на основании термодинамических расчетов и экспериментальных исследований подобраны составы смесей, проведены восстановительные плавки борсодержащих сплавов и лигатур. Их использование при получении слитков методом индукционной плавки позволит за счет дополнительного легирования бором повысить эксплуатационные характеристики покрытий из порошков, изготовленных на их основе.



Рисунок 5 – Металлическая форма (*a*) и готовые слитки хромокремниевого чугуна, дополнительного легированного бором (δ)

## Список литературы

1. Слуцкий, А. Г. Энергосберегающая технология получения лигатур на основе молибдена / А. Г. Слуцкий, А. С. Калиниченко, В. А. Шейнерт // Литье и металлургия. – 2014. – № 2. – С. 91–94.

2. Энерго- и ресурсосберегающие процессы получения лигатур на основе молибдена, хрома и марганца / А. Г. Слуцкий [и др.] // Металлургия: Республ. межведом. сб. науч. тр. – 2018. – № 39. – С. 1–15.

**3.** Газотермические покрытия из порошковых материалов / Ю. С. Борисов [и др.]. – Киев: Наукова думка, 1987. – 543 с.

**4. Казачков, Е. А.** Расчеты по теории металлургических процессов / Е. А. Казачков. – М.: Металлургия, 1988. – 288 с.

5. Способы получения износостойких материалов для защитных покрытий с использованием литейно-металлургических методов / А. Г. Слуцкий [и др.] // Металлургия: Республ. межведом. сб. науч. тр. – Минск: БНТУ, 2021. – № 42. – С. 216–224.

#### References

1. Slutsky, A. G. Energosberegayushchaya tekhnologiya polucheniya ligatur na osnove molibdena [Energy-saving technology for obtaining

ligatures based on molybdenum] / A. G. Slutsky, A. S. Kalinichenko, V. A. Scheinert // *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*. – 2014. – No. 2. – P. 91–94.

**2.** Energo- i resursosberegayushchie processy polucheniya ligatur na osnove molibdena, hroma i marganca [Energy- and resource-saving processes for obtaining ligatures based on molybdenum, chromium and manganese] / A. G. Slutsky [et al.] // Metallurgiya: respublikanskij mezhvedomstvennyj sbornik nauchnyh trudov = Metallurgy: republican interdepartmental collection of scientific papers. – Minsk: BNTU Publ. – 2018. – No. 39. – P. 1–15.

**3.** *Gazotermicheskie* pokrytiya iz poroshkovyh materialov [Thermal gas coatings from powder materials] / Yu. S. Borisov [et al.]. – Kiev: Naukova dumka Publ., 1987. – 543 p.

**4. Kazachkov, E. A** *Raschety po teorii metallurgicheskih processov* [Calculations according to the theory of metallurgical processes] / E. A. Kazachkov. – Moscow: Metallurgiya Publ., 1988. – 288 p.

**5.** *Methods* for obtaining wear-resistant materials for protective coatings using foundry-metallurgical methods [Sposoby polucheniya iznosostojkih materialov dlya zashchitnyh pokrytij s ispol'zovaniem litejno-metallurgicheskih metodov] / A. G. Slutsky [et al.] // *Metallurgiya: respublikanskij mezhvedomstvennyj sbornik nauchnyh trudov = Metallurgy: republican interdepartmental collection of scientific papers. – Minsk: BNTU Publ. – 2021. – No. 42. – P. 216–224.* 

Поступила 28.10.2022 Received 28.10.2022

# МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ В МЕТАЛЛУРГИИ И МАШИНОСТРОЕНИИ

УДК 621.7

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ ПОСЛЕ БОРИРОВАНИЯ И БОРОСИЛИЦИРОВАНИЯ НА СТОЙКОСТЬ ШТАМПОВЫХ ВСТАВОК ДЛЯ ПРЕССОВАНИЯ ШАРНИРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ

#### **М. В. СИТКЕВИЧ**, д-р техн. наук Белорусский национальный технический университет

В статье рассматривается технология диффузионного упрочнения без использования специального оборудования. Технология основана на применении новых видов диффузионноактивных смесей и обмазок для борирования и боросилицирования, которыми покрываются готовые изготовленные в окончательный размер изделия. Процесс проводится в обычных печах с воздушной атмосферой. Обеспечивается увеличение долговечности изделий за счет повышения твердости, износостойкости поверхностных слоев. Технология предназначена для упрочнения быстроизнашивающихся деталей штамповой оснастки, инструмента, оборудования.

Ключевые слова: технология диффузионного упрочнения, смеси, обмазки, борирование, боросилицирование, повышенная твердость поверхностных слоев, быстроизнашивающиеся детали штамповой оснастки.

# THE INFLUENCE OF STRUCTURAL FACTORS AFTER BORATION AND BOROSILICATION ON THE DURABILITY OF DIE INSERTS FOR PRESSING HINGE JOINTS IN PRODUCTION CONDITIONS

M. V. SITKEVICH, Dr. of Engineering Sciences Belarusian National Technical University

The article discusses the technology of diffusion hardening without the use of special equipment. The technology is based on the use of new types of diffusion-active mixtures and coatings for boration and borosilication, which are covered with finished products made in the final size. The process is carried out in conventional furnaces with an air atmosphere. An increase in the durability of products is provided by increasing the hardness, wear resistance of the surface layers. The technology is designed for hardening of wear-resistant parts of die tooling, tools, equipment.

**Keywords:** diffusion hardening technology, mixtures, coatings, boration, borosilication, increased hardness of surface layers, wear-resistant parts of dies tooling.

Для изготовления шарнирных соединений транспортных средств необходимо использование различных видов запрессовочных, распрессовочных и осадочных штамповых вставок. В условиях ОАО «Минский тракторный завод» (ОАО «МТЗ») при производстве этого вида штамповой оснастки используются преимущественно стали 5ХНМ и 5ХНВ. Основной причиной выхода из строя штамповых вставок для сборки шарнирных соединений является изнашивание их рабочих поверхностей. Для повышения свойств поверхностных слоев изделий из этих сталей могут быть выполнены различные методы химико-термической обработки (ХТО). При этом наибольший интерес представляют процессы, протекающие в условиях нагрева в обычных камерных печах с окислительной атмосферой без использования специального оборудования и устройств.

В работе представлены результаты исследований образцов сталей 5ХНМ и 5ХНВ. Указанные горячештамповые стали наиболее широко используются для изготовления как сравнительно мелкогабаритных, так и крупногабаритных деталей штамповой оснастки. Такая инструментальная оснастка работает в условиях изнашивания рабочих поверхностей, зачастую сопровождающегося динамическими воздействиями. Для повышения стойкости оснастки целесообразно создавать на их рабочих поверхностях высокотвердые фазы, обеспечивающие повышенную износостойкость в сочетании с приемлемым сопротивлением хрупкому растрескиванию в процессе штамповки. В этом плане в первую очередь заслуживают внимания процессы боридного упрочнения, которые проводятся при температурах, сопоставимых с температурами нагрева под закалку штамповой оснастки. Наиболее существенные структурные изменения в поверхностных слоях стальных деталей можно обеспечить процесссами диффузионного насыщения бором и кремнием (борирование, боросилицирование).

В случае XTO мелкогабаритных деталей горячих штампов целесообразно использование особого типа борирующих и боросилицирующих порошковых смесей, которые после засыпки ими изделий в негерметизируемых контейнерах эффективно функционируют в окислительной воздушной печной среде без использования какихлибо защитных средств. В случае крупногабаритных деталей штамповой оснастки наиболее рационально использование специально разработанных обмазок, которые наносятся тонким слоем только на рабочую часть крупногабаритных деталей (рисунок 1).



Рисунок 1 – Схема упрочнения крупногабаритных деталей с использованием обмазок

В условиях длительного нагрева в воздушной атмосфере камерных термических электрических печей специально разработанные диффузионноактивные смеси и обмазки эффективно функционируют в присутствии кислорода печной среды, обеспечивая высокую скорость формирования диффузионных слоев. Более того, наличие кислорода, от которого стараются изолировать изделие при термической и химико-термической обработке, даже обязательно при протекании ряда химических реакций, необходимых для выполнения смесью и обмазкой диффузионноактивной и защитной функций. Именно в результате взаимодействия кислорода и отдельных компонентов, входящих в порошковую среду, на поверхности обмазки появляется легкоплавкая стеклообразная оболочка, герметизирующего основную массу диффузионноактивной обмазки, создавая в ней избыточное давления газовой фазы. Таким образом, кислород является обязательным компонентом печной атмосферы, без которого осуществлять химико-термическую обработку с использованием разработанных специальных смесей и обмазок невозможно. Поэтому и подбор компонентов должен быть таким, чтобы в результате образования легкоплавкой оболочки, при взаимодействии кислорода с поверхностным слоем диффузионноактивная среда была надежно защищена от атмосферы печи и функционировала подобно герметичному мини-контейнеру [1].

В работе представлены результаты исследований образцов сталей 5ХНМ и 5ХНВ после борирования и боросилицирования в порошковых смесях и обмазках, в которых присутствовал комплекс компонентов, обеспечивающий надежное удержание обмазки при ХТО на в значительной степени наклоненных и даже на вертикальных поверхностях и хорошее отделение смесей от упрочняемых поверхностей после ХТО. Поставщиком активных атомов бора в борирующих и боросилицирующих смесях и обмазках являлся карбид бора, поставщиками атомов кремния в боросилицирующих смесях и обмазках – компоненты на основе SiO<sub>2</sub> и SiC, в качестве газогенерирующего активатора использовался фтористый натрий. Кроме того в диффузионноактивных смесях и обмазках обязательно присутствие компонентов, препятствующих спеканию и хорошему отделению смесей и обмазок от насыщаемой поверхности. В обмазках также должны присутствовать составляющие, обеспечивающие хорошую кроющую способность, позволяющие наносить обмазку даже на вертикальные поверхности и не сваливаться ей с упрочняемых деталей как до ХТО, так и во время высокотемпературной выдержки.

Типовые структурные изменения в зависимости от параметров и видов XTO, существенно сказывающиеся на свойствах, четко проявляются на примере сталей 5XHM и 5XHB, использующихся для изготовления штамповых вставок для прессования шарнирных соединений на OAO «МТЗ».

При насыщении в течение 1 ч в борирующей смеси при 880 °С на сталях 5ХНМ и 5ХНВ формируются слои толщиной 45–50 мкм. При насыщении в течение 1 ч в борирующей обмазке формируются диффузионные слои чуть меньшей толщины (уменьшение толщины не превышает 3 мкм). Увеличение времени насыщения до 4 ч дает увеличение толщины борированного слоя на сталях 5ХНМ и 5ХНВ до 95–100 мкм при насыщении в смеси, а при ХТО в борирующей обмазке толщина слоя уменьшается до 90–95 мкм. Борированные

слои, полученные как в порошковых смесях, так и в обмазках, имеют характерное игольчатое строение.

Боросилицирование образцов сталей 5ХНМ и 5ХНВ при температуре 880 °С приводит к формированию диффузионных слоев, которые по толщине заметно меньше, чем борированные. Результаты исследований показывают, что при температуре 880 °С за 4 ч в смесях на сталях 5ХНМ и 5ХНВ образуются боросилицированные слои толщиной порядка 75–80 мкм. При этом толщина диффузионных боросилицированных слоев, полученных в обмазках, на 3–4 мкм меньше, чем в случае ХТО в порошковой смеси.

В структуре борированных слоев рентгеноструктурным анализом обнаружены фазы FeB и Fe<sub>2</sub>B. В отличие от борированных слоев в структуре боросилицированных слоев рентгеноструктурным анализом фиксируются фазы Fe<sub>2</sub>B, Fe<sub>3</sub>Si и не обнаружена фаза FeB. По микроструктуре боросилицированные слои, полученные при 880 °C, похожи на борированные, они имеют игольчатое строение, но иглы боридов несколько более узкие, чем в случае борирования и между ними просматривается небольшая доля включений фаз типа Fe<sub>3</sub>Si.

Структурные изменения, имеющие место в результате борирования и боросилицирования при различных параметрах XTO, существенно сказываются на показателях микротвердости и микрохрупкости диффузионных слоев.

На рисунке 2 приведены результаты исследований микротвердости образцов сталей 5ХНМ и 5ХНВ после ХТО при температуре 880 °С в течение 4-х ч.

Наиболее высокие показатели микротвердости имеют место в случае борирования сталей. Причем высокая микротвердость поверхности (17,5–18,5 ГПа) отмечается как в случае борирования в обмазках, так и порошковых смесях. Следует отметить, что такая твердость характерна находящейся вблизи поверхности фазе FeB, которая образуется в борированных слоях как при температуре 880 °C, так при более высоких температурах. Под слоем фазы FeB располагается зона фазы Fe<sub>2</sub>B, твердость которой несколько ниже – на уровне 13–13,5 ГПа. В случае боросилицирования при температуре 880°C микротвердость поверхности как раз и соответствует микротвердости фазы Fe<sub>2</sub>B. При этом XTO как в обмазках, так и

порошковых смесях в не герметизируемых контейнерах дает практически аналогичные результаты.



Рисунок 2 – Влияние XTO на микротвердость поверхностных слоев, полученных при 880 °С за 4 ч

Изменение структурного состояния боросилицированных слоев по сравнению с борированными очень заметно сказывается на микрохрупкости. Определение микрохрупкости диффузионных слоев проводилось с использованием прибора для измерения микротвердости ПМТ-3. Микрохрупкость оценивалась по напряжению скола  $G_{\rm ck}$  упрочненной поверхности (чем ниже напряжение скола, тем выше хрупкость), которое зависит от l (минимальное расстояние от центра отпечатка алмазной пирамиды до края образца при нагрузке P):

$$G_{c\kappa} = 0,17P / (2l^2 + lc),$$

где с – длина диагонали отпечатка алмазной пирамиды [2].

Так, наиболее твердая поверхностная зона из фазы FeB боридного слоя обладает и наиболее высокой хрупкостью (минимальный уровень напряжения скола). В случае боросилицирования при температуре 880 °C при снижении микротвердости всего на 20–25 % (до уровня 13–13,5 ГПа, что характерно фазе Fe<sub>2</sub>B) напряжение скола увеличивается примерно в 3 раза (рисунок 3), что свидетельствует о значительном повышении сопротивлению хрупкому разрушению боросилицированных поверхностей деталей при их работе в условиях динамических воздействий в процессе изнашивания.



Рисунок 3 – Микрохрупкость диффузионных слоев, полученных при 880 °С за 4 ч

Таким образом, изменяя виды боридного упрочнения (боросилицирование, борирование) можно получать отличающиеся по структуре диффузионные слои с различным соотношением фаз FeB, Fe<sub>2</sub>B, Fe<sub>3</sub>Si. Это в значительной степени влияет на сопротивление хрупкому разрушению поверхностных слоев деталей, эксплуатирующихся в реальных условиях в парах трения при высоких давлениях или ударных воздействиях, приводящих к сколам высокотвердых фаз, повышенной хрупкости. Причем использование боросилицирования, после которого в структуре диффузионного слоя отсутствует более хрупкая фаза FeB, более эффективно по сравнению с борированием.

Практика эксплуатации деталей, упрочненных высокотвердыми боридными фазами, показывает, что наиболее эффективная толщина боросилицированных слоев 70–100 мкм. Исследования показывают, что на исследуемых низколегированных сталях 5ХНМ, 5ХНВ при температурах ХТО 880–920 °C боросилицированные слои указанной толщины формируются за 4–6 ч.

На первоначальном этапе в условиях ОАО «МТЗ» с целью повышения долговечности запрессовочных, распрессовочных и осадочных штамповых вставок проведены работы по применению процессов диффузионного упрочнения с использованием порошковых сред для борирования. Как известно, борированные диффузи-

онные слои, состоящие из высокотвердых фаз FeB и Fe<sub>2</sub>B, обеспечивают высокие показатели твердости и износостойкости. Однако производственные испытания борированных штамповых вставок показали, что при обеспечении существенного повышения износостойкости в результате значительных удельных давлений, имеющих место в процессе запрессовки, на отдельных вставках имелись сколы высокотвердого, но довольно хрупкого поверхностного борированного слоя. Это является отрицательным фактором при использовании борирования для конкретного вида оснастки. Снизить хрупборидных диффузионных покрытий можно кость за счет структурного регулирования при двухкомпонентном диффузионном насыщении поверхностных слоев стальных деталей бором и кремнием, когда среди высокотвердых хрупких боридов в структуре появляются относительно мягкие силишилы железа.

Процесс боросилицирования промышленных партий запрессовочных, распрессовочных и осадочных штамповых вставок по отработанным параметрам осуществлялся в условиях термического цеха инструментального производства ОАО «МТЗ». Проведенные дюраметрические исследования с использованием микродвердомера ПМТ-3 показали, что на образцах из стали 5ХНМ микротвердость рабочих поверхностей в результате боросилицирования составляла 13,5 ГПа. В то же время без химико-термической обработки после закалки с температуры 880 °C и отпуска 500 °C микротвердость исследованных сталей не превышала 4 ГПа.

Промышленные партии боросилицированных вставок использовались при сборке шарнирных соединений в механическом цехе № 4 ОАО «МТЗ». Результаты сравнительных испытаний запрессовочных, распрессовочных и осадочных штамповых вставок индекса 1450-5671 оценивались по количеству собранных шарнирных соединений (таблица 1).

Таблица 1 – Стойкости	ь штамповых	вставок и	из стали	5XHM
-----------------------	-------------	-----------	----------	------

Наименование оснастки	Стойкость без ХТО, количество собранных шарнирных соединений	Стойкость после XTO, количество собранных шарнирных соединений
Вставки индекса 1450-5671	250	750

Проведенные цеховые наблюдения показывают, что в результате применения боросилицированных вставок обеспечивается изготовление 750 шарнирных соединений. При этом каких либо сколов поверхностных слоев, как это имело место в случае борированных вставок, не обнаруживалось. В то же время у вставок без ХТО количество собранных шарнирных соединений не превышает 250.

Приведенные данные свидетельствует о повышении стойкости штамповых вставок в 3 раза с одновременным увеличением эксплуатационных периодов, приводящих к уменьшению объемов ремонтных работ, необходимых для замены вышедших из строя штамповых вставок на новые.

# Список литературы

1. Ситкевич, М. В. Совмещенные процессы химико-термической обработки с использованием обмазок / М. В. Ситкевич, Е. И. Бельский. – Минск: Выш. школа, 1987. – 156 с.

**2.** Григоров, П. К. Методика определения хрупкости борированного слоя / П. К. Григоров, А. И. Катханов. – В книге «Повышение надежности и долговечности деталей машин». – Ростов-на-Дону, 1972. – Вып. 16. – С. 97–98.

#### References

1. Sitkevich, M. V. Sovmeshchennye processy himiko-termicheskoj obrabotki s ispol'zovaniem obmazok [Combined processes of chemical-thermal treatment using coatings] / M. V. Sitkevich, E. I. Belsky. – Minsk: Vyshejshaya shkola Publ., 1987. – 156 p.

2. Grigorov, P. K. Metodika opredeleniia hrupkosti borirovannogo sloia [Method for determining the fragility of the borated layer] / P. K. Grigorov, A. I. Katkhanov. – In the book "Improving the reliability and durability of machine parts". – Rostov-on-Don, 1972. – Vol. 16. – P. 97–98.

Поступила 14.11.2022 Received 14.11.2022

# СПЛАВЫ СИСТЕМЫ Со-Cr ДЛЯ БИОСОВМЕСТИМЫХ МЕДИЦИНСКИХ ИЗДЕЛИЙ

### П. Е. ЛУЩИК, канд. техн. наук, И. В. РАФАЛЬСКИЙ, канд. техн. наук, В. Т. МИНЧЕНЯ, канд. техн. наук, А. Ю. КОРОЛЕВ канд. техн. наук РИУП «НТП БНТУ «Политехник»

Представлены результаты исследования сплавов на основе системы Со-Сг-W для получения биосовместимых изделий медииинского назначения. Показано, что сплавы системы Co-Cr-W перспективны для изготовления коронарных и сосудистых малоразмерных стентов со сложной геометрией и высокой радиальной жесткостью конструкции. Представлены результаты исследований процессов термической и электрохимической обработки Co-Cr-W сплавов с целью управления структурой поверхности и повышения свойств сплавов, предназначенных для изготовления хирургических имплантатов. Установлено, что формирующиеся при низкой кониентрации углерода в Co-Cr сплаве и образующие точечные неровности микронных и субмикронных размеров на поверхности имплантата рассеянные микровключения интерметаллидов на основе Co-Cr-W с увеличением температуры отжига от 1000 °С после до 1150 °С частично растворяются в растворе на основе кобальта, при этом существенно уменьшаются размеры включений. Морфология включений интерметаллидов после отжига при 1150 °C характеризуется более округлым, близким к сферическому, типом.

**Ключевые слова:** сплавы системы Co-Cr, имплантаты, сосудистые стенты, биосовместимость, термическая обработка, электрохимическая обработка.

### **Co-Cr ALLOYS FOR BIOCOMPATIBLE MEDICAL PRODUCTS**

P. E. LUSHCHIK, Ph. D. in Technical Sciences, I. V. RAFALSKI,
Ph. D. in Technical Sciences, V. T. MINCHENYA, Ph. D. in Technical Sciences,
A. Y. KOROLEV, Ph. D. in Technical Sciences
Science and Technology Park of BNTU "Polytechnic"

The results of the study of alloys based on the Co-Cr-W system for obtaining biocompatible medical products are presented. It has been shown that alloys of the Co-Cr-W system are promising for the manufacture of coronary and vascu-

lar small-sized stents with complex geometry and high radial rigidity of the structure. The results of studies of the processes of thermal and electrochemical treatment of Co-Cr-W alloys are presented in order to control the surface structure and improve the properties of alloys intended for the manufacture of surgical implants. It has been established that scattered Co-Cr-W microinclusions of intermetallic compounds formed at a low carbon concentration in the Co-Cr alloy and forming point irregularities of micron and submicron sizes on the implant surface with an increase in the annealing temperature from 1000 °C after to 1150 °C partially dissolve in a cobalt-based solution, while the size of the inclusions is significantly reduced. The morphology of intermetallic inclusions after annealing at 1150 °C is characterized by a more rounded, close to spherical type.

*Keywords:* alloys of the Co-Cr system, implants, vascular stents, biocompatibility, heat treatment, electrochemical treatment.

Исследование и разработка эффективных методов получения и обработки сплавов на основе системы кобальт-хром, изучение основных закономерностей эволюции их структуры и механических свойств является в настоящее время одним из наиболее динамично развивающихся научных направлений. Актуальность этих исследований объясняется острой востребованностью сравнительно доступных, коррозионностойких и биосовместимых металлических материалов с высокими показателями механических свойств для изготовления ответственных изделий медицинского назначения, таких как имплантаты для коронарной и сосудистой хирургии [1].

В настоящее время для изготовления биоимплантатов широко используются различные металлические, полимерные, керамические и композиционные материалы, которые применяют в стоматологии, ортопедии, пластической и реконструктивной хирургии, офтальмологии, хирургии сердечно-сосудистой системы, нейрохирургии, иммунологии, гистопатологии, экспериментальной хирургии и ветеринарии [1–8]. Функционирование имплантатов осуществляется в различных биологических средах с разной физико-химической природой, и решение проблем их биохимического и механического взаимодействия с органическими тканями и костным материалом представляет собой сложную задачу междисциплинарных фундаментальных исследований на стыке металловедения и термической обработки материалов, физико-химических процессов и технологий обработки поверхности сплавов, биологии и медицины. Надежность и долговечность биоимпланта определяется, прежде всего, показателями механических, трибологических, химических свойств и биологической совместимости материала. В случае частичной или полной потери работоспособности имплантата для восстановления функциональности системы обеспечения жизнедеятельности организма требуется повторное хирургическое вмешательство.

Выбор материала для изготовления имплантатов проводится в зависимости от назначения и функциональных требований с учетом комплексного влияния химического состава и структуры, состояния поверхности материала, его механических, трибологических, химических свойств и биологической совместимости [2]. Анализ публикаций, посвященных проблемам использования металлических материалов в медицинской практике, показывает, что сплавы на основе системы Со-Сг являются одними из наиболее перспективных для применения их при изготовлении элементов съемных протезов, высокопрочных тонких каркасных конструкций имплантатов, которые подвергаются повышенным цикличным нагрузкам (стенты коронарные и периферические, для венозных шунтов, эндопротезы коленного сустава, зубные протезы и др.) [3, 4].

Сплавы на основе системы Со-Сг имеют высокие значения механической прочности и пластичности, модуля упругости, износостойкости и коррозионной стойкости, превышающие показатели легированных сталей [2-6]. Помимо кобальта и хрома, эти сплавы, как правило, содержат легирующие добавки никеля, молибдена и других элементов. Несмотря на хорошие показатели механических свойств и коррозионную стойкость таких сплавов, считается, что при их взаимодействии с биологической средой живого организма в процессе коррозии выделяются токсичные соединения, что, в свою очередь, приводит к образованию раковых опухолей и другим нега-тивным процессам в организме [7, 8]. Так, в работе [7] отмечается, что широко используемый для ортопедии сплав Co-29Cr-6Mo-1Ni (ASTM F75-92) содержит 1 мас.% Ni, а ионы Ni и Co приводят к аллергическим реакциям. Помимо этого, Ni является канцерогенным элементом и уменьшение его содержания в сплавах системы Со-Сг-Мо является одним из возможных направлений решения проблемы токсичности имплантатов из сплавов на основе кобальта.

Влияние основных и легирующих элементов кобальт-хромовых сплавов при коррозии имплантатов в организме человека представлено в таблице 1.

Таблица 1 – Влияние основных и легирующих элементов кобальтхромовых сплавов на развитие негативных процессов в организме человека при коррозии имплантатов (по данным работ [7, 8])

Химический элемент	Проявляемый эффект		
Кобашт	Анемия, препятствует усвоению железа в системе		
KUUAJIBI	кровообращения, аллергические реакции		
Хром	Язвы, поражение центральной нервной системы		
Uman	Аллергические реакции, дерматиты, развитие		
пикель	опухолей		
Ванадий	Общетоксичен		
Алюминий	Эпилептические эффекты, болезнь Альцгеймера		

Особенностью использования имплантатов на металлической основе является то, что даже при отсутствии злокачественных опухолей в непосредственной близости около самого биоимплантата существует вероятность их формирования в других частях организма вследствие массопереноса высвобожденных ионов сплава. В связи с этим актуальной задачей является разработка новых и более безопасных составов металлических материалов для изготовления имплантатов, совершенствование методов их обработки, обеспечивающих более высокую коррозионную стойкость и биосовместимость по сравнению с существующими сплавами.

Повышение механических свойств и коррозионной стойкости Со-Сг сплавов можно обеспечить не только путем их дополнительного легирования, но также с помощью методов поверхностной обработки. Создание защитного слоя из TiN на поверхности изделий, используемых в стоматологии, по данным работы [9], позволяет повысить их коррозионную стойкость. Легирование Со-Сг сплавов некоторыми драгоценными металлами (золотом, платиной) также положительно влияет на коррозионную стойкость сплавов.

Существенное влияние на коррозионную стойкость и механические свойства Co-Cr сплавов оказывают процессы их термической обработки [10–12]. При отжиге сплава Co-Cr существенно увеличиваются прочностные свойства с ростом значений относительной деформации, снижается твердость, повышается однородность структуры.

По данным работы [11] после термической обработки сплава си-стемы Co-Cr-Mo (старение при 815 °C в течение 4 ч, растворение при 1120 °С в течение 1 ч) пластинчатые карбиды М<sub>23</sub>С<sub>6</sub> принимали более округлую форму и частично растворялись в растворе кобальта. В процентном выражении изменение содержания карбидов по-высилось с 9 до 1,76 % по объему при увеличении времени термической обработки до 6 ч. Однако, как показали результаты механических испытаний, длительное время термообработки на стадии растворения значительно снижает механические свойства, то есть предел прочности уменьшился с 745 до 611 МПа для 1 и 6 ч времени термической обработки, соответственно. Отмечено, что этот материал удовлетворяет требованиям биосовместимости, однако его механические свойства существенно зависят от химического соста-ва и параметров процесса обработки, что приводит к противоречивым данным и несоответствию между результатами работ различных исследователей. Показано, что микроструктура сплава в литом состоянии состоит из дендритной матрицы раствора α-кобальта и вторичных карбидов типа М23С6, разделенных межзеренными границами, имеющими блочно-пластинчатую морфологию. Указанные карбиды, их размеры, характер распределения и морфология определяют механизмы формирования механической прочности сплава.

Результаты исследований влияния термической обработки на фазовые соотношения, микроструктуру и твердость сплавов Со-Сг, легированных молибденом, представлены в работе [12]. Сплавы Со-Сг-Мо, также известные как сплавы ASTM F75 (Со-28Сг-6Мо), состоят из (%, мас.) 58–69 % Со, 26–30 % Сг, 5–7 % Мо и других элементов. Приводятся данные о том, что в этой системе Со обеспечивает высокий модуль упругости, Сг – биосовместимость и коррозионную стойкость, образуя защитный слой оксида хрома ( $Cr_2O_3$ ) на поверхности хирургического имплантата, в то время как Мо способствует повышению механических свойств. Механизм упрочнения сплавов Со-Сг, легированных молибденом, основан на упрочнении твердого раствора матрицы Со и дисперсионного упрочнения за счет образования карбидов  $M_{23}C_6$ . В соответствии с фазовой диаграммой Со-Сг хром имеет высокую растворимость в твердом кобальте, эти элементы образуют твердые растворы с высоким содержанием Со (фаза γ-Со с кристаллической структурой FCC и фаза ε-Со с кристаллической структурой HCP). Фаза ε-Со тверже, чем фаза γ-Со, и улучшает механические свойства. Сообщается, что присутствие вольфрама в составе сплава стабилизирует фазу ε-Со в матрице.

Опыт использования сплава системы Co-Cr, легированных вольфрамом, показал, что при малых размерах и сложной геометрии коронарных стентов, возможно обеспечить их требуемую радиальную жесткость конструкции хирургических имплантатов [13].

В настоящей работе изготовление заготовок сосудистых имплантатов (стентов) осуществляли с использованием системы лазерной обработки StarCut Tube Femto FX (ROFIN-BAASEL Lasertech GmbH & Co. KG, Германия) из тонкостенных трубок из сложнолегированного сплава системы Co-Cr (% мас.): Cr – 20,9; W – 14,8; Ni – 10,5; Mn – 1,2; Fe – 0,63; Si – 0,24; C – 0,07; Co – остальное) с наружным диаметром 1,8 и 2,8 мм, толщиной стенки 0,1 и 0,145 мм. Термическую обработку (отжиг) заготовок стентов осуществляли в вакуумной печи (давление до 10 бар) при температуре 1050 °C и 1150 °C.

При изготовлении коронарных и сосудистых имплантатов, подверженных повышенным циклическим нагрузкам, одной из важнейших характеристик является состояние их поверхностей. Сложная форма и малые размеры хирургических стентов являются основными проблемами обеспечения высокого качества поверхности с использованием механических способов обработки. Поэтому для поверхностной обработки стентов использовались электрохимические методы.

Заготовки сосудистых имплантатов после отжига подвергались предварительной промывке в ультразвуковой ванне и химической очистке (в растворе азотной 95,6 % и плавиковой кислот 4,4 %) с последующей электрохимической обработкой (ЭХО) в растворе соляной (4 %, мас.), серной кислот (8 %, мас.), этиленгликоля (88 %, мас.) при следующих параметрах: напряжение 12 В; плотность тока 1,5–1,8 мА/мм<sup>2</sup>; время единичного цикла обработки 8 с; количество циклов обработки 30–50. Окончательная очистка образцов сосудистых имплантатов включала промывку в дистиллированной воде с последующей обработкой в растворе соды (3–5 с) для удаления остатков кислотного раствора с поверхности заготовок после ЭХО с последующей финишной обработкой в дистиллированной воде в ультразвуковой ванне.

По результатам отработки процесса обработки Со-Сг имплантатов установлено, что формирующиеся при низкой концентрации углерода в Co-Cr сплаве и образующие точечные неровности микронных и субмикронных размеров на поверхности имплантата рассеянные микровключения интерметаллидов на основе Co-Cr-W (s-фаза) с увеличением температуры отжига от 1000 °С после до 1150 °С частично растворяются в растворе на основе кобальта, при этом существенно уменьшаются размеры включений. Морфология включений интерметаллидов после отжига при 1150 °C характериокруглым, близким сферическому, зуется более типом к (рисунки 1, 2).









Рисунок 1 – Результаты сканирующей электронной микроскопии (от вторичных электронов) поверхности образца Со-Сг сосудистых имплантатов после термической обработки (отжига): *а*, *б* – при 1000 °С; *в*, *г* – при 1050 °С



Рисунок 2 – Результаты сканирующей электронной микроскопии (от вторичных электронов) поверхности образца Со-Сг сосудистых имплантатов после термической обработки (отжига) (продолжение рисунка 1): *д*, *е* – при 1150 °С

Таким образом, процессы термической обработки Co-Cr-W сплавов в вакууме и электрохимические методы их поверхностной обработки являются эффективными способами изменения структуры поверхности и повышения свойств кобальт-хромовых сплавов, предназначенных для изготовления хирургических имплантатов.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, проект Т21УЗБГ-008 «Исследование механических свойств и биологической совместимости медицинских материалов на основе CoCr после термической и электрохимической обработки».

### Список литературы

1. Niinomi, M. Advances in Metallic Biomaterials: Processing and Applications / M. Niinomi, T. Narushima, M. Nakai. – Springer, 2015. – 281 p.

**2.** Материалы медицинских стентов: обзор / И. И. Папиров [и др.]. – Харьков: Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», 2010. – 40 с.

**3.** Cobalt-chromium alloys in fixed prosthodontics in Sweden / M. Kassapidou [et al.] // Acta Biomaterialia Odontologica Scandinavica. – 2017. – Vol. 3, iss. 1. – P. 53–62.

**4.** Высокие технологии на службе отечественной медицины / В. Т. Минченя [и др.] // Наука и инновации. – 2018. – № 5. – С. 21–23.

**5. Surface** properties and corrosion behavior of Co–Cr alloy fabricated with selective laser melting technique / Xianzhen Xin [et al.] // Cell Biochem. Biophys. – 2013. – Vol. 67. – P. 983–990.

**6. Effect** of rapid solidification and heat treatment on Co-20 wt. % Cr alloy for biomedical applications / A. L. Ramirez-Ledesma [et al.] // Journal of Physics: Conference Series 582 (2015) 012009. doi:10.1088/1742-6596/582/1/012009. – 5 p.

**7. Manivasagam, G.** Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention. – A Review / G. Manivasagam, D. Dhinasekaran, A. Rajamanickam // Recent Patents on Corrosion Science. – 2010. – No. 2. – P. 40–54.

**8. Migration** of corrosion products from modular hip prostheses. Particle microanalysis and histopathological findings / R. M. Urban [et al.] // Journal Bone Joint Surgery. – 1994. – Vol. 76-A, No. 9. – P. 1345–1359.

**9. Reimann, L.** Electrochemical and spontaneous passivation of the cocr alloy as corrosion protection / L. Reimann // Applied Engineering Letters. -2017. -Vol. 2, No. 1. - P. 43-47.

10. Simulated Porcelain Firing of Co-Cr Alloy / V. Dave [et al.] // Iranian Journal of Materials Science & Engineering. -2019. - Vol. 16, No. 4. -P. 36-42.

**11. Influence** of heat treatments on mechanical properties of a biocompatility alloy ASTM F75 / Y. Bedolla-Gil [et al.] // Revista Mexicana de Fisica. -2009. -Vol. 55, No. 1. -P. 1-5.

**12. Yildirim, M.** Effect of aging time on phase transformation, microstructure and hardness of Co-Cr-Mo alloys / M. Yildirim, A. Keles // Selcuk University Journal of Engineering Science and Technology. – March, 2019. – P. 146–153.

**13. Microstructure,** mechanical property and metal release of As-SLM CoCrW alloy under different solution treatment conditions / Yanjin Lu [et al.] // Journal of the mechanical behavior of biomedical materials. – 2016. – Vol. 55. – P. 179–190.

## References

**1. Niinomi, M.** Advances in Metallic Biomaterials: Processing and Applications / M. Niinomi, T. Narushima, M. Nakai. – Springer, 2015. – 281 p.

**2.** *Materialy medicinskih stentov: obzor* [Materials of medical stents: review] / I. I. Papirov [et al.]. – Harkov: Nacionalny Nauchny Centr «Harkovskiy phiziko-tehnicheskiy institute» Publ., 2010. – 40 p.

**3. Cobalt-chromium** alloys in fixed prosthodontics in Sweden / M. Kassapidou [et al.] // Acta Biomaterialia Odontologica Scandinavica. – 2017. – Vol. 3, iss. 1. – P. 53–62.

**4.** *Vysokie* tehnologii na sluzhbe otechestvennoy mediciny [High technologies in the service of domestic medicine] / V. T. Minchenya [et al.] // *Nauka i innovacii = Science and innovation.* – 2018. – No. 5. – P. 21–23.

**5.** Surface properties and corrosion behavior of Co–Cr alloy fabricated with selective laser melting technique / Xianzhen Xin [et al.] // Cell Biochem. Biophys. – 2013. – Vol. 67. – P. 983–990.

**6. Effect** of rapid solidification and heat treatment on Co-20 wt. % Cr alloy for biomedical applications / A. L. Ramirez-Ledesma [et al.] // Journal of Physics: Conference Series 582 (2015) 012009. doi:10.1088/1742-6596/582/1/012009. – 5 p.

**7. Manivasagam, G.** Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention. – A Review / G. Manivasagam, D. Dhinasekaran, A. Rajamanickam // Recent Patents on Corrosion Science. – 2010. – No. 2. – P. 40–54.

**8. Migration** of corrosion products from modular hip prostheses. Particle microanalysis and histopathological findings / R. M. Urban [et al.] // Journal Bone Joint Surgery. – 1994. – Vol. 76-A, No. 9. – P. 1345–1359.

**9. Reimann, L.** Electrochemical and spontaneous passivation of the cocr alloy as corrosion protection / L. Reimann // Applied Engineering Letters. -2017. -Vol. 2, No. 1. - P. 43-47.

10. Simulated Porcelain Firing of Co-Cr Alloy / V. Dave [et al.] // Iranian Journal of Materials Science & Engineering. -2019. - Vol. 16, No. 4. -P. 36-42.

**11. Influence** of heat treatments on mechanical properties of a biocompatility alloy ASTM F75 / Y. Bedolla-Gil [et al.] // Revista Mexicana de Fisica. -2009. - Vol. 55, No. 1. - P. 1-5.

12. Yildirim, M. Effect of aging time on phase transformation, microstructure and hardness of Co-Cr-Mo alloys / M. Yildirim, A. Keles // Selcuk University Journal of Engineering Science and Technology. – March, 2019. – P. 146–153.

**13. Microstructure,** mechanical property and metal release of As-SLM CoCrW alloy under different solution treatment conditions / Yanjin Lu [et al.] // Journal of the mechanical behavior of biomedical materials. – 2016. – Vol. 55. – P. 179–190.

> Поступила 19.10.2022 Received 19.10.2022

## МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВ

#### С. Н. ЯНКЕВИЧ

# ОАО «Приборостроительный завод Оптрон» А. Д. ГЛАДИНОВ

Белорусский национальный технический университет

Исследованы механические свойства композиционных материалов на основе полиуретанов в зависимости от содержания различных наполнителей. Установлено, что перспективным армирующим наполнителем являются арамидные волокна, которые позволяют увеличить предел прочности полиуретана на разрыв до 2,5 раз.

**Ключевые слова:** полиуретаны холодного отверждения, армирование, наполнители, арамидные волокна, механические свойства.

## MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITE POLYURETHANE-BASED MATERIALS

S. N. YANKEVICH JSC "Instrument-making plant Optron" A. D. GLADINOV Belarusian National Technical University

The mechanical properties of composite materials based on polyurethanes depending on the content of various fillers are studied. It has been established that aramid fibers are a promising reinforcing filler which allow increasing the tensile strength of polyurethane up to 2.5 times.

*Keywords:* cold-cured polyurethanes, reinforcement, fillers, aramid fibers, mechanical properties.

**Введение.** Современными материалами, отвечающими все более возрастающим требованиям к деталям и узлам наземного электротранспорта, являются полимеры, поскольку их конструкционные и прочностные свойства в ряде случаев не уступают металлам и, кроме того, они имеют низкую плотность. Такие материалы позволяют

в широких пределах варьировать их физико-механические свойства путем армирования различными наполнителями. В частности, перспективным полимерным материалом для производства деталей персонального электротранспорта является полиуретан. Использование при изготовлении деталей эластомеров, в частности, полиуретана, позволит снизить уровень стоимости электротранспорта. Полиуретаны нашли широкое применение в машиностроении, но и они не лишены недостатков, поскольку обладают сравнительно невысокими механическими свойствами, а также склонны к накоплению остаточных пластических деформаций под действием длительных механических воздействий. Нивелировать указанные недостатки можно путем правильного выбора армирующих наполнителей, то есть разработки новых составов композиционных полимерных материалов (КПМ), исследования влияния их формы (порошки, волокна) и концентрации на свойства полиуретана, что является целью настоящей работы.

Основными тенденциями в разработке и применении многофункциональных КПМ, являются:

 преимущественное использование материалов, наполненных стекло- или углеволокнами в комбинации с другими функциональными добавками;

 – создание смесей на основе термодинамически несовместимых термопластов с использованием функционализированных полимеров в качестве компатибилизаторов.

– разработка КПМ с учетом специфических технических требований заказчика («материал под изделие»);

 – определение оптимальных, с точки зрения прочности и износостойкости, размеров волокна, его концентрации, ориентации и распределения в матрице;

– проведение ускоренных испытаний изделий из КПМ.

Из-за отсутствия по вновь создаваемым КПМ данных о кратковременной и длительной усталостной прочности и износостойкости, результаты кратковременных усталостных испытаний (порядка 10<sup>6</sup> циклов перемены напряжений) дополняют данными, полученными при статических испытаниях композита на растяжение, а расчет композитных изделий на износостойкость и прочность при статическом изгибе ведут с использованием двухуровневого метода расчета, в соответствии с так называемым гибридным наполнением конструкционных термопластов. На 1-ом (микромеханическом) уровне определяют характеристики, которые используются в качестве исходных данных для анализа напряженно-деформированного 2-го (макромеханического) уровня, включая микроскопию и схематизацию структуры композита, диагностику деформационных свойств и верификацию модели.

Так в работе [1] для расчетов характеристик безвоздушных шин методом конечных элементов были использованы характеристики механических свойств полиуретановых эластомеров разных марок. При нормальной нагрузке P = 4 кH, соответствующей приходящейся на колесо легкового автомобиля, нормальный статический прогиб h безвоздушной шины из эластичного полиуретана СКУ-ПФЛ-100 составляет 20 мм. При этом статическая жесткость C = 200 кH/м. Для сравнения: нормальный прогиб пневматической шины БЛ-85 175/70R13 при указанной нагрузке и номинальном давлении воздуха составляет 34 мм, а статическая жесткость C = 117,6 кH/м.

При той же нагрузке прогиб безвоздушной шины из полиуретана СУРЭЛ ТФ-235 h = 5,0 мм ее статическая жесткость C = 800 кН/м, что ведет к ухудшению плавности хода. Кроме того, жесткий и твердый протектор, как показали испытания безвоздушных шин, сильно повышает шум при езде по дорогам с твердыми покрытиями.

сильно повышает шум при езде по дорогам с твердыми покрытиями. При использовании полиуретана СУРЭЛ ТФ-228 упругие свойства и несущая способность безвоздушной шины были близки к пневматической шине (*h* = 28 мм, *C* = 140 кH/м).

В работе [2] рассмотрены современные подходы к описанию анизотропии механических свойств ориентированного композиционного материала. Установлено, что наибольшие радиальные деформации колесный движитель из КПМ на основе стеклопластика, нагруженный вертикальной силой, испытывает при движении по твердой поверхности. Максимальные допустимые эквивалентные напряжения при этом определяются способностью стеклопластика сопротивляться циклическим нагрузкам.

В работе [3] приведены результаты компьютерного моделирования вертикального статического нагружения самонесущей непневматической шины при взаимодействии с твердым основанием. Созданы компьютерные 3d-модель и конечно-элементная модель непневматической шины и стального диска. Получены значения деформаций и эквивалентных напряжений, возникающих в модели колеса, определен характер деформации упругих элементов шины. Построена зависимость вертикальной нагрузки на колесе от вертикального перемещения, определена вертикальная жесткость колеса.

В статье [4] проанализировано 43 возможных сценария с параметрами оптимизации: напряжение во всех точках безвоздушной шины меньше предела прочности при минимальной ее массе. Количество сценариев и время анализа напрямую связаны с возможностями вычислительной системы. Максимальная деформация при заложенных нагрузках составила 4 мм без разрушений.

В работе [5] приведена модель многоспицевой безвоздушной шины, обладающей характеристиками прочности и жесткости, сравнимыми с традиционными пневматическими шинами. Начальные параметры конструкции спиц определены аналитически без учета их совместной работы. Далее методом конечных элементов (МКЭ) проведен анализ напряженного состояния и уточнены геометрические параметры спиц. Получена нелинейная нагрузочная характеристика колеса при использовании спиц, имеющих возможность контакта между собой. Прочность и жесткость финальной конструкции спиц из стеклопластика проверена на двух основных режимах работы транспортного средства.

Моделирование различных конструкций безвоздушных шин с использованием метода конечных элементов позволяет получить приближенные решения, зависящие от размеров и числа элементов сетки, погрешности определения механических характеристик эластичных полиуретанов, размеров, формы и количества спиц и других факторов.

Материалы и методики исследований. В качестве полимерной матрицы для исследования использовали полиуретан (ПУ) марки Smooth-Cast 300 Series, предел прочности на разрыв которого составляет 21 МПа. В качестве армирующих материалов использовали порошки различных материалов, которые вводили в полимерную полиуретановую композицию при постоянном перемешивании, а также волокна, которые перед заливкой полиуретана укладывали в специально изготовленную из силикона форму, размеры полости в которой соответствовали размерам образцов типа 1А по ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012) (рисунок 1).

В качестве наполнителей использовали порошки оксида алюминия, волластонита, кварца и карбида кремния (SiC) разного фракционного состава. Кроме того использовали сверхвысоко-молекулярный полиэтилен (СВМПЭ) (таблица 1).



Рисунок 1 – Образец типа 1А по ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012)

Таблица 1 – Составы исследованных	к композиционных	материалов
на основе полиуретана		

Номер	Наполнитали	Размер	Содержание
состава	Паполнитель	частиц, мкм	наполнителя, мас. %
1	без наполнителя	_	-
2	железо	100	10
3	медь	100	10
4	оксид алюминия	1	10
5	волластонит	10	10
6	кварц	10	10
7	СВМПЭ	_	1 слой

Изготовление образцов осуществлялось путем заливки полиуретановой смолы в форму, сушки и отверждении при комнатной температуре в течение 3–6 ч. Испытание на разрыв осуществлялось на разрывной машине WDW–100 Е. Для крепления образцов в разрывной машине были использованы универсальные клиновидные захваты. Деформация образцов проводилась со скоростью 2 мм/мин. Удлинение определяли по перемещению траверсы.

Микроструктуру полученных композиционных материалов изучали методом оптической микроскопии на шлифах с дисперсными наполнителями в поперечном направлению оси образцов сечении.

Результаты исследований. Испытания КПМ из упрочненного порошками полиуретана показали, что наибольшими характеристи-

ками предела прочности при растяжении обладают образцы из исходного ПУ и упрочненные введением СВМПЭ (23,5 и 27 МПа соответственно), а наибольшие модули упругости получены при введении порошка меди и СВМПЭ (0,69 и 0,9 ГПа).

Установлено, что образцы композитов с волокнами, в отличие от образцов, упрочненных порошками оксида алюминия и меди, имели дефекты в виде пор и раковин вследствие плохой смачиваемости волокон полимером при литье. Введение порошков увеличивает время затвердевания литых образцов в 2 раза (до 6 ч), что может быть связано с увеличением теплоемкости композиционных материалов.

Испытания на разрыв образцов, армированных порошками карбида кремния, по сравнению с упрочнением порошками металлов, показали, что их предел прочности снижается до 13–15 МПа, что связано с высокой дисперсностью порошков SiC (таблица 2).

Таблица 2 – Результаты испытаний композиционных материалов на основе полиуретана, упрочненных карбидом кремния

		Предел	Среднее		Среднее
N⁰	Армирующий	прочности	значение	Модуль	значение
образ-	материал		предела	упругости,	модуля
ца	материал		прочности,	ГПа	упругости,
		ние, Ivii ia	МΠа		ГПа
1	SiC (крупные	7	7	0,606	0,606
4	питиј	4		0.010	
4		4		0,318	
5	SiC	4	4	0,240	0,274
6		4		0,265	
7	SiC	15	145	0,974	0.079
8	(0-32 мкм)	14	14,5	0,983	0,978
9	R:C	13		0,947	
10	51C	14	13,3	0,867	0,922
11	(0-150 MKM)	13		0,952	

Микроструктуры образцов композиционных материалов 1–6 представлены на рисунке 2.



Рисунок 2 – Микроструктура композиционных материалов на основе полиуретана: 1-6 – составы образцов по таблице 1

Сравнение полученных результатов с приведенными в работе [6] показало, что при использовании в качестве наполнителей оксидов CuO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в количестве 1 мас.% предел прочности ПУ марки СКУ ПФА-100 повышается с 3,5 МПа до 5,0 и 4,5 МПа соответственно.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что для изготовления спиц безвоздушных шин электросамокатов целесообразно использовать композиты на основе полиуретана с добавлением порошка меди или СВМПЭ ввиду их высокой упругости и эластичности. Для изготовления обода колеса необходимо использовать базовый литьевой полиуретан и полиуретан с армированием СВМПЭ ввиду их максимальной прочности.

В качестве волокнистых армирующих материалов при дальнейших исследованиях использовали: арамидные волокна, капроновую нить, хлопчатобумажную нить, композиционную фибру, нейлоновую нить.

Внешний вид образцов из КПМ с различными армирующими волокнистыми материалами приведен на рисунках 3 и 4.



Рисунок 3 – Внешний вид образцов из полиуретана с арамидными волокнами



Рисунок 4 – Внешний вид образцов из полиуретана с различными армирующими наполнителями

Результаты испытаний механических свойств образцов КПМ на основе полиуретана холодного отверждения, упрочненных волокнами, приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты испытаний КПМ на основе полиуретана, упрочненных волокнами из различных материалов

N⁰	Армирующий	Предел	Среднее	Модуль	Среднее
об-	материал	прочности	значение	упруго-	значение
разца	-	на растя-	предела	сти, ГПа	модуля
		жение,	прочно-		упруго-
		МΠа	сти, МПа		сти, ГПа
1		26		_	
2		29	24	_	_
3		17		_	
4		64		1,53	1,048
5	арамидные	53	51,3	0,977	
6	волокна	37		0,915	
7		53		0,906	0,911
8		37	43,6	0,723	
9		41		1,105	
10		22		0,520	0,636
11	капроновая	33	34	0,587	
12	НИТЬ	47	1	0,803	
14	нейлоновая	21	21	0.465	0.465
	нить	21	21	0,465	0,465
15		25		0,520	
16	нить х/б	16	24,3	0,517	0,599
17		32		0,762	
18	композицион-	6	5.5	0,607	0,458
19	ная фибра	5	3,3	0,309	

При анализе полученных данных, приведенных в таблице 3, видно, что наибольшими значениями предела прочности на разрыв обладают образцы, армированные арамидными волокнами. При их введении предел прочности повышается в 1,2–2,4 раза по сравнению с аналогичными показателями для других волокон. Характер изменения зависимости удлинения от приложенной нагрузки практически для всех образцов имеет сходный характер, но исключением в данном случае являются образцы, армированные композиционной фиброй. Для них характерно наличие площадок и перегибов, что, скорее всего, связано с хаотичностью расположения волокон и
малой их длиной, что приводит к ступенчатому разрушению. При этом предел прочности образцов снижается до 5 МПа.

Для исследования влияния концентрации волокон на свойства композиционного материала были выбраны арамидные волокна, как показавшие наиболее высокие механические свойства. Образцы изготавливались по той же схеме, что и предыдущие.

Результаты исследований зависимости предела прочности от концентрации арамидных волокон приведены в таблице 4.

Установлено увеличение предела прочности образцов при повышении содержания армирующих волокон. При этом максимальные показатели предела прочности соответствуют образцу 2.3 (98 МПа, таблица 4), имеющему максимальное наполнение арамидными волокнами. Отмечено, что разрушение пришлось на зажатую клиньями часть образцов. Скорее всего, это явление связано с дополнительными напряжениями, обусловленными клиновыми захватами.

Таблица 4 –	- Результаты	испытаний	механических	свойств	КПМ
на основе по.	лиуретана, уп	рочненных а	арамидными во.	локнами	

Образец	Армирующий	Предел прочности	Модуль упругости,
N⁰	материал	на растяжение, МПа	ГПа
1.1		21	0,506
1.2	арамидные	41	1,373
1.3	волокна	22	1,348
2.1		46	1,710
2.2	арамидные	58	2,054
2.3	волокна	98	0,676

В то же время образцы, упрочненные карбидом кремния, имели предел прочности в 2 раза выше, чем упрочненные фиброй. Это, повидимому, связано с тем, что фибра плохо смачивается полиуретаном и разрыв при испытании происходит по границам раздела наполнителя и матрицы.

Заключение. Проведенные эксперименты показали, что наиболее эффективным армирующим материалом являются арамидные волокна, которые позволяют повысить предел прочности на растяжение до 2,4 раза в сравнении с другими исследованными армирующими материалами. Полученные в ходе экспериментов данные могут стать базой для разработки новых композиционных полимерных материалов на основе полиуретанов холодного отверждения и найти применение при производстве безвоздушных шин электротранспорта.

## Список литературы

**1.** Мазур, В. В. Моделирование и расчет безвоздушных шин из эластичных полиуретанов / В. В. Мазур // Научно-технический вестник Брянского государственного университета. – 2020. – № 1. – С. 93–108.

2. Карташов, А. Б. Исследование режимов качения колеса из композиционных материалов на основе стеклопластика / А. Б. Карташов, Г. О. Котиев, А. А. Смирнов // Журнал Ассоциации Автомобильных инженеров. – 2009. – № 4 (57). – С. 40–43.

**3. Оценка** деформации колеса, оснащенного непневматической шиной при компьютерном моделировании вертикального статического нагружения / А. В. Михеев [и др.] // Труды Нижегородского государственного технического университета им Р. Е. Алексеева. – 2015. – № 2 (109). – С. 162–169.

**4. Янкевич, С.** Наноструктурированные материалы и аддитивные технологии для персонального электротранспорта / С. Янкевич // Наука и инновации. – 2021. – № 1. – С. 34–41.

**5.** Абдрахимов, Р. Р. Многоспицевая безвоздушная шина из композита: прочность и жесткость / Р. Р. Абдрахимов, В. А. Цитцер, С. Б. Сапожников // Вестник ЮУрГУ. Серия «Машиностроение». – 2016. – Т. 16, № 4. – С. 5–12.

**6.** Бурдикова, Т. В. Исследование влияния нанооксидов металлов на эксплуатационные характеристики композиционных материалов на основе полиуретанов / Т. В. Бурдикова, Л. А. Зенитова, С. С. Ившин // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2020. – Т. 63. – Вып. 10. – С. 64–70.

#### References

**1. Mazur, V. V.** *Modelirovanie i raschjot bezvozdushnyh shin iz jelastichnyh poliuretanov* [Modeling and calculation of airless tires made

of elastic polyurethanes] / V. V. Mazur // Scientific and Technical Bulletin of the Bryansk State University. – 2020. – No. 1. – P. 93–108.

**2. Kartashov, A. B.** Issledovanie rezhimov kachenija kolesa iz kompozicionnyh materialov na osnove stekloplastika [Investigation of rolling modes of wheels made of composite materials based on fiber-glass] / A. B. Kartashov, G. O. Kotiev, A. A. Smirnov // ZHurnal Associacii Avtomobil'nyh inzhenerov = Journal of the Association of Automotive Engineers. – 2009. – No. 4 (57). – P. 40–43.

**3.** Ocenka deformacii kolesa, osnashhennogo nepnevmaticheskoj shinoj pri komp'juternom modelirovanii vertikal'nogo staticheskogo nagruzhenija [Evaluation of the deformation of a wheel equipped with a nonpneumatic tire in computer modeling of vertical static loading] / A. V. Mikheev [et al.] // Trudy Nizhegorodskogo gosudarstvennogo universiteta im. R. E. Alekseeva = Proceedings of the Nizhny Novgorod State Technical University named after R. E. Alekseev. – 2015. – No. 2 (109). – P. 162–169.

**4. Yankevich, S.** Nanostrukturirovannye materialy i additivnye tehnologii dlja personal'nogo jelektrotransporta [Nanostructured materials and additive technologies for personal electric transport] / S. Yankevich // Nauka i innovacii = Science and Innovation. 2021. – No. 1. – P. 34–41.

**5.** Abdrakhimov, R. R. *Mnogospicevaja bezvozdushnaja shina iz kompozita: prochnost' i zhestkost'* [Multi-spoke airless composite tire: strength and rigidity] / R. R. Abdrakhimov, V. A. Tsitzer, S. B. Sapozh-nikov // Vestnik YUzhno-ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Seri-ya "Mashchinostroenie" = Bulletin of SUSU. The series "Machinebuilding". – 2016. – Vol. 16, No. 4. – P. 5–12.

**6. Burdikova, T. V.** Issledovanie vlijanija nanooksidov metallov na jekspluatacionnye harakteristiki kompozicionnyh materialov na osnove poliuretanov [Investigation of the effect of metal nanoxides on the performance characteristics of composite materials based on polyurethanes] / T. V. Burdikova, L. A. Zinitova, S. S. Ivshin // Izvestiya vuzov. Himiya i himicheskaya tekhnologiya = News of higher educationl istitutions. Chemistry and chemical technology. – 2020. – Vol. 63. – Vyp. 10. – P. 64–70.

Поступила 01.11.2022 Received 01.11.2022

## АНАЛИЗ ПОКАЗАТЕЛЕЙ, ВЛИЯЮЩИХ НА УДАРНУЮ ВЯЗКОСТЬ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СТАЛИ Х70 ДЛЯ ГАЗОНЕФТЕПРОВОДНЫХ ТРУБ. СООБЩЕНИЕ 1. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА В МИКРОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ НА ТЕМПЕРАТУРУ НАЧАЛА И ОКОНЧАНИЯ ПРЕВРАЩЕНИЯ АУСТЕНИТА ПРИ РАЗНОЙ СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ

Е. С. ГОЛУБЦОВА, д-р техн. наук, А. Н. ШАВЕЛЬ, канд. физ.-мат. наук Белорусский национальный технический университет

Проведен статистический анализ влияния содержания углерода, скорости охлаждения зоны термического влияния, температуры испытания на ударную вязкость сварных соединений стали X70 для газонефтепроводных труб.

**Ключевые слова:** ударная вязкость, сварные соединения, скорость охлаждения, дуговая сварка под флюсом, матрица плана, статистическая обработка результатов эксперимента, газонефтяные трубы из стали X70.

## ANALYSIS OF INDICATORS AFFECTING THE IMPACT STRENGTH OF WELDED JOINTS OF X70 STEEL FOR GAS AND OIL PIPELINE PIPES. REPORT 1. INVESTIGATION OF THE EFFECT OF CARBON CONTENT IN LOW-ALLOY STEELS ON THE TEMPERATURE OF THE BEGINNING AND END OF THE TRANSFORMATION OF AUSTENITE INTO WELDED PIPE JOINTS AT DIFFERENT COOLING RATES

 E. S. GOLUBTSOVA, Dr. of Engineering Sciences,
A. N. SHAVEL, Ph. D. in Physical and Mathematical Sciences Belarusian National Technical University

A statistical analysis of the influence of carbon content, cooling rate of heat affected zone metal, test temperature on the impact strength of welded joints of X70 steels for gas and oil pipeline pipes was carried out.

**Keywords:** impact strength, welded joints, cooling rate, submerged arc welding, plan matrix, statistical processing of experimental results, gas and oil pipes made of steel X70.

На каждом этапе совершенствования технологии транспорта нефти и газа, конструктивных проектных решений и методов строительства трубопроводов выдвигались все более высокие требования как к составу материала трубных сталей, так и к трубам, из них изготовленным. Увеличение диаметра труб, протяженности магистралей и давления, толщины стенки труб, освоение месторождений в северных широтах, усовершенствование сварочных технологий вызвали изменения не только к требованиям механических показателей, химическому составу сталей, но и к технологии изготовления труб, а также к методам и средствам контроля качества продукции.

Одной из наиболее сложных задач при изготовлении газонефтяных труб, с точки зрения технологии их сварки, является удовлетворение требованиям нормативных показателей ударной вязкости металла зоны термического влияния (ЗТВ) сварных соединений [1].

Целью работы является исследование вида материала, скорости охлаждения ( $v_{\text{охл}}$ ) металла, ЗТВ сварных соединений труб и температуры испытания (t, °C) на ударную вязкость (KCV, Дж/см<sup>2</sup>) этих соединений.

Для этого образцы, вырезанные из стали толщиной 25–30 мм поперек направления прокатки (цилиндрической формы диаметром 10 мм или прямоугольной формы сечением 10×10 мм), нагревали со скоростью 40 °C/с. Максимальная температура нагрева образцов при имитации сварочных циклов составляла 1300 °C. Время выдержки при этой температуре составляло 1 с.

Скорость охлаждения металла образцов в диапазоне температур 800–500 °С ( $v_{\text{охл 8/5}}$ ) выбирали исходя из режимов дуговой сварки под флюсом, реально применяемых при изготовлении прямошовных труб большого диаметра. С целью определения пределов измерения этого фактора выполнен расчет  $v_{\text{охл 8/5}}$  для типовых режимов пятидуговой сварки наружных швов труб толщиной стенки 22–36 мм при исходной температуре свариваемых кромок в пределах от 20 до 100 °С. В расчетах использовали известную формулу [2], по которой определяли время пребывания металла в указанном диапазоне  $t_{8/5}$ :

$$t_{8/5} = \frac{\eta^2}{4\pi\lambda\rho c} \left(\frac{U\cdot I}{V}\right)^2 \frac{1}{d^2} \left[ \left(\frac{1}{500-t_0}\right)^2 - \left(\frac{1}{800-t_0}\right)^2 \right],$$

где η – тепловой КПД сварки, принятый равным 1 для сварки под флюсом;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности стали, равный 3,8·10<sup>-4</sup> КДж/(см·град);  $\rho$  – плотность стали, г/см<sup>3</sup>; *с* – удельная теплоемкость стали, Дж/(г·град);  $\rho c = 0,005$  кДж/(см<sup>2</sup>·град); *d* – толщина листа, см;  $t_0$  – исходная температура металла перед сваркой, °C; UI / V – погонная энергия процесса сварки.

Скорость охлаждения *v*<sub>охл 8/5</sub> определяли как величину, обратную времени пребывания металла в диапазоне температур 800–500 °C.

Исследовали реакцию на термический цикл многодуговой сварки стали типа К60 (X70) различных изготовителей, условно обозначенную буквенными индексами А, Б, В, Г (таблица 1).

Условный шифр образца	С	Mn	Si	Р	S	Ni	Ti	Мо	Nb	V
A	0,032	1,79	0,27	0,011	0,001	0,21	0,019	< 0,03	0,050	0,032
Б	0,045	1,79	0,23	0,012	0,002	0,21	0,013	< 0,03	0,054	0,038
В	0,080	1,62	0,11	0,014	0,002	0,23	0,012	< 0,03	0,038	< 0,02
Г	0,076	1,53	0,26	0,008	0,002	0,20	0,013	0,11	0,043	0,040

Таблица 1 – Химический состав исследуемых сталей, мас.%

Температуру начала и конца превращения аустенита металла образцов стали исследовали при разной температуре  $t_{8/5}$  и скорости охлаждения  $v_{\text{охл}}$ , °С/с (таблица 2).

Таблица 2 — Температура начала и окончания превращения аустенита при разной скорости охлаждения

Шифр образца	$y_1 = t_{\rm H}, ^{\circ}{\rm C}$	$y_2 = t_{\rm K}, ^{\circ}{\rm C}$	$\Delta y_1$	$\Delta y_2$	$\Delta y_1 \Delta y_2$	$\Delta y_1^2$	$\Delta y_2^2$
1	2	3	4	5	6	7	8
А	664	439	-9	-33	297	1089	81
(0,032 %	671	456	-2	-16	32	256	4
C)	696	499	23	27	621	729	529

1	2	3	4	5	6	7	8
Б	654	453	-17	-19	323	361	289
(0.045 % C)	682	485	9	13	117	169	81
( )	695	509	22	37	814	1369	484
	700	510	27	38	1026	1444	729
	702	512	29	40	1160	1600	841
В	650	480	-23	8	-184	64	529
(0,08 % C)	659	491	-14	19	-266	361	196
· · · · ·	660	492	-13	20	-260	400	169
	707	500	34	28	952	784	1156
Г	656	432	-17	-40	680	1600	289
(0,076 % C)	657	435	-16	-37	592	1369	256
( )	659	440	-14	-32	448	1024	196
	660	445	-13	-27	351	729	169
	670	450	-3	-22	66	484	9
Σ	11441	8028			6769	14316	6016
Среднее значение	673	472					

Полученные результаты позволяют предположить, что между температурой начала  $t_{\rm H}$  и окончания  $t_{\rm k}$  превращения металла существует корреляционная связь.

Коэффициент корреляции *r* между этими параметрами, определяемый по формуле

$$r = \frac{\sum_{i=1}^{n} (y_1 - \overline{y}_1)(y_2 - \overline{y}_2)}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n} (y_1 - \overline{y}_1)^2 \sum_{i=1}^{n} (y_2 - \overline{y}_2)^2}},$$

где n – число опытов (у нас n = 17),  $y_1$  и  $y_2$  – значения  $t_{\rm H}$  и  $t_{\rm K}$ ;  $\overline{y}_1$  и  $\overline{y}_2$  – их средние значения, оказался равным 0,73, что больше критического (табличного) значения  $r_{\rm kp} = 0,5751$  даже при уровне доверия  $\alpha = 0,01$  и n = 17. При  $\alpha = 0,05$   $r_{\rm kp} = 0,46$  и, следовательно, зависимость между  $t_{\rm H}$  и  $t_{\rm K}$  можно выразить уравнением регрессии

$$t_{\rm K} = b + b_1 t_{\rm H} = -281, 6 + 1, 12t_{\rm H}.$$

Коэффициенты этого уравнения определялись по формулам:

$$b_{1} = \frac{\sum (y_{1} - \overline{y}_{1})(y_{2} - \overline{y}_{2})}{\sum (y_{1} - \overline{y}_{1})^{2}};$$
  
$$b = \overline{y}_{2} - b_{1} \cdot \overline{y}_{1}.$$

Кроме того, пользуясь данными таблицы 2, можно установить связь между  $t_{\rm H}$ ,  $t_{\rm K}$  и маркой материала (например А и Б), температурой охлаждения  $t_{8/5}$  или скоростью охлаждения  $v_{\rm охл}$ .

Для этого составим матрицу плана 2×3, где 2 – два уровня фактора  $x_1$ :  $x_1 = -1$  (образец А);  $x_1 = 1$  (образец Б), а 3 – три уровня фактора  $x_2$ :  $x_2 = -1$  ( $t_{8/5} = 10$ );  $x_2 = 0$  ( $t_{8/5} = 25$ );  $x_2 = +1$  ( $t_{8/5} = 45$ ) (таблица 3).

Шифр образца	N образца	$x_1$	<i>x</i> <sub>2</sub>	$x_1 x_2$	$x_2^2$	$y_1 = t_{\rm H}$	$y_2 = t_{\kappa}$
А	1 2 3			+ 0 -	+ 0 +	664 671 696	439 456 500
Б	4 5 6	++++++	- 0 +	-0 +	+ 0 +	656 682 695	453 485 504
$\sum_{l}$		2	71	7	2711	4064	-
Σ	2	47 (1 <i>Y</i> )	112 (2 <i>Y</i> )	-10 (12 <i>Y</i> )	1896 (22 <i>Y</i> )	(0Y)	2837 (0Y)

Таблица 3 – Матрица плана 2×3 (материал А и Б)

Обработку результатов этих опытов проводили по методике работы [3].

Коэффициенты уравнения  $y_i = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{12} x_1 x_2 + b_{22} x_2^2$ определяли по формулам:

$$b_0 = A_0(0Y) - A_{01}(11Y) - A_{02}(22Y); \tag{1}$$

$$b_1 = A_1(1Y); b_2 = A_2(2Y);$$
 (2)

$$b_{12} = A_{12}(12Y); \tag{3}$$

$$b_{11} = A_{11}(11Y) - A_{01}(0Y); b_{22} = A_{22}(22Y) - A_{02}(0Y),$$
(4)

где  $A_{0,} A_{01} \dots A_{22}$  брали из [3], а (0*Y*), (1*Y*)...(22*Y*) – суммы произведений столбцов  $y_i$  на соответствующие столбцы матрицы ( $x_1, x_2, x_1x_2, x_2^2$ ) (см. таблицу 3). Для плана 2×3: N = 6;  $A_0 = 0,5$ ;  $A_{01} = 0$ ;  $A_{02} = 0,5$ ;  $A_1 = 0,1667$ ;  $A_2 = 0,25$ ;  $A_{12} = 0,25$ ;  $A_{11} = 0$ ;  $A_{22} = 0,75$ .

В результате для  $y_1 = t_{\rm H}$  были получены следующие значения коэффициентов уравнения регрессии:  $b_0 = 677$ ;  $b_1 = 0,33$ ;  $b_2 = 17,5$ ;  $b_{12} = 1,75$ ;  $b_{22} = 1,25$ .

Значимость (отличие от нуля) этих коэффициентов определяли путем сравнения абсолютных значений этих коэффициентов с их доверительным интервалом  $\Delta b_i$ , который определяли по формуле

$$\Delta b_i = t \cdot S_{b_i},$$

где t – табличное значение коэффициента Стьюдента при заданном уровне доверия  $\alpha$  (принимаем t = 1,943 при  $\alpha = 0,1$  и f = 6), а  $S_{b_i}$  – среднеквадратическая ошибка в определении коэффициента  $b_i$ .

Значения *S*<sub>*b<sub>i</sub>*</sub> для каждой группы коэффициентов *b*<sub>*i*</sub> определяли по формулам:

$$\begin{split} S_{b_0} &= \sqrt{A_0} \cdot S_y \,; \\ S_{b_i} &= \sqrt{A_i} \cdot S_y \,; \\ S_{b_{ij}} &= \sqrt{A_{ij}} \cdot S_y \,; \\ S_{b_{ii}} &= \sqrt{A_{ii}} \cdot S_y \,, \end{split}$$

где  $S_y$  – среднеквадратическая ошибка эксперимента. При  $S_y = 6,8$ для  $y_1$   $S_{b_0} = 4,8$ ;  $S_{b_1} = 2,78$ ;  $S_{b_2} = S_{b_{12}} = 3,4$ ;  $S_{b_{22}} = 5,9$ . Тогда  $\Delta b_0 = 9,3$ ;  $\Delta b_1 = 5,4$ ;  $\Delta b_2 = \Delta b_{12} = 6,6$ ;  $\Delta b_{22} = 11,5$ .

Следовательно, коэффициенты  $b_{12} = 1,75$ ;  $b_{22} = 1,25$  незначимы, так как они меньше соответствующих доверительных интервалов, а количество значащих коэффициентов равно 2. Тогда уравнение примет вид:

$$y_1 = t_{\rm H}, \,^{\circ}{\rm C} = 677 + 18x_2.$$
 (5)

Проверка его адекватности подтвердила эту гипотезу, так как

дисперсия адекватности  $S_{a,q}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N} (y_i - \overline{y}_i)^2}{N - n} = \frac{99}{6 - 2} = 24,8$  и критерий Фишера  $F = \frac{24,8}{N} < 1$ , что означает адекватность уравнения (5) при

Фишера  $F = \frac{24,8}{6,8^2} < 1$ , что означает адекватность уравнения (5) при

всех уровнях доверия α.

Таким образом, при  $S_y = 6,8$  на величину  $t_{\rm H}$ , °С оказывает влияние только  $x_2$  ( $v_{\rm охл}$  или  $t_{8/5}$ ).

Однако следует отметить, что при ошибке опыта  $S_y = 34$  (5 % от средней величины  $\overline{y}_1 = t_{\rm H}$ , °C = 677) и коэффициент  $b_2 = 18$  будет также незначимым ( $\Delta b_2 = 33 > 18$ ). На основании этого можно сделать вывод, что при  $S_y = 34$  ни марка материала (А и Б), ни  $v_{\rm охл}$  (или  $t_{8/5}$ ) не оказывают влияние на  $t_{\rm H}$  ( $y_1$ ), а все полученные значения  $t_{\rm H}$ , °C не отличаются существенно от средней величины  $t_{\rm H} = 677$  °C.

При обработке данных по  $y_2 = t_{\kappa}$ , °С получены следующие значения коэффициентов уравнения:  $b_0 = 471$ ;  $b_1 = 7,8$ ;  $b_2 = 28$ ;  $b_{12} = -1,25$ ;  $b_{22} = 3,5$ .

Среднее значение  $\overline{y}_2 = t_{\kappa} = 473$  °С. При ошибке опытов  $S_{y_2} = 4,73$  (1 % от  $\overline{y}_2$ ) получены следующие величины  $\Delta b_i$ :  $\Delta b_1 = = 3,75$ ;  $\Delta b_2 = \Delta b_{12} = 4,6$ ;  $\Delta b_{22} = 8$ .

Уравнение регрессии примет вид:

$$y_2 = t_{\kappa}$$
, °C = 471 + 8 $x_1$  + 28 $x_2$ .

Проверка адекватности этого уравнения подтвердила эту гипотезу, так как  $S_{aa}^2 = \frac{207}{6-3} = 69$ , а  $F = \frac{69}{4,73^2} = 3,08$ , что меньше табличного  $F_{\kappa p} = 5,4$  (при  $\alpha = 0,05; f_1 = 3; f_2 = 5$ ).

Следовательно, на величину  $y_2 = t_{\kappa}$ , °С оба фактора оказывают влияние, но влияние  $x_2$  ( $v_{\text{охл}}$ ,  $t_{8/5}$ ) намного больше, чем влияние материала A и Б ( $x_1$ ).

Все это справедливо при  $S_{y_2} = 4,73$ . Однако при  $S_{y_2} = 23,7$  (5 % от  $\overline{y}_2 = 474$  °C)  $\Delta b_0 = 32,6$ ;  $\Delta b_1 = 18,8$ ;  $\Delta b_2 = \Delta b_{12} = 23$ ;  $\Delta b_{22} = 39,9$ . То есть в этом случае

$$y_2 = t_{\rm K}$$
, °C = 471 + 28 $x_2$ .

Это уравнение также адекватно, т. к.  $S_{ag}^2 = \frac{575}{6-2} = 143,75$ ,  $F = \frac{143,75}{23,7^2} = 0,26 < 1$  при всех уровнях доверия  $\alpha$ .

Таким образом, в общих случаях наиболее существенным фактором является  $x_2$  ( $v_{\text{охл}}$  или  $t_{8/5}$ ). Наибольшая величина  $y_2 = t_{\text{к}}$ , °C будет при  $x_2 = +1$  ( $t_{8/5} = 45$  °C,  $v_{\text{охл}} = 6,7$  °C/c).

Следует также отметить, что в данном случае для материала A и Б между  $t_{\rm H}$  и  $t_{\rm K}$  существует тесная корреляционная связь, т. к. коэффициент корреляции  $r = \frac{2204}{2415} = 0,913 > 0,7$  ( $\alpha = 0,05$ , n = 6), а уравнение будет таким:

$$y_1 = -34 + 1,5y_2$$
.

Исследование влияния материалов В (0,08 % С) и Г (0,076 % С) и скорости охлаждения (или  $t_{8/5}$ ) на температуру начала ( $t_{\rm H}$ , °С) и окончания ( $t_{\kappa}$ , °С) превращения аустенита проводили по тому же плану  $N = 2 \times 3$ , где 2 – два уровня материала ( $x_1 = -1$ , B;  $x_1 = +1$ , Г), а 3 – три уровня  $t_{8/5}$  (45, 50, 55 °С) или  $v_{\rm охл}$  (6,7; 6,0; 5,5) (таблица 4).

Таблица 4 – Матрица плана 2×3 (материал А и Б)

N	$x_1$	$x_2$	$x_1 x_2$	$x_2^2$	$y_1 = t_{\rm H}$	$y_2 = t_{\kappa}$
1	_	-	+	+	650	480
2	—	0	0	0	659	491
3	_	+	-	+	660	492
4	+	_	_	+	657	435
5	+	0	0	0	659	440
6	+	+	+	+	660	445
$\Sigma_1$	7	13	-7	2627	3945	_
$\sum_{2}$	-143	22	-2	1852	-	2783

Коэффициенты уравнения рассчитывали по формулам (1)–(4). В результате получили:  $b_0 = 659$ ;  $b_1 = 1,17$ ;  $b_2 = 3,25$ ;  $b_{12} = -1,75$ ;  $b_{22} = -2,25$  для  $y_1 = t_{\rm H}$ .

При ошибке опытов  $S_{y_1} = 6,6 (S_{y_1}^2 = 43,56) (1 \%$  от средней величины  $\overline{y}_1 = 658) \Delta b_0 = 9,1; \Delta b_1 = 5,24; \Delta b_2 = \Delta b_{12} = 6,4; \Delta b_{22} = 11,1.$ 

Следовательно,  $b_1$ ;  $b_2$ ;  $b_{12}$  и  $b_{22}$  незначимы даже при столь малой ошибке  $S_{y_1} = 6,6$ . Уравнение будет таким

$$y_1 = t_{\rm H} = 659.$$

Это уравнение адекватно при всех уровнях доверия  $\alpha$ , т. к.  $S_{ag}^2 = \frac{87}{6-1} = 17,4$ , а  $F = \frac{17,4}{43,6} < 1$ .

Следовательно, ни марка материала ( $x_1$ ), ни скорость охлаждения ( $x_2$ ) в этих интервалах варьирования не влияют на  $y_1 = t_{\rm H}$ .

Для  $y_2 = t_{\kappa}$  коэффициенты оказались равными  $b_0 = 466$ ;  $b_1 = -24$ ;  $b_2 = 5,5$ ;  $b_{12} = -0,5$ ;  $b_{22} = -2,5$ , а при  $S_{y_2} = 23,2$  (5 %),  $S_{y_2}^2 = 538,24$ их доверительные интервалы  $\Delta b_i$ :  $\Delta b_0 = 32$ ;  $\Delta b_1 = 18,4$ ;  $\Delta b_2 = \Delta b_{12} = 22,5$ ;  $\Delta b_{22} = 39$ .

Можно сделать вывод, что значимы только коэффициенты  $b_0$  и  $b_1$ . Уравнение примет вид

$$y_2 = t_{\kappa} = 466 - 24x_1$$

Полученное уравнение адекватно, т. к.  $S_{ad}^2 = \frac{155}{6-2} = 38,8$ , а

$$F = \frac{38,8}{538,24} < 1$$
 при  $F_{\kappa p} = 4,4$  для  $\alpha = 0,05, f_1 = 5, f_2 = 5.$ 

Следовательно, при  $S_{y_2} = 23,2$  на величину  $t_{\kappa}$  оказывает влияние только материал  $x_1$  (В, Г).

#### Список литературы

**1.** ОТТ-23-040, -КТН-314-09. Трубы нефтепроводные большого диаметра. Общие технические требования, 2009. – 34 с. **2.** Uwer D. Kennzeichnung von Sweißtemperaturzyklen hinsichtlich ihrer Auswirkung auf die mechanichen Eigenshaften von Schweißverbindungen / D. Uwer, I. Degenkolbe // Stahl und Eisen 97. – 1977. – No. 24. – P. 1201–1208.

**3. Вознесенский, В. А.** Статистические методы планирования эксперимента в технико-экономических исследованиях / В. А. Вознесенский. – М.: Статистика, 1974. – 192 с.

## References

1. OTT-23-040, -KTN-314-09. Truby nefteprovodnye bolshogo diametra. Obshchie tekhnicheskie trebovaniya [Oil pipelines of large diameter. General technical requirements], 2009. – 34 p.

**2.** Uwer D. Kennzeichnung von Sweißtemperaturzyklen hinsichtlich ihrer Auswirkung auf die mechanichen Eigenshaften von Schweißverbindungen / D. Uwer, I. Degenkolbe // Stahl und Eisen 97. – 1977. – No. 24. – P. 1201–1208.

**3.** Voznesenskij, V. A. Statisticheskie metody planirovaniya ehksperimenta v tekhnikoehkonomicheskikh issledovaniyakh [Statistical methods of experiment planning in technical and economic calculations] / V. A. Voznesenskij. – Moscow: Statistika Publ., 1974. – 192 p.

> Поступила 28.09.2022 Received 28.09.2022

## АНАЛИЗ ПОКАЗАТЕЛЕЙ, ВЛИЯЮЩИХ НА УДАРНУЮ ВЯЗКОСТЬ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СТАЛИ Х70 ДЛЯ ГАЗОНЕФТЕПРОВОДНЫХ ТРУБ. СООБЩЕНИЕ 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ ИСПЫТАНИЯ НА УДАРНУЮ ВЯЗКОСТЬ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТРУБ ИЗ МИКРОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ УГЛЕРОДА

А. Н. ШАВЕЛЬ, канд. физ.-мат. наук, Е. С. ГОЛУБЦОВА, д-р техн. наук Белорусский национальный технический университет

Проведен статистический анализ влияния скорости охлаждения металла, зоны термического влияния, температуры испытания на ударную вязкость сварных соединений стали X70 для газонефтепроводных труб.

**Ключевые слова:** ударная вязкость, сварные соединения, температура испытания, матрица плана, дисперсия параметров оптимизации, план эксперимента, трехфакторные эксперименты.

## ANALYSIS OF INDICATORS AFFECTING THE IMPACT STRENGTH OF WELDED JOINTS OF X70 STEEL FOR GAS AND OIL PIPELINE PIPES. REPORT 2. INVESTIGATION OF THE EFFECT OF COOLING RATE AND TEMPERATURE OF TESTING ON IMPACT TOUGHNESS OF WELDED JOINTS OF PIPES FROM MICROALLOYED STEELS WITH DIFFERENT CARBON CONTENT

 A. N. SHAVEL, Ph. D. in Physical and Mathematical Sciences
E. S. GOLUBTSOVA, Dr. of Engineering Sciences Belarusian National Technical University

Statistical analysis of the influence of cooling rate, of the heat affected zone metall, test temperature on the impact strength of welded joints of X70 steels for gas and pipelines was carried out. **Keywords:** impact strength, welded joints, test temperature, design matrix, dispersion of optimization parameters, experimental design, threefactor experiment.

Результаты испытаний на ударный изгиб образцов размером 10×10 мм с острым надрезом, имитирующим участок крупного зерна зоны термического влияния (ЗТВ) сварных соединений труб, приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Матрица плана 3×3 и результаты испытаний на ударный изгиб образцов материала А (0,032 % С)

Ν	$x_1$	<i>x</i> <sub>2</sub>	$x_1x_2$	$x_1^2$	$x_2^2$	$\mathcal{Y}_1$	<i>Y</i> <sub>2</sub>	<i>y</i> <sub>3</sub>	ŏ	$S_u^2$
1			+	+	+	38,9	46,7	48,2	44,6	24,93
2	-	0	0	+	0	29,2	45,8	54,2	43,1	161,86
3	-	+	—	+	+	119,5	125,8	132,4	125,9	41,61
4	0	-	0	0	+	41,5	60,4	61,2	54,4	124,32
5	0	0	0	0	0	39,5	62,8	77,3	59,9	363,67
6	0	+	0	0	+	120,4	134,5	178,7	144,5	925,22
7	+		-	+	+	41,7	59,9	60,1	53,9	111,64
8	+	0	0	+	0	49	62,9	79,5	63,8	235,64
9	+	+	+	+	+	122,4	135,9	187,6	148,4	1184,36
Σ	52,5	265,9	13,2	479,7	571,7	-	_	-	738,5	2841,3

В этой таблице  $x_1$  – кодированные уровни скорости охлаждения  $v_{\text{охл}}$  ( $x_1 = -1$ , 6,7 °C/c;  $x_1 = 0$ , 12 °C/c;  $x_1 = +1$ , 30 °C/c);  $x_2$  – кодированные уровни температуры испытаний t, °C ( $x_2 = -1$ , -30 °C;  $x_2 = 0$ , -20 °C;  $x_1 = +1$ , -10 °C),  $y_1$ ;  $y_2$ ;  $y_3$  – ударная вязкость материала образцов КСV, Дж/см<sup>2</sup> параллельных испытаний в каждой строке;  $\overline{y}$  – среднее значение ударной вязкости в опыте.

Значение дисперсий  $S_u^2$  для каждого *i*-го опыта находили по формуле:

$$S_{u_i}^2 = \frac{\sum_{j=1}^n (y_j - \bar{y})^2}{n-1},$$

где n = 3 – количество измеренных значений;  $y_j$  – значение KCV;  $\overline{y}$  – среднее значение в этой строке.

Дисперсию параметра оптимизации (общую дисперсию) находили по формуле

$$S_y^2 = \frac{\sum\limits_{i=1}^N S_{u_i}^2}{N},$$

где N – общее число опытов (строк). В конкретном случае N = 9. Тогда

$$S_y^2 = \frac{3170,78}{9} = 352,31; (S_y = 18,8).$$

Однородность дисперсий  $S_u^2$  определяли с помощью критерия Кохрена по формуле

$$J = \frac{S_{u_{\text{max}}}^2}{\sum_{i=1}^N S_{u_i}^2} = \frac{1184,36}{3170,8} = 0,37.$$

При  $\alpha = 0.05$ ;  $f_1 = n - 1 = 2$ ;  $f_2 = N = 9$ ;  $J_{\kappa p} = 0.477$ . Следовательно, дисперсии однородны.

Расчет коэффициентов уравнения  $y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2$  проводили по формулам

$$b_0 = A_0(0Y) - A_{01}(11Y) - A_{02}(22Y); \tag{1}$$

$$b_1 = A_1(1Y); b_2 = A_2(2Y);$$
 (2)

$$b_{12} = A_{12}(12Y); \tag{3}$$

$$b_{11} = A_{11}(11Y) - A_{01}(0Y); \ b_{22} = A_{22}(22Y) - A_{02}(0Y), \tag{4}$$

где  $A_0, A_{01}, ..., A_{22}$  брали из [1], а (0*Y*), (1*Y*), ..., (22*Y*) – суммы произведений столбцов  $y_i$  на соответствующие столбцы матрицы ( $x_1, x_2, x_1x_2, x_2^2$ ) (см. таблицу 1).

Для плана 3×3  $A_0 = 0,55556$ ;  $A_{01} = A_{02} = 0,33333$ ;  $A_1 = A_2 = 0,167$ ;  $A_{12} = 0,25$ ;  $A_{11} = A_{22} = 0,5$ .

В результате получили следующие значения коэффициентов уравнения:  $b_0 = 59,8$ ;  $b_1 = 8,7$ ;  $b_2 = 44,3$ ;  $b_{12} = 3,3$ ;  $b_{11} = -6,3$ ;  $b_{22} = 39,7$ .

Значимость этих коэффициентов определяли путем сравнения их абсолютных значений с их доверительными интервалами  $\Delta b_i$  при ошибке опытов  $S_y = 4,1$  (5 % от среднего значения 82). Интервалы  $\Delta b_i$  рассчитывали по формуле

$$\Delta b_i = t \cdot S_{b_i} \,, \tag{5}$$

где t – табличное значение коэффициента Стьюдента при заданном уровне доверия  $\alpha$  (в нашем случае t = 1,86 при  $\alpha = 0,1; f = 8$ ), а  $S_{b_i}$  – среднеквадратическая ошибка в определении коэффициента  $b_i$ .

Значение *S*<sub>*b<sub>i</sub>*</sub> для каждой группы коэффициентов *b<sub>i</sub>* определяли по формулам:

$$S_{b_0} = \sqrt{A_0} \cdot S_y; \tag{6}$$

$$S_{b_i} = \sqrt{A_i} \cdot S_y; \tag{7}$$

$$S_{b_{ij}} = \sqrt{A_{ij}} \cdot S_y; \qquad (8)$$

$$S_{b_{ii}} = \sqrt{A_{ii}} \cdot S_y \,, \tag{9}$$

где  $S_y$  – ошибка эксперимента. Они оказались равны:  $\Delta b_0 = 5,68$ ;  $\Delta b_1 = \Delta b_2 = 3,1$ ;  $\Delta b_{12} = 3,81$ ;  $\Delta b_{11} = \Delta b_{22} = 5,4$ , т.е.  $b_{12} = 3,3 < 3,81$  незначим. Тогда уравнение регрессии будет таким:

$$y = \text{KCV}_{\text{A}} = 60 + 8,7x_1 + 44x_2 - 6,3x_1^2 + 39,7x_2^2$$

Проверка адекватности уравнения подтвердила эту гипотезу, поскольку  $S_{a \pi}^2 = \frac{54,14}{9-5} = 13,53$ , а  $F = \frac{13,53}{16,81} = 0,8 < F_{\kappa p} = 3,8$  при  $\alpha = 0,05$ ;  $f_1 = 4$ ;  $f_2 = 8$ . Следовательно, наибольшее влияние на величину КСV оказывает температура испытания  $(x_2)$ : чем она ниже, тем меньше ударная вязкость.

На рисунке 1 отображена зависимость KCV материала A от скорости охлаждения и температуры испытания.



Рисунок 1 – Зависимость КСV материала А от скорости охлаждения и температуры испытания

При исследовании влияния тех же факторов и при тех же уровнях материала В (0,08 % C) использовался тот же план эксперимента  $3\times3$ .

Результаты эксперимента приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Матрица плана 3×3 и результаты испытаний материала В

Ν	$x_1$	<i>x</i> <sub>2</sub>	$x_1x_2$	$x_1^2$	$x_2^2$	$\mathcal{Y}_1$	$\mathcal{Y}_2$	<i>y</i> <sub>3</sub>	$\overline{\mathcal{Y}}$	$S_u^2$
1	-	-	+	+	+	22,4	25,8	29,4	25,9	12,26
2	-	0	0	+	0	22,2	31,6	35,2	29,7	45,06
3	-	+	-	+	+	51,5	55,8	60,4	55,9	19,81
4	0	-	0	0	+	30,8	30,9	35,2	32,3	6,31
5	0	0	0	0	0	30,7	33,9	50,1	38,2	108,18
6	0	+	0	0	+	51,0	61,3	70,1	60,8	91,4
7	+	-	-	+	+	25,4	22,8	31,6	26,6	20,44
8	+	0	0	+	0	40,1	41,5	50	43,9	28,71
9	+	+	+	+	+	57,4	57,7	64,3	59,8	15,21
Σ	18,8	91,7	3,2	241,8	261,3	-	-	-	373,1	347,36

Здесь  $S_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S_{u_i}^2}{N} = \frac{347,36}{9} = 38,6$  ( $S_y = 6,21$ );  $\overline{y} = \frac{373,1}{9} = 41,46 \approx 41,5$ .

Проверка однородности строчных дисперсий подтвердила эту гипотезу, т. к. критерий Кохрена  $J = \frac{108,18}{347,36} = 0,31 < 0,477$  при  $\alpha = 0.05$ , f = 2, f = 0

 $0,05; f_1 = 2; f_2 = 9.$ 

Обращает на себя внимание, что дисперсия и S<sub>y</sub> материала В намного меньше, чем у материала А.

После расчетов коэффициентов уравнения по формулам (1)–(4) получили их следующие значения:  $b_0 = 39,6$ ;  $b_1 = 3,1$ ;  $b_2 = 15,2$ ;  $b_{12} = 0,8$ ;  $b_{11} = -3,5$ ;  $b_{22} = 6,3$ . Доверительные интервалы  $\Delta b_i$  (при  $S_y = 2,1$ ), рассчитанные по формулам (5)–(9), соответственно равны:  $\Delta b_0 = 2,91$ ;  $\Delta b_1 = \Delta b_2 = 1,6$ ;  $\Delta b_{12} = 1,93$ ;  $\Delta b_{11} = \Delta b_{22} = 2,76$ . Следовательно, только  $b_{12} = 0,8 < 1,93$  незначим. Уравнение будет таким:

$$y = \text{KCV}_{\text{B}} = 39,6 + 3,1x_1 + 15,2x_2 - 3,5x_1^2 + 6,3x_2^2.$$
 (10)

Проверка адекватности этого уравнения подтвердила эту гипотезу, поскольку дисперсия адекватности  $S_{a,a}^2 = \frac{56,93}{9-5} = 14,23$ , а крите-

рий  $F = \frac{14,23}{2,1^2} = 3, 2 = F_{\kappa p} = 3, 2$  при  $\alpha = 0,05; f_1 = 4$  и  $f_2 = 8.$ 

Из (10) видно, что наибольшее влияние на ударную вязкость материала В оказывает  $x_2$  (температура испытания), влияние скорости охлаждения намного меньше. Максимальная величина ударной вязкости 60,8 Дж/см<sup>2</sup> будет при  $x_1 = 0$  ( $v_{\text{охл}} = 12$ ) и  $x_2 = +1$  (t = -10 °C).

На рисунке 2 представлена зависимость KCV материала В от скорости охлаждения и температуры испытания.

При исследовании влияния скорости охлаждения ( $x_1$ ) и температуры испытания ( $x_2$ ) на ударную вязкость материала Г (0,076 % C) использовали план эксперимента 2×3, где 2 – два уровня скорости охлаждения ( $x_1 = -1$  (6,7 °C/c);  $x_1 = +1$  (12 °C/c)), а 3 – три уровня температуры испытания (-30; -20; -10 °C).



Рисунок 2 – Зависимость КСV материала В от скорости охлаждения и температуры испытания

Матрица плана эксперимента и результаты испытаний приведены в таблице 3, где  $x_1$  и  $x_2$  – кодированные уровни  $v_{\text{охл}}$  и температуры испытания. В каждой строке матрицы проводили три параллельных опыта (n = 3).

Таблица 3 — Матрица плана 2×3 и результаты испытаний материала Г $(0,076~\%~{\rm C})$  на ударную вязкость

N	<i>x</i> <sub>1</sub>	$x_2$	$x_1 x_2$	$x_1^2$	$x_2^2$	$y_1$	<i>Y</i> <sub>2</sub>	<i>y</i> <sub>3</sub>	$\overline{\mathcal{Y}}$	$S_u^2$
1		-	+	+	+	31,4	34,5	35,8	33,9	5,11
2	-	0	0	+	0	33,7	35,3	38,5	35,8	5,98
3	-	+	_	+	+	58,5	68,3	70,6	65,8	41,29
4	+	-	_	+	+	40,2	41,4	42,9	41,5	1,83
5	+	0	0	+	0	42,4	49,8	52,9	48,4	29,11
6	+	+	+	+	+	85,1	87,4	95,7	89,4	31,09
Σ	43,8	79,8	16	314,8	230,6	_	_	_	314,8	114,4

Дисперсия эксперимента  $S_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S_{u_i}^2}{N} = \frac{114,36}{6} = 19,66; S_y = 4,37;$ 

$$\overline{y} = \frac{314,8}{6} = 52,47$$
.

Однородность строчных дисперсий проверяли с помощью критерия Кохрена  $J = \frac{S_{u_{\text{max}}}^2}{\sum\limits_{i=1}^N S_{u_i}^2} = \frac{41,29}{114,36} = 0,36$ , что меньше  $J_{\text{кр}} = 0,616$  при

 $\alpha = 0,05; f_1 = 2; f_2 = 6.$  Следовательно, дисперсии однородны.

Расчет коэффициентов уравнения  $y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2$  производили по тем же формулам (1)–(4). Для плана 2×3  $A_0 = 0,5$ ;  $A_{01} = 0$ ;  $A_{02} = 0,5$ ;  $A_1 = 0,167$ ;  $A_2 = 0,25$ ;  $A_{12} = 0,25$ ;  $A_{11} = 0$ ;  $A_{22} = 0,75$ .

В результате получили:  $b_0 = 42,1; b_1 = 7,3; b_2 = 20; b_{12} = 4; b_{11} = 0; b_{22} = 15,1.$  Доверительные интервалы (при t = 1,943 и ошибке опытов  $S_y = 2,63$ ) равны:  $\Delta b_0 = 3,75; \Delta b_1 = 2,17; \Delta b_2 = \Delta b_{12} = 2,65; \Delta b_{22} = 4,6.$ 

Следовательно, все коэффициенты уравнения значимы, т. к.  $b_i > \Delta b_i$ , а уравнение регрессии будет таким:

$$y = \text{KCV}_{\Gamma} = 42, 1 + 7, 3x_1 + 20x_2 + 4x_1x_2 + 15, 1x_2^2.$$

Это уравнение адекватно, т. к.  $S_{ad}^2 = \frac{\sum_{n=1}^{5} (y_u - \overline{y}_u)^2}{N - m} = 3,13$ , а

$$F = \frac{S_{a,\pi}^2}{S_v^2} = \frac{3,13}{6,88} = 0,46 < F_{\kappa p} = 6,6$$
 при  $\alpha = 0,05; f_1 = 1; f_2 = 5.$ 

Анализ этого уравнения показывает, что наибольшее влияние на величину ударной вязкости оказывает температура испытания ( $x_2$ ), влияние  $v_{\text{охл}}$ , как и для материалов А и В, гораздо меньше. Максимальная величина y = KCV = 89,4 будет при  $x_1 = +1$  ( $v_{\text{охл}} = 12$  °C/с) и  $x_2 = +1$  (t = -10 °C).

Рисунок 3 иллюстрирует зависимость KCV материала Г от скорости охлаждения и температуры испытания.



Рисунок 3 – Зависимость KCV материала Г от скорости охлаждения и температуры испытания

Проведенные исследования показывают, что у материала A ударная вязкость выше, чем у материалов B и  $\Gamma$  (82 > 41,5 и 52,47), однако и дисперсия опытов здесь значительно больше, чем у материалов B и  $\Gamma$ . Вероятно, это вызвано различием структуры этих материалов.

Для выявления роли марки материала, скорость охлаждения и температуры испытаний были проведены трехфакторные эксперименты по плану  $2 \times 3 \times 3 = N = 18$ .

Значения коэффициентов уравнения  $y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2$  находили по формулам:

$$b_0 = A_0(0Y) - A_{01}(11Y) - A_{02}(22Y) - A_{03}(33Y);$$
(11)

$$b_1 = A_1(1Y); b_2 = A_2(2Y) ); b_3 = A_3(3Y);$$
 (12)

$$b_{12} = A_{12}(12Y); b_{13} = A_{13}(13Y); b_{23} = A_{23}(23Y);$$
 (13)

$$b_{11} = A_{11}(11Y) - A_{01}(0Y);$$

$$b_{22} = A_{22}(22Y) - A_{02}(0Y) ; b_{33} = A_{33}(33Y) - A_{03}(0Y).$$
(14)

Для данного плана  $A_0 = 0,277778$ ;  $A_{01} = 0$ ;  $A_{02} = A_{03} = 0,167$ ;  $A_1 = 0,5556$ ;  $A_2 = A_3 = 0,08333$ ;  $A_{12} = A_{13} = 0,08333$ ;  $A_{23} = 0,125$ ;  $A_{11} = 0$ ;  $A_{22} = A_{33} = 0,25$ .

Сначала рассмотрим результаты эксперимента  $2 \times 3 \times 3$ , где 2 – два уровня материала ( $x_1 = -1$ , A;  $x_1 = +1$ , B), а 3 – три уровня скорости охлаждения ( $x_2 = -1$ ,  $v_{\text{охл}} = 6,7$  °C/c;  $x_2 = 0$ ,  $v_{\text{охл}} = 12$  °C/c;  $x_2 = +1$ ,  $v_{\text{охл}} = 30$  °C/c) и три уровня температуры испытаний ( $x_3 = -1$ , t = -30 °C;  $x_3 = 0$ , t = -20 °C;  $x_3 = +1$ , t = -10 °C).

Матрица плана и результаты испытаний приведены в таблице 4, где y – ударная вязкость KCV. В каждой строке матрицы плана приведены средние значения ( $\overline{y}$ ) трех параллельных опытов (n = 3).

Таблица	4 –	Матрица	плана	$2 \times 3 \times 3$	И	результаты	испытаний
образцов	матер	оиалов А и	В				

Ν	$x_1$	$x_2$	<i>x</i> <sub>3</sub>	$x_1 x_2$	$x_1 x_3$	$x_2 x_3$	$x_2^2$	$x_{3}^{2}$	y = KCV
1			-	+	+	+	+	+	44,6
2	_	—	0	+	0	0	+	0	43,1
3	-	-	+	+	-	-	+	+	125,9
4	_	0	_	0	+	0	0	+	54,4
5	-	0	0	0	0	0	0	0	59,9
6	_	0	+	0	-	0	0	+	144,5
7	_	+	_	-	+	_	+	+	53,9
8	-	+	0	-	0	0	+	0	63,8
9	-	+	+	-	-	+	+	+	148,4
10	+	—	—	-	-	+	+	+	25,9
11	+	—	0	-	0	0	+	0	29,7
12	+	_	+	-	+	-	+	+	55,9
13	+	0	-	0	-	0	0	+	32,3
14	+	0	0	0	0	0	0	0	38,2
15	+	0	+	0	+	0	0	+	60,8
16	+	+	-	+	-	-	+	+	26,6
17	+	+	0	+	0	0	+	0	43,9
18	+	+	+	+	+	+	+	+	59,8
Σ	-364,5	71,3	357,6	-33,7	-174,2	16,4	721,5	833	1111,6

Здесь  $y_{cp} = 61,76$ ;  $S_y = 6,18$ ;  $S_y^2 = 38,19$ .

Расчет коэффициентов уравнения проводили по формулам (11)–(14), а их доверительных интервалов  $\Delta b_i$  по формулам (5)–(9) при t = 1,74 ( $\alpha = 0,1, f = 17$ ).

В результате были получены следующие значения коэффициентов уравнения:  $b_0 = 49,69 \ (\Delta b_0 = 5,66); \ b_1 = -20,30 \ (\Delta b_1 = 2,53); \ b_2 =$ = 5,94 ( $\Delta b_2 = 3,10$ );  $b_3 = 29,80 \ (\Delta b_3 = 3,10); \ b_{12} = -2,81 \ (\Delta b_{12} = 3,10); \ b_{13} = -14,52 \ (\Delta b_{13} = 3,10); \ b_{23} = 2,05 \ (\Delta b_{23} = 3,80); \ b_{22} = -4,89 \ (\Delta b_{22} =$ = 5,37);  $b_{33} = 22,98 \ (\Delta b_{33} = 5,37).$  Следовательно,  $b_{12}, \ b_{23}$  и  $b_{22}$  незначимы, а уравнение будет иметь вид:

$$y = 49,7 - 20,3x_1 + 5,9x_2 + 29,8x_3 - 14,5x_1x_3 + 23x_3^2.$$
(15)

Проверка адекватности этого уравнения показала, что дисперсия адекватности  $S_{ad}^2 = \frac{1200,2}{18-6} = 100$ , а критерий Фишера

$$F = \frac{100}{38,14} = 2,62 \; .$$

Критическое значение F = 3,9 при  $\alpha = 0,001, f_1 = 12; f_2 = 36.$ 

Отметим, что число степеней свободы f для дисперсии адекватности равно (N - m), где N = 18, а m = 6 (число значимых коэффициентов). Для дисперсии параметра оптимизации  $(S_y^2) f_2 = N(n - 1) = 18(3 - 1) = 36$ .

Анализ уравнения (15) показывает, что наибольшее влияние на ударную вязкость оказывает температура испытания  $(x_3)$ , но и влияние материала  $(x_1)$  также велико.

Влияние  $v_{\text{охл}}$  ( $x_2$ ) намного ниже. Максимальная величина  $y_{\text{max}} = 148,4$  будет при  $x_1 = -1$  (A);  $x_2 = +1$  ( $v_{\text{охл}} = 12$  °C/с) и  $x_3 = +1$  (t = -10 °C), а минимальная  $y_{\text{min}} = 25,9$  при  $x_1 = +1$  (B);  $x_2 = -1$  ( $v_{\text{охл}} = 6,7$  °C/с) и  $x_3 = -1$  (t = -30 °C).

Рассмотрим результаты еще одного эксперимента, который проводили по тому же плану 2×3×3, но в качестве фактора  $x_1$  примем скорость охлаждения  $v_{\text{охл}}$  ( $x_1 = -1$ , 6,7 °C/c;  $x_1 = +1$ , 12 °C/c), в качестве фактора  $x_2$  – материал ( $x_2 = -1$ , A;  $x_2 = 0$ , Г;  $x_2 = +1$ , B; C = 0,031 %, 0,076 % и 0,08 % соответственно), а в качестве фактора  $x_3$  – температуру испытания, t °C (-30; -20 и -10). Параметром оптимизации будет ударная вязкость y = KCV.

Матрица плана и результаты испытаний приведены в таблице 5.

N	$x_1$	<i>x</i> <sub>2</sub>	<i>x</i> <sub>3</sub>	$x_1 x_2$	$x_1 x_3$	$x_2 x_3$	$x_2^2$	$x_{3}^{2}$	y = KCV
1		-	-	+	+	+	+	+	44,6
2	—	-	0	+	0	0	+	0	43,1
3	_	-	+	+	_	-	+	+	126,0
4		0	-	0	-	0	0	+	34
5	_	0	0	0	0	0	0	0	36
6	-	0	+	0	+	0	0	+	66
7	_	+	-	_	+	-	+	+	26
8	_	+	0	-	0	0	+	0	30
9	_	+	+	-	-	+	+	+	56
10	+	-	-	_	_	+	+	+	54
11	+	-	0	_	0	0	+	0	60
12	+	-	+	-	+	-	+	+	145
13	+	0	-	0	-	0	0	+	42
14	+	0	0	0	0	0	0	0	48
15	+	0	+	0	+	0	0	+	89
16	+	+	-	+	-	-	+	+	32
17	+	+	0	+	0	0	+	0	38
18	+	+	+	+	+	+	+	+	61
Σ	107	-230	310	-26	24	-113	716	776	1031

Таблица 5 – Матрица плана 2×3×3 и результаты испытаний на ударную вязкость материалов А, В, Г при низких температурах

Коэффициенты уравнения рассчитывали по тем же формулам (11)–(14); t = 1,74 ( $\alpha = 0,1; f = 18$ ).

В результате получили следующие величины этих коэффициентов:  $b_0 = 37,2$ ;  $b_1 = 6$ ;  $b_2 = -19,2$ ;  $b_3 = 25,8$ ;  $b_{12} = -2,2$ ;  $b_{13} = 2$ ;  $b_{23} = -14,2$ ;  $b_{22} = 6,8$ ;  $b_{33} = 21,8$ .

Доверительные интервалы для этих коэффициентов  $\Delta b_i$  при ошибке опытов  $S_y = 5,73$  ( $S_y^2 = 32,8$ ) оказались равными:  $\Delta b_0 = 5,25$ ;  $\Delta b_1 = 2,35$ ;  $\Delta b_2 = \Delta b_3 = 2,9$ ;  $\Delta b_{12} = \Delta b_{13} = 2,9$ ;  $\Delta b_{23} = 3,5$ ;  $\Delta b_{22} = 5$ ;  $\Delta b_{33} = 3,5$ . Следовательно,  $b_{12}$  и  $b_{13}$  незначимы. Уравнение будет таким:

$$y = 37,2 + 6x_1 - 19,2x_2 + 25,8x_3 - 14,2x_2x_3 + 6,8x_2^2 + 21,8x_3^2.$$
(16)

Дисперсия адекватности  $S_{a\ddot{a}}^2 = \frac{1124,65}{18-7} = 93,77$ , а критерий

$$F = \frac{93,7}{32,8} = 2,86$$
, что меньше  $F_{\rm kp} = 5,1$  при  $\alpha = 0,001, f_1 = 11$  и  $f_2 = 18$ .

Анализ уравнения (16) показывает, что наибольшее влияние на ударную вязкость оказывает  $x_3$  (температура испытания), влияние  $x_2$  (материал) меньше, а влияние скорости охлаждения ( $x_1$ ) совсем невелико.

Максимальная величина ударной вязкости  $y_{max} = 145$  будет при  $x_1 = +1$  ( $v_{oxn} = 12$ );  $x_2 = -1$  (материал А) и  $x_3 = +1$  (температура испытания -10 °C), а минимальная величина  $y_{min} = 26$  будет при  $x_1 = -1$  ( $v_{oxn} = 6,7$ );  $x_2 = +1$  (материал В) и  $x_3 = -1$  (температура испытания -30 °C).

Еще раз следует подчеркнуть, что для этих материалов, особенно для A, характерен большой разброс значений ударной вязкости КСV. Об этом свидетельствует большая дисперсия  $S_y^2$ , особенно при отрицательных температурах минус 10 °C (см. таблицы 3, 4, 5).

#### Список литературы

1. Вознесенский, В. А. Статистические методы планирования эксперимента в технико-экономических исследованиях / В. А. Вознесенский. – М.: Статистика, 1974. – 192 с.

#### References

**1. Voznesenskij, V. A.** Statisticheskie metody planirovaniya ehksperimenta v tekhnikoehkonomicheskikh issledovaniyakh [Statistical methods of experiment planning in technical and economic calculations] / V. A. Voznesenskij. – Moscow: Statistika Publ., 1974. – 192 p.

> Поступила 28.09.2022 Received 28.09.2022

УДК 669.131.7

## ИЗУЧЕНИЕ ЗАДИРОСТОЙКОСТИ ТЕРМОДИФФУЗИОННЫХ БОРОСУЛЬФИДИРОВАННЫХ СЛОЕВ НА УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЯХ

# В. М. КОНСТАНТИНОВ, д-р техн. наук, В. А. ЛЕШОК Белорусский национальный технический университет

Изучены структурно-фазовый и микродюрометрический состав термодиффузионного боросульфидированного слоя. Установлено аномальное снижение микротвердости в переходной зоне между боридным и сульфидным слоями. Подтверждена эффективность дополнительного сульфидирования термодиффузионного боридного слоя для повышения задиростойкости стального трибосопряжения в условиях сухого трения скольжения. Обнаружено образование мягких и легкоплавких вторичных структур оксисульфидного типа, обеспечивающих дополнительное смазывающее действие поверхности трения при жестких режимах.

*Ключевые слова:* задиростойкость, сухое трение скольжения, сульфидирование термодиффузионного боридного слоя.

## A STUDY OF THE SHEAR RESISTANCE OF THERMODIFFUSION BOROSULFIDATED LAYERS ON CARBON STEEL

#### V. M. KONSTANTINOV, Dr. of Engineering Sciences, V. A. LESHOK Belorussian National Technical University

The structural-phase and microdurometric composition of the thermal diffusion boron sulfided layer has been studied. An anomalous decrease in microhardness was found in the transition zone between the boride and sulfide layers. The effectiveness of additional sulfiding of the thermal diffusion boride layer to increase the scuff resistance of a steel tribo-coupling under conditions of dry sliding friction has been confirmed. The formation of soft and low-melting secondary structures of the oxysulfide type, which provide an additional lubricating effect of the friction surface under severe conditions, has been found.

**Keywords:** scuff resistance, dry sliding friction, sulfiding of the thermal diffusion boride layer.

Введение. Существующие тенденции повышения нагрузочных и скоростных показателей работы пар трения обуславливают повышение эксплуатационных, физических и механических характеристик трибологических материалов. Высокие значения контактной усталости и интенсивности изнашивания требуют повышенных значений задиростойкости и износостойкости поверхностей трибологических сопряжений. Вопросы снижения износа и устранения заедания для стальных пар трения, работающих в жестких условиях сухого и граничного трения скольжения, являются в настоящее врем одними из актуальных. Известно применение боридных термодиффузионных слоев и борсодержащих наплавок, которые помогают частично устранить вышеописанную проблему. Существуют многочисленные исследования [1–3 и др.], в которых отмечено по-вышение допустимых режимов работы трибологических пар при наличии в контактной зоне боридов железа. Было обнаружено, что при больших давлениях в зоне контактного взаимодействия (*p*) и высоких скоростей относительного скольжения поверхностей (*v*) наблюдается эффект образования вторичных борсодержащих про-дуктов трения оксидного типа. Оксидные борсодержащие слои (светло-серого цвета) на поверхности боридной эвтектики, оплавляясь, выполняют роль своеобразной смазки. Описываемый эффект проявляется преимущественно в тяжелых условиях трения скольжения. Также отмечается эффект самосмазывания поверхности трибосопряжения [3, 4].

Известным направлением повышения задиростойкости материалов трибосопряжений является применение термодиффузионного насыщения поверхности серой и фосфором [5–7]. Сульфидирование и фосфорирование позволяют получить на поверхности мягкие сульфидные и фосфидные составляющие [8], которые в процессе трения растираются и размазываются по поверхностям трибосопряжений. Сульфиды и фосфиды железа в таких условиях трения являются твердосмазочными компонентами узла сухого трения скольжения [7], при этом происходит существенное снижение коэффициента трения и повышается задиростойкость. Причиной, согласно которой возрастает задиростойкость трибопары, является изменение сопротивления деформации сдвига поверхностного слоя [9]. По данным исследований авторов [5–8] сульфидирование и фосфорирование обеспечивает повышение сопротивления образо-

вания задиров и увеличение прирабатываемости поверхностей материалов сухих узлов трения. Однако, твердость и несущая способность описываемых термодиффузионных слоев недостаточна. Поэтому актуальна разработка темодиффузионных слоев, сочетающих преимущества боридных и сульфидных на конструкционных сталях.

Материалы и методы исследований<sup>1</sup>. Термодиффузионному порошковому борированию подвергали образцы из стали марки 45 и 20 в электропечи СНО 12.15/11 при температуре 920 °С. Средой для борирования являлась порошковая среда «besto-bor», разработанная в НИЛ упрочнения стальных изделий БНТУ. Время выдержки в герметизируемом плавким затвором контейнере составляло 4 ч. Часть образцов была подвержена термодиффузионному насыщению серой. Образцы выдерживались в герметизируемом плавким затвором контейнере при температуре 850 °С в течение 1,5 ч.

Микроструктурный анализ образцов, подверженных термодиффузионному насыщению, проводился на микроскопе Альтами МЕТ ЗМ, дополнительно оснащенном цифровой камерой и фотоадаптером. Для выявления микроструктуры исследуемых образцов применялись стандартные металлографические реактивы.

Дюрометрический анализ проводился на микротвердомере ПМТ-3. Применяемая для микродюрометрии нагрузка на индентор составляла 0,02 H, на одну точку исследования приходилось не менее пяти измерений.

Для исследований трибологической направленности использовали машину трения 2070 СМТ–1, материалом контртела в машине трения являлась сталь 65Г.

Результаты и их обсуждение. Из всех видов сухое трение наиболее подвержено процессам микросхватывания, которое в дальнейшем переходит в задир при высоких скоростях скольжения и давления на контактных поверхностях. Проведенный ранее анализ позволил сформулировать гипотезу повышения задиростойкости термодиффузионных слоев, согласно которой пара трения должна состоять из двух стальных поверхностей, имеющих сопоставимые значения твердости. Но при этом одна из поверхностей должна иметь зону высокой твердости и локальные участки мягких вклю-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Получение термодиффузионных слоев выполнено при участии Судникова М. А.

чений, благодаря чему удастся добиться деструкции связей адгезионного типа. Причиной разрушения адгезионных связей поверхностей трибосопряжения при попытке образования микросхватывания является наличие мягких, легкоплавких структурных составляющих. Следует отметить, что твердость этих включений должна быть ниже твердости материала основы. В этом случае процесс трения скольжения при высоких скоростях и давлениях вызывает разрушение и оплавление мягких составляющих по всей поверхности основного материала. Данные микрофрагменты не должны оказать отрицательного воздействия на контртело пары трения, так как обладают существенно меньшими дюрометрическими показателями.

Согласно вышеописанной гипотезе была разработана лабораторная технология последовательной термодиффузионной обработки стальной поверхности трибосопряжений. Первоначально отожженный стальной образец подвергается термодиффузионному борированию, что обеспечивает получение высокотвердого и износостойкого поверхностного слоя. Далее проводится термодиффузионное сульфидирование борированной поверхности. Боридный термодиффузионный слой имеет традиционную микроструктуру и морфологию – иглоподобную форму боридов железа FeB и Fe<sub>2</sub>B [1, 3, 4, 9]. Толщины термодиффузионных боридных слоев по результатам выполненных исследований для образцов стали 20 составляет 30–45 мкм (кривая *1*, рисунок 1, *a*), для стали 45 – 60 мкм (кривая *1*, рисунок 1, *б*). Значение поверхностной твердости боридного слоя для стали 20 составляет 1466 HV<sub>0,02</sub>. В свою очередь, твердость боридного слоя на стали 45 ожидаемо выше, чем на стали 20, и составляет 1584 HV<sub>0,02</sub>.

После боросульфидирования произошли определенные изменения микроструктуры – металлографически регистрируется наличие слоистой структуры на стальной основе. При изучении поперечного шлифа исследуемых боросульфидных образцов было отмечено наличие трех ярко выраженных зон: на поверхности расположены сульфиды железа, далее – слой боридов железа и переходная зона.





Рисунок 1 – Сравнительное распределение значений микротвердости на образцах, подверженных термодиффузионной обработке:

a – сталь 20;  $\overline{o}$  – сталь 45;

*1* – борирование; *2* – последовательная обработка (бор + сера)

Морфологически сульфиды железа представлены в виде отдельного слоя, расположенного поверх боридного. Ниже собственного слоя сульфидов отмечаются отдельные участки вкраплений и включений внутри приповерхностной части боридного слоя. Таким образом, над и внутри боридного слоя отмечаются зоны столбчатых зерен сульфидов темного и темно-коричневого цветов. Отличительной особенностью морфологии сульфидных включений является их повышенная пористость и несплошность. Толщина сульфидного слоя на образцах из стали составляет 20–15 мкм (кривая 2, рисунок 1, *a*), для образцов из стали 45 – 20 мкм (кривая 2, рисунок 1, *б*). Таким образом, толщина слоя сульфидов железа в среднем составляет 30 % от исходной толщины борированного слоя. Данные микродюрометрического анализа показали снижение микротвердости после последовательного сульфидирования: на образцах из стали 20: поверхностная микротвердость составляет 1224 HV<sub>0,02</sub>, а для образцов из стали 45 – 1071 HV<sub>0,02</sub>. Соответственно интервальные значения микротвердости сульфидного слоя для стали 20 и 45 составляют 1224–657 HV<sub>0,02</sub> и 1071–628 HV<sub>0,02</sub>. Характерным является существенное снижение микротвердости в области между боридным и сульфидным слоями (рисунок 1). Следует отметить, что собственно термодиффузионные боридные слои, полученные при борированнии и последовательном боросульфидировании, не имеют различий в дюрометрии и металлографии.

Фазовый анализ позволил установить различия между боридными и боросульфидными слоями: после дополнительного сульфидирования боридного слоя происходит некоторое уменьшение интенсивности традиционных пиков боридов железа и появляется пик оксисульфидной фазы железа (рисунок 2).

Установленные особенности структурно-фазового и микродюромерического состояния термодиффузионных слоев обусловили различия триботехнических показателей (рисунок 3). Из всех трех вариантов стальных пар трения (отожженная, борированная и боросульфидированная сталь) наименьшие значения относительной скорости скольжения и удельного давления ожидаемо может выдерживать отожженная сталь. При увеличении этих показателей и превышения допустимых пределов (кривая 1, рисунок 3, a,  $\delta$ ) отмечается образование задиров. Большие нагрузки и скорости скольжения может выдержать материал, представленный борированной сталью (кривая 2, рисунок 3, a,  $\delta$ ).

Полученные в этом случае боридные слои сложно поддаются приработке из-за высокой микротвердости боридов железа. Отмечаемое скалывание и растрескивание термодиффузионного боридного слоя вызывается наряду с хрупкостью коэффициентом теплового расширения боридных фаз, который зависит от деформационных воздействий временного и остаточного характера.



Рисунок 2 – Рентгеноструктурный фазовый анализ образцов из стали 45, подверженных: *а* – термодиффузионному борированию; *б* – последовательной

термодиффузионной обработке (бор + сера)

Согласно трибологическим исследованиям наилучшим вариантом является применение последовательного борирования и сульфидирования. Получаемый термодиффузионный слой позволяет выдерживать большие удельные нагрузки и относительные скорости скольжения без образования задиров (кривая 3, рисунок 3, *a*, *б*). Сравнительная характеристика задиростойкости материалов из стали 20 и 45 представлена в таблицах 1, 2.



Рисунок 3 – Оценка задиростой<br/>кости материалов, подверженных обработке: a-сталь 20;<br/>  $\delta-$ сталь 45;

*I* – отожженная сталь; 2 – борирование; 3 – последовательное борирование и сульфидирование

Таблица 1 – Характеристика задиростойкости материалов для стали 20

	Допустимый режим работы				
Поверхностный слой	<i>р</i> , МПа	<i>v</i> , м/с	Усредненное зна-		
			чение $pv$ , мпа·м/с		
Отожженная сталь	1,70	2,25	3,83		
Боридный слой	2,00	3,00	6,00		
Боросульфидирован-					
ный слой	2,45	3,70	9,07		

Таблица 2 – Характеристика задиростойкости материалов для стали 45

	Допустимый режим работы					
Поверхностный слой	<i>р</i> , МПа		Усредненное зна-			
		<i>V</i> , M/C	чение <i>pv</i> , МПа·м/с			
Отожженная сталь	1,80	2,40	4,32			
Боридный слой	2,10	3,15	6,62			
Боросульфидирован-						
ный слой	2,55	3,85	9,82			

Установлено, что боросульфидированный слой на образцах из стали 45 позволяет выдерживать большие удельные нагрузки и повышенные скорости скольжения (рисунок 4) при одинаковом режиме обработки. Причиной этого, по всей видимости, является более высокое содержание углерода и большая твердость стальной основы для стали 45 по сравнению со сталью 20.



Рисунок 4 – Сравнительный прирост задиростойкости поверхностей трения, обработанных по композиционной последовательной технологии (борирование + сульфидирование): 1 – сталь 20; 2 – сталь 45

Одной из причин снижения вероятности формирования задира является наличие легкоплавкой оксисульфидной пленки в зоне контактного взаимодействия, т. к. присутствие пленки позволяет в значительной степени снизить удельные давления. В тяжелых условиях сухого трения скольжения возможно размягчение указанного слоя и кратковременное плавление в зонах фактического контакта.

Выводы. Изучены структурно-фазовый и микродюрометрический состав термодиффузионного боросульфидированного слоя. Установлено аномальное снижение микротвердости в переходной зоне между боридным и сульфидным слоями. Подтверждена эффективность дополнительного сульфидирования термодиффузионного боридного слоя для повышения задиростойкости стального трибосопряжения в условиях сухого трения скольжения. Обнаружено образование мягких и легкоплавких вторичных структур оксисульфидного типа, обеспечивающих дополнительное смазывающее действие поверхности трения при жестких режимах.

#### Список литературы

**1.** Лабунец, В. Ф. Износостойкие боридные покрытия / В. Ф. Лабунец, Л. Г. Ворошнин, М. В. Киндрачук. – Киев: Техніка, 1989. – 159 с.

**2.** Эпик, А. П. Новые порошковые и композиционные материалы / А. П. Эпик, К. К. Палеха. – Киев: УМК ВО, 1989. – 166 с.

**3. Пантелеенко, Ф. И.** Самофлюсующиеся диффузионно-легированные порошки на железной основе и защитные покрытия на них / Ф. И. Пантелеенко. – Минск: Технопринт, 2001. – 300 с.

**4.** Материаловедение: Учебник для вузов / Б. Н. Арзамасов [и др.]. – М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2003. – 648 с.

**5.** Клушин, Д. Н. Сульфидирование цветных металлов / Д. Н. Клушин. – М.: Металлургия, 1968. – 212 с.

**6. Tribological** Properties of Bronze Containing Micro Sized Sulfide-Application of Atomic Force Microscopy / Sato, Tomohiro & Hirai [et al.]. Tribology Online. 11. 2016. – P. 195–202.

**7.** Сульфидирование поверхностей трения / В. В. Косткин [и др.]. – Минск: Изд. АН БССР, 1954. – 92 с.

8. Повышение стойкости деталей машин (сульфидирование): сборник статей / Институт машиноведения Академии наук СССР. – М: Машгиз, 1959. – 128 с.

**9. Минкевич, А. Н.** Химико-термическая обработка металлов и сплавов / А. Н. Минкевич. – М.: Машиностроение. – 1965. – 493 с.

#### References

1. Labunec, V. F. *Iznosostojkie boridnye pokrytiya* [Wear resistant boride coatings ] / V. F. Labunec, L. G. Voroshnin, M. V. Kindrachuk. – Kiev: Tekhnika Publ., 1989. – 159 p.

**2. Epik, A. P.** *Novye poroshkovye i kompozicionnye materialy* [New powder and composite materials] / A. P. Epik, K. K. Palekha. – Kiev: UMK VO Publ, 1989. – 166 p.

**3.** Panteleenko, F. I. Samoflyusuyushchiesya diffuzionno-legirovannye poroshki na zheleznoj osnove i zashchitnye pokrytiya na nih [Selffluxing diffusion-alloyed iron-based powders and protective coatings on them] / F. I. Panteleenko. – Minsk: Tekhnoprint Publ., 2001. – 300 p.
**4. Materialovedenie:** Uchebnik dlya vuzov [Materials Science: Textbook for Universities] / B. N. Arzamasov [et al.]. – Moscow: Publishing house of MSTU im. N. E. Bauman, 2003. – 648 p.

**5. Klushin, D. N.** *Sul'fidirovanie cvetnyh metallov* [Non-ferrous metal sulfiding] / D. N. Klushin – Moscow: Metallurgiya Publ., 1968. – 212 p.

**6. Tribological** Properties of Bronze Containing Micro Sized Sulfide-Application of Atomic Force Microscopy / Sato, Tomohiro & Hirai [et al.]. Tribology Online. 11. – 2016. – P. 195–202.

**7.** *Sul'fidirovanie poverhnostej treniya* [Sulfiding of friction surfaces] / V. V. Kostkin [et al.].– Minsk: Izdatel'stvo Akademii nauk BSSR Publ., 1954.–92 p.

**8.** *Povyshenie stojkosti detalej mashin (sul'fidirovanie): sbornik statej* [Improving the durability of machine parts (sulfiding): a collection of articles] / Institut mashinovedeniya Akademii nauk SSSR. – Moscow: Mashgiz Publ., 1959. – 128 p.

**9. Minkevich, A. N.** *Himiko-termicheskaya obrabotka metallov i splavov* [Chemical-thermal treatment of metals and alloys] / A. N. Minkevich. – Moscow: Mashinostroenie Publ, 1965. – 493 p.

Поступила 25.11.2022 Received 25.11.2022 УДК 621.7

# АНАЛИЗ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ УПРУГОПЛАСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕРМОДИФФУЗИОННЫХ СЛОЕВ НА МЕДНОЙ ПОДЛОЖКЕ

# В. Г. ДАШКЕВИЧ канд. техн. наук, И. В. ПЛЕТЕНЕВ, М. А. СУДНИКОВ

Белорусский национальный технический университет

Рассмотрены вопросы деформации плоского металлического элемента с диффузионным слоем, отмечены теории, описывающие механику деформации, жесткости, однослойных и многослойных систем в виде пластин; приведены расчетные формулы для определения чистого изгиба пластинчатого элемента с диффузионным слоем. На примере алитированного слоя на медной подложке приведены экспериментальные данные по изгибу и особенностям разрушения пластинчатого элемента. Установлена зависимость угла загиба от величины нагрузки, вызывающей его, приведено сравнение с теоретически рассчитанной величиной деформации.

**Ключевые слова:** термодиффузионные слои, структура, изгиб пластины, упругопластические свойства.

## ANALYSIS AND PREDICTION OF ELASTIC-PLASTIC PROPERTIES OF THERMODIFFUSION LAYERS ON A COPPER SUBSTRATE

#### V. G. DASHKEVICH, Ph. D. in Technical Scitnces, I. V. PLETENEV, M. A. SUDNIKOV Belarusian National Technical University

The issues of deformation of a flat metal element with a diffusion layer are considered, theories describing the mechanics of deformation, rigidity, singlelayer and multilayer systems in the form of plates are noted, calculation formulas are given for determining the pure bending of a plate element with a diffusion layer. On the example of an aluminized layer on a copper substrate, experimental data on the bending and fracture features of a plate element are presented. The dependence of the angle of bending on the magnitude of the load causing it is established, a comparison is made with the theoretically calculated magnitude of the deformation.

*Keywords:* thermal diffusion layers, structure, plate bending, elastic-plastic properties.

Введение. Существуют различные способы защиты поверхности металлических изделий от механических воздействий. При использовании технологий, обеспечивающих высокие значения твердости материала и, соответственно, износостойкости, в поверхностных слоях изделий пластичность снижается вплоть до таких значений, когда незначительные деформации в упругой зоне уже способны разрушить его целостность. Поэтому прогнозирование вероятности разрушения изделий с различными защитными слоями (диффузионного или недиффузионного типа) является важной научнопрактической задачей. Для термодиффузионных защитных слоев, полученных химико-термической обработкой, литературные данные по упругопластическим характеристикам защитного слоя приведены в недостаточном объеме. В частности, в работах [1-3] приведены упругопластические свойства боридных термодиффузионных слоев на стержневых элементах в виде проволоки на разнообразных плоских элементах. В некоторых работах по термодиффузионному цинкованию также упоминаются упругопластические характеристики [4, 5], поскольку они имеют важное значение для изделий в виде пружин, гроверных шайб и т. д. При описании деформационных процессов, происходящих при разрушении в однородных материалах, используются различные теории. Например, при описании изгиба тонких пластин с малыми прогибами расчет производят по теории Кирхгофа-Лява; когда речь идет о тонких пластинах с большими прогибами – по теории Феппля-фон Кармана, для толстых пластин – по теории Миндлина [6]. Отметим, что под тонкими пластинами принято понимать пластины, у которых отношение толщины к наименьшему размеру в ее основании меньше или равно 0,2.

**Результаты исследований.** Известно, что если пластина находится в ненапряженном состоянии и является тонкой, то ее жесткость (D) определяется по уравнению [7]:

$$D = \frac{EH^3}{12(1-\mu^2)},$$
 (1)

где *Е* – модуль Юнга; *H* – толщина пластины; µ – коэффициент Пуассона.

Формула (1) используется для однородных материалов. При оценке механики поведения многослойных систем под нагрузкой исходная задача является менее изученной. Эта задача имеет ряд частных решений, например, используется вариант с приведенным значением модуля Юнга и средним значением коэффициента Пуассона. Такой подход с нашей точки зрения вполне может подойти для реализации прогнозирования деформационных процессов пластин с диффузионным слоем. Однако, в рассматриваемом случае (тонкая пластина) будет использован ряд допущений, которые, например, не будут учитывать напряженное состояние или получаемую дефектность слоя, а также наличие во многих случаях развитой переходной зоны между слоем и основой и т. д.

Для дальнейшего описания возможностей прогнозирования процесса пластической деформации при чистом изгибе элемента в виде пластин выбрали расчетную схему, приведенную на рисунке 1. В схеме рассматривается трехслойная пластина, причем слой симметрично расположен и имеет всегда одинаковую толщину с обеих сторон, поскольку получается диффузионным путем.



Рисунок 1 – Расчетная схема изгиба консольно закрепленной пластины с термодиффузионным слоем

Приведенный модуль упругости для пластины с одинаковыми толщинами по обе стороны будет выглядеть следующем образом:

$$E_{\rm np} = \frac{E_{\rm och} \left(\frac{1}{3}\delta^4 + \delta^3 h + \delta^2 h^2\right) + E_{\rm cn} \frac{1}{3}\delta^3}{(\delta + h) \left(\frac{1}{3}\delta^2 + \delta^2 h + \delta h^2\right)} = K_{\rm och} E_{\rm och} + K_{\rm cn} E_{\rm cn}, \quad (2)$$

где  $E_{\text{осн}}$  — модуль Юнга основного металла;  $E_{\text{сл}}$  — модуль Юнга диффузионного слоя; h — половина толщина основного металла пластины;  $\delta$  — толщина диффузионного слоя пластины;

Значения коэффициентов  $K_{\text{осн}}$  и  $K_{\text{сл}}$  зависят от отношения толщин  $\delta$  и h (таблица 1) [6].

$\delta / h$	$K_{\rm och}$	Ксл
1	0,438	0,0625
2	0,234	0,198
3	0,144	0,316
4	0,0976	0,410

Так как коэффициент Пуассона не зависит от размеров изделия [7, 8], а зависит только от типа материала, то рассчитывать его можно с помощью среднеарифметического двух коэффициентов:

$$\mu_{\rm np} = \frac{\mu_{\rm och} + \mu_{\rm cn}}{2},$$
(3)

где  $\mu_{och}$  – коэффициент Пуассона основного металла;  $\mu_{cn}$  – коэффициент Пуассона диффузионного слоя.

В результате для расчета перемещения свободного края консольно закрепленной платины (*w*) можно воспользоваться следующим выражением:

$$\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} = \frac{12FL(1-\mu_{\rm np}^2)}{E_{\rm np}H^3},\tag{4}$$

222

где *F* – нагрузка; *L* – расстояние от места крепления пластины до точки приложения нагрузки;

Интегрируя это выражение, можно определить перемещение пластины, ее деформацию от изгибающего момента, образующегося от нагрузки *F* (рисунок 1).

В экспериментальной части работы проанализированы результаты деформации пластинчатого элемента (ламели) с термодиффузионным алитированным слоем на медной подложке (медь марки M1) при разрушении. Структура такого слоя представляет собой слоистую систему, состоящую из алюминидных фаз. При химикотермической обработке медной пластины, например, при температуре 560 °С и длительностью 2–6 ч образуется диффузионный слой (рисунок 2), в котором просматриваются три зоны: ближе к поверхности – твердый раствор с высокой концентрацией алюминия; глубже – комплекс алюминидных фаз, твердые растворы на основе соединений Cu<sub>3</sub>Al и Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub> и в самой глубине – переходная зона (до 8 % Al масс.), представляющая собой  $\alpha$ -фазу [9].





Рисунок 2 – Микроструктура алитированного слоя на меди:  $a - \times 100; \ 6 - \times 500$ 

Отметим, что такая структура слоя и его морфология получается в случае низкотемпературного насыщения, поскольку при алитировании температура насыщения, как правило, выше 560 °C и, соответственно, получается другое распределение фаз.

Важным этапом исследования являлся анализ процесса разрушения слоя. При деформации изгибом разрушение пластинчатого элемента с диффузионным слоем может проходить за счет распространяющейся трещины, которая уходит через диффузионный слой вглубь изделия, или растрескиванием, скалыванием диффузионного слоя, когда трещина локализуется только в слое и не уходит в основной металл. Это будет зависеть от упругопластических свойств основного металла, от упругопластических свойств самого слоя, его толщины и морфологии.

Результаты нагружения с использованием модели покрытий при нормальных и касательных нагрузках, в которой покрытие моделируется упругим, идеально контактирующим с упругой подложкой, показывают значительное влияние толщины покрытия на характер разрушения [2].

Следует отметить, что влияние формы структурных составляющих термодиффузионного слоя на процесс разрушения изделия мало изучено. Например, термодиффузионные боридные слои в связи со своим игольчатым строением могут выступать в качестве инициаторов появления зародышевой трещины, так как не имеют достаточных скруглений на конце иглы.

Еще одним фактором, влияющим на процесс разрушения, является однородность слоя. Рассматриваемый алитированный слой имеет достаточно однородную структуру. При термодиффузионной обработке в любом случае образуется градиент концентрации насыщающего элемента(ов), но величина может быть разная. Могут формироваться микронеоднородности в структуре слоя, которые превращают диффузионный слой в слой композиционного строения. Объемная доля микронеоднородностей, формирующихся при диффузионных процессах, например, при расслоении ранее образовавшейся фазы, коагуляций и др., будет снижать адекватность рассматриваемой расчетной схемы (рисунок 1).

Для наблюдения процесса изгиба пластины была спроектирована и изготовлена специальная оснастка, позволяющая проводить плавное нагружение пластины изгибающим моментом, регистрацию угла загиба, наблюдение поверхности через бинокулярный микроскоп и тензометрию (рисунок 3).

Внешний вид образцов при разрушении диффузионного слоя представлен на рисунке 4. Процесс начинается у краев пластины и проявляет себя поперечными трещинами, которые распространяются по всей длине слоя. Разрушение с углов объясняется наличием краевого эффекта при процессах термодиффузионной обработки. То есть углы пластины имеют небольшой «нарост» слоя и провоцируют появление трещины. Скалывание происходит от самого верхнего слоя; пластичность слоев, лежащих более глубоко, достаточна для деформации на соответствующий угол, поэтому трещина не распространяется в основной металл, а локализуется в диффузионном слое.



Рисунок 3 – Внешний вид оснастки для исследования пластичности (жесткости) пластины с термодиффузионным слоем: *a* – общий вид; б – узел крепления и изгиба образца



Рисунок 4 – Внешний вид образцов в момент зарождения и роста поперечных трещин в пластине с термодиффузионным слоем: *a* – зарождение трещин; *б* – развитие трещин

В результате анализа поведения пластинчатого материала с различной толщиной диффузионного слоя можно отметить параболическую зависимость угла загиба и нагрузки, спровоцировавшей его (рисунок 5).



Рисунок 5 – Зависимость угла загиба пластинчатого элемента характеризующего разрушение диффузионного слоя и изгибающей нагрузки

Проведенные расчеты деформации пластинчатого элемента показывают, что, как правило, расчетные значения на 20 и более % ниже реально определенной деформации при испытаниях. Тем не менее, такой подход представляется перспективным, поскольку дает общее представление о возможностях изделий с диффузионным слоем выдерживать упругие и пластические деформации небольшой величины.

Выводы. Деформация нежестких элементов с диффузионным защитным слоем может приводить к отслоению и разрушению слоя. Поэтому оценка и установление предельного состояния, которое не вызовет это разрушение, является важной задачей. Для пластинчатого элемента, имеющего диффузионный алитированный слой, приведена формула и произведен расчет деформации с целью сравнения расчетных значений с экспериментальными данными. Установлена зависимость угла загиба пластинчатого элемента с диффузионным алитированным слоем различной толщины до момента разрушения от величины нагрузки, вызывающей загиб. 1. Дашкевич, В. Г. Поверхностно-легированная стальная проволока для наплавки деталей машин, работающих в условиях абразивного изнашивания: дис. ... канд. техн. наук: 05.02.01: / В. Г. Дашкевич; Белорус. нац. техн. ун-т – Полоцкий государственный университет. – Минск, 2009. – 178 с.

2. Мартынов, С. А. Моделирование процессов деформации и разрушения материала с криволинейной границей раздела «пластичная подложка–хрупкое покрытие»: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.02.04 / С. А. Мартынов; Национальный исследовательский Томский государственный университет, 2016. – 127 с.

**3. Моделирование** напряженно – деформированного состояния тонких композитных покрытий на основе решения плоской задачи градиентной теории упругости для слоя / Лурье С. А. [и др.]. // Вестник Пермского нац. иссл. политехнического ун-та. Механика. – 2013. – № 1 – С. 161 – 181.

**4.** Булойчик, И. А. Термодиффузионное цинкование улучшаемых и пружинных сталей / И. А. Булойчик // Литье и металлургия. – 2013. – № 4. – С. 121–124.

**5.** Song, G. M. Characterization of the failure behaviour of zinc coating on dual phase steel under tensile deformation, 2011 Mat. Sci. Eng. A-Struct. 528(21). – P. 6432–6437.

**6.** Лурье, **А.** И. Theory of elasticity / А. И. Лурье ; А. I. Lurie ; transl. by A. Belyaev. – Berlin [etc.]: Springer, 2005. – 1050 с.

**7. Чемодуров, В. Т.** Расчет многослойной пластины с приведенной жесткостью / В. Т. Чемодуров, П. М. Канцеров // Строительство и техногенная безопасность. – 2012. – № 42. – С. 18–25.

**8. Тимошенко, С. П.** Теория упругости. / С. П. Тимошенко. – М: Наука, 1975. – 620 с.

**9.** Константинов, В. М. Исследование особенностей структуры и свойств термодиффузионных жаростойких покрытий на меди / В. М. Константинов, В. Г. Дашкевич, И. В. Плетенев // Литье и металлургия. – 2021. – № 1. – С. 124–129.

## References

1. Dashkevich, V. G. Poverhnostno-legirovannaya stal'naya provoloka dlya naplavki detalej mashin, rabotayushchih v usloviyah abrazivnogo iznashivaniya [Surface-alloyed steel wire for surfacing machine parts operating under abrasive wear]: dis. ... kand. tekhn. nauk: 05.02.01 / V. G. Dashkevich; Belarusian National Technical University – Polotsk State University. – Minsk, 2009. – 178 p.

**2.** Martynov, S. A. Modelirovanie processov deformacii i razrusheniya materiala s krivolinejnoj granicej razdela «plastichnaya podlozhka–hrupkoe pokrytie» [Modelling of the processes of deformation and destruction of a material with a curvilinear interface "plastic substrate-brittle coating"]: dis. ... kand. tekhn. nauk: 01.02.04 / S. A. Martynov; National Research Tomsk State University, 2016. – 127 p.

**3.** *Modelirovanie* napryazhenno-deformirovannogo sostoyaniya tonkih kompozitnyh pokrytij na osnove resheniya ploskoj zadachi gradientnoj teorii uprugosti dlya sloya [Simulation of the stress-strain state of thin composite coatings based on the solution of a plane problem of the gradient theory of elasticity for a layer] / S. A. Lur'e [et al.] // Vestnik Permskogo nacional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Mekhanika = Perm National Research Polytechnic University. Mechanics. – 2013. – No. 1. – P. 161–181.

**4.** Bulojchik, I. A. *Termodiffuzionnoe cinkovanie uluchshaemyh i pruzhinnyh stalej* [Thermodiffusion galvanizing of improved and spring steels] / I. A. Bulojchik // *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy.* – 2013. – No. 4. – P. 121–124.

**5.** Song, G. M. Characterization of the failure behaviour of zinc coating on dual phase steel under tensile deformation, 2011 Mat. Sci. Eng. A-Struct. 528(21). – P. 6432–6437.

**6.** Lur'e, A. I. Theory of elasticity / A. I. Lur'e ; A. I. Lurie ; transl. by A. Belyaev. – Berlin [etc.] : Springer, 2005. – 1050 p.

**7. CHemodurov, V. T.** Raschet mnogoslojnoj plastiny s privedennoj zhestkost'yu [Calculation of a multilayer plate with reduced stiffness] / V. T. CHemodurov, P. M. Kancerov // Stroitel'stvo i tekhnogennaya bezopasnost' = Construction and industrial safety. – 2012. – No. 42. – P. 18–25.

**8. Timoshenko, S. P.** *Teoriya uprugosti* [Theory of elasticity] / S. P. Timoshenko– Moscow: Nauka Publ., 1975. – 620 p.

228

**9. Konstantinov, V. M.** Issledovanie osobennostej struktury i svojstv termodiffuzionnyh zharostojkih pokrytij na medi [Study of structural features and properties of thermal diffusion heat-resistant coatings on copper] / V. M. Konstantinov, V. G. Dashkevich, I. V. Pletenev // Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy. – 2021. – No. 1 – P. 124–129.

Поступила 25.11.2022 Received 25.11.2022 The collection contains materials in the field of metallurgy of ferrous and non-ferrous metals and alloys, foundry, materials science and metallurgy in metallurgy and mechanical engineering. At the same time, both modern issues and development trends of these industries are considered, as well as the results of our own research aimed at improving the quality of metal products, improving technological modes and creating new technologies.

The results of theoretical and practical research are used and implemented in the conditions of metallurgical and machine-building enterprises of the republic.

Designed for engineering and technical and scientific workers, teachers, graduate students, undergraduates and university students of the relevant profile.

В сборнике представлены материалы в области металлургии черных и цветных металлов и сплавов, литейного производства, материаловедения и металловедения в металлургии и машиностроении. При этом рассматрены как современные вопросы и тенденции развития указанных производств, так и результаты собственных исследований, направленных на повышение качества металлопродукции, совершенствование технологических режимов и создание новых технологий.

Результаты теоретических и практических исследований используются и внедряются в условиях металлургических и машиностроительных предприятий республики.

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

Научное издание

# МЕТАЛЛУРГИЯ

#### РЕСПУБЛИКАНСКИЙ МЕЖВЕДОМСТВЕННЫЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

Основан в 1967 году

Выпуск 43

Подписано в печать 13.03.2023. Формат 60×84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага офсетная. Ризография. Усл. печ. л. 13,43. Уч.-изд. л. 10,37. Тираж 50. Заказ 147.

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.