

# ИЗВЕСТИЯ

Волгоградского  
государственного  
технического  
университета

ISSN 1990-5297



Серия

Металлургия

16+

№ 7 (290)

2024

Главный редактор научного журнала  
«Известия Волгоградского государственного технического университета»  
академик РАН, профессор, доктор химических наук,  
советник при ректорате Волгоградского государственного технического университета (ВолгГТУ)  
*И. А. НОВАКОВ*

**Редакционная коллегия:**

*Байбурин В. Б.*, д-р физ.-мат. наук, проф., академик РАЕН, засл. деятель науки РФ, Саратовский государственный технический университет (г. Саратов, Россия)  
*Безъязычный В. Ф.*, д-р техн. наук, проф., Рыбинский государственный авиационный технический университет им. П. А. Соловьева (г. Рыбинск, Россия)  
*Бодров В. Н.*, д-р, проф., Университет прикладных наук (г. Берлин, Германия)  
*Бребельс А.*, PhD, доцент факультета инженерных наук университета г. Левена (г. Левен, Бельгия)  
*Буренин А. А.*, чл.-корр. РАН, Институт машиноведения и металлургии ДВО РАН (г. Комсомольск-на-Амуре, Россия)  
*Голованчиков А. Б.*, д-р. техн. наук, проф. ВолгГТУ  
*Гринберг Б. А.*, д-р физ.-мат. наук, Институт физики металлов УрО РАН (г. Екатеринбург, Россия)  
*Гуревич Л. М.*, д-р техн. наук, доц. ВолгГТУ  
*Добрушин Л. Д.*, д-р техн. наук, Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины (г. Киев, Украина)  
*Злотин С. Г.*, д-р хим. наук, проф., Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН (г. Москва, Россия)  
*Иванов А. М.*, д-р техн. наук, проф., Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ, г. Москва, Россия)  
*Иващенко Н. А.*, д-р техн. наук, проф., засл. деятель науки РФ, МГТУ им. Н. Э. Баумана (г. Москва, Россия)  
*Королев А. В.*, д-р техн. наук, проф., Саратовский государственный технический университет (г. Саратов, Россия)  
*Кузьмин С. В.*, чл.-корр. РАН, д-р техн. наук, проф. ВолгГТУ  
*Кураев А. А.*, д-р физ.-мат. наук, проф., Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (БГУИР, г. Минск, Республика Беларусь)  
*Лысак В. И.*, академик РАН, засл. деятель науки РФ, д-р техн. наук, проф. ВолгГТУ  
*Марков В. А.*, д-р техн. наук, проф., Московский государственный технический университет (МГТУ) им. Н. Э. Баумана (г. Москва, Россия)  
*Мертен Клеменс*, д-р техн. наук, проф. Universität Stuttgart Institut für Chemische Verfahrenstechnik (г. Штутгарт, Германия)  
*Навроцкий А. В.*, д-р хим. наук, проф. ВолгГТУ  
*Нижегородцев Р. М.*, д-р экон. наук, Институт проблем управления им. В. А. Трапезникова РАН (г. Москва, Россия)  
*Пай В. В.*, д-р физ.-мат. наук, Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН (г. Новосибирск, Россия)  
*Пустовойт В. Н.*, д-р техн. наук, проф., засл. деятель науки РФ, Донской государственный технический университет (г. Ростов-на-Дону, Россия)  
*Русинов В. Л.*, чл.-корр. РАН, Химико-технологический институт Уральского федерального университета (ХТИ УрФУ, г. Екатеринбург, Россия)  
*Рыбин В. В.*, чл.-корр. РАН, д-р физ.-мат. наук, проф., Санкт-Петербургский политехнический университет (г. Санкт-Петербург, Россия)  
*Трюэль Жан-Луи*, д-р экон. наук, проф., Университет «Париж-12», Сорбонна, Франция, вице-президент Международного клуба экономистов «Круг Кондратьева»  
*Тхай Куанг Винь*, д-р философии, Институт информационных технологий (г. Ханой, Вьетнам)  
*Федянов Е. А.*, д-р техн. наук, проф. ВолгГТУ  
*Фролов В. А.*, д-р техн. наук, проф., МАТИ – Российский государственный технологический университет им. К. Э. Циолковского (г. Москва, Россия)  
*Шарилов В. М.*, д-р техн. наук, проф., Московский государственный технический университет (МАМИ, г. Москва, Россия)  
*Шаховская Л. С.*, д-р экон. наук, проф. ВолгГТУ  
*Щербаков М. В.*, д-р техн. наук, проф. ВолгГТУ

Серия  
«МЕТАЛЛУРГИЯ»

# ИЗВЕСТИЯ



ВОЛГОГРАДСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

*Журнал входит в перечень утвержденных ВАК РФ изданий для публикации трудов соискателей ученых степеней*

## РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ:

Председатель

**Кидалов Н. А.**,  
д.т.н., проф.

*Лысак В. И.*, академик РАН, д.т.н.,  
засл. деятель науки РФ, проф.

*Буренин А. А.*, чл.-корр. РАН,  
д.ф.-м.н. (Институт машиноведения  
и металлургии ДВО РАН)

*Пустовойт В. Н.*, д.т.н.,  
засл. деятель науки РФ, проф.  
(Донской ГТУ)

*Гринберг Б. А.*, д-р физ.-мат. наук  
(Институт физики металлов УрО РАН  
г. Екатеринбург, Россия)

*Батаев В. А.*, д.т.н., проф.  
(Новосибирский государственный  
технический университет)

*Багмутов В. П.*, д.т.н., проф.

*Зюбан Н. А.*, д.т.н., проф.

*Захаров И. Н.*, д.т.н., доц.

*Гуревич Л.М.*, д.т.н., доц.

*Калита В. И.*, д.т.н., с.н.с.  
(ИМЕТ им. А. А. Байкова РАН)

*Габельченко Н. И.*, к.т.н., доц.  
(ответственный секретарь)

Тел.: 8 (8442) 24-80-91

Международный индекс журнала  
ISSN 1990-5297.

Журнал распространяется  
по подписке.  
Индекс журнала  
по объединенному каталогу  
«Пресса России» – 80811  
[https://www.pressa-  
rf.ru/cat/1/edition/y\\_e80811/](https://www.pressa-<br/>rf.ru/cat/1/edition/y_e80811/)

Тел. Издательства ВолгГТУ:  
8 (8442) 24-84-05  
8 (8442) 24-84-08  
[zavrio@vstu.ru](mailto:zavrio@vstu.ru)

Научный журнал  
Издается с января 2004 г.  
Выходит двенадцать раз в год

# № 7 (290)

# Июль

# 2024

УЧРЕДИТЕЛЬ  
ФГБОУ высшего образования  
«Волгоградский государственный технический университет»

Адрес редакции:  
Волгоград, пр. В. И. Ленина, 28.  
Телефон: гл. редактор – (8442) 24-80-00  
E-mail: [ianovakov@vstu.ru](mailto:ianovakov@vstu.ru)

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи,  
информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77–61113 от 19 марта 2015 г.

Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Волгоградского государственного технического университета

*Авторское право на журнал в целом принадлежит Учредителю,  
на отдельные статьи – сохраняется за автором*

*Перепечатка из журнала «Известия Волгоградского государственного технического  
университета» категорически запрещена без оформления договора  
в соответствии с действующим законодательством РФ*

*При перепечатке материалов ссылка на журнал «Известия Волгоградского  
государственного технического университета» обязательна*

Head Editor of the scientific journal “Izvestiya VSTU”:

**Novakov I. A.** – Academician of RAS, Prof., Doctor of Chemistry, Advisor in the Rector’s Office of VSTU

### **Editorial board:**

*Baiburin V. B.*, D. Sc. (Physical and Mathematical Sciences), Prof., Academician of RAS, Honored Scientist of the Russian Federation, State Technical University of Saratov (Saratov, Russia)

*Bezyazychny V. F.*, D. Sc. (Engineering), Prof., Rybinsk State Aviation Technical University named after P. A. Solovyov (Rybinsk, Russia)

*Bodrov V. N.*, D. Sc., Prof., University of Applied Sciences (Berlin, Germany)

*Brebels A.*, PhD, Associate Prof., Faculty of Engineering Science of University of Leuven (Leuven, Belgium)

*Burenin A. A.*, Corresponding Member of RAS, Institute of Machinery and Metallurgy of the FEB RAS (Komsomolsk-on-Amur, Russia)

*Golovanchikov A. B.*, D. Sc. (Engineering), Prof. of VSTU

*Grinberg B. A.*, D. Sc. (Physical and Mathematical Sciences), Institute of Metal Physics, Ural Division of RAS (Ekaterinburg, Russia)

*Gurevich L. M.*, D. Sc. (Engineering), Associate Prof. of VSTU

*Dobrushin L. D.*, D. Sc. (Engineering), E.O. Paton Electric Welding Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine (Kiev, Ukraine)

*Zlotin S. G.*, D. Sc. (Chemistry), Prof., N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Sciences (Moscow, Russia)

*Ivanov A. M.*, D. Sc. (Engineering), Prof., Moscow Automobile and Road Construction University (MADI) (Moscow, Russia)

*Ivashchenko N. A.*, D. Sc. (Engineering), Prof., Honored Scientist of the Russian Federation, Bauman Moscow State Technical University (Moscow, Russia)

*Korolev A. V.*, D. Sc., Prof., State Technical University of Saratov (Saratov, Russia)

*Kuzmin S. V.*, Corresponding Member of RAS, D. Sc. (Engineering), Prof. of VSTU

*Kurayev A. A.*, D. Sc. (Physical and Mathematical Sciences), Prof., Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (BSUIR) (Minsk, Republic of Belarus)

*Lysak V. I.*, Academician of RAS, Honored Scientist of the Russian Federation, D. Sc. (Engineering), Prof. of VSTU

*Markov V. A.*, D. Sc. (Engineering), Prof., Bauman Moscow State Technical University (Moscow, Russia)

*Merten K.*, D. Sc. (Engineering), Prof., Institute of Chemical Process Engineering (Stuttgart, Germany)

*Navrotskiy A. V.*, D. Sc. (Chemistry), Prof. of VSTU

*Nizhegorodtsev R. M.*, D. Sc. (Economy), Chief research worker, Institute of Control Sciences V. A. Trapeznikov Academy of Sciences (Moscow, Russia)

*Pai V. V.*, D. Sc. (Physical and Mathematical Sciences), Lavrentyev Institute of Hydrodynamics of SB RAS (Novosibirsk, Russia)

*Pustovoyt V. N.*, D. Sc. (Engineering), Prof., Honored Scientist of the Russian Federation, Don State Technical University (Rostov-on-Don, Russia)

*Rusinov V. L.*, Corresponding Member of RAS, Institute of Chemical Technology of Ural Federal University (Ekaterinburg, Russia)

*Rybin V. V.*, Corresponding Member of RAS, D. Sc. (Physical and Mathematical Sciences), Prof., St. Petersburg Polytechnic University (St. Petersburg, Russia)

*Thai Quang Vinh*, D. Sc. (Philosophy), Institute of Information Technology (Hanoi, Vietnam)

*Truel J.-L.*, D. Sc. (Economy), Prof., University Paris Est Créteil, Sorbonne, France, Vice-president of International economists club “Kondratiev Circle”

*Fedyanov E. A.*, D. Sc. (Engineering), Prof. of VSTU

*Frolov V. A.*, D. Sc. (Engineering), Prof., “MATI Russian State Technological University named after K. E. Tsiolkovsky” (Moscow, Russia)

*Sharipov V. M.*, D. Sc. (Engineering), Prof., Moscow State Technical University “MAMI” (Moscow, Russia)

*Shakhovskaya L. S.*, D. Sc. (Economy), Prof. of VSTU

*Shcherbakov M. V.*, D. Sc. (Engineering), Prof. VSTU

SERIES  
«METALLURGY»

# IZVESTIA



VOLGOGRAD STATE TECHNICAL  
UNIVERSITY

*The Journal is included to the list of peer-reviewed scientific journals and publications of the Higher Attestation Commission (HAC) of the RF for publishing of results of candidates for scientific degrees.*

## Editorial board:

Chairman

**Kidalov N. A.**,

D. Sc. (Engineering), Prof.

*Lysak V. I.*, Academician of RAS,

Honored Scientist of the Russian

Federation, D. Sc. (Engineering), Prof.

*Burenin A. A.*, Corresponding Member

of RAS, Dr. Sc. (Physical and Mathe-

matical Sciences), (Institute of

Machinery and Metallurgy of the FEB

RAS, Komsomolsk-on-Amur)

*Pustovoit V. N.*, D. Sc. (Engineering),

Honored Scientist of the Russian

Federation, Prof., (Don State

Technical University, Rostov-on-Don)

*Grinberg B. A.*, D. Sc. Physical and

Mathematical Sciences (Institute

of Metal Physics, Ural Division

of RAS Ekaterinburg, Russia)

*Bataev V.A.*, D. Sc. (Engineering)

Prof. (Novosibirsk State Technical

University)

*Bagmutov V. P.*, D. Sc. (Engineering), Prof.

*Zyuban N. A.*, D. Sc. (Engineering), Prof.

*Zakharov I. N.*, D. Sc. (Engineering),

Associate Prof.

*Gurevich L. M.*, D. Sc. (Engineering),

Associate Prof.

*Kalita V. I.*, D. Sc. (Engineering),

Prof. Chief research worker

(RAS Institute of Metallurgy

and Material Science named after

A. A. Baykov)

*Gabelchenko N. I.*, Cand. Sc.

(Engineering), Associate Prof.

(executive secretary)

Tel.: 8 (8442) 24-80-91

International index of the journal

ISSN 1990-5297.

The journal is distributed  
by subscription.

Index of the magazine according  
to the united catalog

«Press of Russia» – 80811.

[https://www.pressa-](https://www.pressa-rf.ru/cat/1/edition/y_e80811/)

[rf.ru/cat/1/edition/y\\_e80811/](https://www.pressa-rf.ru/cat/1/edition/y_e80811/)

**Tel. Of VSTU editorial office:**

8 (8442) 24-84-05

8 (8442) 24-84-08

[zavrio@vstu.ru](mailto:zavrio@vstu.ru)

Scientific journal

Published since January 2004

12 times a year

## № 7 (290)

## July

## 2024

**FOUNDER**

**FSBEI of Higher Education**

**“Volgograd State Technical University”**

**Editorial office address:**

Volgograd, Lenin avenue, 28.

Tel.: Head Editor – (+7 8442) 24-80-00

**E-mail:** [ianovakov@vstu.ru](mailto:ianovakov@vstu.ru)

The journal is registered at the Federal Service on Control in the Sphere of Communication,  
IT and Mass Communications (Roscomnadzor)

Registration certificate ПИ № ФС77–61113 of March 19, 2015

Is printed according to the decision of editorial-review board of

Volgograd State Technical University

*The copyright for the journal in general belongs to the Founder,  
for separate articles – to authors.*

*Reprint from the journal “Izvestia VSTU” is strongly forbidden without conclusion of  
an agreement in accordance with the legislation of the RF*

*When reprinting the materials, the citation to the journal “Izvestia VSTU” is obligatory*

## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Агеев Е. В. 35  
Агеева А. Е. 11, 66  
Агеева Е. В. 66  
Аушев В. В. 26  
Афонин Д. С. 55  
Белов А. А. 51  
Белова Н. В. 51  
Бескровный Р. А. 71  
Бондарева О. П. 63, 71  
Габельченко Н. И. 17, 26  
Гаманюк С. Б. 55  
Гарченко А. А. 77  
Гейко М. А. 77  
Гулевский В. А. 92  
Дьяченко И. В. 26  
Ефимов М. В. 17  
Жемчужнов С. В. 88  
Жирков Е. Н. 45  
Зайдинов Д. Н. 26  
Зюбан Н. А. 31, 55  
Илларионов И. Е. 45  
Карпова Е. Ю. 26  
Карташов Г. В. 63  
Кидалов Н. А. 17, 51, 92  
Кириличев М. В. 22, 55  
Коровин В. А. 77  
Крохалев А. В. 7  
Кругляков О. В. 11  
Крючков О. Б. 63, 88  
Кузьмин С. В. 7  
Ларин М. А. 82  
Леушин И. О. 77, 82  
Лысак В. И. 7  
Мирошкин Н. Ю. 92  
Мукменев Ю. А. 7  
Нищенков А. В. 82  
Новиков Е. П. 35  
Нургалиев К. К. 92  
Переверзев В. О. 35  
Поляк С. Р. 51  
Прусова Е. В. 22  
Россеин Д. В. 7  
Руцкий Д. В. 22, 31, 55  
Рябова Л. И. 82  
Садетдинов Ш. В. 45  
Салфетников Р. В. 17  
Седов Д. Э. 63, 71  
Седов Э. В. 63, 71  
Смирнов Ю. А. 26  
Степанов М. Ю. 11  
Стрельников И. А. 45  
Суриков Д. С. 51  
Сысоев А. В. 22, 55  
Титов К. Е. 22, 31  
Харламов В. О. 7  
Хорьякова Н. М. 66  
Цурихин С. Н. 92  
Черников Д. Р. 7  
Шапочкин А. Н. 22  
Шелухин В. В. 31  
Шелухина Ю. М. 31

## СОДЕРЖАНИЕ

---

---

### Часть I. МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

<i>Крохалев А. В., Черников Д. Р., Харламов В. О., Россеин Д. В., Мукменев Ю. А., Кузьмин С. В., Лысак В. И.</i> Микроструктура и фазовый состав материалов системы «титан-железо», полученных взрывным прессованием и реакционным спеканием.....	7
<i>Кругляков О. В., Степанов М. Ю., Агеева А. Е.</i> Сравнительный анализ химического состава медьсодержащих металлоотходов и электроэрозионного порошка.....	11
<i>Ефимов М. В., Кидалов Н. А., Габельченко Н. И., Салфетников Р. В.</i> Определение чувствительности механических свойств и ударной вязкости литых и кованных заготовок стали 20ГМЛ на изменение режима термической обработки.....	17
<i>Руцкий Д. В., Титов К. Е., Кириличев М. В., Шапочкин А. Н., Сысоев А. В., Прусова Е. В.</i> Выявление термовременной природы образования неметаллических включений в горячекатаной заготовке из Fe-Ni-Cr сплава.....	22
<i>Габельченко Н. И., Карпова Е. Ю., Аушев В. В., Смирнов Ю. А., Дьяченко И. В., Зайдинов Д. Н.</i> Разработка режимов термоциклической обработки для повышения качества отливок с разной толщиной стенки из серого чугуна с пластинчатым графитом.....	26
<i>Шелухина Ю. М., Руцкий Д. В., Зюбан Н. А., Титов К. Е., Шелухин В. В.</i> Идентификация внутренних дефектов в поковке роторного вала из стали марки 35ХН1МА.....	31
<b>Часть II. ЛИТЕЙНЫЕ И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ</b>	
<i>Агеев Е. В., Новиков Е. П., Переверзев В. О.</i> Оптимизация процесса получения титановых порошков для аддитивных машин электроэрозионным диспергированием металлоотходов сплава ОТ4 в спирте*.....	35
<i>Илларионов И. Е., Садетдинов Ш. В., Жирков Е. Н., Стрельников И. А.</i> Некоторые особенности разработки формовочных и стержневых смесей с применением боратфосфатных связующих.....	45
<i>Кидалов Н. А., Белова Н. В., Белов А. А., Суриков Д. С., Поляк С. Р.</i> Исследование влияния отходов производства комбикормов из зерновых культур на технологические свойства песчано-жидкостекольных смесей.....	51
<i>Гаманюк С. Б., Руцкий Д. В., Зюбан Н. А., Кириличев М. В., Афонин Д. С., Сысоев А. В.</i> Исследование влияния температуры доливаемого расплава в прибыльную часть слитка на процесс затвердевания и структурообразование.....	55
<i>Седов Э. В., Бондарева О. П., Седов Д. Э., Крючков О. Б., Карташов Г. В.</i> Влияния способа подготовки поверхности сплава Д16Т на адгезионную прочность покрытия из Ф-4МБ, полученного методом порошковой металлургии.....	63
<i>Агеева Е. В., Хорьякова Н. М., Агеева А. Е.</i> Получение и исследование порошкового никеля электроэрозией металлоотходов в изопропиловом спирте.....	66

---

---

<i>Бондарева О. П., Седов Э. В., Седов Д. Э., Бескровный Р. А.</i> Влияние погонной энергии сварки на структуру и свойства сварных соединений феррито-аустенитных сталей 08X18Г8Н2Т и 08X22Н6Т.....	71
<b>Часть III. ЛИТЕЙНОЕ И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ</b>	
<i>Гарченко А. А., Коровин В. А., Леушин И. О., Гейко М. А.</i> Зависимость коэффициента стойкости изложниц от модифицирования, микролегирования и коэффициента термического расширения.....	77
<i>Леушин И. О., Нищенков А. В., Рябова Л. И., Ларин М. А.</i> Вариант компактирования мелкодисперсных железосодержащих материалов для металлургического передела.....	82
<i>Крючков О. Б., Жемчужнов С. В.</i> Влияние антипригарных покрытий на качество алюминиевых слитков, полученных полунепрерывной разливкой.....	88
<i>Кидалов Н. А., Мирошкин Н. Ю., Гулевский В. А., Цурихин С. Н., Нургалиев К. К.</i> Разработка способа пропитки углеродистого водным раствором электролита меди.....	92

# МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 669.018.25.017

DOI: 10.35211/1990-5297-2024-7-290-7-11

*А. В. Крохалев, Д. Р. Черников, В. О. Харламов, Д. В. Россейн  
Ю. А. Мукменев, С. В. Кузьмин, В. И. Лысак*

## МИКРОСТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ «ТИТАН-ЖЕЛЕЗО», ПОЛУЧЕННЫХ ВЗРЫВНЫМ ПРЕССОВАНИЕМ И РЕАКЦИОННЫМ СПЕКАНИЕМ

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: weld@vstu.ru

Приведены результаты исследования влияния режимов взрывного прессования порошковых смесей титана и железа и реакционного спекания прессовок на фазовый состав и структуру материалов системы Fe-Ti. Показано, что использование 71 ат. % Ti и ускоренное охлаждение после спекания позволяет получать материал, состоящий практически целиком из интерметаллического соединения  $Ti_2Fe$ .

*Ключевые слова:* железо, титан, водород-аккумулирующий интерметаллид, фазовый состав

*A. V. Krokhaliev, D. R. Chernikov, V. O. Kharlamov, D. V. Rossein  
Yu. A. Mukmenev, S. V. Kuzmin, V. I. Lysak*

## MICROSTRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF MATERIALS OF THE TITANIUM-IRON SYSTEM PRODUCED BY EXPLOSIVE PRESSING AND REACTION SINTERING

Volgograd State Technical University

The results of a study of the influence of modes of explosive pressing of powder mixtures of titanium and iron and reaction sintering of compacts on the phase composition and structure of materials of the Fe-Ti system are presented. It has been shown that the use of 71 at. % Ti and accelerated cooling after sintering makes it possible to obtain a material consisting almost entirely of the intermetallic compound  $Ti_2Fe$ .

*Keywords:* iron, titanium, hydrogen-accumulating intermetallide, phase composition

Для хранения и передачи водородной энергии в настоящее время наиболее часто используется сжатый газообразный водород или жидкий водород при  $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$  [1]. Альтернативным методом выступает твердотельное хранение, обеспечивающее большую плотностью водорода, отсутствие выкипания и не требующее сложных резервуаров и высоких затрат энергии [2]. Метод основан на возможности твердых тел к адсорбции-десорбции водорода [3]. Интерметаллические соединения позволяют осуществлять обратимое хранение за счет возможности образовывать гидриды.

Из многих интерметаллических соединений  $TiFe$  обладает рядом отличительных особенностей, таких как высокая водородная емкость

(1,9 мас.%, что соответствует  $120\text{ кг H}_2/\text{м}^3$  [2]), распространенность и низкая стоимость исходных компонентов для производства интерметаллида, способность работать при комнатной температуре и невысоких давлениях насыщения.

Недостатком данного интерметаллида считалась необходимость его активации – удаления поверхностных оксидных пленок, препятствующих началу процесса поглощения водорода [4]. В настоящее время способы обойти эту проблему достаточно хорошо изучены. Наиболее перспективным из них считается легирование [5], которое сопровождается образованием вторичных фаз  $Ti_2Fe$  и  $Ti_4Fe$ , оксидные пленки на поверхности которых проницаемы для водорода [6]. При этом кроме начала погло-

щения водорода без активации часто наблюдается также и повышение водородной емкости материала [6, 7], что свидетельствует о большей (по крайней мере при первичном гидрировании) растворимости водорода в этих фазах.

Для максимальной эффективности работы водородсорбционных материалов важна обратимость процесса гидрирования. Интерметаллическое соединение  $Ti_4Fe$  (твердый раствор Fe в  $\beta-Ti$ ) образует весьма стабильные гидриды, для дегидрирования которых требуется проведение процесса при повышенных температурах. При легировании Zr интерметаллид  $Ti_2Fe$  также гидрируется необратимо.

В этой связи определенный интерес представляет собой получение без использования легирования материалов системы Ti-Fe, имею-

щих в своем составе повышенное содержание интерметаллических соединений  $Ti_2Fe$  и  $TiFe$  при минимальном содержании  $Ti_4Fe$ , что может быть обеспечено за счет определенного увеличения общего содержания титана (по сравнению со стехиометрическими 50 ат. %) в их химическом составе.

В наших исследованиях сплавы на основе интерметаллических соединений Ti-Fe были получены взрывным прессованием смесей порошков титана и железа и последующим отжигом прессовок (реакционным спеканием) при 1100 °C [8] с различной скоростью охлаждения (использовалось охлаждение на воздухе со средней скоростью 10...15 °C/мин и в печи с продувкой аргоном, со скоростью 210...215 °C/мин).

Химический состав и условия получения материалов

Содержание компонентов в порошковой смеси, ат.%		Температура разогрева при взрывном прессовании	Режим ТО	
			Температура нагрева	Охлаждение
Ti	Fe	800 °C	1100 °C	На воздухе
56	44			
71	29			
72	28			Продувкой аргона
56	44			
71	29			
72	28			

Исследование структуры и химического состава фаз полученных образцов проводили методами растровой электронной микроскопии с помощью РЭМ FEI Versa 3D LoVac с интегрированной системой микрорентгеноспектрального энергодисперсионного анализа EDAX ApolloX. Количественное содержание фаз определялось металлографически с использованием программного пакета ImageJ.

Анализ структуры материалов, полученных с использованием взрывного нагружения нормально падающей детонационной волной, показал (рис. 1), что на режимах взрывного прессования, обеспечивающих равномерную деформацию частиц порошка без струйных течений, смеси порошков Fe и Ti уплотняются до практически беспористого состояния и сохраняют фазовый состав, соответствующий составу исходной порошковой смеси.

При прессовании металлических порошков Fe и Ti на режимах с локализованной пластической деформацией и струйными течениями материала частиц наблюдается образование термодинамически неравновесного интерметаллида  $Ti_2Fe$  (рис. 1, б).

В результате отжига полученных прессовок при 1100 °C происходит формирование жидкой фазы за счет постепенного контактного оплавления частиц железа и титана. В жидкой фазе появляются и растут зерна ИМС  $TiFe$  и  $Ti_2Fe$ . При последующем охлаждении остающаяся жидкая фаза претерпевает эвтектический распад на  $TiFe$  и  $\beta-Ti$ , в результате чего формируется структура, состоящая из интерметаллических соединений и неметаллических включений, образуемых сопутствующими примесями – углеродом, азотом и кислородом.

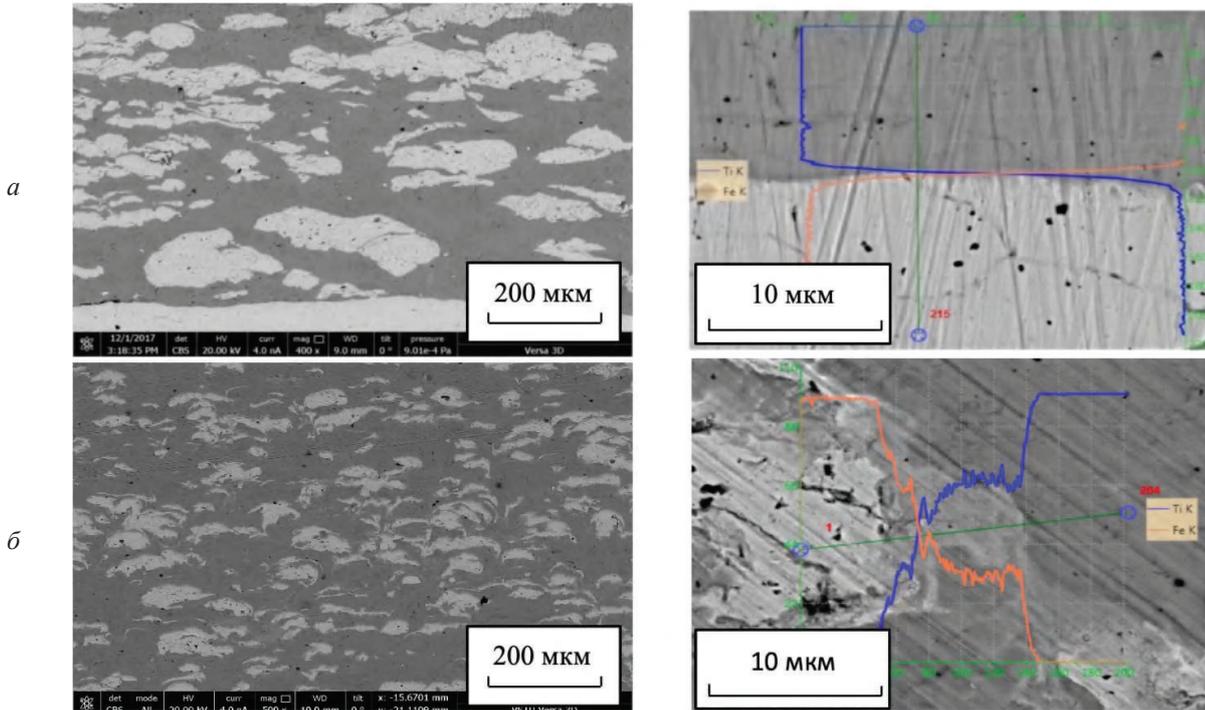


Рис. 1. Структуры и фазовый состав материалов, полученных на режимах нагружения:  
*a* –  $t = 777\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $P = 11,5\text{ ГПа}$ ; *б* –  $t = 830\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $P = 12,5\text{ ГПа}$

В зависимости от состава первоначальной порошковой смеси возможно формирование трех типов структур: двухфазной с ИМС TiFe и Ti<sub>2</sub>Fe, образующейся в случае исчезновения жидкой фазы на высокотемпературной стадии процесса до начала охлаждения (рис. 2, *a*),

трехфазной, состоящей из TiFe, Ti<sub>2</sub>Fe и β-Ti с разделенной эвтектикой (FeTi+β-Ti), образующейся на стадии охлаждения (рис. 2, *б*), а также трехфазной, состоящей из зерен Ti<sub>2</sub>Fe и нормальной эвтектики (FeTi+β-Ti) (рис. 2, *в*).

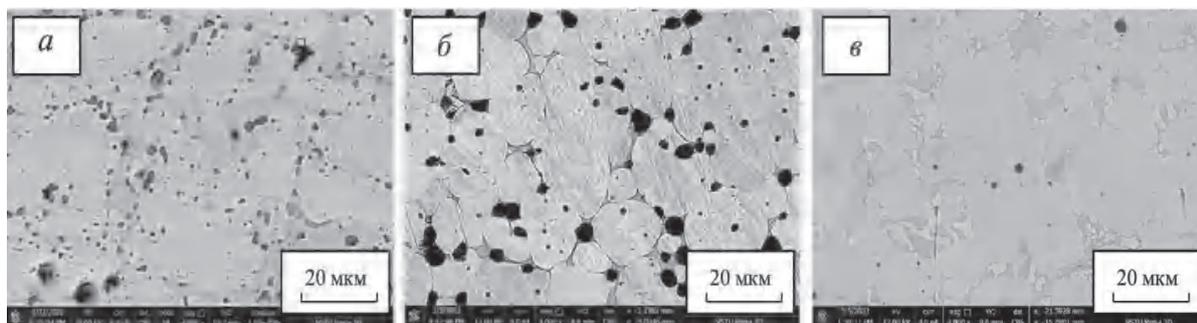


Рис. 2. Структура материалов:  
*a* – двухфазная; *б* – трехфазная разделенная; *в* – трехфазная с эвтектикой (TiFe + β-Ti)

Неметаллические включения представляют собой оксикарбонитриды (рис. 3), близкие по стехиометрии к Ti<sub>2</sub> (O, N, C), которые в результате коагуляции и коалесценции в жидкой фазе имеют округлую форму и равномерно распределены в объеме материала.

Увеличение содержания титана в составе исходной порошковой смеси до ~67 ат. % в материалах, полученных взрывной обработкой и последующим реакционным спеканием

при 1100 °C с охлаждением на воздухе, приводит к увеличению содержания в составе материала фазы Ti<sub>2</sub>Fe и снижению содержания соединения Ti<sub>4</sub>Fe. При более высоких содержаниях Ti наблюдается увеличение содержания β-Ti за счет увеличения содержания при температуре термической обработки равновесной жидкой фазы, испытывающей при охлаждении эвтектическое превращение  $L \rightarrow \text{эвт. (TiFe + } \beta\text{-Ti)}$ .

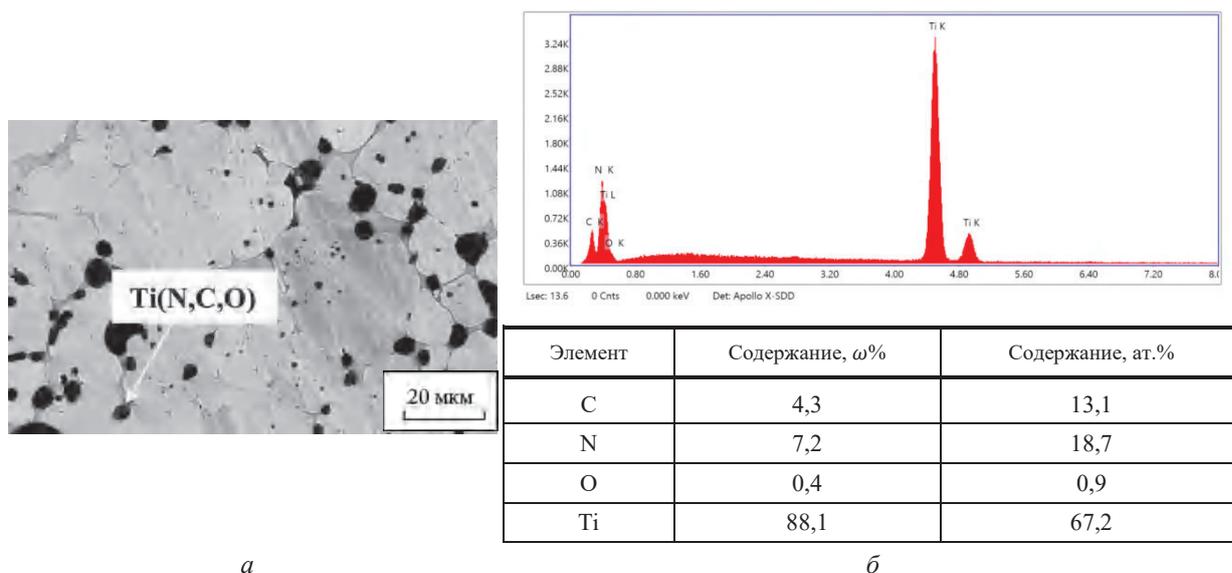


Рис. 3. Вид (а) и химический состав оксикарбонитридных включений (б) материалов, полученных термической обработкой прессовок

Термическая обработка в условиях высокого вакуума ( $10^{-6}$  Па) с охлаждением материала в потоке аргона не приводит к уменьшению содержания оксикарбонитридов в структуре материалов. Это свидетельствует о том, что в их образовании участвуют азот, кислород и углерод, изначально присутствовавшие в составе порошков титана и железа.

При содержании титана в порошковой смеси 56 ат. % полученный материал состоит преимущественно из  $TiFe$  с небольшим количеством  $Ti_2Fe$  (рис. 4, а). Увеличение содержания титана до 71 ат. %, сопровождается возрастанием количества  $Ti_2Fe$  и снижением содержания  $TiFe$  (рис. 4, б). Дальнейшее увеличение содержания титана приводит к появлению фазы  $Ti_4Fe$  (рис. 4, в).

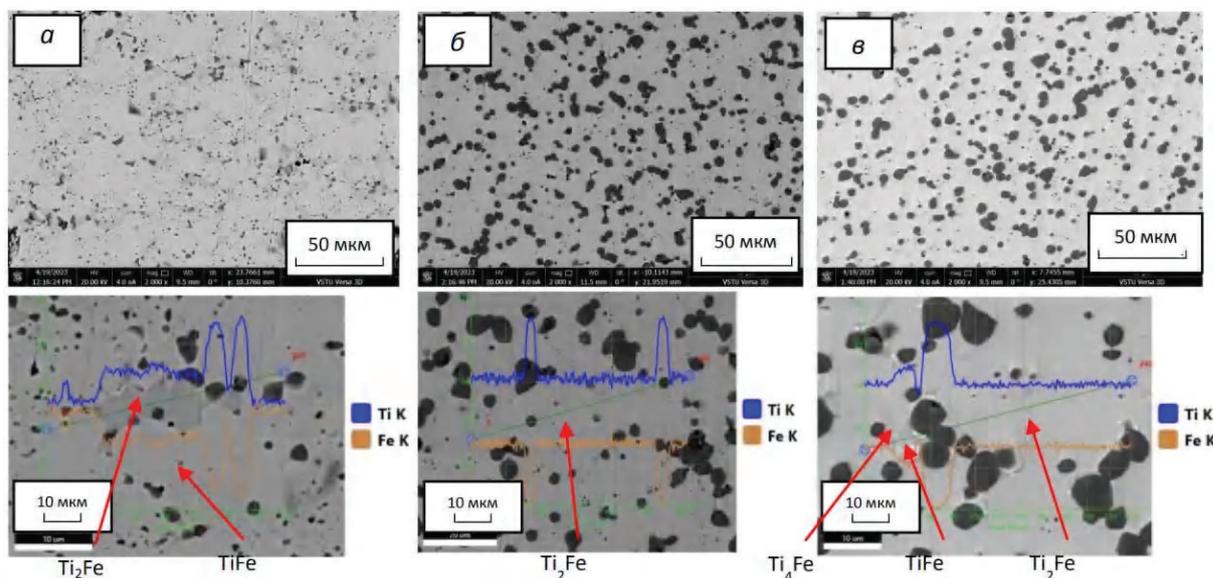


Рис. 4. Структура материалов, полученных нагревом в вакуумной печи и охлажденных в потоке аргона

При содержании титана, равном 71 ат. %, ИМС  $Ti_2Fe$  является практически единственным интерметаллидом, присутствующим в структуре материала (рис. 4, б). Это позволяет утверждать, что выдержка при температуре  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  и охлаж-

дение продувкой аргона со скоростью  $210\text{--}215\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , дают возможность избежать эвтектического распада жидкой фазы, образовавшейся при контактом плавлении титана и железа спрессованного материала, на  $TiFe+Ti_4Fe$ .

**Выводы**

1. На режимах взрывного прессования, обеспечивающих равномерную деформацию частиц порошка без струйных течений, смеси порошков Fe и Ti уплотняются до практически беспористого состояния и сохраняют фазовый состав, соответствующий составу исходной порошковой смеси.

2. Термическая обработка в межкритическом интервале температур (реакционное спекание в присутствии жидкой фазы) с охлаждением на воздухе в общем случае приводит к формированию в структуре материалов интерметаллидов TiFe и Ti<sub>2</sub>Fe. Получение трехфазных материалов возможно за счет протекания эвтектического превращения L → эвт. (TiFe + β-Ti) при охлаждении.

3. Использование содержаний титана, равных 71 ат. %, и проведение термической обработки с последующим быстрым охлаждением в потоке аргона дает возможность избежать эвтектического превращения и получить в структуре материала преимущественно интерметаллическое соединение Ti<sub>2</sub>Fe.

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Hosseini M. et al. Thermodynamic analysis of filling compressed gaseous hydrogen storage tanks // International journal of hydrogen energy. – 2012. – Т. 37. – № 6. – С. 5063–5071.
2. Zeaiter A. et al. Outstanding shortening of the activation process stage for a TiFe-based hydrogen storage alloy // Materials Research Bulletin. – 2019. – Т. 112. – С. 132–141.
3. Методы хранения водорода и возможности использования металлгидридов / Б. П. Тарасов [и др.] // Альтернативная энергетика и экология. – 2005. – № 12. – С. 14–37.
4. Анализ влияния фазового состава материалов системы «титан-железо» на водородную емкость при первичном гидрировании / А. В. Крохалев, Д. Р. Черников, В. О. Харламов [и др.] // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 7(278) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2023. – С. 7–13.
5. Dematteis E. M., Cuevas F., Latroche M. Hydrogen storage properties of Mn and Cu for Fe substitution in TiFe<sub>0.9</sub> intermetallic compound // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Т. 851. – С. 156075.
6. Park K. B. et al. Characterization of microstructure and surface oxide of Ti1.2Fe hydrogen storage alloy // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Т. 46. – № 24. – С. 13082–13087.
7. Ulate-Kolitsky E., Tougas B., Huot J. First hydrogenation of TiFe with addition of 20 wt.% Ti // Hydrogen. – 2022. – Т. 3. – № 4. – С. 379–388.
8. Исследование межфазного взаимодействия в материалах системы «титан-железо» при взрывном прессовании и последующем нагреве / А. В. Крохалев, Д. Р. Черников, В. О. Харламов [и др.] // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 11(270) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2022. – С. 82–86.

УДК 621.761.27

DOI: 10.35211/1990-5297-2024-7-290-11-16

*О. В. Кругляков, М. Ю. Степанов, А. Е. Агеева*

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА  
МЕДСОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛООТХОДОВ  
И ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОГО ПОРОШКА**

**Юго-Западный государственный университет**

e-mail: o.kruglyakov@tmholding.ru

Представлены результаты исследования химического состава медьсодержащих металлоотходов и электроэрозионного порошка. С помощью портативного спектрометра Niton Goldd установлено, что медьсодержащие металлоотходы соответствуют марке сплава БрКН1-3. Полученные данные позволили идентифицировать образцы исследуемых металлоотходов, подлежащих переработке методом электроэрозионного диспергирования в сферические порошки, пригодные для аддитивного производства. В результате сопоставления процентного содержания химических элементов исследуемого металлоотхода сплава БрКН1-3 и порошка, полученного методом электроэрозионного диспергирования, обнаружены незначительные расхождения, связанные с увеличением в порошке процентного содержания таких элементов, как Pb, Zn, Fe, Sn, а также с уменьшением таких элементов, как Cu и Zr. Реновация металлоотходов, в том числе медьсодержащих металлоотходов, будет способствовать ресурсосбережению, импортозамещению и обеспечению технологического суверенитета РФ.

*Ключевые слова:* медьсодержащие металлоотходы, рентгенофлуоресцентный анализ, элементный состав

*O. V. Kruglyakov, M. Yu. Stepanov, A. E. Ageeva*

## COMPARATIVE ANALYSIS OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF COPPER-CONTAINING METAL WASTE AND ELECTROEROSION POWDER

South-West State University

The results of a study of the chemical composition of copper-containing metal waste and electroerosion powder are presented. Using a portable Niton Gold spectrometer, it was found that copper-containing metal waste corresponds to the brand of the BrKN1-3 alloy. The data obtained made it possible to identify samples of the studied metal waste to be processed by the method of electroerosive dispersion into spherical powders suitable for additive manufacturing. As a result of comparing the percentage of chemical elements of the investigated metal waste of the BrKN1-3 alloy and the powder obtained by the method of electroerosive dispersion, minor discrepancies were found associated with an increase in the percentage of elements such as Pb, Zn, Fe, Sn in the powder, as well as with a decrease in elements such as Cu and Zr. Renovation of metal waste, including copper-containing metal waste, will contribute to resource conservation, import substitution and ensuring the technological sovereignty of the Russian Federation.

*Keywords:* copper-containing metal waste, X-ray fluorescence analysis, elemental composition

### Введение

Возникающие проблемы в области аддитивного производства продукции требуют немедленного внимания и разрешения. Необходимость отечественного изготовления сферических порошков специального класса в малых партиях и требуемой зернистости представляет собой одну из главных задач, стоящих перед отраслью. Изготовление медьсодержащих сплавов с помощью аддитивных технологий является особенно актуальным, поскольку эти сплавы широко используются в различных отраслях промышленности [1–3].

Медьсодержащие сплавы пользуются большим спросом благодаря своим уникальным свойствам, которые часто достигаются за счет добавления таких драгоценных металлов, как медь. С учетом санкций и ограничений на импорт, рециклинг металлоотходов, включая содержащую медь, становится важным фактором для экономии ресурсов и обеспечения технологической независимости страны [4–7].

Эффективное производство медьсодержащих сплавов с использованием аддитивных технологий может способствовать развитию отечественной промышленности и укреплению экономической стабильности. Внедрение инновационных методов производства и повышение качества продукции открывают новые возможности для создания конкурентоспособных продуктов на мировом рынке. Вместе с тем необходимо уделить внимание обучению специалистов и развитию квалифицированной рабочей силы для успешной реализации задач по производству медьсодержащих сплавов и другой продукции [8–10].

Один из самых перспективных методов переработки металлических отходов – это электроэрозионное диспергирование. Несмотря на то, что сейчас он не применяется в промышленности, у него есть несколько важных преимуществ. Он способен обрабатывать отходы весом от одного килограмма и меньше, безопасен для окружающей среды (не образует сточных вод и выбросов), потребляет мало энергии (до одного киловатт-часа на килограмм) и позволяет получить порошки высокой степени измельчения (размер частиц варьируется от сотен микрон до нанометров). Процесс электроэрозионного диспергирования медных сплавов в порошки с последующим их использованием представляет большой научный и практический интерес. Однако свойства конечного продукта, т. е. свойства сплава, во многом зависят от состава, структуры и свойств исходных компонентов, которые не изучены [11–15].

Цель данного исследования заключалась в изучении элементного состава медьсодержащих металлических отходов, которые будут подвергнуты переработке с использованием метода электроэрозионного диспергирования для получения сферических порошков, пригодных для аддитивного производства.

### Материалы и методы проведения исследований

Для проведения экспериментов по рентгенофлуоресцентному анализу химического состава использовали образцы металлоотходов медьсодержащего сплава неизвестной марки в форме ленты (рис. 1).



Рис. 1. Медьсодержащие металлоотходы

В данной работе применялся метод рентгенофлуоресцентного анализа химического состава, выбранный за свою высокую скорость и неразрушающий характер. Он основан на анализе спектра вторичного флуоресцентного излучения образца, получаемого при облучении его рентгеновским излучением. Уникальные характеристические линии этого излучения для различных элементов позволяют определить состав образца, а интенсивность линий – количественно оценить концентрацию веществ [12]. Данные о фактическом составе сплава были получены с помощью портативного рентгенофлуоресцентного спектрометра Niton Goldd (США) (рис. 2).



Рис. 2. Рентгенофлуоресцентный спектрометр Niton Goldd

Прибор оснащен встроенной цифровой видеокамерой, которая позволяет видеть на экране дисплея область измерения. Есть функция коллиматора Small Spot, которая помогает быстро и точно определить элементы от Mg до U на участке 3 мм без использования дополнительных устройств. Прибор способен обнаруживать легкие элементы (Mg, Al, Si, P, S) в металлических сплавах, включая алюминиевые, а также в геологических образцах, почвах, пластмассах и других материалах.

**Результаты исследований**

Экспериментальные данные о качественном и количественном химическом составе образцов исследуемых металлоотходов представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Результаты исследования образцов медьсодержащих металлоотходов**

Химический элемент	Процентное содержание, %	Погрешность измерения, ±δ
Cu	98,56	0,09
Pb	0,716	0,035
Zn	0,259	0,040
Fe	0,228	0,015
Sn	0,149	0,014
Zr	0,012	0,004
Прочие	0,076	–

Определение марки исследуемых металлоотходов осуществлялось в соответствии с алгоритмом, представленным на рис. 3.

Область поиска все материалы

		Ag			Al			As			B			Be
		Bi			C			Ca			Cd			Ce
		Cl			Co			Cr		96	99			Fe
		H			La			Li						Mn
		Mo			N			Na						Nd
		Ni			O			P		0.1	1			S
		Sb			Si	0.01	0.2	Sn				Ti		V
		W			Y	0.01	0.3	Zn				Zr		PЗМ

Добавлены новые элементы

		Au			Ba			F			Ga			Hg
		In			Ir			Pd			Pt			Rh
		Se			Ta			Te			Tl			Ru
Al+Mg			Cu+P					Ni+Co						

Выполнить поиск

Поиск.

Произведен поиск материалов, которые соответствуют ВСЕМ критериям ОДНОВРЕМЕННО:

Область поиска: все материалы.

Хим. состав в % :	Cu 96-99	Pb 0.1-1	Sn 0.01-0.2	Zn 0.01-0.3
-------------------	-------------	-------------	----------------	----------------

Число найденных материалов = 1

Теперь найденные материалы можно не только просматривать по одному, но и сравнивать между собой.

Для сравнения отметьте 2 материала и нажмите кнопку: Сравнить свойства материалов

Бронза (1)

БрКН1-3

Характеристика материала БрКН1-3

Марка :	БрКН1-3
Классификация :	Бронза безоловянная, обрабатываемая давлением
Дополнение:	Кремниевая бронза. Высокие механические и технологические свойства, хорошие антифрикционные свойства, коррозионно-стойкая
Применение:	Ответственные детали в моторостроении, направляющие втулки
Зарубежные аналоги:	<a href="#">Известны</a>

Химический состав в % материала БрКН1-3  
[ГОСТ 18175 - 78](#)

Fe	Si	Mn	Ni	Al	Cu	Pb	Zn	Sn	Примесей
до 0.1	0.6 - 1.1	0.1 - 0.4	2.4 - 3.4	до 0.02	94.7 - 96.9	до 0.15	до 0.1	до 0.1	всего 0.4

Примечание: Cu - основа; процентное содержание Cu дано приблизительно

Рис. 3. Алгоритм определения марки исследуемого медьсодержащего металлоотхода по марочнику сталей и сплавов

Согласно алгоритму, представленному на рис. 3, экспериментально установлено, что ленты металлоотходов изготовлены из сплава БрКН1-3.

Далее из металлоотходов сплава БрКН1-3 получали порошок в следующей последовательности.

На первом этапе производили промывку, сушку, обезжиривание и взвешивание металлоотходов. Реактор заполняли рабочей жидкостью. Смонтированные электроды подключали к генератору импульсов. Устанавливали необходимые параметры процесса: частоту следования импульсов, напряжение на электродах, емкость конденсаторов.

На втором этапе – этапе электроэрозионного диспергирования металлоотходов сплава БрКН1-3 – включали установку. Процесс ЭЭД металлоотходов вольфрама марки ВА представлен на рис. 4. Импульсное напряжение генератора 1 прикладывается к электродам 2 и далее к металлоотходам 3 в реакторе 4. При достижении напряжения определенной величины происходит электрический пробой рабочей среды 5, находящийся в межэлектродном пространстве, с образо-

ванием канала разряда. Благодаря высокой концентрации тепловой энергии материал в точке разряда плавится и испаряется, рабочая среда испаряется и окружает канал разряда газообразными продуктами распада (газовым пузырем 6). На стадии электрического разряда происходит разложение рабочей жидкости, и продукты ее пиролиза вступают в химическое взаимодействие с продуктами электроэрозионного диспергирования. В результате развивающихся в канале разряда и газовом пузыре значительных динамических сил капли расплавленного материала выбрасываются за пределы зоны разряда в рабочую среду, окружающую электроды, и застывают в ней, образуя каплеобразные частицы порошка 7. Регулятор напряжения 8 предназначен для установки необходимых значений напряжения, а встряхиватель 9 передвигает один электрод, что обеспечивает непрерывное протекание процесса ЭЭД.

На третьем этапе проводилась выгрузка рабочей жидкости с порошком из реактора.

На четвертом этапе происходили выпаривание раствора, его сушка, взвешивание, фасовка, упаковка. Затем полученный порошок подвергали исследованиям.

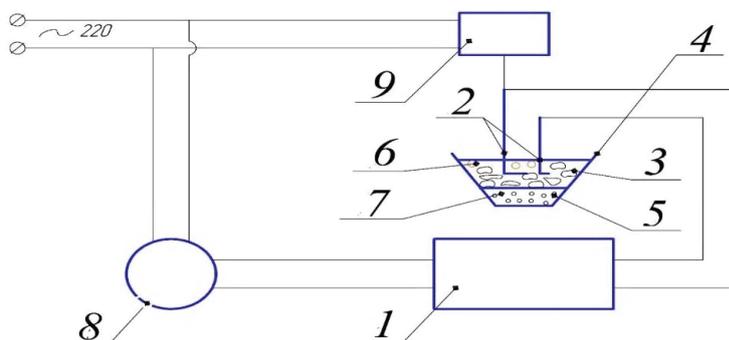


Рис. 4. Схема процесса измельчения металлоотходов сплава БрКН1-3

Сопоставление процентного содержания химических элементов исследуемого сплава БрКН1-3 и полученного порошка, переработан-

ного из исходного материала методом электроэрозионного диспергирования, представлено в табл. 2.

Таблица 2

Сопоставление процентного содержания химических элементов исследуемого металлоотхода и электроэрозионного порошка

Химический элемент	Процентное содержание, %	
	исследуемого сплава	электроэрозионного порошка
Cu	98,56	97,02
Pb	0,716	1,90
Zn	0,259	0,282
Fe	0,228	0,455
Sn	0,149	0,273
Zr	0,012	0,011
Прочие	0,076	0,059

В результате сопоставления процентного содержания химических элементов исследуемого металлоотхода сплава БрКН1-3 и порошка, полученного методом электроэрозионного диспергирования, обнаружены незначительные расхождения, связанные с увеличением в порошке процентного содержания таких элементов, как Pb, Zn, Fe, Sn, а также с уменьшением таких элементов, как Cu и Zr.

#### Выводы

1. На основании проведенных исследований, направленных на изучение элементного состава медьсодержащих металлоотходов, подлежащих переработке методом электроэрозионного диспергирования в сферические порошки, пригодные для аддитивного производства, с помощью портативного спектрометра Niton Goldd установлено, что образцы исследуемых металлоотходов соответствуют марке сплава БрКН1-3.

2. Реновация металлоотходов, в том числе медьсодержащих, будет способствовать ресурсосбережению, импортозамещению и обеспечению технологического суверенитета РФ.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Павлова, Л. А. Качество определений методом РСМА при использовании стандартных образцов предприятий базальтовых стекол и медьсодержащих сплавов / Л. А. Павлова // Журнал аналитической химии. – 2008. – Т. 63, № 7. – С. 717–725. – EDN JHKWLZ.
2. Стерхов, А. В. Применение медьсодержащих сплавов в промышленности / А. В. Стерхов // Арматуростроение. – 2021. – № 5(134). – С. 44–49. – EDN UMYFBO.
3. Летенко, Д. Г. Предварительная подготовка и методы введения в объем медьсодержащих сплавов фуллеренов и их производных / Д. Г. Летенко, А. С. Иванов, В. В. Фицак // Цветные металлы. – 2023. – № 8. – С. 46–50. – DOI 10.17580/tsm.2023.08.08. – EDN FGGPPA.
4. Саидахмедов, А. А. Разработка технологии извлечения меди из твердых медьсодержащих отходов АО «Навоизот» / А. А. Саидахмедов, Д. Ш. Норова // Universum: технические науки. – 2022. – № 11–2(104). – С. 54–59. – EDN CHFQVJ.
5. Ковчур, А. С. Переработка медьсодержащих отходов гальваники / А. С. Ковчур, В. В. Пятов // Вестник Ви-тебского государственного технологического университета. – 2009. – № 2(17). – С. 127–130. – EDN RCGZWR.
6. Никитин, Ю. Н. Переработка медьсодержащих отходов в порошки механической флотацией / Ю. Н. Никитин // Ресурсосберегающие технологии производства и обработки давлением материалов в машиностроении. – 2016. – № 1(16). – С. 94–99. – EDN XVVBQQR.
7. Никитин, С. И. Анализ и выбор схем переработки медьсодержащих отходов травления печатных плат и абразивосодержащих металлических отходов механической обработки деталей / С. И. Никитин, Б. В. Авдеев, Ю. М. Мионов // Труды Академии электротехнических наук Чувашской Республики. – 2004. – № 1. – С. 56–67. – EDN TDBQNH.
8. Kheifetz, M. L. From Information and Additive Technologies to Self-Reproduction of Machines and Organisms / M. L. Kheifetz // Advanced Materials and Technologies. – 2018. – No. 1. – P. 22–35. – DOI 10.17277/amt.2018.01.pp.022–035. – EDN XWDLAD.
9. Заровкин, Д. Ю. Перспективы внедрения аддитивных технологий в производство / Д. Ю. Заровкин // Литейщик России. – 2021. – № 6. – С. 33–37. – EDN HJAZQW.
10. Особенности материалов и технологий аддитивного производства изделий / А. Н. Кубанова, А. Н. Сергеев, Н. М. Добровольский [и др.] // Чебышевский сборник. – 2019. – Т. 20, № 3(71). – С. 453–477. – DOI 10.22405/2226-8383-2019-20-3-453-477. – EDN SRYWIZ.
11. Рентгеноспектральный микроанализ нихромового порошка, полученного методом электроэрозионного диспергирования в среде керосина / Е. В. Агеев, А. А. Горохов, А. Ю. Алтухов [и др.] // Известия Юго-Западного государственного университета. – 2016. – № 1(64). – С. 26–31. – EDN VXDVNX.
12. Определение основных закономерностей процесса получения порошков методом электроэрозионного диспергирования / Е. В. Агеев, Е. В. Агеева, А. С. Чернов [и др.] // Известия Юго-Западного государственного университета. – 2013. – № 1(46). – С. 085–090. – EDN PGMCAA.
13. Получение износостойких порошков из отходов твердых сплавов / Е. В. Агеев, В. Н. Гадалов, Б. А. Семенихин [и др.] // Заготовительные производства в машиностроении. – 2010. – № 12. – С. 39–44. – EDN NBXQRT.
14. Агеева, Е. В. Получение и исследование композиционных медных гальванических покрытий, модифицированных медными электроэрозионными порошками микро- и нанодисперсий / Е. В. Агеева, Н. М. Хорьякова, Е. В. Агеев. – Курск : Закрытое акционерное общество «Университетская книга», 2016. – 131 с. – ISBN 978-5-9907726-0-1. – EDN VJFDSX.
15. Electroerosion micro- and nanopowders for the production of hard alloys / R. A. Latypov, G. R. Latypova, E. V. Ageeva, O. V. Kruglyakov // Russian Metallurgy (Metally). – 2016. – Vol. 2016, No. 6. – P. 547–549. – DOI 10.1134/S0036029516060082. – EDN XFGHZN.

УДК 669.018.2

DOI: 10.35211/1990-5297-2024-7-290-17-22

*М. В. Ефимов, Н. А. Кидалов, Н. И. Габельченко, Р. В. Салфетников***ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
И УДАРНОЙ ВЯЗКОСТИ ЛИТЫХ И КОВАННЫХ ЗАГОТОВОК СТАЛИ 20ГМЛ  
НА ИЗМЕНЕНИЕ РЕЖИМА ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ****Волгоградский государственный технический университет**

e-mail: mitlp@vstu.ru

В работе приведены результаты исследований по влиянию режимов термической обработки на механические свойства заготовок из стали 20ГМЛ. Показаны результаты испытаний предела текучести, предела прочности и ударной вязкости при температуре минус 40 °С литых и кованных образцов, прошедших однократную и двойную нормализацию с варьированием температуры выдержки в пределах от 870 до 960 °С. Представлены результаты исследований микроструктур данных образцов. Установлено, что повторная нормализация повышает значения ударной вязкости литых и кованных образцов во всем диапазоне исследованных температур термообработки. Предложен коэффициент, показывающий чувствительность механических свойств образцов на изменение режима термической обработки и температуру выдержки. Установлено, что проведение двойной нормализации дает возможность снижения чувствительности литых образцов к изменению температуры термической обработки и приводит к получению более стабильных результатов по механическим свойствам.

*Ключевые слова:* сталь, термическая обработка, механические свойства, нормализация, чувствительность

*M. V. Efimov, N. A. Kidalov, N. I. Gabelchenko, R. V. Salfetnikov***DETERMINATION OF THE SENSITIVITY OF MECHANICAL PROPERTIES  
AND IMPACT STRENGTH OF CAST AND FORGED STEEL BILLETS 20GML  
TO CHANGE THE HEAT TREATMENT REGIME****Volgograd State Technical University**

The paper presents the results of research on the effect of heat treatment modes on the mechanical properties of 20GML steel blanks. The results of tests of yield strength, tensile strength and toughness at a temperature of minus 40 °C of cast and forged samples that have undergone single and double normalization with a temperature variation of exposure in the range from 870 to 960 °C. The results of studies of the microstructures of these samples are presented. It was found that repeated normalization increases the values of the impact strength of cast and forged samples over the entire range of the studied heat treatment temperatures. A coefficient is proposed showing the sensitivity of the mechanical properties of the samples to changes in the heat treatment regime and the holding temperature. It was found that double normalization makes it possible to reduce the sensitivity of cast samples to changes in the temperature of heat treatment and leads to more stable results in mechanical properties.

*Keywords:* steel, heat treatment, mechanical properties, normalization, sensitivity

**Введение**

Одной из актуальных задач нефтегазового машиностроения в современных условиях является подбор и назначение материала изделия, отвечающего одновременно требованиям безопасности, техническим и экономическим требованиям.

Учитывая условия работы нефтегазового оборудования, применяемые материалы должны обеспечивать надежность и работоспособность изделий при высоких давлениях, воздействии коррозионноактивных сред и внешних климатических факторов, выраженных в низких внешних температурах до минус 60 °С [1, 2].

Активно развивающаяся отрасль промышленности и экономики определяет потребности в большом объеме металла для производства нефтегазового оборудования. Таким образом, использование специальных высоколегированных и дорогостоящих марок сталей экономически не оправдано [3]. Наиболее перспективным направлением является разработка способов получения высоких механических и эксплуатационных свойств на недорогих, доступных и относительно простых в изготовлении марках сталей путем подбора состава легирующих элементов в рамках марочного соответствия и эффективного режима термической обработки.

Кроме того, важным фактором является корректный выбор вида заготовки для изготовления деталей и узлов оборудования, который в нефтегазовой отрасли зависит не только от общепринятых факторов в машиностроении, таких как назначение и форма изделия, технологичность изготовления, экономическая целесообразность, но и от критериев обеспечения безопасности на опасных производственных объектах. Нормативно-техническая документация в области нефтяного и газового машиностроения дает четкие указания по возможности применения того или иного вида заготовки при определенных условиях эксплуатации (температуре и давлении), назначении оборудования и характеристиках рабочей среды (токсичность, взрывоопасность, воспламеняемость и др.). Также при выполнении прочностных расчетов оборудования, работающего под давлением, вводится поправочный коэффициент  $\eta$  к допускаемым напряжениям в зависимости от вида заготовки и ее контроля [4].

Для изготовления деталей сложной формы, таких как корпуса и рабочие органы компрессоров и насосов, корпуса запорно-измерительной аппаратуры, фитинги сложной конфигурации в нефтегазовой отрасли используются следующие виды заготовок: отливки и поковки.

Отливки применяются для производства изделий сложной конфигурации и формы. Методами литья могут быть получены внутренние полости различной формы. Однако отливки в нефтегазовом машиностроении относятся к заготовкам, для которых применяется понижающий поправочный коэффициент по прочности, обусловленный возможными скрытыми дефектами в теле заготовки. Поковки используются для производства деталей менее сложной конфигурации, но более ответственного с точки зрения безопасности назначения [5].

Для корректного назначения вида заготовки и режима термической обработки с целью получения требуемых механических и эксплуатационных свойств детали необходима информация об их взаимном влиянии. Таким образом, целью работы являлось установление зависимости воздействия режима термической обработки на механические и эксплуатационные свойства низколегированных литых и кованных заготовок.

#### Методика исследования

В качестве предмета исследования использовались восемь отливок из стали 20ГМЛ раз-

мерами  $H = 90 \pm 10$  мм;  $D = 365 \pm 15$  мм одной плавки, выдержанных в жидкостекольной форме 24 часа. Теплоизоляция прибыльной части производилась дробленным коксом, фракция 10–25 мм, сразу же после заливки. Образцы для исследования вырезались ниже прибыльной части.

В соответствии с ГОСТ 54153-2010, ГОСТ 22536.1-88, ГОСТ 2236.2-87 на спектрометре ДФС-71 и анализаторе МЕТАВАК CS-30 был определен химический состав металла отливок.

Каждая отливка была разделена на две равные части по осевой линии. Одна половина каждой отливки отковывалась. Из оставшихся половин отливок и полученных поковок были подготовлены образцы для определения микроструктуры, механических свойств, включая ударную вязкость КСЧ при минус 40 °С.

Методикой исследования предусматривалось проведение термообработки попарно (один литой образец + один образец поковки) в одной садке. Восемь образцов (четыре литых и четыре кованных) термообработывались по режиму нормализации с варьированием температуры выдержки от 870 до 960 °С и восемь образцов (четыре литых и четыре кованных) термообработывались по режиму двойной нормализации с температурой выдержки первой нормализации 940–960 °С и варьированием температуры выдержки второй нормализации от 880 до 960 °С. После нормализации все образцы прошли отпуск при температуре 620–650 °С.

Диапазон исследуемых температур нормализации был выбран исходя из вычисленной температуры критической точки  $A_{c3}$ , равной 857 °С, исследуемой стали с конкретным химическим составом (см. табл. 1) с применением формулы Т. Кунитакэ и Т. Като для Cr–Si–Mo сталей с содержанием углерода до 0,45 %; марганца в пределах 0,7...1,2 %; кремния в пределах 0,6...3,1 %; хрома в пределах 0,8...2,9 %; молибдена в пределах 0,2...0,9 % [6].

Механические испытания и отбор образцов производились в соответствии с ГОСТ 1497-84, ГОСТ 9454-78 на испытательной машине UTS500 и копере маятниковом РКР-450.

Из всех образцов были приготовлены микрошлифы для проведения анализа микроструктуры. Испытания и отбор образцов производились в соответствии с ГОСТ 2999-75, ГОСТ 9013-59 и ГОСТ 10243-75, травление осуществлялось 4% азотной кислотой.

### Результаты исследования

По результатам исследования микроструктур было выявлено, что структуры литых образцов, прошедших термообработку по режиму нормализации с варьированием температуры

выдержки от 870 до 940 °С имеют феррито-перлитную структуру (см. рис. 1, *а*). При повышении температуры нормализации свыше 940 °С формируется более равновесная феррито-перлитная структура (см. рис. 1, *б*).

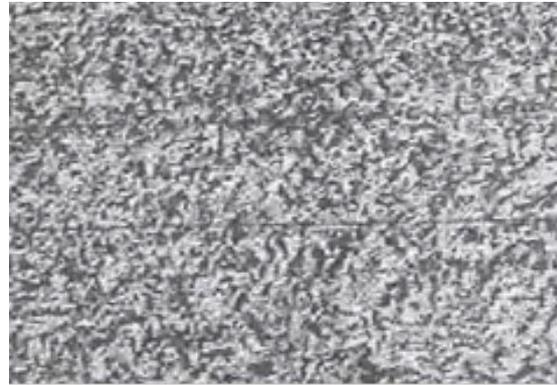
*а**б*

Рис. 1. Микроструктуры литых образцов ( $\times 100$ ), прошедших термообработку с одним режимом нормализации:  
*а* – температура выдержки 870–940 °С; *б* – температура выдержки 940–960 °С

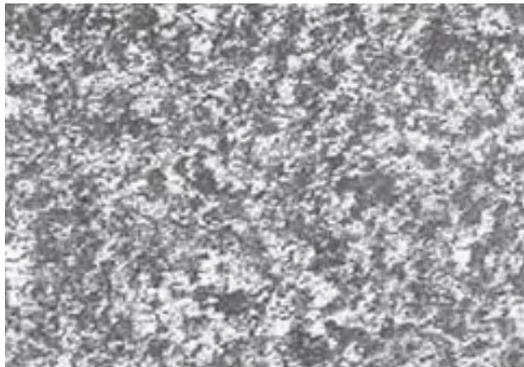


Рис. 2. Микроструктуры кованых образцов ( $\times 100$ ), прошедших термообработку с одним режимом нормализации

Анализ микроструктур кованых образцов показал, что структуры всех образцов, прошедших термообработку по режиму нормализации с варьированием температуры выдержки от 870 до 960 °С, являются идентичными и имеют феррито-перлитную структуру (см. рис. 2).

Микроструктуры литых образцов, прошедших двойную нормализацию, представлены на рис. 3, микроструктуры кованых образцов – на рис. 4.

Микроструктуры всех образцов представлены ферритно-перлитной смесью. С ростом температуры повторной нормализации увеличивается размер зерна. У литых образцов баллы

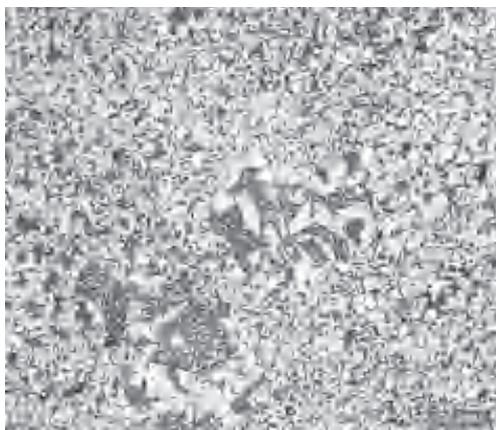
*а**б*

Рис. 3. Микроструктура литых образцов ( $\times 100$ ), прошедших термообработку двойной нормализацией:  
*а* – температура выдержки 870–890 °С; *б* – температура выдержки 920–940 °С

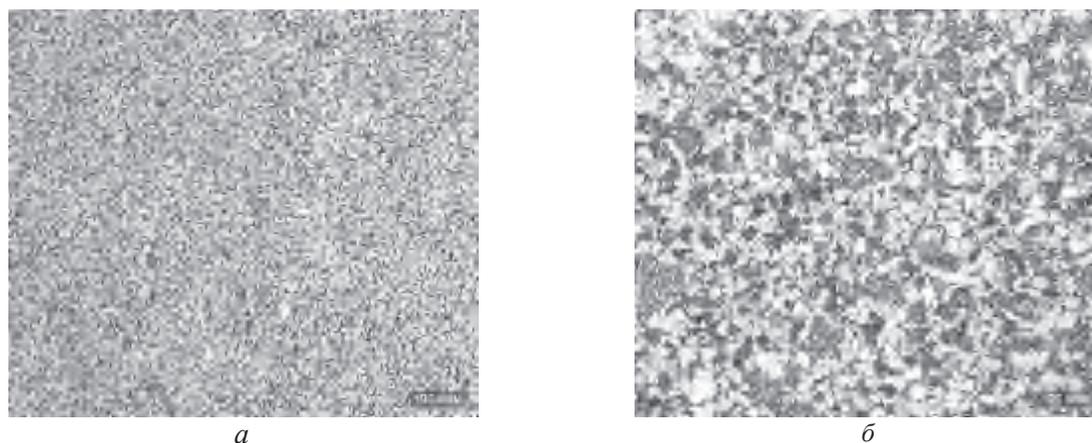


Рис. 4. Микроструктура кованных образцов ( $\times 100$ ), прошедших термообработку двойной нормализацией: *a* – температура выдержки 870–890 °С; *б* – температура выдержки 920–940 °С

зерен при температуре повторной нормализации 870–890 °С – 9–10; при температуре повторной нормализации 920–940 °С – 8–9 (см. рис. 3); у кованных образцов при температуре повторной нормализации 870–890 °С – 10–11, при температуре повторной нормализации 920–940 °С – 8–9 (см. рис. 4).

При однократной нормализации исходной структурой является крупнозернистая литая структура с дендритными или внутрикристаллитными неоднородностями. При проведении же повторной нормализации исходной структурой является гомогенная однородная феррито-перлитная смесь. Чем тоньше исходная смесь, тем быстрее идет процесс аустенизации, так как

возникает больше зародышей аустенита и увеличивается скорость диффузии.

Механические свойства, ударная вязкость при температуре минус 40 °С литых образцов, полученных в данном исследовании, представлены в табл. 1. Столбец «Н+О» в данной таблице включает результаты испытаний образцов прошедших однократную нормализацию и отпуск; столбец «Н+Н+О» включает результаты испытаний образцов прошедших двойную нормализацию и отпуск. Столбец «%» показывает увеличение (со знаком «плюс») или уменьшение (со знаком «минус») соответствующих свойств при применении режима с двойной нормализацией.

Таблица 1

#### Механические свойства литых образцов

Диапазон температур, °С	Предел текучести, МПа			Предел прочности, МПа			Ударная вязкость КСЧ при минус 40°С, Дж/см <sup>2</sup>		
	Н+О	Н+Н+О	%	Н+О	Н+Н+О	%	Н+О	Н+Н+О	%
870–890	358	358	0	539	441	–18,2	45	59	31,1
890–920	328	382	16,5	559	554	–1	15	111	640
920–940	534	392	–26,6	681	583	–14,4	20	102	410
950–970	568	397	–30,1	691	544	–21,3	9	52	478

Сравнительный анализ значений предела текучести, предела прочности и ударной вязкости при температуре минус 40 °С литых образцов, прошедших термообработку по режимам Н+О и Н+Н+О, показал, что проведение повторной нормализации значительно увеличивает значение ударной вязкости во всем диапазоне температур нормализации (в среднем в 2–2,5 раза).

Одновременно повторная нормализация снижает предел прочности и предел текучести в среднем на 12–17 %. При этом разброс значений предела текучести и прочности после повторной термообработки от температуры нормализации существенно уменьшается, что говорит о снижении чувствительности стали к температуре нормализации и повышении стабильности получаемых результатов.

Механические свойства, ударная вязкость при температуре минус 40 °С кованных образцов, полученных в данном исследовании, пред-

ставлены в табл. 2. Обозначения столбцов в табл. 2 приняты аналогичными обозначениям в табл. 1.

Таблица 2

Механические свойства кованных образцов

Диапазон температур, °С	Предел текучести, МПа			Предел прочности, МПа			Ударная вязкость КСУ при минус 40 °С, Дж/см <sup>2</sup>		
	Н+О	Н+Н+О	%	Н+О	Н+Н+О	%	Н+О	Н+Н+О	%
870–890	402	402	0	588	539	–8,3	125	135	8
890–920	387	426	10,1	583	588	1	125	154	23,2
920–940	363	456	25,6	564	627	11,2	95	140	47,4
950–970	397	461	16,1	588	637	8,3	53	127	140

Проведение повторной нормализации увеличивает значение ударной вязкости кованных образцов во всем диапазоне температур нормализации (в среднем на 40–70 %) и увеличивает предел прочности и предел текучести (в среднем на 10–15 %).

Для анализа чувствительности механических свойств и ударной вязкости литых и кованных образцов стали на изменение температуры нормализации и режима термической обработки в работе использовался коэффициент, отра-

жающий отклонение максимального или минимального показателя прочностных или пластических свойств от среднего значения, для всего исследованного диапазона температур:

$$K = \max \left\{ \frac{A_{\max} - A_{\text{ср}}}{A_{\text{ср}}}; \frac{A_{\text{ср}} - A_{\min}}{A_{\text{ср}}} \right\},$$

где  $A_{\max}$ ,  $A_{\min}$  – максимальное и минимальное значение соответствующего показателя;  $A_{\text{ср}}$  – усредненное значение показателя на всем диапазоне температур.

Полученные значения сведены в табл. 3.

Таблица 3

Показатели чувствительности механических свойств и ударной вязкости образцов на изменение температуры нормализации

Вид образца	Показатель чувствительности по пределу текучести, МПа		Показатель чувствительности по пределу прочности, МПа		Показатель чувствительности по ударной вязкости КСУ минус 40 °С, Дж/см <sup>2</sup>	
	Н+О	Н+Н+О	Н+О	Н+Н+О	Н+О	Н+Н+О
Литой	0,27	0,06	0,13	0,17	1,02	0,37
Кованный	0,06	0,08	0,03	0,10	0,47	0,11

Как видно из табл. 3, литые образцы обладают значительно более высокой чувствительностью к изменению параметров термической обработки, что выражается в существенных изменениях механических и пластических свойств, по сравнению с кованными образцами при изменении температуры нагрева при нормализации. Также необходимо отметить, что проведение повторной нормализации снижает чувствительность литых образцов к изменению температуры термической обработки по показателям предела текучести и ударной вязкости, а также кованных образцов по показателям ударной вязкости и незначительно увеличивает чувствительность литых и кованных образцов по показателям предела прочности.

Таким образом, проведение повторной нормализации дает возможность получения более стабильных результатов при термической обработке.

**Выводы**

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Проведение повторной нормализации незначительно снижает предел текучести и предел прочности литых образцов на 14 % по сравнению с механическими свойствами образцов, прошедших однократную термообработку; при этом полученные результаты находятся в пределах требований НТД.

2. Повторная нормализации увеличивает предел текучести на 13 % и предел прочности

на 3 % кованных образцов по сравнению с механическими свойствами образцов, прошедших однократную термообработку.

3. Ударная вязкость при температуре минус 40 °С увеличивается на 264 % у литых образцов и на 40 % у кованных после проведения повторной нормализации по сравнению с ударной вязкостью образцов, прошедших однократную термообработку.

4. Проведение двойной нормализации дает возможность снижения чувствительности литых образцов к изменению температуры термической обработки и приводит к получению более стабильных результатов по механическим свойствам.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Лашинский, А. А.* Основы конструирования и расчета химической аппаратуры : Справочник / А. А. Лашин-

ский, А. Р. Толчинский. – 4-е изд., стер. – М. : Альянс, 2011. – 752 с.

2. *Тимонин, А. С.* Основы конструирования и расчета химико-технологического и природоохранного оборудования : Справочник / А. С. Тимонин ; Моск. гос. ун-т инж. экологии. – 2-е изд., перераб. и доп. – Калуга : Изд-во Н. Бочкаревой, 2002. – Т. 1. – 850 с.

3. Solid-State Hydrogen Storage: Materials and Chemistry / G. Walker ; Institute of Materials, Minerals and Mining. – Elsevier Science, 2008. – 600 p.

4. ГОСТ 34233.1. Сосуды и аппараты. Нормы и методы расчета на прочность. Общие требования [Текст]. – Введ. 2018–08–01. – М. : Стандартинформ, 2019. – 29 с.

5. *Пегашкин, В. Ф.* Методы получения заготовок деталей машин : учебное пособие / В. Ф. Пегашкин, Е. В. Пегашкина ; М-во образования и науки РФ; ФГАОУ ВПО «УрФУ им. первого Президента России Б. Н. Ельцина», Нижнетагил. техн. ин-т (филиал). – Нижний Тагил: НТИ (филиал) УрФУ, 2016. – 81 с.

6. *Кунитакэ, Т.* Влияние различных легирующих элементов на Si–Cr–Mo–V стали / Т. Кунитакэ, Т. Като // Тэцу то хаганэ. – 1964. – Т. 50. – No 4.

УДК 669-131.4

DOI: 10.35211/1990-5297-2024-7-290-22-25

*Д. В. Руцкий, К. Е. Титов, М. В. Кириличев, А. Н. Шапочкин, А. В. Сысоев, Е. В. Прусова*

### ВЫЯВЛЕНИЕ ТЕРМОВРЕМЕННОЙ ПРИРОДЫ ОБРАЗОВАНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ГОРЯЧЕКАТАНОЙ ЗАГОТОВКЕ ИЗ Fe-Ni-Cr СПЛАВА

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: drutskii@vstu.ru

Идентификация включений показала, что большая их доля представлена тугоплавкими оксидами  $MgO \cdot Al_2O_3$  в оболочке  $CaO \cdot 6Al_2O_3$  сталеплавильного происхождения, на которых происходит выделение сульфидной составляющей, что приводит к образованию кристаллизационных оксисульфидных включений, которые состоят из оксидов  $CaO \cdot 6Al_2O_3$  в сульфидной оболочке. Доля оксидных и оксисульфидных включений составляет 46 и 47 % соответственно. Распределение включений по сечению горячекатаной заготовки имеет наследственную природу и сохраняет распределение включений исходного слитка.

*Ключевые слова:* Fe-Ni-Cr сплавы, затвердевание, неметаллические включения, загрязненность включениями

*D. V. Rutskiy, K. E. Titov, M. V. Kirilichev, A. N. Shapochkin, A. V. Sysoev, E. V. Prusova*

### IDENTIFYING THE THERMAL NATURE OF FORMATION OF NON-METALLIC INCLUSIONS IN HOT-ROLLED BILLET FROM Fe-Ni-Cr ALLOY

Volgograd State Technical University

Identification of inclusions showed that a large proportion of inclusions are represented by refractory oxides  $MgO \cdot Al_2O_3$  in a  $CaO \cdot 6Al_2O_3$  shell. steelmaking origin, on which the sulfide component is released, which leads to the formation of crystallization oxysulfide inclusions, which consist of  $CaO \cdot 6Al_2O_3$  oxides in a sulfide shell. The proportion of oxide and oxysulfide inclusions is 46 and 47 % respectively. The distribution of inclusions over the cross section of a hot-rolled billet is of a hereditary nature and retains the distribution of inclusions of the original ingot.

*Keywords:* Fe-Ni-Cr alloys, solidification, non-metallic inclusions, inclusion contamination

На качество ответственных изделий большое влияние оказывает металлургическая наследственность, проявляющаяся в наличии в металле неметаллических включений. В работах [1–3] показано, что наличие неметаллических включений оказывает максимальное отрицательное влияние на уровень механических свойств, а также коррозионную стойкость конструкционных качественных низко- и среднелегированных сталей. Нержавеющие стали аустенитного класса и цветные сплавы (например, на основе Ni) тоже подвержены этому влиянию. В работах авторов [4, 5] показано, что наличие неметаллических включений в нержа-

вующих сталях и сплаве ЭП718 приводит к значительному снижению коррозионной стойкости, проявляющейся в выделении коррозионноактивных включений второго типа, которые являются источниками зарождения и дальнейшего развития питтинговой коррозии.

Цель проводимой работы заключалась в идентификации неметаллических включений и выявлении их термовременной природы образования.

Объектом исследования являлась проба сечением 300 мм, вырезанная из горячекатаной заготовки. Химический состав пробы приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав пробы, % вес

C	Si	Mo	Cr	Ni	Fe	Ti	Cu	S	P
сталь 05X20H32T (ГОСТ 5632-2014)									
0,03	0,65	0,40	22,0	30,0	43,0	0,60	0,20	0,003	0,021

Для выявления особенностей распределения включений по поперечному сечению пробы были вырезаны микрошлифы, с шагом 25 мм от края пробы (поверхность заготовки) до центра (осевая часть заготовки).

Идентификация НМВ проводилась с помощью автоматического анализа частиц (EDAX Prsticle / Pghase Analysis Software), который позволяет совмещать сканирующую электронную микроскопию (SEM) с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (EDS).

Для идентификации включений с помощью автоматического анализатора частиц сканированию подвергался образец, имеющий маки-

сальную загрязненность по неметаллическим включениям; параметры сканирования приведены в табл. 2.

После сканирования полученный массив данных химического состава неметаллических включений разбивался по группам в зависимости от их химического состава. Разбиение по группам проводилось подобно описанию, приведенному в работе [6].

Подсчет загрязненности включениями на каждом образце проводился методами оптической микроскопии Leica DMi 8c с помощью программного обеспечения Axalut Soft, по ГОСТ 1778-2022 методом П.

Таблица 2

Параметры сканирования

Параметр	Значение
Увеличение (крат)	1000
Напряжение, кВ	12кВ
Длительность нахождения в спектре, с	1,0
Размер анализируемых включений, мкм	5,0–60,0
Размер одного поля сканирования, мм	0,348x0,271
Количество полей зрения на одном образце, шт	980
Площадь сканирования на каждом образце, мм <sup>2</sup>	100,02
Количество проанализированных НМВ, шт	1651
Анализируемые элементы в НМВ	C; N; O; Mg; Al; Si; S; Ca; Ti; Mn; Fe; Cr; Ni; Mo

Идентификация неметаллических включений показала, что они представлены следующими типами:

- I – оксиды;
- II – окисульфиды;
- III – сульфиды;
- IV – нитриды.

Первый тип включений представлен сложными комплексными оксидами и состоит из

включений алюмагнезиальной шпинели  $MgO \cdot Al_2O_3$  в оболочке тугоплавкого алюмината кальция  $CaO \cdot 6Al_2O_3$  (см. рис. 1, а). Большая часть включений представлена тугоплавкими оксидами, их общая загрязненность составляет 46 % (см. рис. 2), при этом их размер находится в пределах от 0,2 до 5,6 мкм (см. рис. 2), встречаются единичные крупные включения размером не более 20,25 мкм.

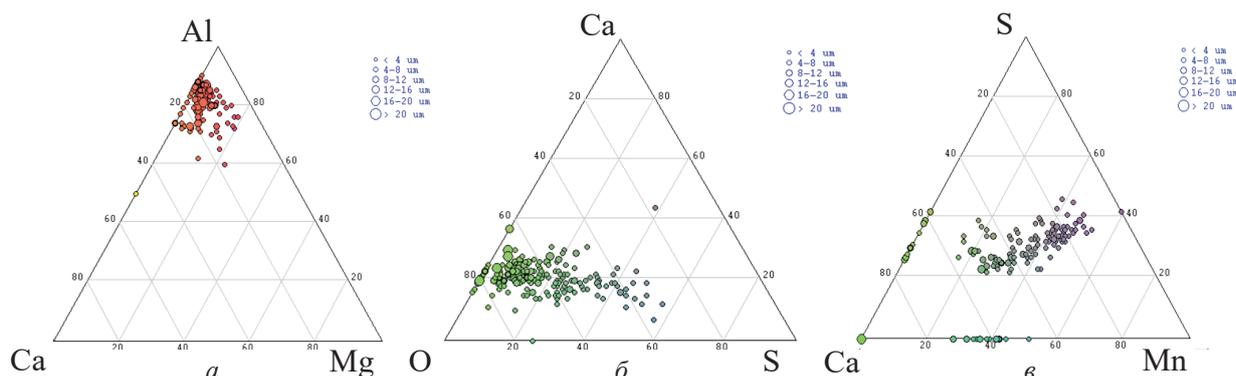


Рис. 1. Разделение на группы неметаллических включений:  
а – включения  $MgO \cdot Al_2O_3$  в оболочке  $CaO \cdot 6Al_2O_3$ ; б – окисульфидные включения, содержащие  $CaO \cdot 6Al_2O_3$  в оболочке CaS и MnS; в – окисульфидные включения, содержащие  $MgO \cdot Al_2O_3$  в оболочке MnS

Химический и фазовый составы оксидных включений, а также их размеры говорят о том, что данный вид включений относится к эндогенным первичным и вторичным включениям, которые образовались на стадии выплавки стали при температурах сталеплавильных процессов.

Второй тип включений, преобладающий в исследуемом сплаве, относится к окисульфидным включениям, которые в основе содержат тугоплавкие оксиды в сульфидной оболочке, состоящей из сульфидов CaS и MnS (см. рис. 1, б). Доля окисульфидных включений составляет 47 % от общего количества (см. рис. 2), при этом их размер превышает размер оксидов и увеличивается до 5,4–7,6 мкм (см. рис. 2). Наличие сульфидной оболочки на поверхности оксидов является подтверждением того, что данный тип включений образовался в процессе кристаллизации. Сера, являющаяся поверхностно активным элементом при затвердевании, выделяется на готовой поверхности раздела на тугоплавком оксиде (см. рис. 1, а) высокое сродство серы к Ca и Mn, приводит к образованию в оболочке сульфидов CaS и MnS (см. рис. 1, б). Выявленные окисульфидные включения относятся к третичным кристаллизационным включениям, образовавшимся на стадии затвердевания заготовки.

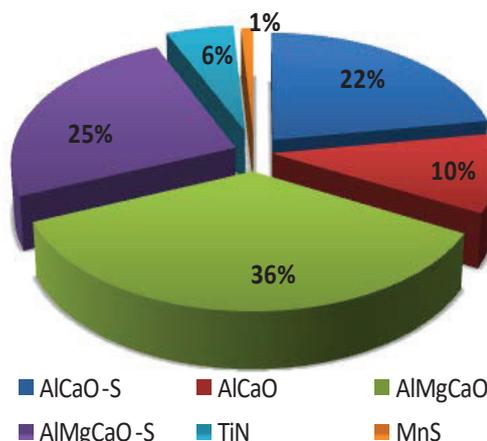


Рис. 2. Тип выявленных включений различного типа

В металле горчечатаной заготовки также выявлены нитридные и сульфидные включения, имеющие более простой стехиометрический состав TiN и MnS. Их общая доля минимальна и не превышает 7 % от общего количества включений (см. рис. 2). Термовременной природой сульфидных включений MnS являются процессы, протекающие при затвердевании сплава и обусловленные протеканием явлений ликвации серы при затвердевании и образованием сульфидов MnS по реакции  $Mn+S \rightarrow MnS$ ; вероятность протекания данной химической реакции объясняется высоким сродством S к Mn (изменение стандартной энергии Гиббса  $\Delta G^\circ$

для данной химической реакции при 1600 °С составляет –163620 Дж/моль). Сульфидные включения относятся к третичным кристаллизационным включениям.

Высокая температура плавления нитридных включений TiN ( $T_{пл} = 2930$  °С) объясняется тем, что данные включения могут образоваться на стадии выплавки; при этом источником N является электрическая дуга. После легирования сплава Ti-содержащей лигатурой из-за высокого сродства Ti к N происходит выделение TiN. Наличие растворенного Ti в расплаве может также приводить к образованию TiN на стадии разлива; при этом источником N в данном случае является атмосфера. Перечисленные факторы говорят о том, что TiN являются первичными и вторичными включениями. В этом случае данный тип включений можно отнести к сталеплавильным включениям.

Известно, что растворимость азота при переходе из жидкого в твердое состояние резко уменьшается; наличие в расплаве растворенных химических элементов, обладающих высоким сродством к азоту (например, Ti), приводит к выделению на стадии затвердевания включений TiN (в этом случае данные включения можно отнести к третичным, кристаллизационным).

Различная растворимость азота в  $\alpha$ -Fe и  $\gamma$ -Fe при охлаждении также может являться причиной выделения TiN и Ti(CN); в этом случае данный тип включений можно отнести к четверичным послекристаллизационным включениям, образующимся в твердом состоянии во время фазовых превращений в сплавах на основе Fe.

При этом в выявленном сплаве размер MnS составляет 2,6–5,4 мкм, а размер TiN – 5,4–7,6 мкм (см. рис. 2).

Определение загрязненности и особенностей распределения включений по сечению заготовки показало, что общая загрязненность включениями по сечению горячекатаной заготовки изменяется волнообразно. При приближении к 1/2 радиуса заготовки происходит небольшое увеличение содержания всех типов включений; в осевых объемах заготовки загрязненность всеми типами включений максимальна.

Доля оксидных и оксисульфидных включений суммарно составляет 93 % (см. рис. 2). Согласно их фазовому составу (см. рис. 1) они являются коррозионно-активными включениями первого (КАНВ I) и второго типов (КАНВ II). Их наличие может привести к уменьшению

стойкости к работе изделий из данного сплава в условиях агрессивных сред. Кроме того, неметаллические включения могут являться источниками для зарождения  $\sigma$ -фазы, которая приводит к охрупчиванию сплава.

### Выводы

Идентификация показала, что неметаллические включения представлены комплексными тугоплавкими оксидами, имеющими природу сталеплавильного происхождения.

Оксидные включения представлены комплексным тугоплавким оксидом, состоящим из шпинели  $MgO \cdot Al_2O_3$  в оболочке  $CaO \cdot 6Al_2O_3$ , относятся к эндогенным первичным и вторичным докристаллизационным включениям.

На существующих оксидных включениях во время затвердевания происходит выделение сульфидной составляющей, что приводит к образованию третичных кристаллизационных оксисульфидных включений, которые состоят из оксидов  $CaO \cdot 6Al_2O_3$  в сульфидной оболочке.

Наличие оксидных включений оказывает благоприятное воздействие на распределение сульфидных MnS включений относительно границ зерна, так как оксидные включения предотвращают выделение чистых MnS по границам зерна, что позволяет исключить возможность образования поверхностных и внутренних трещин.

Распределение включений по сечению горячекатаной заготовки имеет наследственную природу и сохраняет распределение включений исходного слитка.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Влияние неметаллических включений на свойства труб из сталей категории прочности K48–K52 / Д. В. Рупкий, Н. А. Зюбан, М. Ю. Чубуков, Д. П. Усков, В. Ф. Петрова, М. В. Кириличев // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 7 (230) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2019. – (Серия «Металлургия»). – С. 13–19.
2. Cyril, N.; Fatemi, A., Cryderman, B. Effects of Sulfur Level and Anisotropy of Sulfide Inclusions on Tensile, Impact, and Fatigue Properties of SAE 4140 Steel. SAE Int. J. Mater. Manuf. 2008, 1, 218–227. DOI: 10.4271/2008-01-0434
3. Влияние неметаллических включений на коррозионную стойкость углеродистых низколегированных сталей для нефтепромысловых трубопроводов / И. Г. Родионова, О. Н. Бакланова, А. В. Аменжонов [и др.] // Сталь. – 2017. – № 10. – С. 41–48.
4. Effect of inclusions on the corrosion properties of the Nickel-based alloys 718 and ЭП718 / Alekseeva E., Alkhiimenko A., Karasev A., Jönsson P.G. // Metals. 2020. T. 10. № 9. С. 1–13.
5. Park, J. H., Kang, Y. Inclusions in Stainless Steels // A Review. Steel Res. Int. 2017, 88, 1700130. DOI: 10.1002/srin.201700130.
6. Kazakov, A. A. Nonmetallic Inclusions in Steel-Origin, Estimation, Interpretation and Control. Microsc. Microanal. 2016, 22. 1938–1939. DOI: 10.1017/S1431927616010539.

УДК 621.74

DOI: 10.35211/1990-5297-2024-7-290-26-31

*Н. И. Габельченко, Е. Ю. Карпова, В. В. Аушев,  
Ю. А. Смирнов, И. В. Дьяченко, Д. Н. Зайдинов*

**РАЗРАБОТКА РЕЖИМОВ ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ  
ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ОТЛИВОК С РАЗНОЙ ТОЛЩИНОЙ СТЕНКИ  
ИЗ СЕРОГО ЧУГУНА С ПЛАСТИНЧАТЫМ ГРАФИТОМ**

**Волгоградский государственный технический университет**

e-mail: mitlp@vstu.ru

В работе приведены исследования по повышению качества отливок с разной толщиной стенки из серого чугуна, выплавленного на единой шихте. Приведены результаты исследования по разработке режимов термоциклической термообработки для графитизирующего отжига отбеленных отливок и получения структуры дисперсного перлита и заданной твердости в толстостенных отливках. Показано, что применение термоциклической обработки вместо изотермических видов графитизирующей и упрочняющей обработки отливок из чугуна дает лучший эффект в исправлении структур, сокращает продолжительность процесса, снижает энергоемкость производства.

*Ключевые слова:* чугун, термическая обработка, термоциклическая ТО, механические свойства, химический состав, микроструктура

*N. I. Gabelchenko, E. Yu. Karpova, V. V. Aushev,  
Yu. A. Smirnov, I. V. Dyachenko, D. N. Zaidinov*

**DEVELOPMENT OF THERMAL CYCLIC TREATMENT MODES  
TO IMPROVE THE QUALITY OF CASTINGS WITH DIFFERENT WALL THICKNESS  
FROM GRAY CAST IRON WITH LAMLINE GRAPHITE**

**Volgograd State Technical University**

The paper presents research on improving the quality of castings with different wall thicknesses made of gray cast iron, smelted on a single charge. The results of a study on the development of thermal cyclic heat treatment modes for graphitizing annealing of bleached castings and obtaining a dispersed pearlite structure and a given hardness in thick-walled castings are presented. It has been shown that the use of thermal cycling treatment instead of isothermal types of graphitizing and hardening treatment of cast iron castings gives a better effect in correcting structures, reduces the duration of the process, and reduces the energy intensity of production.

*Keywords:* cast iron, heat treatment, thermal cycling, mechanical properties, chemical composition, microstructure

**Введение**

Уникальной особенностью железоуглеродистых сплавов является способность претерпевать превращения в соответствии со стабильной (Fe-C) и метастабильной (Fe-Fe<sub>3</sub>C) диаграммами состояния. Они описывают равновесия в двух совершенно автономных системах, которые отличаются друг от друга высокоуглеродистыми фазами. В стабильной системе высокоуглеродистая фаза – графит, а в метастабильной – цементит, карбид железа Fe<sub>3</sub>C. В соответствии с фазовым составом эвтектики, получаемой при затвердевании, различают: серые чугуны с аустенитно-графитной эвтектикой; белые чугуны с аустенитно-цементитной эвтектикой и половинчатые чугуны, у которых в состав эвтектики входят аустенит, графит и цементит.

В качестве конструкционного материала для литых деталей преимущественно применяют серые чугуны.

Для достижения необходимых технологических и эксплуатационных свойств чугунных изделий необходимо обеспечить полную графитизацию чугуна в области температур эвтектического превращения, т. е. кристаллизацию из жидкости по стабильной диаграмме Fe-C, чтобы исключить отбел, и добиться эвтектоидного превращения по метастабильной диаграмме Fe-Fe<sub>3</sub>C с формированием перлитной структуры металлической основы [1, 2].

В условиях производства широкой номенклатуры отливок, существенно различающихся по весу и толщине стенки, изготовленных из чугуна, выплавленного по единой шихте, весьма вероятен высокий уровень брака по отбелу

и пониженной твердости. При этом в тонкостенных отливках обычно отмечается брак по отбелу, а в массивных – по пониженной твердости.

Отбеленные отливки плохо обрабатываются резанием и отличаются повышенной хрупкостью. При небольшом количестве ледебурита в структуре отливок отбел можно устранить графитизирующим отжигом отливок при температуре 950–970 °С, что неблагоприятно отражается на себестоимости отливок (дополнительные трудозатраты, энергозатраты, оборудование). Кроме того, устранить отбел отжигом не всегда удается [3] и готовые отливки приходится отправлять на переплав. Термоциклическая обработка может быть использована для повышения качества отливок с разной толщиной стенки, отлитых из чугуна одного состава. Вместе с тем большинство результатов по термоциклической обработке получено для высокопрочного чугуна с шаровидным графитом [4] и поэтому использованные режимы должны быть утонены для применения к серому чугуну с пластинчатым графитом.

Целью настоящего исследования являлась разработка режимов графитизирующего термоциклического отжига для тонкостенных отли-

вок и стабилизирующей перлитную структуру ТЦО для толстостенных отливок из серого чугуна с пластинчатым графитом.

**Методика исследования**

Для исследования отбирались образцы, вырезанные из ступенчатых проб серого чугуна двух плавок с толщиной стенки 8, 25 и 60 мм (см. табл. 1), содержащего в своем составе 3,20 % С; 0,91 % Мn, 1,85 % Si; 0,11 % S; 0,18 % Р и 3,51 % С; 0,68 % Мn; 2,40 % Si; 0,09 % S; 0,14 % Р соответственно.

Отбеливаемость чугуна оценивали на клиновых пробах, которые заливали в сырую песчано-глинистую форму лезвием клина на металлическую плиту.

Термоциклирование образцов проводили путем нагрева в лабораторной печи SNOL 40/1180, охлаждения на спокойном воздухе и с обдувом сжатым воздухом. Для выбора оптимальных режимов ТЦО ускоренной и полной графитизации эвтектического цементита в отбеленных отливках и перлитизации и стабилизации твердости на заданном уровне в массивных отливках варьировали верхнюю и нижнюю температуры термоциклов, а также их количество в интервалах, указанных в табл. 1.

Таблица 1

**Исследованные варианты основных параметров ТЦО и традиционной ТО образцов**

№ режима ТО	Температурный интервал цикла, $T_{\text{н}}^{\text{в}} - T_{\text{н}}^{\text{н}}$ , °С	Количество циклов	Температура нагрева, °С	Время ТО, ч	Охлаждение
1	1000–620	3	–	2	
2	930–620	3	–	2	До 600°С в воде, далее на воздухе
3		5	–	2	
4	860–600	3	–	1,5	
5	–	–	980	6	На воздухе
6	–	–	880	3	На воздухе

Охлаждение после термоциклирования с 930 и 880 °С проводили до 600 °С в воде, затем – на воздухе, в соответствии с рекомендациями [5].

Влияние термоциклирования на структуру и свойства чугуна оценивали с использованием металлографического метода исследования, контролируя микроструктуру в соответствии

с ГОСТ 3443 [6] и определения твердости по методу Бринеля [7].

**Обсуждение полученных результатов**

Отбел по клину, микроструктура и твердость образцов, вырезанных из разных сечений ступенчатых проб, показаны в табл. 2 и на рис. 1, 2.

Таблица 2

## Характеристики структуры и свойств твердости в разных сечениях ступенчатых проб

Отбел по клину, мм	№ плавки – толщина стенки пробы, мм	Микроструктура		Твердость, НВ
		эвтектика	металлическая основа	
21	1–8	Ледебурит, мелкий графит	Вторичный цементит, сорбит	450
	1–25	Пластинчатый графит, включения эвтектического цементита	Перлит	315
	1–60	Пластинчатый графит	Перлит	227
7	2–8	Пластинчатый графит	Перлит	220
	2–25	Пластинчатый графит	Перлит + 8 % феррита	160
	2–60	Пластинчатый графит	Перлит + 35 % феррита	132

Исходная структура отливки из чугуна первой плавки в тонкой стенке 8 мм имела очень сильный отбел; графитизация эвтектики находилась в начальной стадии и характеризовалась мелкими включениями графита; большая часть эвтектики представляла собой ледебурит; структура металлической основы являлась высоко-

дисперсным эвтектоидом, содержащим сорбит и включения вторичного цементита (рис 1). Вследствие формирования преимущественно ледебуритной эвтектики твердость резко повысилась до НВ 450, что практически исключало возможность механической обработки литых заготовок в условиях механических цехов завода.



а



б



в

Рис. 1. Микроструктура отливки из чугуна первой плавки в стенке толщиной 8 мм: а – мелкие графитовые включения (нетравленный шлиф),  $\times 100$ ; б, в – ледебурит и сорбит (травление 4%-м раствором азотной кислоты в спирте),  $\times 100$  и  $\times 1000$  соответственно

При этом в толстых стенках 60 мм этой же отливки наблюдалась качественная структура: полная графитизация эвтектики без выделений эвтектического цементита и перлитная структура металлической основы. В стенке средней

толщины присутствовало некоторое количество включений эвтектического цементита, что вызвало превышение твердости относительно заданного чертежом интервала.

Микроструктура отливки из чугуна вто-

рой плавки имела качественную структуру в тонкой стенке 8 мм: перлит и графит. Но в толстых стенках этой отливки в металлической основе присутствовал феррит. Количество феррита достигало 35 % в стенке 60 мм

(рис. 2). Соответственно твердость в этой части отливки резко снизилась до НВ 132, что намного ниже уровня требований чертежа к отливкам с подобной толщиной стенок (163...229 НВ).



Рис. 2. Микроструктура отливки из чугуна второй плавки в стенке толщиной 60 мм: а – графитовая фаза, нетравленный шлиф,  $\times 100$ ; б – перлит и феррит  $\sim 35\%$  в металлической основе,  $\times 100$

В стенке со средней толщиной стенки твердость была чуть меньше нижнего предела, а в микроструктуре присутствовало около 8 % феррита.

Таким образом, для исправления структуры тонкого сечения отливки из чугуна первой плавки необходимо провести графитизирующую термическую обработку. Для толстостенной части отливки из чугуна второй плавки требуется упрочняющая термообработка.

Графитизирующий отжиг в изотермических условиях проводится при высокой температуре 950–980 °С в течение нескольких часов. Для

ускорения процесса графитизации некоторые исследователи рекомендуют высокотемпературную термоциклическую обработку.

Для выбора оптимального режима графитизирующей ТЦО варьировали количество термоциклов и верхний температурный предел термоциклирования  $T_{ц}^в$ ; нижняя температура термоцикла,  $T_{ц}^н$ , оставалась постоянной.

Образцы чугуна первой, вырезанные из стенки отливки 8 мм, подвергали ТЦО по режимам 1–4 (см. табл. 1). Результаты исследования изменений микроструктуры и твердости приведены в табл. 3 и показаны на рис. 3.

Таблица 3

Микроструктура и твердость образцов чугуна первой плавки, вырезанных из отливки с толщиной стенки 8 мм после ТЦО и изотермического отжига

№ режима	Температурные пределы циклов		Количество циклов	Микроструктура		Твердость, НВ
	$T_{ц}^в, ^\circ\text{C}$	$T_{ц}^н, ^\circ\text{C}$		эвтектики	металлической основы	
1	1000	620	3	Крупные включения графита	Дисперсный перлит	195
2	930	620	3	Графит, эвтектический цементит	Перлит, мелкие включения вторичного цементита	280
3	930	620	5	Графит	Перлит	210
5	–	–	–	Графит	Перлит	180

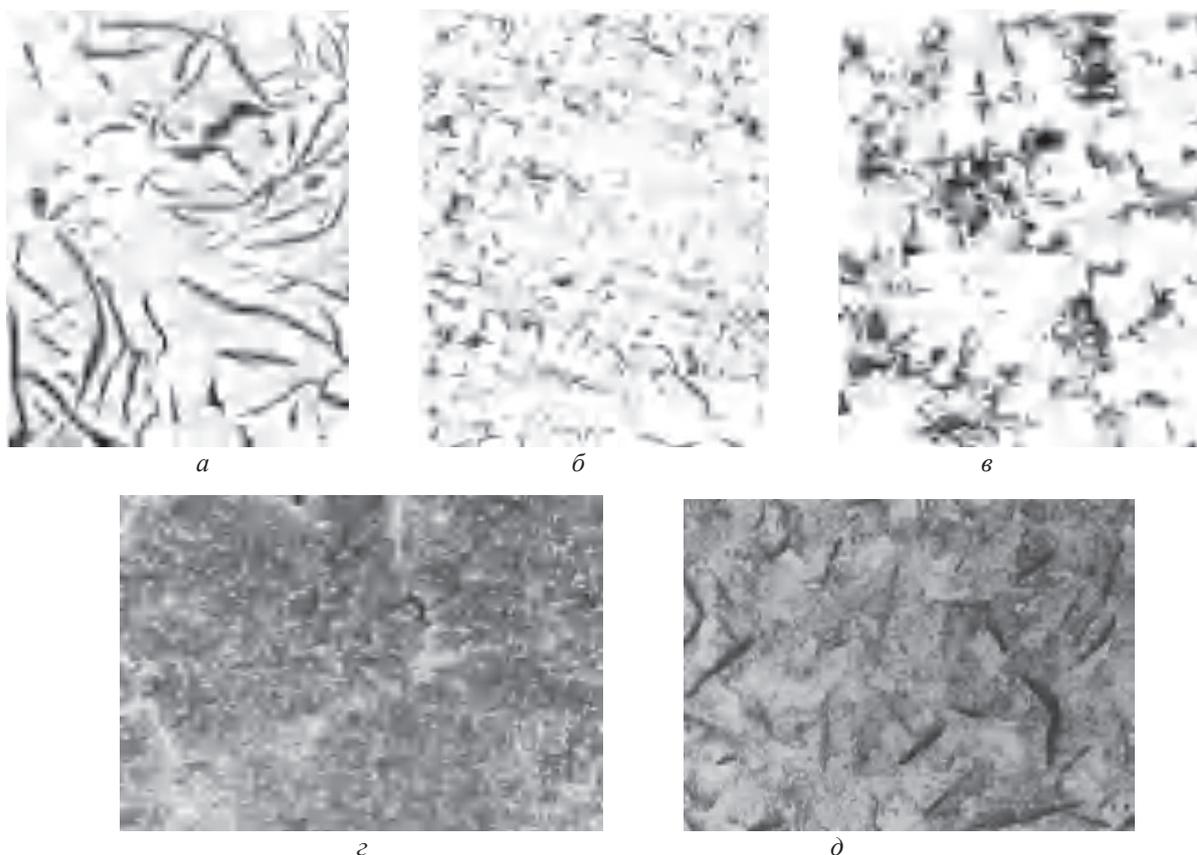


Рис. 3. Микроструктура образцов чугуна первой плавки, вырезанных из стенки толщиной 8 мм и обработанных по режимам графитизирующей ТЦО,  $\times 100$ : *a, б, в* – графитовая фаза после обработки по режимам 1, 2, 3, не травлено; *г, д* – структура металлической основы после ТЦО по 2-му (перлит и вторичный цементит) и 3-му (перлит) режимам, травление 4%-м раствором азотной кислоты,  $\times 100$

Микроисследование образцов показало, что ТЦО по режиму 1 обеспечило полную графитизацию эвтектического цементита, но графитовые включения имели очень крупные размеры, очевидно вследствие высокой температуры  $T_{ц}^в = 1000$  °С. Термоциклическая обработка по режиму 2, при более низком значении  $T_{ц}^в = 930$  °С и тех же трех термоциклах, оказалась недостаточной для графитизации ледебурита – в микроструктуре остались включения эвтектического цементита, рис 3, *г*. Полная графитизация эвтектики произошла при обработке по режиму 3 под действием пятикратного циклирования в интервале 930–620 °С. После обработки по этому режиму были получены оптимальная микроструктура (графит и перлит) и заданная ТУ чертёжа твердость.

Графитизирующим отжигом в изотермических условиях также была получена полная графитизация эвтектики и обеспечена заданная твердость, но время термообработки оказалось в три раза выше, чем продолжительность ТЦО.

Образцы чугуна второй плавки, вырезанные из стенки ступенчатой пробы толщиной 60 мм, которые в исходном литом состоянии имели в структуре металлической основы до 35 % феррита и низкую твердость, подвергали термоциклической обработке по режиму 4 (см. табл. 1) и нормализации в изотермическом режиме 6. После ТЦО образцы в металлической основе чугуна имели структуру высокодисперсного перлита без феррита (рис. 4, *а*) и твердость НВ 197. Структура металлической основы образцов, нормализованных по традиционному режиму 6, состояла из крупнопластинчатого перлита, в некоторых полях зрения при исследовании встречались редкие включения феррита (рис. 4, *б*). Расстояние между пластинками эвтектоидного цементита, характеризующее дисперсность перлита в нормализованном образце, в 5–6 больше, чем в термоциклированном. Чем меньше межпластинчатое расстояние, тем выше твердость перлита. Твердость нормализованных образцов была близка к нижнему пределу требуемой по чертежу и составляла НВ 168.

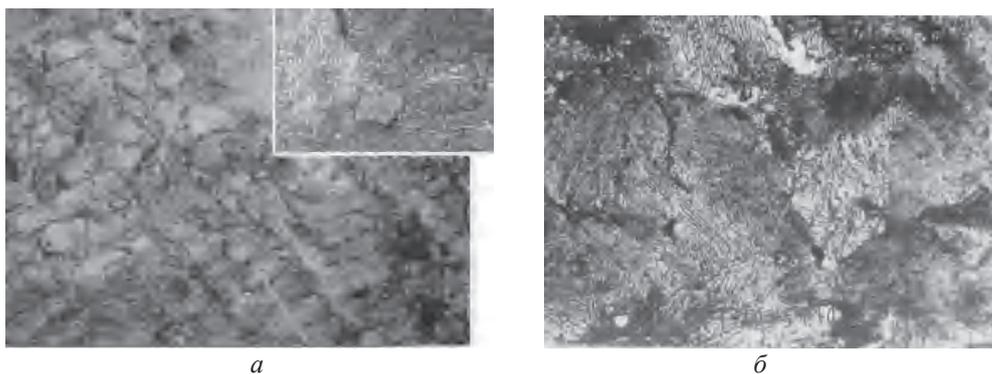


Рис. 4. Микроструктура образца второй плавки:  
 а – после ТЦО по режиму 4,  $\times 100$ ; на врезке  $\times 1000$ ; б – после нормализации по режиму 6,  $\times 100$

### Выводы

Анализ результатов проведенных исследований позволил сделать следующие выводы:

– наиболее результативным видом графитизирующей обработки отбеленного чугуна является ТЦО с интервалом циклирования 930–620 °С при пяти циклах;

– наиболее эффективной упрочняющей обработкой чугуна является ТЦО с трехкратным циклированием в интервале 880–600 °С и окончательным охлаждением от 880 до 600 °С в воде, затем – на воздухе;

– применение ТЦО вместо изотермических видов графитизирующей и упрочняющей обработки отливок из чугуна дает лучший эффект в исправлении структур, сокращает продолжительность процесса, снижает энергоёмкость производства.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сильман, Г. И. *Материаловедение* / Г. И. Сильман. – М. : Академия, 2008. – 336 с.
2. Бунин, К. П. *Основы металлографии чугуна* / К. П. Бунин, Я. Н. Малиночка, Ю. Н. Таран. – М. : Металлургия, 1969. – 416 с.
3. Литейные дефекты структуры тонкостенных чугунных отливок / В. А. Ильинский, Л. В. Костылева, Н. П. Рубцова, В. Г. Малков // *Литейное производство*. – 1988. – № 12. – С. 14–15.
4. Федюкин, В. К. *Термоцилическая обработка сталей и чугунов* / В. К. Федюкин. – Л. : Изд-во Ленингр. ун-та, 1977. – 144 с.
5. А.с. 1122714 СССР, МКИ<sup>3</sup> С 21 D 5/00, 1984. Способ термической обработки отливок из серого чугуна / В. А. Ильинский, Л. В. Костылева, В. В. Боева, Л. В. Юдина, С. С. Песковский.
6. ГОСТ 3443–87. Отливки из чугуна с различной формой графита. Методы определения структуры. – М. : Стандартинформ, 2005. – 43 с.
7. ГОСТ 9012–59. *Металлы. Метод измерения твердости по Бринеллю*. – М. : Стандартинформ, 2007. – 40 с.

УДК 669.14:669.788:620.192.46

DOI: 10.35211/1990-5297-2024-7-290-31-34

**Ю. М. Шелухина, Д. В. Руцкий, Н. А. Зюбан, К. Е. Титов, В. В. Шелухин**

### ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВНУТРЕННИХ ДЕФЕКТОВ В ПОКОВКЕ РОТОРНОГО ВАЛА ИЗ СТАЛИ МАРКИ 35ХН1МА

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: julsheluhina@rambler.ru

В статье проведено подробное исследование по идентификации дефектов, выявленных при УЗК в поковке роторного вала марки 35ХН1МА (масса слитка 71,5 т); показано, что большинство трещин расположено в зоне внеосевой ликвации. Проводимые исследования с использованием методов оптической микроскопии показали пористый характер трещин с мелкокристаллической структурой. Электронная фрактография изломов по дефектам также показала, что данный вид дефекта окружают неметаллические включения (MnS-FeS), характерные для зоны внеосевой ликвации слитка.

По совокупности металлографических признаков после проведенных исследований эти дефекты классифицированы как флокены.

*Ключевые слова:* сталь, поковка, флокены, внеосевая ликвация, неметаллические включения, излом

*Yu. M. Shelukhina, D. V. Rutskiy, N. A. Zyuban, K. E. Titov, V. V. Shelukhin*

### IDENTIFICATION OF INTERNAL DEFECTS IN THE FORGING OF THE ROTARY SHAFT MADE OF STEEL GRADE 35CrNi1Mo

Volgograd State Technical University

In the article a detailed study was conducted to identify defects identified during the narrow forging of a 35CrNi1Mo rotary shaft (ingot weight 71.5t). It is shown that most of the cracks are located in the zone of off-axis liquation. The conducted studies using optical microscopy methods have shown the porous nature of cracks with a fine crystalline structure. Electronic fractography of fractures by defects also showed that this type of defect is surrounded by non-metallic inclusions (MnS-FeS) characteristic of the zone of off-axis liquation of the ingot. According to the totality of metallographic features, after the conducted studies, these defects are classified as floccules.

*Keywords:* steel, forging, floccules, off-axis liquation, non-metallic inclusions, fracture

Одним из распространенных внутренних дефектов, встречающихся в поковках, являются флокены. Флокены в значительной мере снижают характеристики прочности и пластичности сталей. Присутствие в изделиях флокенов может резко снизить их рабочий ресурс, а неожиданное разрушение стальных конструкций может привести к экологическим и техногенным катастрофам. На данный момент практически все заготовки под «холодную» обработку, поставляемые металлургическими предприятиями, подвергаются ультразвуковому контролю, что позволяет выявить флокены и не допустить их перехода в готовое изделие, однако отбраковка продукции по флокенам приводит к большим экономическим издержкам.

В работах [1–6], показано, что на процесс флокенообразования большое влияние оказывает технология выплавки. Использование непрокаленных материалов в значительной мере увеличивает опасность получения флокенов. Осуществление операции вакуумирования ведет к существенному уменьшению вероятности образования флокенов. С целью предупреждения образования флокенов готовые изделия послековки необходимо охлаждать замедленно,

что позволит снизить внутренние напряжения. Длительный изотермический отжиг ниже  $A_{c1}$  способен во многих случаях предотвратить образование флокенов.

Существует несколько основных технологических факторов, определяющих склонность стали к образованию флокенов: технология выплавки и разлива; химический и фазовый состав; термическая обработка.

Флокеночувствительность в зависимости от технологии выплавки определяется в основном методом переплава и содержанием водорода в жидкой стали, попадающего в нее из ферросплавов, науглероживателя, шлакообразующих смесей, изложниц и прибыльных надставок, а также из атмосферы [7, 8].

Ультразвуковым контролем в поковке роторного вала, полученной из слитка массой 71,5 т, в бочке были обнаружены множественные внутренние дефекты, которые являлись причиной отбраковки заготовок. Общее количество дефектов составило 120 штук, из них 106 эквивалентным диаметром 3,0–3,5 мм на глубине 210–335 мм; 10 дефектов эквивалентным диаметром 3,5–4,0 мм на глубине 275–370 мм; 4 дефекта 5,0–6,0 мм на глубине 270–310 мм (см. рис. 1).

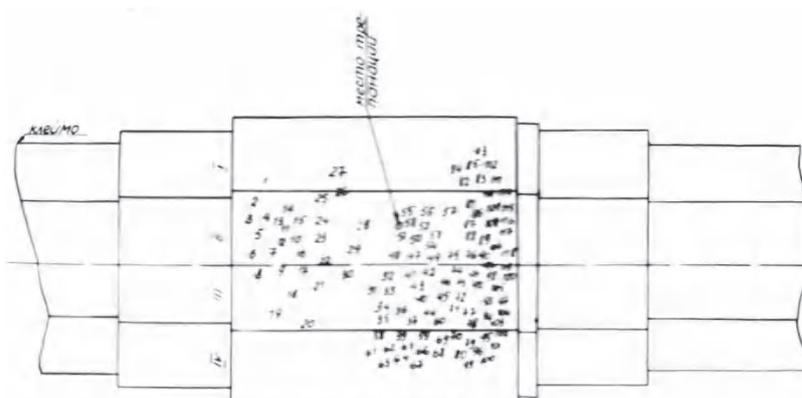


Рис. 1. Схема расположения дефектов, выявленных при УЗК в поковке роторного вала марки 35ХН1МА (масса слитка 71,5 т)

На макротемплетах дефекты в виде трещин располагались в зоне внеосевой ликвации. Трещины были различно направлены по отношению к оси слитка и расположены преимущественно по местам скопления ликватов (см. рис. 2).

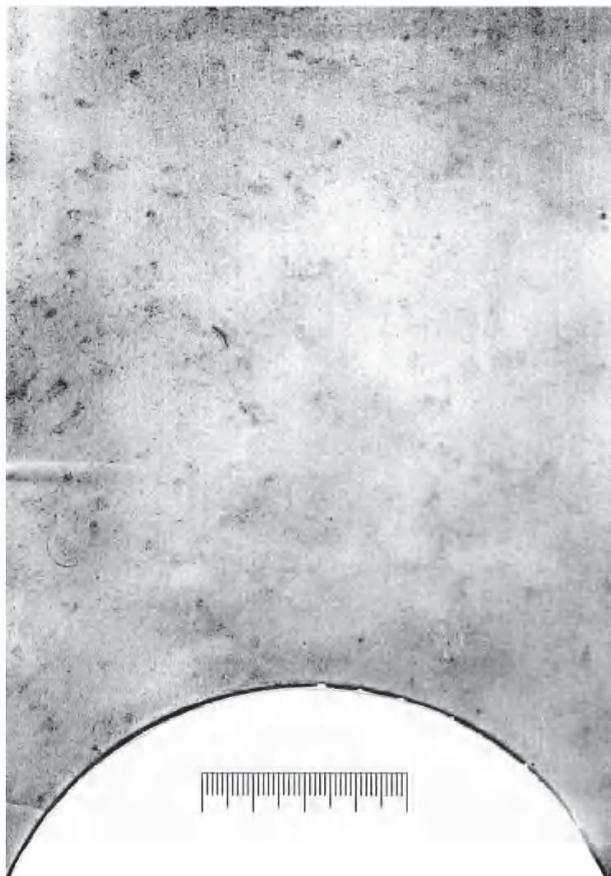


Рис. 2. Расположение дефектов типа флокен в шнурах внеосевой ликвации

При рассмотрении дефекта под бинокулярным микроскопом вокруг трещин наблюдались значительная пористость металла, характерная для ликвационного шнура, и повышенная травимость. Вскрытие дефектов показало, что они имели овальную или эллиптическую форму и по виду излома отличались от излома основного металла. Строение излома по дефекту – мелкокристаллическое; в отдельных случаях видны следы осей дендритов. Излом – серебристого цвета с маслянистым оттенком. Крупных неметаллических включений, видимых невооруженным глазом, не выявлено. Для выявления характера дефекта был использован специальный метод обработки [9]. Образец с дефектом в изломе нагревался до получения соломенного цвета побежалости (240 °С) и затем охлаждался

на воздухе. При этом дефекты типа флокенов, окисляясь, приобретали характерный синий цвет. Исследуемые дефекты в изломах после указанного вида обработки имели цвет характерный для флокенов. Исследование трещин под оптическим микроскопом при увеличении 100–200 крат показало, что трещины тонкие идут по зерну, местами по границам зерен (см. рис. 3). Вокруг трещин выявлены сульфидные включения и пористость. В микроструктуре дефектных участков, как и основного металла, преобладал продукт промежуточного превращения сорбит, ориентированный по бейниту. Никаких специфических особенностей строения микроструктуры металла в зоне трещин не обнаружено.

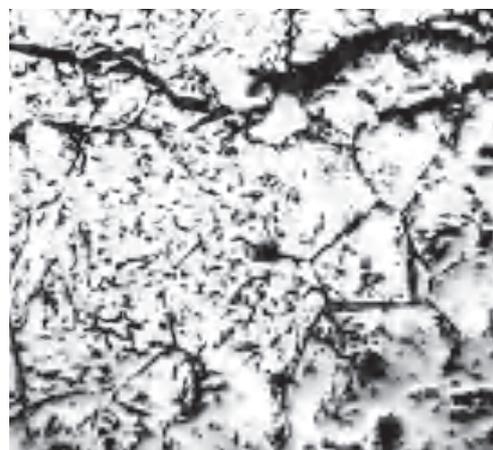


Рис. 3. Расположение трещин по границам зерен и по зерну. Травление в 10%-м спиртовом растворе  $\text{HNO}_3$ ,  $\times 200$

Фрактография излома методами электронной микроскопии позволила классифицировать изломы следующим образом: излом основной части металла на 70–80 % представлял собой характерные для хрупкого разрушения сколы, идущие по нескольким параллельным плоскостям, расположенным близко друг от друга. В связи с этим на поверхности сколов наблюдались ступени, образующие «речной узор», на отдельных сколах – «язычки». Излом остальной части – «чашечный», то есть вязкий.

Излом по дефекту – в большей части межзеренный и с транскристаллитными сколами со следами квазиотрыва (см. рис. 4, а). Имелись также участки «чашечного» строения (см. рис. 4, б). В зонах межзеренного излома обнаруживали мелкие включения округлой формы – карбиды и крупные включения двойного сульфида марганца и железа.

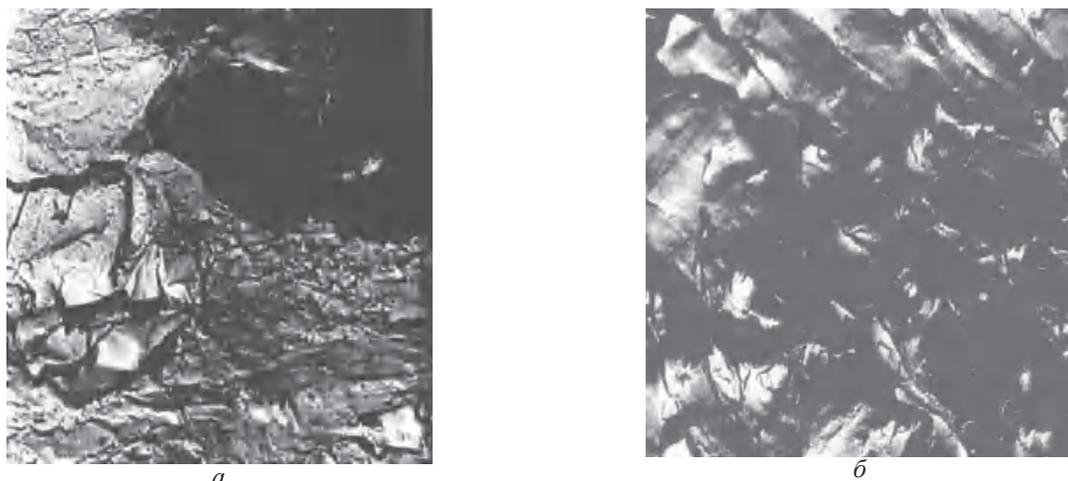


Рис. 4. Излом по дефекту:  
*а* – транскристаллитные сколы со следами квазиотрыва; *б* – чашечного строения, х 5000

По совокупности металлографических признаков, а именно по своей форме, цвету, изменению цвета побежалости при нагреве до 240 °С, эти дефекты следовало классифицировать как флокены [9, 10]. Однако образование таких дефектов хотя и связано с водородом, имеет свои особенности. Они образуются даже в случае обеспечения условий, гарантирующих предотвращение образования флокенов, т. е. при отсутствии переохлаждения поковок послековки до 100–200 °С и медленном охлаждении их после двухступенчатого отжига с перекристаллизацией. Характерно, что эти дефекты локализируются только в местах расположения шнуров. Все это дает основание классифицировать их как дефекты «типа флокенов».

#### Выводы

Для предотвращения образования дефектов типа флокенов недостаточно только противоблокенной термической обработки поковок и снижения общего содержания водорода в жидкой хромоникельмолибденовой стали, содержащей около 1 % [Ni]; до 2,5–3,0 см<sup>3</sup>/100 г [H<sub>2</sub>]. Окружающие трещины неметаллические включения и расположение этих дефектов в шнурах внеосевой ликвации указывают на то, что зона внеосевой ликвации, с расположенными в ней сульфидными неметаллическими включениями, а также карбидами, являющимися «накопителями» водорода, влияют на процесс образования флокенов, преимущественно в зоне внеосевой ликвации.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Чернышов, Е. А. Влияние вакуумной обработки жидкого металла на качество заготовок из легированной стали / Е. А. Чернышов, Е. Ю. Пичугина, И. М. Баев // *Металлург.* – 2014. – № 1. – С. 51–53.
2. Бигеев, В. А. Влияние производственных факторов на насыщение стали водородом / В. А. Бигеев, А. О. Николаев, А. Б. Сычков // *Электротехнология.* – 2014. – № 1. – С. 15–21.
3. Принципы управления качеством подшипниковой стали / А. Н. Никулин, А. В. Оленченко, К. А. Семериков, Г. А. Филиппов, И. П. Шабалов, В. Е. Куняев // *Проблемы черной металлургии и материаловедения.* – 2013. – № 1. – С. 91–100.
4. Усовершенствованный режим предварительной термической обработки кованных слябов из высокопрочной корпусной стали / В. В. Цуканов, В. Г. Милуц, О. Э. Нигматулин, А. Г. Павлова, Е. В. Новиков // *Электротехнология.* – 2014. – № 9. – С. 32–38.
5. Повышение качества жидкого металла и отливок из среднелегированной высокопрочной стали / Е. А. Чернышев, А. Д. Романов, Е. Ю. Попихина, Е. А. Романова // *Черные металлы.* – 2015. – № 9 (1005). – С. 6–10.
6. Использование микрорельефа при мартенситном превращении для идентификации микротрещин (флокенов) в сталях / В. И. Изотов, Е. Ю. Киреева, М. Е. Гетманова, Г. А. Филиппов // *Проблемы черной металлургии и материаловедения.* – 2013. – № 4. – С. 94–98.
7. Морозов, А. Н. Водород и азот в стали / А. Н. Морозов. – М. : Металлургия, 1968. – 283 с.
8. Касаткин, Г. Н. Водород в конструкционных сталях / Г. Н. Касаткин. – М. : Интермет Инжиниринг, 2003. – 336 с.
9. Калинина, З. М. Дефекты легированных сталей / З. М. Калинина. – М. : Металлургия, 1960. – 163 с.
10. Дубовский, В. Я. Флокены в стали / В. Я. Дубовский. – М. : Металлургиздат, 1950. – 282 с.

## ЛИТЕЙНЫЕ И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

УДК 621.761.27

DOI: 10.35211/1990-5297-2024-7-290-35-44

*Е. В. Агеев, Е. П. Новиков, В. О. Переверзев*

### ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ТИТАНОВЫХ ПОРОШКОВ ДЛЯ АДДИТИВНЫХ МАШИН ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННЫМ ДИСПЕРГИРОВАНИЕМ МЕТАЛЛООТХОДОВ СПЛАВА ОТ4 В СПИРТЕ\*

Юго-Западный государственный университет

e-mail: ageev\_ev@mail.ru

Представлены результаты оптимизации процесса получения титановых порошков для аддитивных машин электроэрозионным диспергированием металлоотходов сплава ОТ4 в спирте. Согласно проведенной серии опытов определены предельные значения параметра оптимизации по среднему размеру электроэрозионных частиц, которые составили 33,3 мкм при емкости разрядных конденсаторов 60 мкФ, напряжении на электродах 100 В, частоте следования импульсов 30 Гц. Проведение намеченных мероприятий позволит решить проблему рециклинга отходов сплава ОТ4 и дальнейшее его применение и тем самым снизить себестоимость производства конечного продукта.

*Ключевые слова:* отходы титанового сплава ОТ4, электроэрозионное диспергирование, средний размер частиц, оптимизация процесса

*E. V. Ageev, E. P. Novikov, V. O. Pereverzev*

### OPTIMIZATION OF THE PROCESS OF OBTAINING TITANIUM POWDERS FOR ADDITIVE MACHINES BY ELECTROEROSIVE DISPERSION OF OT4 ALLOY METAL WASTE IN ALCOHOL\*

South-West State University

The results of optimizing the process of obtaining titanium powders for additive machines by electroerosive dispersion of OT4 alloy metal waste in alcohol are presented. According to the conducted series of experiments, the limiting values of the optimization parameter for the average size of electroerosive particles were determined, which amounted to 33.3 microns with a discharge capacitor capacity of 60 UF, an electrode voltage of 100 V, and a pulse repetition frequency of 30 Hz. Carrying out the planned measures will solve the problem of recycling waste from the OT4 alloy and its further use and, thereby, reduce the cost of production of the final product.

*Keywords:* OT4 titanium alloy waste, electroerosive dispersion, average particle size, process optimization

#### Введение

На сегодняшний день одно из перспективных и активно развивающихся направлений машиностроения – это аддитивные технологии производства изделий из материалов на основе металлов и сплавов. Различные производители аддитивных машин рекомендуют эксплуатировать оборудование только с определенными порошками, как правило, поставляемыми изготовителем аддитивных машин [1, 2].

В этой связи в настоящее время в области аддитивного производства изделий остро стоит проблема, связанная с необходимостью собственного производства сферических порошков требуемой марки мелкими партиями и требуемой зернистости [3–5].

Одним из основных требований к порошкам для аддитивных машин является сферическая форма частиц, которая обеспечивает им хорошую текучесть при подаче в рабочую зону [6–8].

© Агеев Е. В., Новиков Е. П., Переверзев В. О., 2024.

\* Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-00317, <https://rscf.ru/project/24-29-00317/>

Основными технологиями получения сферических порошков для аддитивных машин являются атомизация: газовая; вакуумная; центробежная. Причем, оборудование для производства порошков имеет определенные технологические ограничения, связанные с невозможностью изготовления порошков мелкими партиями и оригинального химического состава [9–11].

Таким образом, на современном этапе развития аддитивного производства существует научно-технологическая проблема, связанная с отсутствием полноценных сведений о технологических особенностях получения отечественных титановых порошков сферической формы для аддитивных машин требуемого фракционного состава из отечественного сырья мелкими партиями при минимальных затратах энергии и минимальном уровне окружающей среде [12–14].

Исходя из технологических особенностей применения аддитивными машинами только сферических порошков регламентированной зернистости, предлагается технология электроэрозионного диспергирования (ЭЭД) [15–20], отличающаяся относительно невысокими энергетическими затратами и экологической чистотой

процесса. Главным преимуществом предложенной технологии является применение в качестве исходных материалов металлоотходов, которое значительно дешевле чистых компонентов, используемых в традиционных технологиях. Однако в современной научнотехнической литературе отсутствуют полноценные сведения о составе, структуре и свойствах порошков, полученных электродиспергированием отходов титановых сплавов. Для этого требуется проведение комплексных металлографических исследований.

Целью настоящей работы являлась численная оптимизация процесса получения титановых порошков для аддитивных машин в условиях электроэрозионной металлургии отходов сплава ОТ4 в спирте.

#### Материалы и методы проведения исследований

Для выполнения намеченных исследований были выбраны отходы титанового деформируемого сплава марки ОТ4. Химический состав сплава в соответствии с ГОСТ 19807–91 представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав в % материала ОТ4

Fe	C	Si	Mn	N	Ti	Al	Zr	O	H	Примесей
До 0,3	До 0,1	До 0,12	0,8 – 2	До 0,05	91,83 – 95,4	3,5 – 5	До 0,3	До 0,15	До 0,012	Прочих 0,3

Электродиспергирование отходов сплава ОТ4 осуществляли на экспериментальной установке, представленной на рис. 1 [15–20].

В качестве рабочей жидкости (РЖ) применялся спирт пропиловый ТУ СОМР 2-119-09.

Процесс ЭЭД представляет собой разрушение токопроводящего материала в результате локального воздействия кратковременных электрических разрядов между электродами. В зоне разряда под действием высоких температур происходит нагрев, расплавление и частичное испарение металла. В процессе электродиспергирования частицы металлоотхода, которые выбрасываются из канала электрического разряда в расплавленном виде в реактор, заполненный пропиловым спиртом, очень быстро кристаллизуются. Процесс быстрой кристаллизации расплавленного материала в жидкой рабочей среде способствует приданию частицам сферической формы. Способ позволяет получить порошки без использования химических реагентов, что существенно влияет на се-

бестоимость порошка и позволяет избежать загрязнения рабочей жидкости и окружающей среды химическими веществами.

Получение титановых порошков осуществлялось следующим образом. Вначале происходила сборка электродов 5 и 6 из диспергируемого сплава ОТ4. Далее в реактор 3 загружались куски диспергируемого сплава 8 и заливался спирт 10. На пульте управления генератора импульсов 2 устанавливались требуемые для электродиспергирования электрические параметры: емкость конденсаторов – 55,0...57,5 мкФ; частота следования импульсов – 160...180 Гц. Затем при помощи регулятора напряжения 1 устанавливалось рабочее напряжение на электродах 80...100 В. При подаче импульсного напряжения куски сплава ОТ4 в точке разряда плавилась. Рабочая жидкость (спирт) 10 в канале электрического разряда кипела, образуя газовый пузырь 9. Капли расплавленного сплава ОТ4 попадали в рабочую жидкость, образуя частицы порошка 7. Встря-

хиватель 4 передвигал один из электродов и обеспечивал непрерывное протекание процесса электродиспергирования.

В результате воздействия кратковременных электрических разрядов образовывались частицы различной формы и размера.

Для порошка, применяемого в аддитивном производстве, одним из основных технологических параметров является оптимальная дисперсность, поэтому оптимизацию процесса получения частиц порошка для аддитивных машин (электродиспергирования отходов титанового сплава марки ОТ4) проводили по среднему размеру частиц.

Регулируя параметры работы установки ЭЭД (в частности, напряжение на электродах; емкость разрядных конденсаторов и частоту следования импульсов), можно управлять массовой производительностью процесса. Масса

электроэрозионных материалов находится в прямой зависимости от средней массы всех частиц, которая, в свою очередь, находится в зависимости со средним размером частиц и их количеством.

Исследование формы и морфологии поверхности частиц, полученных ЭЭД отходов титанового сплава марки ОТ4, проводили на электронно-ионном сканирующем (растровом) микроскопе с полевой эмиссией электронов «QUANTA 600 FEG» (Нидерланды). Методика исследования формы частиц представлена в виде блок-схемы на рис. 2.

Средний размер частиц титанового порошка исследовали на лазерном анализаторе размеров частиц «Analysette 22 NanoTec» (Германия). Блок-схема методики исследования гранулометрического состава представлена на рис. 3.

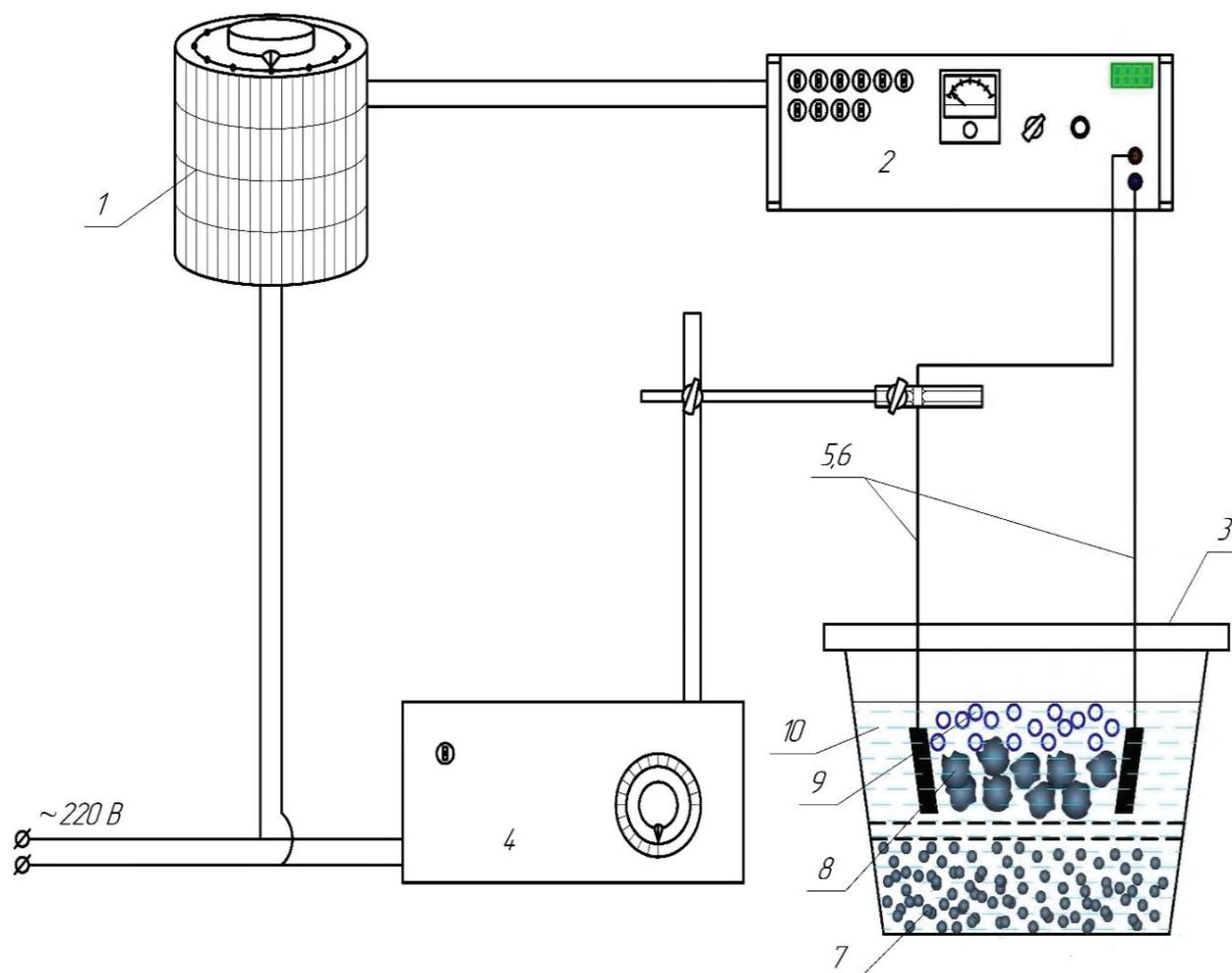
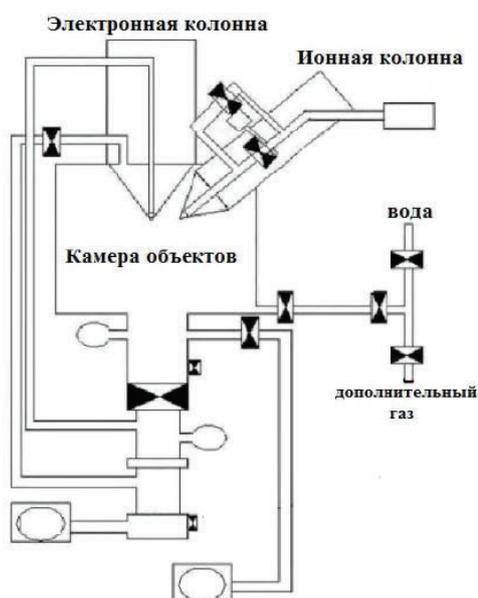


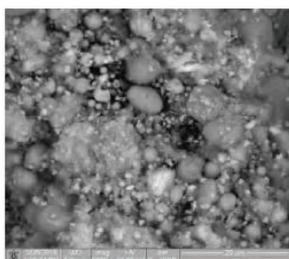
Рис. 1. Принципиальная схема работы установки электродиспергирования металлоотходов:  
 1 – регулятор напряжения; 2 – генератор импульсов; 3 – реактор; 4 – встряхиватель; 5, 6 – электроды;  
 7 – электроэрозионные частицы; 8 – металлоотходы; 9 – газовый пузырь; 10 – рабочая жидкость



Электронно-ионный сканирующий микроскоп «Quanta 600 FEG»



Принципиальная схема процесса исследования шихты

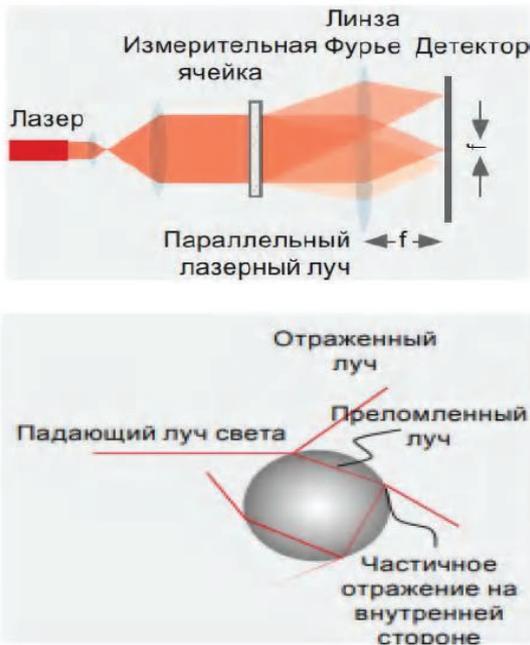


Снимки объемных изображений изучаемой структуры шихты

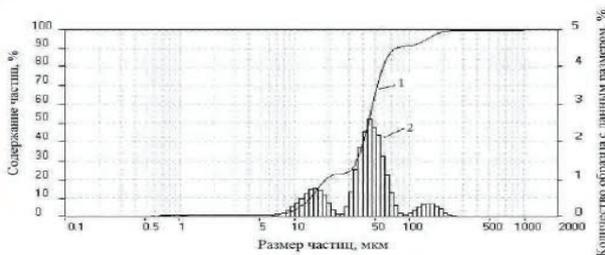
Рис. 2. Блок-схема методики исследования формы частиц



Лазерный анализатор размеров частиц «Analysette 22 NanoTec»



Конструкция состоит из лазера, через измерительную ячейку направленного на детектор. Важным компонентом каждого лазерного прибора для измерения размера частиц является линза Фурье, которая фокусирует рассеянный свет лазера по траектории луча на детектор. Свет, рассеянный пропорционально размеру частиц, посредством линзы фокусируется на детектор.



По распределению рассеянного света при помощи комплексной математики рассчитывают распределение частиц по их размерам. В результате получают объемные доли, соответствующие эквивалентным диаметрам при лазерной дифракции.

Рис. 3. Блок-схема методики определения среднего размера частиц

**Результаты исследований**

Анализ параметров формы частиц титанового порошка по изображениям с растрового

микроскопа говорит о том, что электроэрозийные частицы имеют в основном сферическую форму (рис. 4).

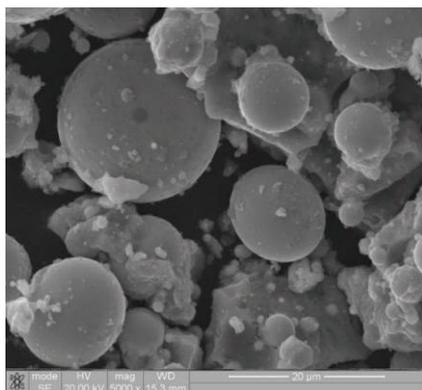


Рис. 4. Микрофотография частиц титанового электроэрозионного порошка

Оптимизацию процессов диспергирования отходов титанового сплава марки ОТ4 проводили постановкой полного факторного эксперимента (ПФЭ) по среднему размеру получаемых электроэрозионных частиц согласно блок-схемам (рис. 5 и 6).



Рис. 5. Блок-схема постановки полного факторного эксперимента (1-й этап)

1.  $\bar{y}_i = \frac{y_1+y_2+y_3}{3}$

2. Определяем дисперсию параллельных опытов:

$$S_{\text{воспр}i}^2 = \frac{1}{m_i - 1} \sum_{j=1}^{m_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$$

3. Вычисляем сумму дисперсии воспроизводимости для всех опытов  $\sum_{i=1}^8 S_{\text{воспр}i}^2$

4. Осуществляем проверку дисперсий с использованием критерия Кохрена:

$$G_{\text{расч}} = \frac{S_{\text{max}}^2}{\sum_{i=1}^n S_{\text{воспр}i}^2}$$

Сравниваем  $G_{\text{расч}}$  и  $G_{\text{табл}}$ . Если  $G_{\text{расч}} < G_{\text{табл}}$ , принимаем гипотезу об однородности дисперсий. Если  $G_{\text{расч}} > G_{\text{табл}}$ , дисперсия неоднородная.

5. Вычисляем дисперсию воспроизводимости для всех экспериментов

$$S_{\text{восп}}^2 = S_{(y)}^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_{\text{воспр}i}^2$$

6. Вычисляем ошибку всего эксперимента

$$S(y) = \sqrt{S_{(y)}^2}$$

7. Рассчитываем коэффициенты уравнения

$$b_i = \frac{1}{N} \sum_{in}^N X_{in} \bar{y}_i, \quad b_0 = \frac{1}{N} \sum_{in}^N \bar{y}_i, \quad b_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{in}^N X_{in} X_{jn} \bar{y}_i$$

8. Составление уравнения регрессии

$$\hat{y} = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3 + b_{123} X_1 X_2 X_3$$


9. Проверяем статистическую значимость коэффициентов.

$$S(b_i) = \frac{S(y)}{\sqrt{Nm}}$$

Далее определяем доверительный интервал длиной  $2\Delta b_i$ :

$$\Delta b_i = t_{\text{табл}} S(b_i)$$

Табличное значение  $t_{\text{табл}}$  выбираем для числа степеней свободы  $f = N(m - 1)$

Сравниваем  $\Delta b_i$  и  $b_i$ . Если  $\Delta b_i > b_i$ , то коэффициент не значимый – исключаем из уравнения регрессии. Если  $\Delta b_i < b_i$ , то коэффициент значимый – оставляем в уравнении регрессии.

10. Проверяем уравнение на адекватность

Находят значения  $F$ - критерия Фишера (дисперсное отношение):

$$F_{\text{расч}} = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S_{\text{восп}}^2} = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S^2(y)}$$

Для того чтобы воспользоваться таблицей  $F$ -критерия, необходимо определить число степеней свободы  $f_{\text{ад}}$  и  $f_{\text{восп}}$ :  $f_{\text{ад}} = N - 1$ ,  $f_{\text{восп}} = N(m - 1)$ .

Исходя из найденных значений  $f_{\text{ад}}$ ,  $f_{\text{восп}}$  находим по таблице  $F_{\text{табл}}$ . Если  $F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}$ , то уравнение считают адекватным.

Рис. 6. Блок-схема постановки полного факторного эксперимента (2-й этап)

Задача оптимизации сводится к опытному определению такого сочетания уровней факторов, при котором достигается максимальное (минимальное) значение выходного параметра.

Для этого используют метод крутого восхождения Бокса и Уилсона. Блок-схема методики расчета крутого восхождения представлена на рис. 7.



Рис. 7. Блок-схема расчета круглого восхождения

В качестве факторов были выбраны параметры работы установки ЭЭД: напряжение на электродах, емкость разрядных конденсаторов и частота следования импульсов.

Согласно блок-схемам методики, представленным на рис. 1–3, были выбраны уровни и интервалы варьирования (табл. 2) и составлена матрица планирования для экспериментов (табл. 3).

Таблица 2

Уровни и интервалы варьирования

Уровень варьируемых факторов	Обозначение кодировое	$U$ , В	$\nu$ , Гц	$C$ , мкФ
		$X_1$	$X_2$	$X_3$
Основной уровень	0	90	25	50
Интервал варьирования	$\Delta x_i$	10	5	10
Верхний уровень	+1	110	30	60
Нижний уровень	-1	80	20	40

Таблица 3

Матрица планирования эксперимента

№ п/п	X <sub>0</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>3</sub>	Ȳ <sub>i</sub>	S <sup>2</sup> <sub>воспр</sub>
1	+	-	-	-	+	+	+	-	9,2	9,0	9,0	9,1	0,015
2	+	+	-	-	-	-	+	+	19,4	19,5	19,3	19,4	0,01
3	+	-	+	-	-	+	-	+	10,7	10,9	10,1	10,5	0,18
4	+	+	+	-	+	-	-	-	23,4	23,7	23,5	23,5	0,03
5	+	-	-	+	+	-	-	+	13,5	13,3	13,4	13,3	0,025
6	+	+	-	+	-	+	-	-	28,6	28,7	28,5	28,6	0,01
7	+	-	+	+	-	-	+	-	16,1	16,3	16,2	16,2	0,01
8	+	+	+	+	+	+	+	+	33,5	33,7	33,0	33,4	0,04

Согласно проведенным расчетам, было получено уравнение регрессии, моделирующее полный факторный эксперимент:

$$\hat{y} = 19,25 + 6,91X_1 + 1,65X_2 + 3,63X_3 + 0,58X_1X_2 + 1,17X_1X_3 + 0,28X_2X_3 - 0,11X_1X_2X_3.$$

В результате проверки статистической значимости коэффициентов все коэффициенты приведенного выше уравнения оказались статистически значимыми.

Проверку уравнений на адекватность проводили с использованием критерия Фишера.

В результате расчета установлено, что уравнения регрессии адекватны.

Полученные уравнения были использованы для расчета крутого восхождения по поверхности отклика. Крутое восхождение начинали из нулевой точки (основные уровни).

Согласно проведенной серии опытов, результаты которых представлены в табл. 4, определены предельные значения параметра оптимизации  $\hat{y}$  (средний размер электроэрозионных частиц) для процесса ЭЭД, которые составили: 33,3 мкм при емкости разрядных конденсаторов 60 мкФ, напряжении на электродах 100 В, частоте следования импульсов 30 Гц.

Таблица 4

Расчет крутого восхождения

Наименование	X <sub>1</sub> (U, В)	X <sub>2</sub> (f, Гц)	X <sub>3</sub> (C, мкФ)	$\hat{y}$ , мкм
Основной уровень	90	25	50	-
Коэффициент $b_i$	6,9	1,7	3,6	-
Интервал варьирования $\zeta_i$	10	5	10	-
$b_i \cdot \zeta_i$	69	8,5	36	-
Шаг $\Delta_i$	3,45	0,43	1,8	-
Округленный шаг	4	1	2	-
Опыт 1	94	26	52	23,2
Опыт 2	98	27	54	27,5
Опыт 3	100	28	56	30,4
Опыт 4	100	29	58	31,8
Опыт 5 (max)	100	30	60	33,3

**Выводы**

1. На основании экспериментальных исследований, направленных на численную оптимизацию процесса получения титановых порошков для аддитивных машин в условиях электроэрозионной металлургии отходов сплава ОТ4

в спирте, установлено, что средний размер частиц титанового порошка 33,3 мкм получается при емкости разрядных конденсаторов 60 мкФ, напряжении на электродах 100 В, частоте следования импульсов 30 Гц.

2. Проведение намеченных мероприятий

позволит решить проблему переработки отходов титановых сплавов и повторное их использование в аддитивном производстве.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Быков, В. В.* Направления использования аддитивных технологий при ремонте лесопромышленных и лесохозяйственных машин / В. В. Быков, М. И. Голубев, И. Г. Голубев // Ремонт. Восстановление. Модернизация. – 2019. – № 3. – С. 26–30.
2. *Фураев, В. В.* Мировой опыт применения аддитивных технологий в производстве магнитопроводов электрических машин / В. В. Фураев // Вестник науки. – 2023. – Т. 4, № 6 (63). – С. 971–976.
3. *Хаба, Э.* Использование аддитивных технологий для изготовления деталей машин / Э. Хаба, В. А. Тимирязев // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2018. – № 11. – С. 136–144.
4. *Kheifetz M.L.* From information and additive technologies to self-reproduction of machines and organisms // Advanced Materials and Technologies. 2018. № 1. С. 22–35.
5. *Григорьянц, А. Г.* Повышение качества поверхностных слоев деталей, полученных лазерной аддитивной технологией / А. Г. Григорьянц, Р. С. Третьяков, В. А. Фунтиков // Технология машиностроения. – 2015. – № 10. – С. 68–73.
6. *Пумпур, Е. В.* Применение аддитивных технологий для ремонта гидропривода горных машин на примере шестеренного насоса НШ-32 / Е. В. Пумпур // Проблемы разработки месторождений углеводородных и рудных полезных ископаемых. – 2016. – № 1. – С. 311–314.
7. *Ермаков, С. Б.* Получение порошков для аддитивных машин методом плазменного распыления / С. Б. Ермаков, Е. Л. Гюлиханов // Научно-технические технологии в машиностроении. – 2021. – № 6 (120). – С. 29–41.
8. Морфология порошка высоколегированной жаропрочной стали для машин аддитивного производства из стружки / Н. Г. Разумов, А. А. Попович, А. В. Григорьев, А. О. Силин, И. С. Гончаров // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2018. – № 11 (761). – С. 23–28.
9. *Нефёлов, И. С.* Восстановление изношенных деталей машин при помощи дополнительных ремонтных деталей, изготовленных методами аддитивных технологий / И. С. Нефёлов // Ремонт. Восстановление. Модернизация. – 2018. – № 11. – С. 15–17.
10. *Skvortsova S. V., German M. A., Spektor S. V.* Structure and Properties of Alloy Ti–6Al–4V Samples Fabricated by 3D Printing // Russian Metallurgy (Metally), Pleiades Publishing, Ltd. – 2019. – Vol. 2019. – № 9 – Pp. 863–872.
11. *Konovalov S., Gromov V., Panchenko I.* Fatigue-induced evolution of AISi 310S steel microstructure after electron beam treatment // Materials. 2020. V. 13, No. 20. Pp. 1–13.
12. *Geng Y., Konovalov, S. V., Chen X.* Research status and application of the high-entropy and traditional alloys fabricated via the laser cladding // Progress in Physics of Metals. 2020. V. 21, No. 1. Pp. 26–45.
13. *Neviskii S., Sarychev V., Konovalov S. et al.* Wave instability on the interface coating/substrate material under heterogeneous plasma flows // Journal of Materials Research and Technology. 2020. V. 9, No. 1. Pp. 539–550.
14. *Konovalov S., Osintsev K., Golubeva A. et al.* Surface modification of Ti-based alloy by selective laser melting of Ni-based superalloy powder // Journal of Materials Research and Technology. 2020. V. 9, No. 4. Pp. 8796–8807.
15. *Latypov R. A., Latypova G. R., Ageev E. V., Altukhov A. Y., Ageeva E. V.* Elemental composition of the powder particles produced by electric discharge dispersion of the wastes of a VK8 hard alloy // Russian metallurgy (Metally). 2017. T. 2017. № 12. Pp. 1083–1085.
16. *Ageev E. V., Ugrimov A. S., Latypov R. A.* Metallurgical features of the manufacture of hard-alloy powders by electroerosive dispersion of a Ti5K6 alloy in butanol // Russian metallurgy (Metally). – 2016. – T. 2016, № 12. – Pp. 1155–1157.
17. *Ageev E. V., Ageeva E. V., Latypov R. A.* Investigation into the properties of electroerosive powders and hard alloy fabricated from them by isostatic pressing and sintering // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2015. T. 56. № 1. Pp. 52–62.
18. *Ageev E. V., Ageeva E. V.* Properties of the Coatings Fabricated by Plasma-Jet Hard-Facing by Dispersed Mechanical Engineering Wastes // Russian Metallurgy (Metally). 2018. V. 2018, No. 6. Pp. 573–575.
19. *Latypov R. A., Ageev E. V., Altukhov A. Y., Ageeva E. V.* Manufacture of cobalt–chromium powders by the electric discharge dispersion of wastes and their investigation // Russian metallurgy (Metally). 2018. T. 2018. № 12. Pp. 1177.
20. *Ageev E. V., Latypov R. A.* Fabrication and investigation of carbide billets from powders prepared by electroerosive dispersion of tungsten-containing wastes // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2014. T. 55. № 6. P. 577.

УДК 621.74(07)

DOI: 10.35211/1990-5297-2024-7-290-45-51

*И. Е. Илларионов<sup>1</sup>, Ш. В. Садетдинов<sup>1</sup>, Е. Н. Жирков<sup>2</sup>, И. А. Стрельников<sup>1</sup>***НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАЗРАБОТКИ  
ФОРМОВОЧНЫХ И СТЕРЖНЕВЫХ СМЕСЕЙ  
С ПРИМЕНЕНИЕМ БОРАТФОСФАТНЫХ СВЯЗУЮЩИХ**<sup>1</sup> ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова»<sup>2</sup> Зеленодольское проектно-конструкторское бюро

e-mail: tmlp@rambler.ru

В практике литейного производства известно применение стержней и форм, изготовленных из фосфатных холоднотвердеющих смесей (ХТС), содержащих: алюмофосфатные (АФС), магнийфосфатные (МФС), алюмохромфосфатные (АХФС), магнийалюмофосфатные (МАФС), кальциймагнийфосфатные (КМФС), хромофосфатные (ХФС), боралюмофосфатные (БАФС) и другие связующие [1–20]. Широкому применению металлофосфатных связующих (МФС) мешает то, что ХТС, изготовленные на их основе, обладают рядом недостатков. В частности, холоднотвердеющие смеси, приготовленные с использованием алюмофосфатного связующего (АФС) и магнийфосфатного связующего (МФС) не обеспечивают смесям достаточных связующих и прочностных свойств.

Регулирование таких свойств формовочных и стержневых смесей, как живучесть, формуемость, осыпаемость, прочность и некоторых других, происходит при изменении состава и содержания связующих композиций в смесях. Известно, что борная кислота и ее соли проявляют адгезионно-когезионные свойства и их применение в качестве модификатора в составе теплоизоляционных, формовочных, стержневых смесей улучшает их физико-механические и технологические характеристики. Также известно, что борная кислота вступает в химические реакции с неорганическими и органическими веществами с образованием комплексных соединений, проявляющих более выраженные, чем у борной кислоты, связующие свойства.

Целью работы являлось улучшение свойств алюмофосфатных и магнийфосфатных холоднотвердеющих смесей с применением борной кислоты ( $H_3BO_3$ ), борофосфорной кислоты (состава  $H_3BO_3 \cdot H_3PO_4$ ) и борофосфористой кислоты (состава  $H_3BO_3 \cdot H_3PO_3$ ) и их влияния на прочностные характеристики, осыпаемость и формуемость испытываемых смесей.

*Ключевые слова:* холоднотвердеющие смеси, боратфосфатные связующие, физико-механические свойства, комплексные соединения

*I. E. Illarionov<sup>1</sup>, Sh. V. Sadetdinov<sup>1</sup>, E. N. Zhirkov<sup>2</sup>, I. A. Strelnikov<sup>1</sup>***SOME FEATURES OF THE DEVELOPMENT OF MOLDING  
AND CORE MIXTURES USING BORATE PHOSPHATE BINDERS**<sup>1</sup> FGBOU HPE "I. N. Ulyanov Chuvash State University"<sup>2</sup> Zelenodolsk Design Bureau

In the practice of foundry production, it is known to use cores of phosphate cold-hardening mixtures (CMC), containing: aluminophosphate (APS), magnesium phosphate (MFS), aluminochrome phosphate (ACPS), magnesium aluminophosphate (MAPS), calcium magnesium phosphate (CMPS), chromophosphate (CPS) and boralumino-phosphate (BAPS) and other binders [1-20]. The widespread use of metal phosphate binders (MPBs) is hampered by the fact that CBTs made on their basis have a number of disadvantages. In particular, cold-hardening mixtures prepared using an aluminophosphate binder (APB) and a magnesium phosphate binder (MPB) do not provide the mixtures with sufficient binding and strength properties.

Regulation of such properties of molding and core mixtures as survivability, formability, crumbling, strength and some other properties occurs by changing the composition and content of binder compositions in the mixtures. It is known that boric acid and its salts exhibit adhesive-cohesive properties and the use of which as a modifier in the composition of thermal insulation, molding, and core mixtures improves their physical, mechanical and technological characteristics. It is also known that boric acid enters into chemical reactions with inorganic and organic substances to form complex compounds that exhibit more pronounced binding properties than boric acid.

The purpose of the work is to improve the properties of aluminophosphate and magnesium phosphate cold-hardening mixtures using boric acid ( $H_3BO_3$ ), borophosphoric acid (composition  $H_3BO_3 \cdot H_3PO_4$ ) and borophosphorous acid (composition  $H_3BO_3 \cdot H_3PO_3$ ) and their effect on the strength characteristics, crumbling and formability of the tested mixtures.

*Keywords:* cold-hardening mixtures, borate phosphate binders, physical and mechanical properties, complex compounds

Для приготовления связующих композиций использовали следующие материалы: борную кислоту (ГОСТ 18704–78); ортофосфорную (фосфорную) кислоту (ГОСТ6552–80); ортофосфористую (фосфористую) кислоту (квалификация имп.); оксид магния (ГОСТ 4526–75); оксид алюминия (порошок оксида алюминия К-00-04-16).

Образование комплексных соединений борфосфорной кислоты (состава  $H_3BO_3 \cdot H_3PO_4$ )

и борфосфористой кислоты (состава  $H_3BO_3 \cdot H_3PO_3$ ) установлено изучением систем  $H_3BO_3-H_3PO_4-H_2O$  и  $H_3BO_3-H_3PO_3-H_2O$  при 50 °С методами физико-химического анализа [1–3], экспериментальные данные по которым представлены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, растворимость борной кислоты возрастает в присутствии фосфористой и фосфорной кислот по мере увеличения их концентрации.

Таблица 1

Данные по растворимости в системах  $H_3BO_3-H_3PO_4-H_2O$  и  $H_3BO_3-H_3PO_3-H_2O$  при 50 °С

Состав жидкой фазы, масс. %		Твердый остаток, масс. %		Твердые фазы
$H_3BO_3$	$H_3PO_4$ $H_3PO_3$	$H_3BO_3$	$H_3PO_4$ $H_3PO_3$	
$H_3BO_3-H_3PO_4-H_2O$				
10,34	–	100,00	–	$H_3BO_3$
10,86	14,78	98,56	1,30	$H_3BO_3$
11,90	25,42	98,12	1,62	$H_3BO_3$
13,64	36,23	98,04	1,85	$H_3BO_3$
14,68	47,05	97,83	1,91	$H_3BO_3$
15,70	50,24	54,76	40,08	$H_3BO_3+H_3BO_3 \cdot H_3PO_4$
15,74	50,28	38,76	61,24	$H_3BO_3 \cdot H_3PO_4$
14,48	56,47	38,74	61,25	$H_3BO_3 \cdot H_3PO_4$
13,62	59,95	38,77	61,23	$H_3BO_3 \cdot H_3PO_4$
12,70	65,05	38,71	61,28	$H_3BO_3 \cdot H_3PO_4$
11,87	70,04	38,72	61,66	$H_3BO_3 \cdot H_3PO_4$
9,83	73,12	–	–	Нет
7,38	77,90	–	–	Нет
–	85,00	–	–	Нет
$H_3BO_3-H_3PO_3-H_2O$				
10,34	–	100,00	–	$H_3BO_3$
12,20	11,62	99,08	0,75	$H_3BO_3$
14,23	22,57	98,69	0,96	$H_3BO_3$
17,46	35,14	98,50	1,05	$H_3BO_3$
20,06	42,28	98,23	1,40	$H_3BO_3$
22,30	46,51	59,02	32,13	$H_3BO_3+H_3BO_3 \cdot H_3PO_3$
22,32	46,55	43,06	56,93	$H_3BO_3 \cdot H_3PO_3$
19,89	51,84	43,02	56,95	$H_3BO_3 \cdot H_3PO_3$
16,76	58,75	43,04	56,94	$H_3BO_3 \cdot H_3PO_3$
15,08	62,40	43,05	56,93	$H_3BO_3 \cdot H_3PO_3$
12,34	70,61	–	–	Нет
7,52	76,03	–	–	Нет
–	85,00	–	–	Нет

В твердую фазу выделяются борная кислота и новые соединения борфосфорной кислоты

состава  $H_3BO_3 \cdot H_3PO_4$ , а также борфосфористая кислота состава  $H_3BO_3 \cdot H_3PO_3$ . Диаграммы

растворимости рассматриваемых систем схожи между собой, поэтому на рис. 1 приводится диаграмма растворимости системы  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{--H}_3\text{PO}_3\text{--H}_2\text{O}$  при  $50^\circ\text{C}$ . Согласно диаграмме изотерма растворимости имеет две ветви кристаллизации. Ветвь, идущая со стороны бинарной системы  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{--H}_2\text{O}$ , отвечает выделению в твердую фазу борной кислоты.

Метод физико-химического анализа означа-

ет изучение растворимости и свойств (плотность, вязкость, показатель преломления) жидкой фазы и построения диаграммы растворимости. Принято изучать растворимость компонентов при  $25$  и  $50^\circ\text{C}$ . Полученные данные являются справочным материалом. Данные по растворимости и свойствам жидкой фазы при  $25^\circ\text{C}$  известны в научно-патентной литературе [3].

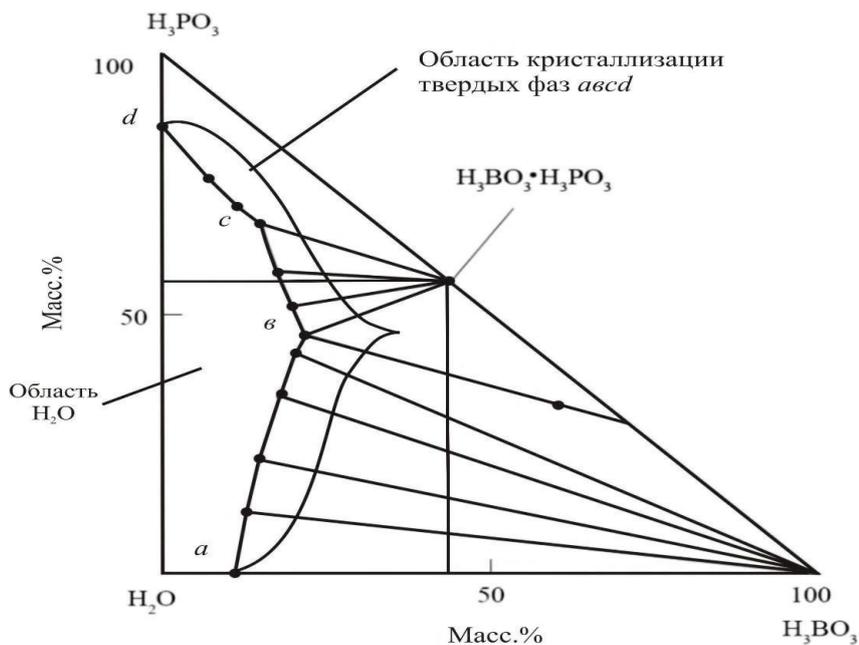


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{--H}_3\text{PO}_3\text{--H}_2\text{O}$  при  $50^\circ\text{C}$

С эвтонической точки состава  $22,32$  масс. %  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и  $46,55$  масс. %  $\text{H}_3\text{PO}_3$  начинается вторая ветвь кристаллизации и заканчивается в точке с составом  $15,08$  масс. %  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ;  $62,40$  масс. %  $\text{H}_3\text{PO}_3$ . Лучи Скрейнемакера от этой ветви пересекаются в точке с составом компонентов  $43,06$  масс. %  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и  $56,93$  масс. %  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , что в переводе на молекулярное соотношение соответствует формуле  $\text{H}_3\text{BO}_3\cdot\text{H}_3\text{PO}_3$ .

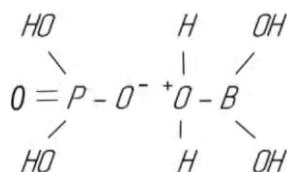
Новые соединения представляют собой мелкокристаллические вещества, которые растворяются в воде инконгруэнтно.

Для соединения борофосфорной кислоты состава  $\text{H}_3\text{BO}_3\cdot\text{H}_3\text{PO}_3$  пикнометрическим методом определена в бензоле и толуоле плотность, которая равна в среднем  $1,428$  г/см<sup>3</sup>; его молекулярный объем равен  $112,05$  см<sup>3</sup>/моль, удельный –  $0,700$  см<sup>3</sup>/г. Показатели преломления кристаллов:  $N_g - 1,460$ ;  $N_p - 1,438$ .

Для соединения борофосфористой кислоты состава  $\text{H}_3\text{BO}_3\cdot\text{H}_3\text{PO}_3$  плотность равна в среднем  $1,416$  г/см<sup>3</sup> его молекулярный объем равен

$101,70$  см<sup>3</sup>/моль, удельный –  $0,706$  см<sup>3</sup>/г. Показатели преломления кристаллов:  $N_g - 1,452$ ;  $N_p - 1,441$ .

ИК – спектроскопические исследования, проведенные с помощью инфракрасного спектрометра «Spekord-75 iR» в диапазоне  $400\text{--}4000$  см<sup>-1</sup>, показали, что в спектре комплекса борофосфорной кислоты отсутствует полоса поглощения  $1000$  см<sup>-1</sup> и ослаблена полоса поглощения в области  $1160\text{--}1280$  см<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{P=O})$ , характерные для фосфорной кислоты. Полосы поглощения, которые характерны для борной кислоты, мало деформированы и дополнительно наблюдается широкая и узкая полоса поглощения  $1030\text{--}1080$  см<sup>-1</sup>, которую можно отнести к фрагменту  $\text{H}_2\text{PO}_4$ . В связи с этим можно сделать вывод, что в ходе образования комплекса координация бора не изменяется. Наиболее вероятным механизмом взаимодействия является протонирование более сильной фосфорной кислотой атомов кислорода более слабой борной кислоты с образованием оксониевых соединений:



Это свидетельствует об изменении бора и участии связи  $\text{P} = \text{O}$  в образовании комплекса соединений; в то же время нельзя исключить протонирование, как в случае комплекса соединений с фосфорной кислотой.

Таблица 2

Составы и свойства алюмофосфатных, магнийфосфатных и борофосфатных испытываемых связующих

№ состава	Содержание компонентов связующего, масс. %							Физико-химические свойства связующих	
	Фосфорная кислота	Оксид алюминия	Оксид магния	Борная кислота	Борофосфорная кислота	Борофосфористая кислота	Вода	Вязкость по ВЗ-4 при 293 К, с	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>
1	36	6	-	-	-	-	58	18	1,502
2	36	6	-	3	-	-	55	26	1,548
3	36	6	-	-	3	-	55	38	1,560
4	36	6	-	-	-	3	55	37	1,556
5	18	-	9	-	-	-	73	10	1,378
6	18	-	9	3	-	-	70	19	1,396
7	18	-	9	-	3	-	70	23	1,430
8	18	-	9	-	-	3	70	23	1,427

Приготовление происходило в лабораторных условиях путем смешивания рассчитанных количеств компонентов в смесителях периодического действия марки 018М. Для приготовления состава № 1 согласно данным табл. 2, в смеситель наливают воду, в которой растворяют фосфорную кислоту; далее добавляют оксид алюминия и смесь перемешивают в течение 1 минуты. Композиции связующих составов № 2, 3 и 4 получают по аналогичной технологии, дополнительно добавляя в отдельности борную, борофосфорную и борофосфористую кислоты, соответственно. Состав № 5 готовят растворением в растворе фосфорной кислоты оксида магния. Составы № 6, 7 и 8 дополнительно содержат в отдельности борную, борофосфорную и борофосфористую кислоты. Полученные связующие представляют собой прозрачные бесцветные жидкости с определенными значениями вязкости и плотности, значения которых приведены в табл. 2. Вязкость и плотность испытываемых композиций связующих отвечают требованиям практики изготовления литейных форм и стержней. Например, вязкость жидкой композиции для непрерывных смесителей не должна быть больше 100–150 с по ВЗ-4.

Приготовленные фосфатные и борофосфатные связующие в отдельности, в количестве 9 масс. % смешивают с 4 масс. % каолиновой глины, 87 масс. % кварцевого песка; осуществляют перемешивание смеси до однородного состояния для получения формовочных и стержневых смесей. На основе АФС, МФС и борофосфатных связующих приготовлены формовочные, стержневые смеси, составы которых приведены в табл. 3.

Приготовленные смеси составов табл. 3 были исследованы на прочность при сжатии и кинетику нарастания прочности во времени при выдержке на воздухе. Согласно полученным результатам прочность испытываемых смесей резко возрастает в процессе выдержки в течение первых 4 часов. Далее нарастание замедляется, и через 24 часа достигается предельное значение прочности. Достигнутые предельные значения прочности сохраняются 5–6 дней. При этом предельные значения прочности алюмофосфатных смесей выше, чем у магнийфосфатных. Добавление в эти смеси борной, борофосфорной и борофосфористой кислоты вызывает увеличение темпа нарастания и предельных значений прочности.

Таблица 3

**Составы и физико-химические свойства фосфатных, борофосфатных  
формовочных и стержневых смесей**

Номер состава смесей	Содержание компонентов формовочных и стержневых смесей, масс.%			Физико-химические свойства смесей				
	Номер состава связующего	Каолиновая глина	Кварцевый песок	Живучесть, мин	Прочность на сжатие через 24 ч, МПа	Остаточная прочность, МПа	Осыпаемость через 24 ч выдержки, %	Формуе- мость, %
1	№ 1	4	87	8	1,87	1,42	0,62	79,2
2	№ 2	4	87	11	2,14	0,76	0,50	86,7
3	№ 3	4	87	13	2,56	0,54	0,36	89,1
4	№ 4	4	87	14	2,78	0,46	0,28	90,4
5	№ 5	4	87	10	1,47	1,34	0,81	76,8
6	№ 6	4	87	14	2,05	1,08	0,59	85,4
7	№ 7	4	87	15	2,34	0,76	0,42	87,6
8	№ 8	4	87	15	2,48	0,57	0,38	88,5

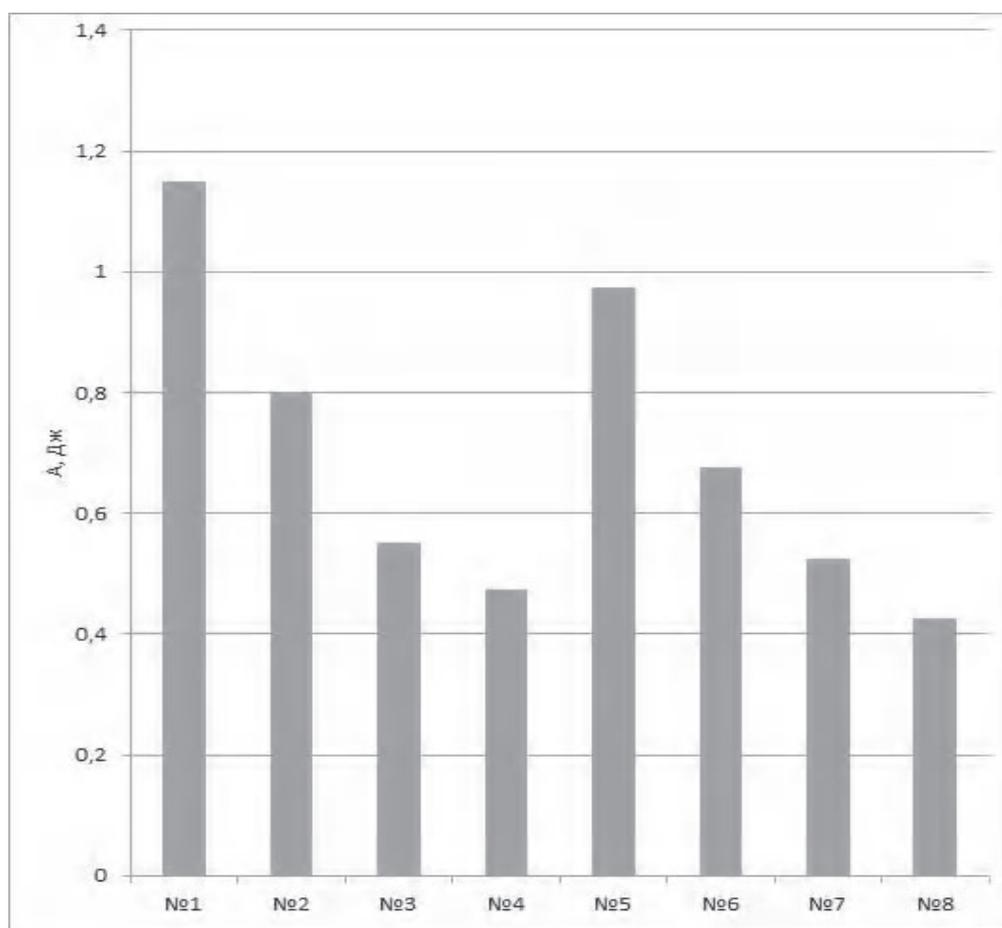


Рис. 2. Работа выбивки смесей

Сравнительный анализ физико-химических свойств испытуемых смесей, составы которых представлены в табл. 3, показывает увеличение живучести, повышение прочности на сжатие, уменьшение остаточной прочности и осыпае-

мости, а также улучшение формуемости алюмофосфатной и магнийфосфатной смесей на основе связующего, модифицированного борной, борофосфорной и борофосфористой кислотами.

На рис. 2 приведены данные работы выбивки экспериментальных смесей. Согласно этим данным наилучшие показатели работы выбивки имеют смеси составов № 4 и № 8. Оценку трудоемкости выбивки стержня из отливок проводили по методу Жанколь и Виролле [15]. Выбиваемость смеси на основе борофосфористой кислоты можно оценивать как легковыбиваемую, когда стержень высыпается через пять – шесть легких ударов.

### Заключение

1. Изучением систем  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{--H}_3\text{PO}_3\text{--H}_2\text{O}$  при 50 °С методами физико-химического анализа установлено образование комплексных соединений борофосфорной (состава  $\text{H}_3\text{BO}_3\cdot\text{H}_3\text{PO}_4$ ) и борофосфористой кислоты (состава  $\text{H}_3\text{BO}_3\cdot\text{H}_3\text{PO}_3$ ) (рис. 1).

Выполненные исследования позволили разработать диаграмму растворимости системы  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{--H}_3\text{PO}_3\text{--H}_2\text{O}$  при 50 °С (рис. 1). Согласно представленной диаграмме изотерма растворимости имеет две ветви кристаллизации. Ветвь, идущая со стороны бинарной системы  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{--H}_2\text{O}$ , отвечает выделению в твердую фазу борной кислоты.

С эвтонической точки состава 22,32 масс. %  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и 46,55 масс. %  $\text{H}_3\text{PO}_3$  начинается вторая ветвь кристаллизации и заканчивается в точке с составом 15,08 масс. %  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 62,40 масс. %  $\text{H}_3\text{PO}_3$ . Лучи Скрейнемакенса от этой ветви пересекаются в точке с составом компонентов 43,06 масс. %  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и 56,93 масс. %  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , что в переводе на молекулярное соотношение соответствует формуле  $\text{H}_3\text{BO}_3\cdot\text{H}_3\text{PO}_3$ . Новые соединения представляют собой мелкокристаллические вещества, которые растворяются в воде инконгруэнтно. Для соединения борофосфорной кислоты состава  $\text{H}_3\text{BO}_3\cdot\text{H}_3\text{PO}_4$  пикнометрическим методом определена плотность, которая равна в среднем 1,428 г/см<sup>3</sup>. Для соединения борофосфористая кислота состава  $\text{H}_3\text{BO}_3\cdot\text{H}_3\text{PO}_3$  имеет плотность в среднем 1,416 г/см<sup>3</sup>.

Диаграмма растворимости системы  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{--H}_3\text{PO}_3\text{--H}_2\text{O}$  позволяет установить состав нового боратфосфатного соединения, которое в дальнейших разработках применяется как компонент различных смесей: формовочных, стержневых, противопожарных и теплоизоляционных покрытий.

2. ИК-спектроскопическими исследованиями установлено, что в спектре борофосфорной кислоты отсутствуют полосы поглощения 1000 см<sup>-1</sup> и ослаблена полоса поглощения в области

1160–1280 см<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{P=O})$  характерные для фосфорной кислоты. Полосы поглощения, характерные для борной кислоты, мало деформированы, и дополнительно наблюдается широкая и узкая полоса поглощения 1030–1080 см<sup>-1</sup>, которую можно отнести к фрагменту  $\text{H}_2\text{PO}_4\text{--}$ .

В связи с этим можно сделать вывод о том, что в ходе образования комплекса координация бора не изменяется. Механизмом взаимодействия является протонирование более сильной фосфорной кислотой атомов кислорода более слабой борной кислоты с образованием оксониевых соединений.

Это свидетельствует об изменении координации бора и об участии связи  $\text{P=O}$  в образовании комплекса соединений; в то же время нельзя исключить протонирование, как в случае образования комплекса соединений с фосфорной кислотой.

3. Сравнительный анализ и оценка технологических свойств формовочных и стержневых смесей показали, что смеси состава: 9 масс. % борофосфатных связующих, 4 масс. % каолиновой глины и 87 масс. % кварцевого песка обладают повышенными физико-механическими характеристиками по сравнению со смесями с алюмофосфатным, магнийфосфатным связующими в среднем на 30–50 %.

Химическая активация фосфатных связующих борной, борофосфорной и борофосфористой кислотами позволяет увеличить живучесть и прочность смеси на сжатие, уменьшить осыпаемость, а также снизить работу выбивки в 1,5–1,6 раза. При этом наилучшие технологические показатели имеют смеси составов, содержащих в качестве модификатора борофосфористую кислоту.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Илларионов, И. Е. Системы из боратов аммония с некоторыми солями, аминами и амидами : Монография / И. Е. Илларионов, Ш. В. Садетдинов, И. В. Фадеев. – Чебоксары : Издательство Чувашского государственного университета, 2019. – 232 с. – Текст : непосредственный.
2. Илларионов, И. Е. Применение технологии получения металлофосфатных связующих, стержневых и формовочных смесей на их основе / И. Е. Илларионов // Черные металлы. – 2018. – № 4. – С. 13–19.
3. Илларионов, И. Е. Диаграмма растворимости системы борная кислота – гексаметиленetetрамин – вода при 25 °С как научная основа современного материаловедения / И. Е. Илларионов, Ш. В. Садетдинов, И. А. Стрельников. – Текст : непосредственный // Современные технологии в машиностроении и литейном производстве : Материалы IV Международной научно-практической конференции. – Чебоксары, 2018. – С. 94–100.

4. On Design of Metal-Matrix Composites Lighter than Air / J. J. Sobczak, L. B. Drenchev, N. Sobczak, R. Asthana. – Текст : непосредственный // Materials Science Forum. – 2013. – Vol. 736. – Pp. 55–71.
5. Свойства смесей с соевыми связующими / А. И. Евстигнеев, В. В. Петров, Э. А. Дмитриев [и др.]. – Текст : непосредственный // Литейное производство. – 2011. – № 5. – С. 11–13.
6. Литейные формовочные материалы. Формовочные, стержневые смеси и покрытия : Справочник / А. Н. Болдин, Н. И. Давыдов, С. С. Жуковский [и др.]. – Москва : Машиностроение, 2006. – 507 с. – Текст : непосредственный.
7. Characteristik of Core Manufacturing Process with Use of Sand, Bonded by Ecological Friendly Nonorganic Binders / A. Fedoryszyn, J. Dako, R. Dako [et al.]. – Текст : непосредственный // Archives of Foundry Engineering. – 2013. – Vol. 13, Iss. 3. – Pp. 19–24.
8. Неглинский, О. И. Развитие и перспективы технологии производства песчаных стержней с неорганическими связующими / О. И. Неглинский, J. Mateo-Iaraguri (Loramendi). – Текст : непосредственный // Литейщик России. – 2019. – № 1. – С. 21–24.
9. Скворцов, В. Г. Система  $\text{NaBO}_2 - \text{NaNO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  при 20 и 40°C / В. Г. Скворцов, Ш. В. Садетдинов. – Текст : непосредственный // Журнал неорганической химии. – 1977. – Т. 22, № 7. – С. 2015–2016.
10. Кукуй, Д. М. Закономерности формирования структурно-механических свойств противопригарных покрытий, модифицированных наноструктурированными материалами / Д. М. Кукуй, Ю. А. Николайчик, Р. С. Филлимоненко. – Текст : непосредственный // Литье и металлургия. – 2013. – № 1(69). – С. 43–47.
11. Система борная кислота – роданид (нитрат, сульфат) аммония – вода при 25°C / В. Г. Скворцов, А. К. Молодкин, Р. С. Цеханский [и др.]. – Текст : непосредственный // Журнал неорганической химии. – 1985. – Т. 30, № 3. – С. 826–829.
12. Разработка теплоизоляционных смесей для при-  
былей стальных отливок с применением фосфатборатов / И. Е. Илларионов, Л. Ш. Пестряева, Ш. В. Садетдинов [и др.]. – Текст : непосредственный // Черные металлы. – 2020. – № 7 (1063). – С. 28–33.
13. Валисовский, И. В. Пригар на отливках / И. В. Валисовский. – Москва : Машиностроение, 1983. – 192 с. – Текст : непосредственный.
14. Леушин, И. О. Противопригарные покрытия на основе металлофосфатных связующих / И. О. Леушин, А. О. Бурмистров // Литейное производство. – 2002. – № 2. – С. 14–15.
15. Медведев, Я. И. Технологические испытания формовочных материалов / Я. И. Медведев, И. В. Валисовский. – Москва : Машиностроение, 1973. – 312 с. – Текст : непосредственный.
16. О высокоэффективной и экологически безопасной технологии литейного производства / С. С. Ткаченко, Г. А. Колодий, Л. Г. Знаменский, А. А. Ермоленко. – Текст : непосредственный // Черные металлы. – 2019. – № 2. – С. 48–57.
17. Повышение высокотемпературной прочности противопригарных покрытий путем модифицирования наноструктурированными материалами / Д. М. Кукуй, Ю. А. Николайчик, М. А. Бейнер, Л. В. Судник. – Текст : непосредственный // Литье и металлургия. – 2011. – № 4 (63). – С. 23–30.
18. Rundman, K. B. Metal casting: referenc Book for MY4130 / K. B. Rundman ; Department of Materials Science and Engineering Michigan Technological University. – Michigan, 2015. – 154 p. – Текст : непосредственный.
19. Evaluation of burn value on the surface of iron castings / I. E. Illarionov, A. S. Kaftannikov, F. A. Nuraliev, T. R. Gilmanshina. – Текст : непосредственный // Chernye Metally. – 2018. – № 8. – Pp. 23–28.
20. Oxidation of magnesium alloys at elevated temperatures in air: A review / Q. Tan, A. Atrens, N. Mo, M.-X. Zhang. – Текст : непосредственный // Corrosion Science. – 2016. – Vol. 112. – Pp. 734–759.

УДК 621.742.45

DOI: 10.35211/1990-5297-2024-7-290-51-55

**Н. А. Кидалов, Н. В. Белова, А. А. Белов, Д. С. Суриков, С. Р. Поляк**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА  
КОМБИКОРМОВ ИЗ ЗЕРНОВЫХ КУЛЬТУР  
НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕСЧАНО-ЖИДКОСТЕКОВЫХ СМЕСЕЙ**

**Волгоградский государственный технический университет**

e-mail: lp@vstu.ru

Работа посвящена исследованию формирования технологических свойств песчано-жидкостекловых смесей в зависимости от содержания отходов производства комбикормов из зерновых культур в их составе. Показано, что свойства исследуемых песчано-жидкостекловых смесей удовлетворяют требованиям, предъявляемым к формовочным и стержневым смесям на жидкостекловом связующем. Установлено, что введение в состав песчано-жидкостекловых смесей 2 % (масс.) ошелаченных лигносульфонатов технических и 3 % (масс.) отходов производства комбикормов из зерновых культур, имеющих разные температурные интервалы деструкции, позволяет снизить остаточную прочность смеси после прокалики при температуре, характерной оплавлению пленки силиката натрия на 74 %.

*Ключевые слова:* песчано-жидкостекловая смесь, остаточная прочность, технологические свойства, разупрочняющие добавки

*N. A. Kidalov, N. V. Belova, A. A. Belov, D. S. Surikov, S. R. Polyak*

## STUDY OF THE EFFECT OF FEED WASTE FROM GRAIN CROPS ON THE TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF SAND AND LIQUOR MIXTURES

Volgograd State Technical University

The work is devoted to the research of formation of technological properties of sandy-liquid-stextextile mixtures depending on the content of waste products of mixed fodder from grain crops in their composition. It has been shown that the properties of the sand and liquid glassy mixtures under study meet the requirements for molding and core mixtures on liquid glassy binder. It was found that the introduction of 2 % (wt.) of leached technical lignosulfanates and 3 % (wt.) of feed waste from cereal crops with different temperature degradation intervals into the composition of sand-and-liquid-stone mixtures can reduce the residual strength of the mixture after calcination at the temperature characteristic of melting sodium silicate film by 74 %.

*Keywords:* sand-and-liquid-steel mixture, residual strength, technological properties, unstrengthening additives

### Введение

В литейном производстве песчано-жидкостекляные смеси имеют широкое распространение в единичном и серийном изготовлении форм и стержней. Большой спрос на использование данных смесей обусловлен рядом положительных качеств: низкая стоимость, высокая связующая способность, нетоксичность. Но наряду с положительными качествами нельзя не упомянуть и главную проблему литейщиков при работе с песчано-жидкостекляными формами и стержнями – неудовлетворительную выбиваемость в условиях получения фасонных отливок из сталей. Данный недостаток не позволяет в полной мере раскрыть потенциал песчано-жидкостекляных формовочных и стержневых смесей, ограничивая область их применения, а также предъявляя высокие требования к оборудованию формовочных и выбивных участков производственных предприятий. По этой причине на сегодняшний день предпочтение отдается материалам на основе смол. Но для производства крупногабаритных стальных отливок сложной конфигурации данный материал неприемлем ввиду более высоких требований к прочностным свойствам и газотворности, так как термоокислительная деструкция смол сопровождается выделением существенного количества токсичных газов [1].

Решению проблемы затрудненной выбиваемости литейных форм и стержней из песчано-жидкостекляных смесей за счет снижения их остаточной прочности после прокалики при температуре, характерной оплавлению пленки силиката натрия, посвящено многочисленное количество научных и практических работ, в которых предлагаются и рассматриваются такие варианты, как использование разупрочняющих добавок, различные способы модификации раствора силиката натрия и самой смеси,

добавление органических отвердителей, оптимизация составов и др. [1–6]. Учитывая, что одним из приоритетных направлений литейного производства является обеспечение возможности получения высококачественной продукции за счет применения ресурсо- и энергосберегающих технологий [7], решение вышеизложенной проблемы путем введения в состав формовочных и стержневых смесей технологических добавок из органических материалов, в том числе отходов различных производств, является наиболее перспективным. Поэтому целью данной работы являлось исследование формирования технологических свойств песчано-жидкостекляных смесей в зависимости от содержания отходов производства комбикормов из зерновых культур в их составе.

### Материалы и методики исследования

В качестве материалов исследования использовались песчано-жидкостекляные смеси на основе огнеупорного наполнителя в виде кварцевого песка марки  $2K_2O_2O_2$  по ГОСТ 2138-91 и связующего в виде водного раствора силиката натрия плотностью  $1490 \text{ кг/м}^3$  (далее жидкое стекло); силикатный модуль 2,8 по ГОСТ 13078-81. В качестве технологических добавок применялись: лигносульфонаты технические по ТУ 2455-055-58901825-2008; отходы производства комбикормов из зерновых культур, представляющие собой органический мелкодисперсный порошок сложного растительного состава. Выбор данных добавок осуществлялся в связи с тем, что по данным, полученным в результате дифференциально-термического анализа, их деструкция происходит в разных температурных интервалах (рис. 1). При этом лигносульфонаты технические являются одной из самых широко распространенных жидких разупрочняющих добавок в составах песчано-жидкостекляных смесей. Выбор в качестве

технологической добавки отходов производства комбикормов из зерновых культур обуславливается количеством и потребностью птицеферм на территории Волгоградской области, а следовательно, и количеством производств,

отходы которых нуждаются в утилизации. В качестве поверхностно-активного вещества, способного улучшить связующие свойства лигносульфонатов, в данной работе была выбрана щелочь, а именно NaOH – едкий натр.

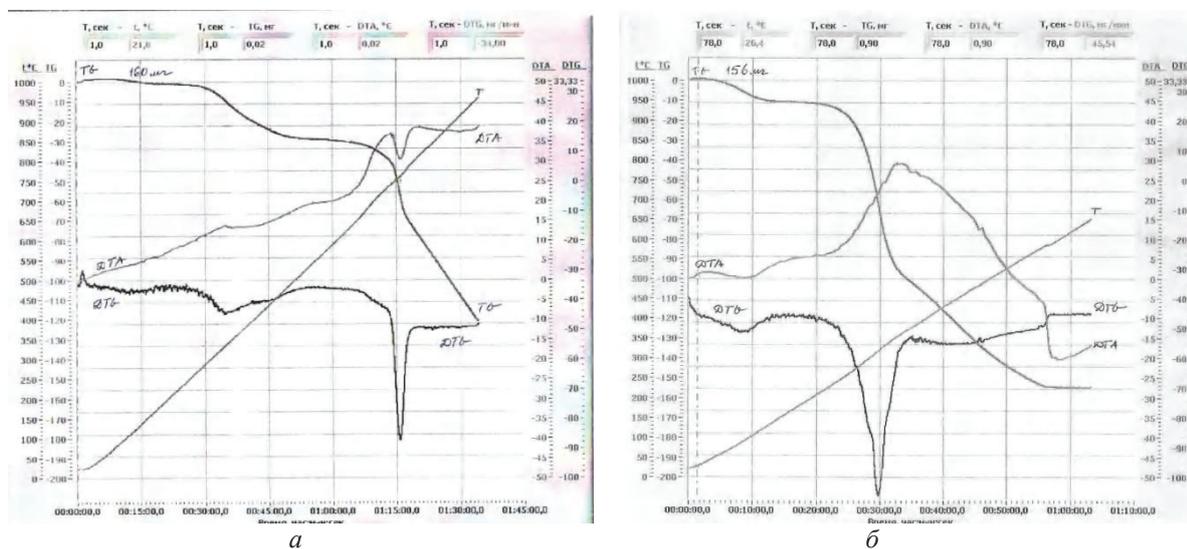


Рис. 1. Дериватогаммы ошелаченных лигносульфонатов технических (а) и отходов производства комбикормов из зерновых культур (б) в условиях нагрева со скоростью 10 °С/мин

Приготовление смесей (табл. 1) осуществлялось в следующей последовательности: в лабораторные смешивающие бегуны загружался огнеупорный кварцевый наполнитель; далее добавлялись ошелаченные лигносульфонаты технические (далее ОЛСТ) и отходы производства комбикормов из зерновых культур (далее ОПКЗК) (пере-

мешивание в течение 3–5 минут); после чего вводилось жидкое стекло с последующим перемешиванием в течение 8 минут. Данная последовательность позволяет получить формовочную (стержневую) смесь с равномерным распределением технологической добавки по поверхности зерен кварцевого огнеупорного наполнителя.

Таблица 1

Составы исследуемых смесей

Шифр смеси	Составляющие смеси, масс.%			
	Жидкое стекло	ОЛСТ	ОПКЗК	Кварцевый песок
1	3	2	-	95
2	3	2	2	94
3	3	2	3	93
4	3	2	4	92

Программа экспериментов включала определение следующих основных технологических свойств формовочных и стержневых смесей: осыпаемость по ГОСТ 23409.9-78; гигроскопичность по ГОСТ 23409.10-78; влажность по ГОСТ 23409.5-78; газопроницаемость по ГОСТ 23409.6-78; предел прочности при сжатии во влажном и отвержденном состоянии по ГОСТ 23409.7; остаточная прочность после

прокалки при температурах при температурах 200, 400, 600 и 800 °С.

**Результаты и их обсуждение**

Исследования показали, что свойства исследуемых песчано-жидкостекольных смесей (табл. 2) удовлетворяют требованиям, предъявляемым к формовочным и стержневым смесям на жидкостекольном связующем [8].

Таблица 2

Свойства исследуемых смесей

Шифр смеси	Свойства смесей						
	Влажность, %	Газопроницаемость, ед.	Предел прочности при сжатии во влажном состоянии, $\sigma_w$ , МПа	Предел прочности в отвержденном состоянии, $\sigma_r$ , МПа		Гигроскопичность, %	Осыпаемость, %
				при сжатии	при разрыве		
1	3,0	224	0,066	2,50	0,89	0,60	0,45
2	2,7	213	0,051	2,35	0,74	0,65	0,35
3	2,5	196	0,043	2,24	0,63	0,71	0,45
4	2,0	179	0,039	2,12	0,55	0,82	0,50

Результаты определения остаточной прочности исследуемых смесей после прокалики при температурах от 200 до 800 °С представлены на рис. 2.

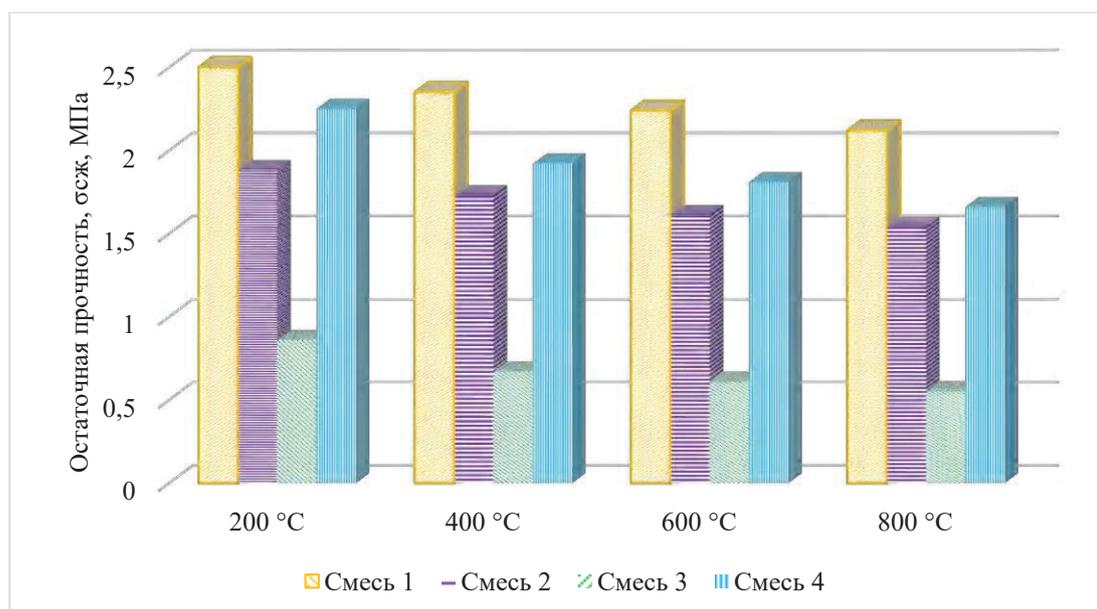


Рис. 2. Остаточная прочность исследуемых смесей

Таким образом, введение в состав смеси отхода производства комбикормов из зерновых культур приводит к снижению влажности, газопроницаемости и увеличению гигроскопичности (на что оказывает влияние введение в составы смесей мелкодисперсной добавки). Прочностные свойства после отверждения образцов методом конвективной сушки при 200 °С изменились незначительно. Это связано с тем, что основное разупрочняющее воздействие добавки происходит при более высоких температурах, о чем свидетельствуют результаты дифференциально-термического анализа (рис. 1, б). При увеличении температуры прокалики до 400 и 600 °С снижение остаточной прочности смеси объясняется испарением адсорбционной, кристаллизационной и гидратной

воды, входящей в состав связующего [9, 10], а также термоокислительной деструкцией технологической добавки. После прокалики смеси при температуре, характерной оплавлению пленки силиката натрия на поверхности огнеупорного наполнителя, и увеличения содержания отходов производства комбикорма из зерновых культур до 3 % (масс.) остаточная прочность снижается на 27 %.

#### Выводы

1. Показано, что введение в состав песчано-жидкостекольных смесей отходов производства комбикормов из зерновых культур не оказывает существенного влияния на ухудшение технологических свойств. Полученные смеси удовлетворяют требованиям, предъявляемым к фор-

мовочным и стержневым смесям на жидкостекольном связующем.

2. Установлено, что введение в состав песчано-жидкостекольных смесей 2 % (масс.) ошелаченных лигносульфанатов технических и 3 % (масс.) отходов производства комбикормов из зерновых культур, имеющих разные температурные интервалы деструкции, позволяет снизить остаточную прочность смеси после прокали при температуре, характерной оплавлению пленке силиката натрия, на 27 %.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Формовочные материалы и технология литейной формы : Справочник / С. С. Жуковский [и др.] ; под общ. ред. С. С. Жуковского. – М. : Машиностроение, 1993. – 431 с.
2. Рыжков, И. В. Физико-химические основы формирования свойств смесей с жидким стеклом / И. В. Рыжков, В. С. Толстой. – Харьков : Вища шк., 1975. – 139 с.
3. Kidalov, N. A. Selection of technological additives to the composition of the moulding mixtures based on water glass / N. A. Kidalov, A. S. Adamova, N. V. Grigoreva // International Journal of Cast Metals Research. – 2021. – Vol. 34, issue 3-6. – Pp. 162–168.

4. Разупрочняющие добавки песчано-жидкостекольных смесей при производстве отливок из чугуна и стали / Ю. А. Свинороев, Ю. И. Гутько, К. А. Батышев, К. Г. Семенов // Литейное производство. – 2021. – № 6. – С. 13–17.
5. Modification of inorganic binder used for sand core-making in foundry practice / F. Xin, W. Liu, L. Song, Y. Li // China Foundry. – 2020. – N5(17). – Pp. 341–346.
6. Пат. 2703637 Российская Федерация, МПК В22С 1/00. Смесь для изготовления литейных форм и стержней / И. О. Леушин, А. Ю. Субботин, М. А. Гейко ; Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева. – 2019.
7. Труды XV Международного съезда литейщиков. – М. : Российская ассоциация литейщиков, 2021. – 386 с.
8. Берг, П. П. Формовочные материалы / П. П. Берг. – Москва : Машгиз, 1963. – 408 с.
9. Разупрочнение песчаных смесей на жидкостекольном связующем за счет термоокислительной деструкции комбинированной углеродосодержащей добавки. Ч. 2 / Н. А. Кидалов, Н. В. Белова, А. А. Белов, А. С. Адамова // Черные металлы. – 2023. – № 2. – С. 74–81.
10. Разупрочнение песчаных смесей на жидкостекольном связующем в результате термоокислительной деструкции комбинированной углеродосодержащей добавки. Ч. 1 / Н. А. Кидалов, Н. В. Белова, А. А. Белов, А. С. Адамова // Черные металлы. – 2022. – № 12. – С. 24–29.

УДК 621.746.01

DOI: 10.35211/1990-5297-2024-7-290-55-63

**С. Б. Гаманюк, Д. В. Руцкий, Н. А. Зюбан, М. В. Кириличев, Д. С. Афонин, А. В. Сысоев**

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ДОЛИВАЕМОГО РАСПЛАВА В ПРИБЫЛЬНУЮ ЧАСТЬ СЛИТКА НА ПРОЦЕСС ЗАТВЕРДЕВАНИЯ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ\*

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: gamanuk@mail.ru

В работе представлены результаты лабораторного исследования процесса затвердевания и развития структурных зон в слитках при доливке расплавом прибыльной части спустя 19 мин после заливки тела слитка и при различной температуре доливаемого расплава ( $T_{\text{зал. т.сл.}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{зал. пр.}} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{зал. пр.}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{зал. пр.}} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Исследования проводили методом физического (холодного) моделирования, на плоской модели изложницы (изложница-кристаллизатор). В качестве аналога взята масштабная модель кузнечного слитка массой 19,6 т. В качестве моделирующего раствора использовали 5-водный раствор натрия серноватистокислорого ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Разливка расплава в изложницу-кристаллизатор проходила сверху. Данная работа выполнена в продолжение ранее опубликованных работ по исследованию влияния технологии дифференцированной разливки на процесс затвердевания и структурообразования зон в кузнечных слитках. В работе установлено влияние доливки прибыльной части слитка расплавом на динамику тепловых процессов, происходящих при кристаллизации слитка. Определено, что у модельных слитков, отлитых с доливкой прибыльной части расплавом увеличивается общее время кристаллизации. Показано, что доливка расплава в прибыль способствует подавлению объемного механизма затвердевания и способствует развитию зоны столбчатых кристаллов, затвердевающих по последовательному механизму.

**Ключевые слова:** физическое моделирование, разливка сверху, изложница-кристаллизатор, доливка расплава, процесс затвердевания, осевая зона, кузнечный слиток

© Гаманюк С. Б., Руцкий Д. В., Зюбан Н. А., Кириличев М. В., Афонин Д. С., Сысоев А. В., 2024.

\* Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00973, <https://rscf.ru/project/23-29-00973/>

*S. B. Gamanyuk, D. V. Rutsii, N. A. Zyuban, M. V. Kirilichev, D. S. Afonin, A. V. Sysoev*

**INVESTIGATION OF THE EFFECT OF THE TEMPERATURE  
OF THE POURED MELT IN THE PROFITABLE PART OF THE INGOT  
ON THE SOLIDIFICATION PROCESS AND STRUCTURE FORMATION**

**Volgograd State Technical University**

The paper presents the results of a laboratory study of the solidification process and the development of structural zones in ingots when refilling the profitable part with melt, 19 minutes after pouring the ingot body and at different temperatures of the refilled melt ( $T_{z. \text{ t.sl.}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{z. \text{ ave.}} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{z. \text{ ave.}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{z. \text{ ave.}} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ). The research was carried out by the method of physical (cold) modeling, on a flat model of a mold (mold-crystallizer). As an analogue, a scale model of a forge ingot weighing 19.6 tons is taken. A five-aqueous solution of sulfuric acid sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) was used as a modeling solution. The melt was poured into the mold mold from above. This work was carried out in continuation of previously published works on the study of the influence of differentiated casting technology on the process of solidification and structure formation of zones in forging ingots. The paper establishes the effect of refilling the profitable part of the ingot with melt on the dynamics of thermal processes occurring during the crystallization of the ingot. It is determined that the total crystallization time increases for model ingots cast with refilling of the profitable part with melt. It is shown that refilling the melt into profit contributes to the suppression of the volumetric solidification mechanism and promotes the development of a zone of columnar crystals solidifying by a sequential mechanism.

*Keywords:* physical simulation, pouring from above, crystallization mould, topping up with melt, solidification process, axial zone, forging ingot

**Введение**

Затвердевание крупных стальных слитков сопровождается образованием многочисленных внутренних дефектов, особенно в осевой зоне. Сокращение дефектов, сконцентрированных в осевой зоне, является важной задачей, так как ее значительное развитие не всегда устраняется при обработке давлением (свободная ковка, прокатка), что приводит к наследованию дефектов осевой зоны готовым изделием (поковка, прокат и т. д.) и, как следствие, последующей отбраковке при УЗК контроле готовой продукции.

Одним из самых простых и эффективных способов воздействия на процесс затвердевания и развития дефектов в литом металле слитка является изменение геометрии слитка – отношения высоты к среднему диаметру [1–4], конусности [5, 6], способа утепления головной части слитка [7–9], способа и скорости разлива металла [10–12].

Повышение качества литого металла крупных слитков невозможно без знаний о механизме и условиях, при которых происходит образование внутренних дефектов литого металла.

Одним из легкорезализуемых и воспроизводимых способов исследования процессов, протекающих при затвердевании кузнечных слитков, является физическое (холодное) моделирование [13–14], которое позволяет определить

интенсивность продвижения твердой и твердо-жидкой фаз, конвективного перемешивания и, как следствие, влияние этих процессов на степень развития внутренних дефектов.

Ранее в работах [15–19] показано, что одним из способов воздействия на процесс затвердевания является доливка прибыльной части, при этом добавление порций расплава в прибыль целесообразно проводить, при соотношении  $\Delta T_{\text{кр}}/\delta T \geq 1$ . В работе [19] показано, что при увеличении значения параметра  $\delta T$  при доливке прибыльной части слитка происходит изменение механизма затвердевания от объемного к последовательному, с образованием более плотной дендритной структуры.

Целью данной работы являлось исследование влияния доливки расплавом различной температуры ( $T_{\text{зал. пр.}} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $75 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ) прибыльной части слитка спустя 19 мин после заливки тела слитка ( $T_{\text{зал. т.сл.}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$ ) на процесс затвердевания и развития структурных зон в модельных слитках.

**Материал и методика  
проведения исследований**

В данной работе использовался метод физического (холодного) моделирования слитков; оборудование и методика подробно рассмотрены в работах [15, 16]. Параметры моделируемого слитка и аналога представлены в табл. 1.

Таблица 1

Геометрические параметры промышленного и модельного слитков [15–17]

Параметры слитков	Реальный слиток (19,6 т)	Модель
Отношение высоты к среднему диаметру H/D	2,15	2,3
Конусность тела слитка ( $K_{т.сл}$ ), %	4,1	4,4
Конусность прибыльной надставки ( $K_{пр}$ ), %	14,7	14,7
Объем тела слитка ( $V_{т.сл}$ ), %	77,4	77,5
Объем прибыльной части слитка ( $V_{пр}$ ), %	18,0	18,0
Объем донной части слитка ( $V_{дон}$ ), %	4,6	4,5

В качестве моделирующего раствора использовали натрий серноватисто-кислый (кристаллический гипосульфит) –  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ . Обоснование выбора моделирующего вещества, а также оценка соответствия процессов, происходящих в модели и в сравнительном реальном слитке, приведены в работах [15, 16, 20]; в них показано соответствие критериев подобия (Bi, N, Fo, Fr, We) в модели и аналоге.

Особенности конвективных потоков при затвердевании модельного слитка исследовали с помощью прямого теневого метода (шлирен-метод). Суть метода и схема установки подробно описаны в работах [15, 16].

Условия проведения физического моделирования (моделирующее вещество, установка, метод получения экспериментальных данных, используемое оборудование) в данной работе совпадали с методикой, приведенной в работах [15, 16].

Отлиты четыре модельных слитка: слиток № 1 – по классической технологии (сравнительный слиток);

слиток № 2 – опытный слиток, с доливкой прибыльной части расплавом при температуре 70 °С;

слиток № 3 – опытный слиток, с доливкой прибыльной части расплавом при температуре 75 °С;

слиток № 4 – опытный слиток, с доливкой прибыльной части расплавом при температуре 80 °С.

Доливка расплавом прибыльной части слитков № 2–4 проводилась спустя 19 минут.

Разливка расплава в изложницу-кристаллизатор осуществлялась сверху. Характеристики условий проведения экспериментов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристика условий проведения эксперимента

Наименование показателя	Технология разливки модельных слитков			
	слиток № 1	слиток № 2	слиток № 3	слиток № 4
Температура заливки расплавом тела слитка, $T_{зал. т.сл.}$ (°С)	75	75	75	75
Температура заливки расплавом прибыли, $T_{зал. пр.}$ (°С)	75	70	75	80
Время заливки расплавом тела слитка, $\tau_{т.сл.}$ (сек)	42	42	42	42
Время заливки расплавом прибыли, $\tau_{пр.}$ (сек)	45	42	40	40
Время перед доливкой прибыли расплавом, $\tau_{дол. пр.}$ (мин:сек)	–	19:00	19:00	19:00
Температура охлаждающей жидкости, $T_{охл. жид.}$ (°С)	11	11	11	11
Масса тела слитка/прибыльной части, $M_{сл} / m_{пр.}$ (гр.)	550/150	550/150	550/150	550/150
Время затвердевания, $\tau_{затв.}$ (мин)	205	238	222	218

**Результаты исследований и их обсуждение**

Моделирование, проведенное в работах [16, 17], показало, что сравнительный слиток № 1 (рис. 1, а) в период времени с 10 по 73 мин

(от 5 до 38 % от общего времени затвердевания) затвердевает по объемно-последовательному механизму, за счет оседания с «зеркала» расплава прибыльной части, а также уноса конвективными потоками с двухфазной зоны про-

двигающегося фронта затвердевания обломков кристаллов, которые опускаются в нижнюю часть слитка, формируя конусообразную зону из мелких кристаллитов. Оседание кристаллов в слитке № 1 началось только с 40 минуты и продолжалось в течение 30 минут [16, 17].

Результаты физического моделирования показали, что у модельных слитков, отлитых

с доливкой прибыльной части расплавом, увеличивается общее время кристаллизации (табл. 2). Наибольшее время затвердевания характерно для модельного слитка № 2 (рис. 1, б), отлитого с доливкой прибыльной части с меньшей температурой расплава (70 град). В период с 32 по 79 мин (с 15 по 38 % от общего времени затвердевания) затвердевание слитка происходит

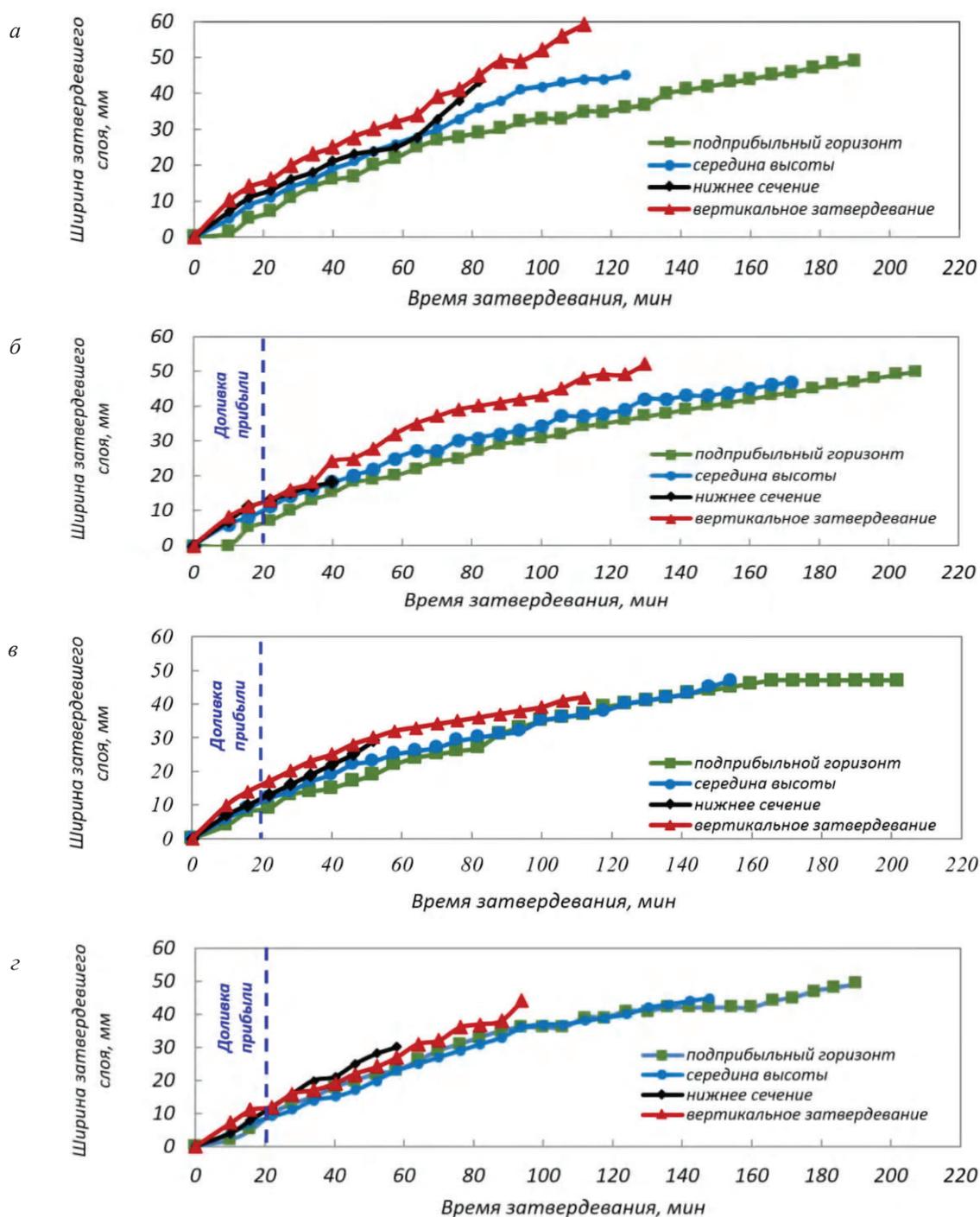


Рис. 1. Кривые нарастания твердой фазы по высоте и сечению модельных слитков, полученные методом физического моделирования:

а – слиток № 1 [16, 17]; б – слиток № 2 [16]; в – слиток № 3 [17]; з – слиток № 4

по объемно-последовательному механизму, за счет оседания кристаллов, далее – по последовательному механизму. Можно предположить, что доливка прибыли «холодным» расплавом (70 град) спустя 19 мин привела к увеличению температурного градиента, возникновению центров кристаллизации, что способствовало возникновению явления «дождь кристаллов» и затвердеванию слитка по объемно-последовательному механизму.

В слитках № 3 и № 4 (рис. 1, в) затвердева-

ние, в отличие от слитков № 1 и № 2, проходит по последовательному механизму от поверхности стенок модели изложницы к оси слитка, без образования кристаллитов на зеркале прибыльной части и их оседания в доннюю часть слитка.

Термометрирование поверхности модели изложницы позволило определить динамику перемещения теплового центра в модельных слитках, отлитых с различной температурой расплава, доливаемого в прибыльную часть (рис. 2 и 3).

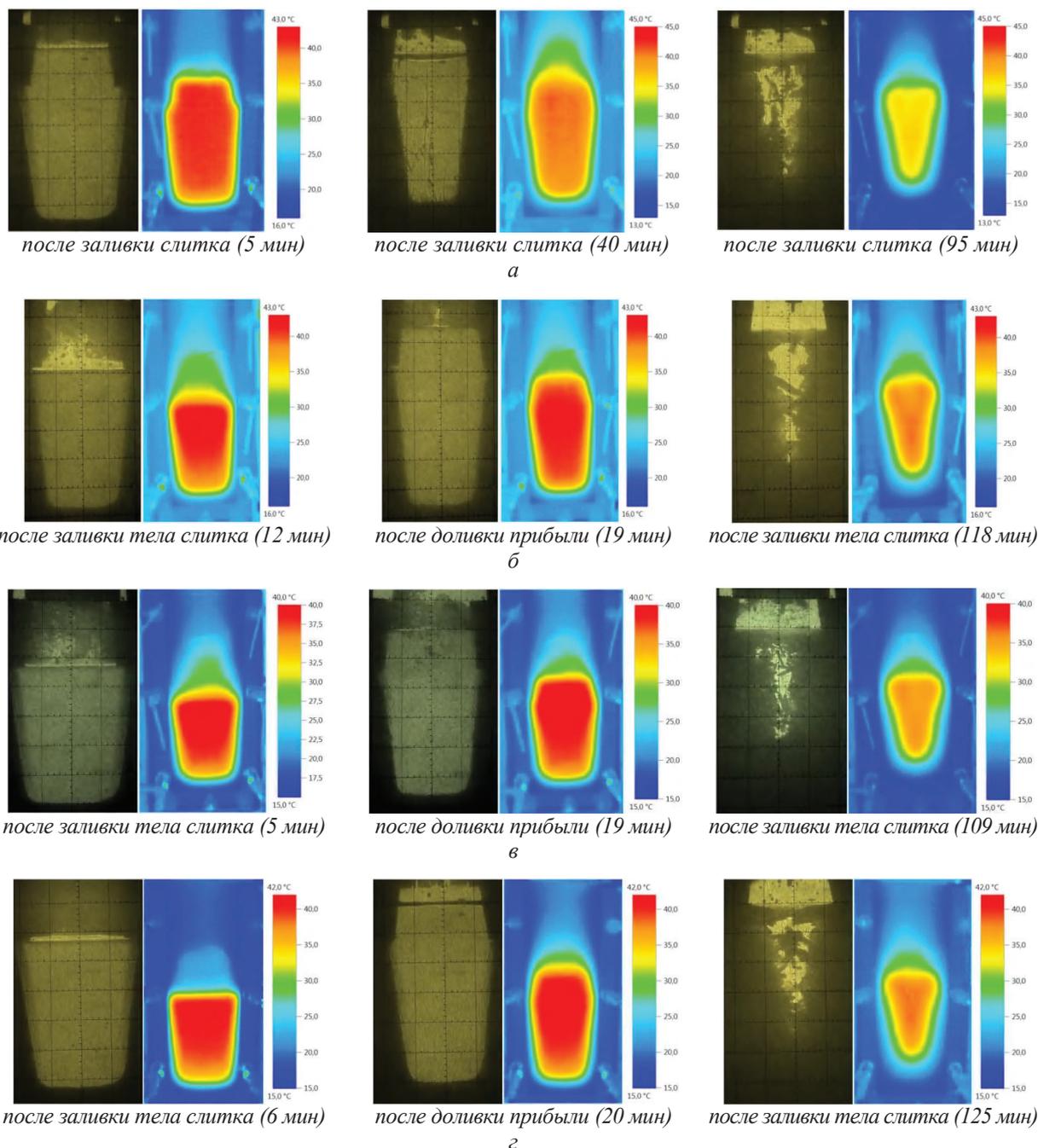


Рис. 2. Динамика перемещения теплового центра при затвердевании модельных слитков: а – слиток № 1 [16, 17]; б – слиток № 2 [16]; в – слиток № 3 [17]; г – слиток № 4

В работе [16, 17], показано, что в сравнительном слитке № 1 (рис. 2, а и 3, а), в течение первой половины времени затвердевания тепловой центр располагается в прибыльной части, далее смещается на 1/2 высоты тела слитка; к концу затвердевания принимает начальное расположение, что подтверждает существующие представления о процессе затвердевания крупных слитков [21, 22].

Для слитка № 2 (рис. 3, б и 4, б) и слитка № 4 (рис. 2, г и 3, г) характерно, что на протяжении

всего времени затвердевания тепловой центр находился на середине высоты слитка, а в конце затвердевания переместился в подприбыльный горизонт.

Для слитка № 3 (рис. 2, в и 3, в) характерно, что на протяжении всего времени затвердевания тепловой центр находился на середине высоты тела слитка.

Таким образом, доливка расплава повлияла на динамику тепловых процессов, происходящих при кристаллизации слитка.

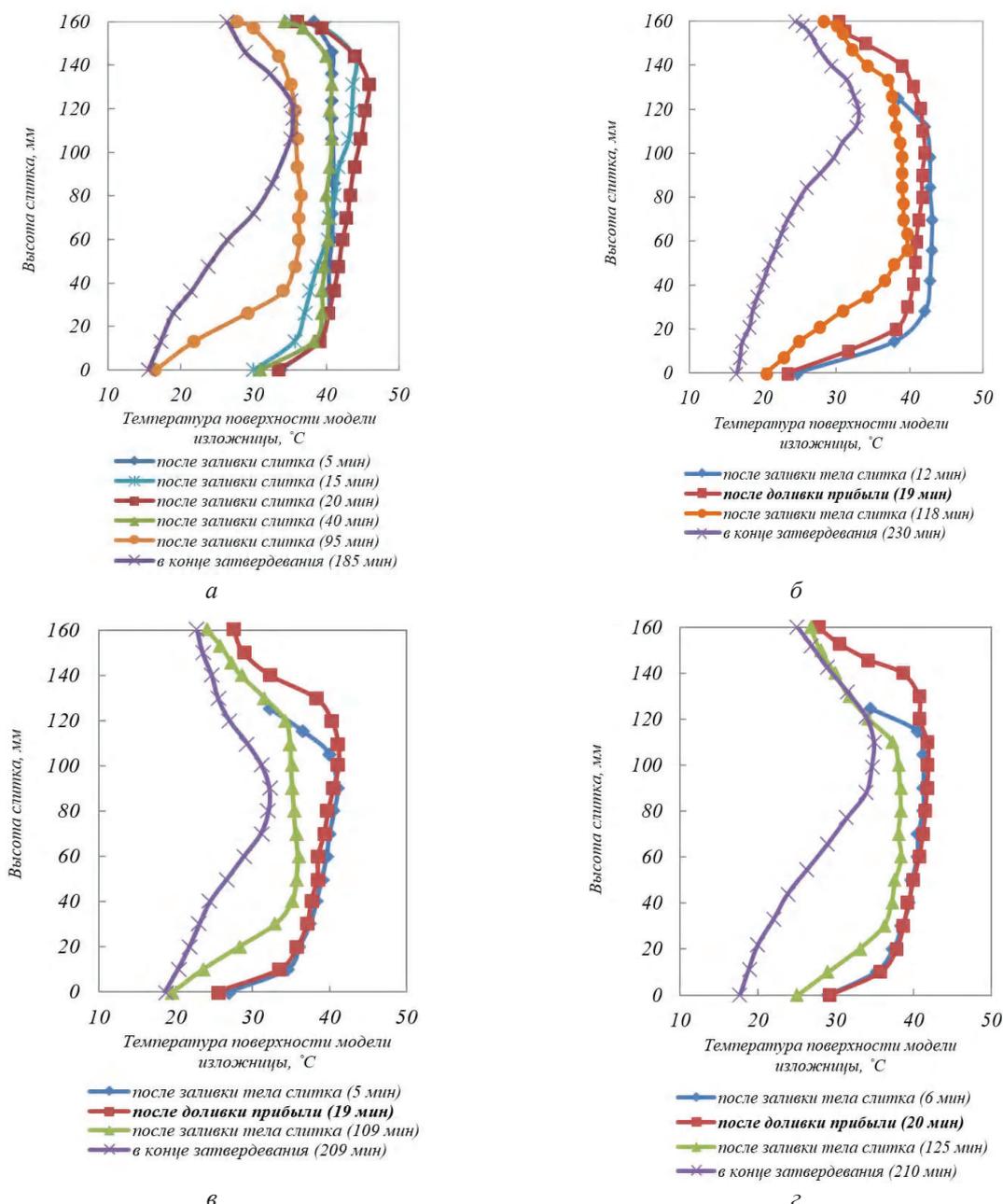


Рис. 3. Изменение температуры поверхности модели изложницы по оси модельных слитков (обработка тепловизионных изображений в ПО Testo IIRSoft):

а – слиток № 1 [16, 17]; б – слиток № 2 [16]; в – слиток № 3 [17]; г – слиток № 4

Анализ макроструктуры модельных слитков (рис. 4) позволил определить влияние температуры расплава, доливаемого в прибыльную часть, на развитие структурных зон (объемные доли).

Анализ развития структурных зон модельных слитков (рис. 4, табл. 3) показал, что для слитков № 1 и № 2 (рис. 4, *a*, *б*) характерно развитие зоны конуса осаждения и проникновение из прибыли в тело слитка усадочной раковины, что является дефектом слитков.

В работах [16, 17], показано, что в сравнительных слитках № 1 и № 2 из-за развития объемно-последовательного механизма затвердевания (см. рис. 1, *a*, *б*) характерно образование ярко выраженной структурной зоны, состоящей из мелких кристаллитов (зона «конуса осаждения»), и проникновение из прибыльной части в тело слитка подусадочной пористости, что, безусловно, является дефектом слитка (рис. 4, *a*, *б*). Слитки № 1 и № 2 имеют большую струк-

турную неоднородность (большее развитие структурных зон).

Для слитков № 3 и № 4 (см. рис. 4, табл. 3) наблюдается отсутствие зоны различно ориентированных кристаллов и, как следствие, наличие плотной бездефектной осевой зоны. Эти слитки имеют менее развитую структурную неоднородность, что проявляется в отсутствии зоны различно ориентированных кристаллов.

Таким образом, доливка расплава с равной и большей температурой в прибыль спустя 19 минут способствует подпитке «междендритного» пространства в теле слитка и приводит к более благоприятным условиям для продолжения роста зоны столбчатых кристаллов, от периферии к оси слитка; подавлению развития зоны различно ориентированных кристаллов и зоны осевой рыхлости в слитках и, как следствие, снижению структурной неоднородности и получению плотной структуры осевой зоны модельных слитков № 3 и № 4.

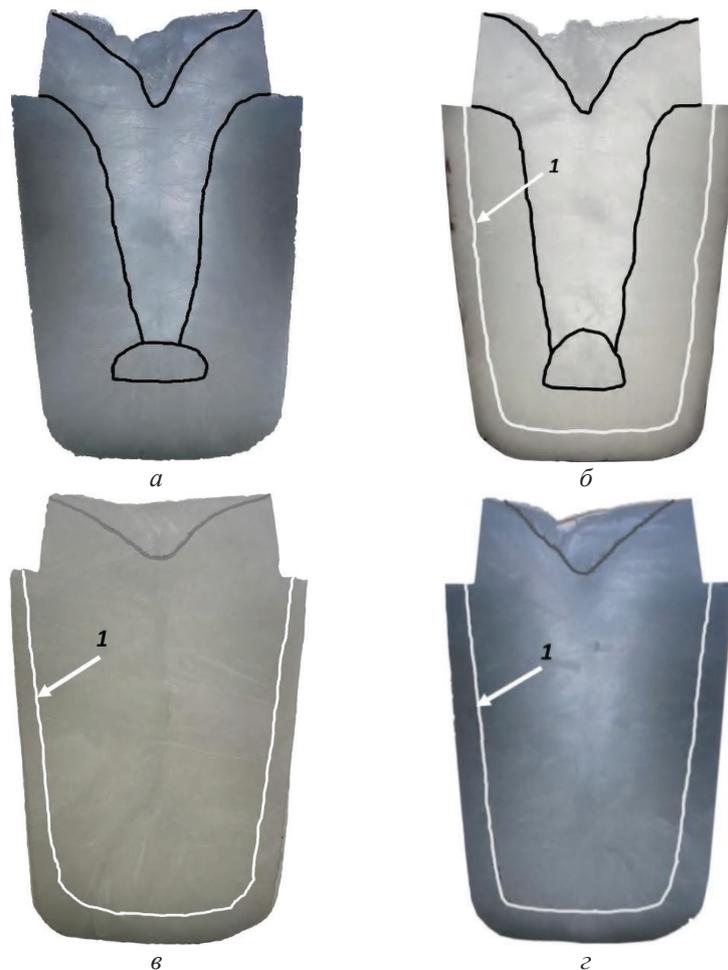


Рис. 4. Макроструктура модельных слитков:

1 – граница затвердевшего слоя твердой фазы в теле слитка перед доливкой в прибыльную часть расплава;  
*a* – слиток № 1 [16, 17]; *б* – слиток № 2 [16]; *в* – слиток № 3 [17]; *г* – слиток № 4

Объемные доли структурных зон модельных слитков

Наименование структурных зон модельных слитков	Технология разливки модельных слитков			
	слиток № 1	слиток № 2	слиток № 3	слиток № 4
Площадь столбчатых кристаллов (до доливки прибыли), %	–	23,5	23,5	23,5
Площадь столбчатых кристаллов, %	65,2	47,3	76,5	76,5
Площадь различно ориентированных кристаллов, %	28,6	25,2	–	–
Площадь конуса осаждения, %	6,2	4,0	–	–
Площадь усадочной раковины, %	32,8	36,3	31,7	37,7

### Заключение

Результатами лабораторных исследований по физическому (холодному) моделированию установлено:

– у модельных слитков, отлитых с доливкой прибыльной части расплавом увеличивается общее время кристаллизации; наибольшее время затвердевания характерно для слитка № 2, отлитого с доливкой прибыльной части с меньшей температурой расплава (70 град);

– модельные слитки № 3 и № 4, отлитые с доливкой прибыльной части при равной (75 град) и большей (80 град) температуре расплава, чем при отливке тела слитка, отличаются от сравнительного слитка № 1 и опытного слитка № 2 (70 град) меньшим развитием структурной неоднородности и более плотной осевой зоной (бездефектной структурой) в теле слитка. Усадочная раковина полностью концентрируется в объеме прибыльной части слитка;

– затвердевание модельных слитков № 3 и № 4 на протяжении всего времени их затвердевания происходит по последовательному механизму от стенок к оси слитка, с преобладающим развитием зоны столбчатых кристаллов и подавлением объемного механизма затвердевания без оседания кристаллитов с «зеркала» расплава прибыли и продвигающегося фронта затвердевания;

– влияние доливки прибыльной части слитка расплавом на динамику тепловых процессов, происходящих при кристаллизации слитка.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Chen Zh., Senk D., Firsbach F. Experimental investigations on solidification of 500-kg steel ingots with laboratory trials // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2018. Vol. 49B. P. 2514–2532. DOI: 10.1007/s11663-018-1325-5.
2. Tashiro Koichi, Watanabe Shiro, Kitagawa Ikujiro, Tamura Itaru. Influence of mould design on the solidification and soundness of heavy forging ingots // *Transactions of the*

*Iron and Steel Institute of Japan*. 1983. Vol. 23, Iss. 4. P. 312–321. DOI: 10.2355/isijinternational1966.23.312.

3. Влияние геометрии слитка на объем осевой рыхлости в нем / А. Н. Ромашкин, А. Н. Мальгинов, Д. С. Толстых, И. А. Иванов, В. С. Дуб // Компьютерные исследования и моделирование. – 2015. Т. 7. № 1. С. 107–112. DOI: 10.20537/2076-7633-2015-7-1-107-112.

4. Руцкий, Д. В. Development of defect zones and cast metal structure in elongated two-piece Cr–Ni–Mo steel ingots / Д. В. Руцкий, Н. А. Зюбан // *CIS Iron and Steel Review*. 2015. № 10. С. 14–18. DOI: 10.17580/cisisr.2015.01.03.

5. Исследование строения слитка с захоложенной головной частью и анализ качества металла получаемых из него полых поковок / Д. В. Руцкий, Н. А. Зюбан, С. Б. Гаманюк, М. Ю. Чубуков // *Черные металлы*. – 2017. – № 10 (1030). – С. 41–47.

6. Jiaqi Wang, Paixian Fu, Hongwei Liu, Dianzhong Li, Yiyi Li. Shrinkage porosity criteria and optimized design of a 100-ton 30Cr2Ni4MoV forging ingot // *Materials & Design*. 2012. Vol. 35. P. 446–456. DOI: 10.1016/j.matdes.2011.09.056.

7. Zhang C.-J., Bao Y.-P., Wang M. Influence of casting parameters on shrinkage porosity of a 19 ton steel ingot // *Metallurgia Italiana*. 2016. Vol. 108, Iss. 1. P. 37–44.

8. Zhang Chaojie, BaoYanping, Wang Min, Guo Baoqi. Influence of casting parameters on the shrinkage porosity of a 40-ton steel ingot by numerical simulation // *Proceedings of the 6th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking*. 2015. P. 543–546.

9. Yu Z., Zhang H., Wang X., Wu X. Study on heat transfer characteristics during solidification of 18-ton steel ingot with large ratio of height to diameter // *Metallurgia Italiana*. 2020. Vol. 112, Iss. 5. P. 37–47.

10. Zhang C., Loucif A., Jahazi M., Morin J.-B. FE modelling and prediction of macrosegregation patterns in large size steel ingots: Influence of filling rate // *Metals*. 2022. Vol. 12, Iss. 1. 29. DOI: 10.3390/met12010029.

11. Zhang C., Loucif A., Jahazi M., Tremblay R., Lapierre L.-P. On the effect of filling rate on positive macrosegregation patterns in large size cast steel ingots // *Applied Sciences (Switzerland)*. 2018. Vol. 8, Iss. 10. 1878. DOI: 10.3390/app8101878.

12. Marx K., Rödi S., Schramhauser S., Seemann M. Optimization of the filling and solidification of large ingots // *Metallurgia Italiana*. 2014. Vol. 106, Iss. 11–12. P. 11–19.

13. Ludwig A., Stefan-Kharicha M., Kharicha A., Wu M. Massive formation of equiaxed crystals by avalanches of mushy zone segments // *Metallurgical and materials transaction A*. 2017. Vol. 48A. P. 2927–2930.

14. Stefan-Kharicha M., Kharicha A., Mogeritsch J., Wu M., Ludwig A. Review of ammonium chloride-water solution

properties // Journal of chemical and engineering. 2018. Vol. 63. P. 3170–3183.

15. Моделирование процесса затвердевания кузнечно-го слитка при доливке прибыльной части расплавом / С. Б. Гаманюк, Д. В. Руцкий, Н. А. Зюбан, М. В. Кириличев // Черные металлы. – 2023. № 10. С. 57–62. DOI: 10.17580/chm.2023.10.09.

16. Физическое моделирование влияния доливки расплава в прибыльную часть слитка на процесс затвердевания и структурообразование / С. Б. Гаманюк, Д. В. Руцкий, Н. А. Зюбан, М. В. Кириличев, М. С. Никитин // Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия. 2023. № 66(6). С. 750–759. DOI: 10.17073/0368-0797-2023-6-750-759.

17. Исследование влияния доливки расплава в прибыльную часть слитка на процесс затвердевания и структурообразование методом физического (холодного) моделирования / С. Б. Гаманюк, Д. В. Руцкий, Н. А. Зюбан,

М. В. Кириличев // Черные металлы. – 2024. – № 5. – С. 22–29. – DOI 10.17580/chm.2024.05.03.

18. Ефимов, В. А. Современные технологии разлики и кристаллизации сплавов / В. А. Ефимов, А. С. Эльдарханов. – М. : Машиностроение, 1998. – 359 с.

19. Горун, А. И. Влияние доливки прибыльной части на процесс затвердевания и структурообразования слитка стали 38ХНЗМФА / А. И. Горун, В. В. Науменко, Д. В. Руцкий // Известия ВолгГТУ : междуз. сб. науч. ст. № 10 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – (Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении»; вып. 2). – С. 157–159.

20. Эльдарханов, А. С. Процессы формирования отливок и их моделирование / А. С. Эльдарханов, В. А. Ефимов, А. С. Нурадинов. – М. : Машиностроение, 2001. – 208 с.

21. Скоблю, С. Я. Слитки для крупных поковок / С. Я. Скоблю, Е. А. Казачков. – Москва : Металлургия, 1973. – 247 с.

22. Крупный слиток / А. Н. Смирнов, С. Л. Макуров, В. М. Сафонов, А. Ю. Цупрун. – Донецк : Вебер, 2009. – 279 с.

УДК 621.762.04

DOI: 10.35211/1990-5297-2024-7-290-63-65

*Э. В. Седов, О. П. Бондарева, Д. Э. Седов, О. Б. Крючков, Г. В. Карташов*

### **ВЛИЯНИЯ СПОСОБА ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА Д16Т НА АДГЕЗИОННУЮ ПРОЧНОСТЬ ПОКРЫТИЯ ИЗ Ф-4МБ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ**

**Волгоградский государственный технический университет**

e-mail: tecmat@vstu.ru.

Приведены результаты исследований по влиянию способа подготовки поверхности заготовки из сплава Д16Т и выбору оптимальных температурно-временных параметров спекания на адгезионную прочность покрытия из Ф-4МБ. Показано, что более значимым фактором увеличения адгезионной прочности металлополимерного соединения является степень развитости поверхности. Установлены оптимальные температурно-временные параметры спекания покрытия, обеспечивающие высокие показатели прочности и стабильность геометрических форм и размеров заготовок.

*Ключевые слова:* шероховатость поверхности, адгезионная прочность, защитное покрытие

*E. V. Sedov, O. P. Bondareva, D. E. Sedov, O. B. Kryuchkov, G. V. Kartashov*

### **THE EFFECT OF THE D16T ALLOY SURFACE PREPARATION METHOD ON THE ADHESIVE STRENGTH OF THE F-4MB COATING OBTAINED BY POWDER METALLURGY**

**Volgograd State Technical University**

The results of studies on the effect of the method of preparing the surface of a billet made of D16T alloy and the choice of optimal temperature and time parameters of sintering on the adhesive strength of the coating made of F-4MB are presented. It is shown that a more significant factor in increasing the adhesive strength of a metal polymer compound is the degree of surface development. Optimal temperature and time parameters of coating sintering have been established, ensuring high strength and stability of geometric shapes and sizes of workpieces.

*Keywords:* surface roughness, adhesive strength, protective coating

Производство металлических изделий с защитными покрытиями позволяет решить важнейшую проблему машиностроения, связанную с увеличением их срока службы [1, 2]. В связи с этим в данную отрасль технологии инвестируют практически все крупнейшие компании

нефтехимической, энергетической, авиакосмической и пищевой промышленности. Для деталей, работающих в условиях трения, агрессивных сред, широком диапазоне рабочих температур от –180 до +200 °С перспективным материалом покрытия является сополимер тетра-

фторэтилена с гексафторпропиленом Ф-4МБ, выпускающийся в нашей стране по ТУ 301-05-73-90 [3]. Его отличают превосходная химическая стойкость, высокие диэлектрические характеристики, а кроме этого, данный полимер имеет разрешение на контакт с пищевыми продуктами. Однако актуальной проблемой применения Ф-4МБ в качестве покрытия является относительно низкая адгезионная прочность с металлической основой.

В данной работе определяли эффективные пути повышения прочности соединения Ф-4МБ со сплавом Д16Т за счет предварительной подготовки металлической поверхности и оптимизации температурно-временных факторов формирования покрытия.

Технология нанесения полимерного покрытия на основе Ф-4МБ включала следующие этапы: подготовку поверхности металлического субстрата, нанесения слоя порошка покрытия на металлический субстрат, термическую обработку (спекание) и охлаждение.

Известно, что прочность соединения покрытия зависит от геометрии металлической поверхности; в связи с этим шероховатость на поверхности Д16Т получали, используя механическую обработку абразивными кругами различной зернистости, а также комбинированную механохимическую с применением термического оксидирования и электрохимического анодного оксидирования.

Определяющими параметрами рельефа металлической поверхности принимались шероховатость  $R_z$  (1) и степень развитости поверхности  $r$  (2).

$$R_z = \frac{\sum_{i=1}^5 |y_{pi}| + \sum_{i=1}^5 |y_{vi}|}{5}, \quad (1)$$

$$r = \frac{l_{ист.пов}}{l_{пр}}, \quad (2)$$

где  $l_{ист.пов}$  – истинная длина поверхности;  $l_{пр}$  – проекция истинной длины поверхности.

Основные параметры для расчета рельефа и развитости поверхности определялись металлографическим способом по схеме, приведенной на рис. 1.

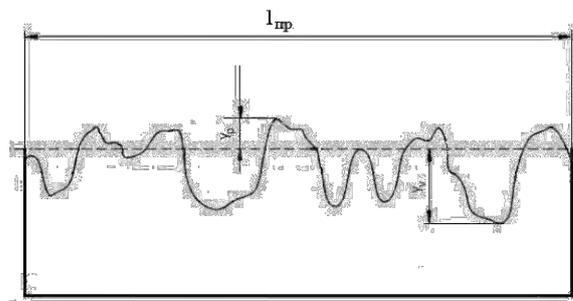


Рис. 1. Схема определения шероховатости  $R_z$  (1) и степени развитости поверхности  $r$  на поверхности сплава Д16Т

Температуру формирования покрытия варьировали в интервале от 290 до 340 °С под давлением 0,5 МПа; время спекания составляло от 15 до 30 минут. В ходе этого процесса покрытие на заготовке приобретало окончательную когезионную прочность. Охлаждение после спекания осуществлялось на воздухе.

Прочность соединения полимерного покрытия с металлической подложкой определяли методом нормального отрыва со скоростью нагружения 5 мм/мин.

По результатам проведенных исследований выявлено, что истинная площадь поверхности зависит как от высоты микровыступов, так и их числа. Значения шероховатостей и коэффициентов развитости рельефа поверхностей в зависимости от метода обработки приведены ниже в таблице.

Значения шероховатостей и коэффициентов развитости поверхности Д16Т в зависимости от вида обработки

Обработка	$R_z$ , мкм	$r$
Механическая (круг зернистостью F80, ГОСТ Р 52381-2005)	14–18	1,22–1,24
Механическая (круг зернистостью F20, ГОСТ Р 52381-2005)	26–32	1,30–1,45
Механическая (круг зернистостью F20) + термическое оксидирование	48–52	1,49–1,53
Электрохимическое оксидирование	78–82	1,57–1,61

Как и следовало ожидать, наиболее высокую степень развитости подготовленной поверхности удалось получить, используя электрохимическую обработку; шероховатость  $R_z$

находилась в интервале 78–82 мкм, а показатель  $r$  имел значение 1,57–1,61. Такая подготовка поверхности позволила практически в два раза увеличить прочность сцепления по-

лимерного покрытия с алюминиевым сплавом; при этом наиболее значимой характеристикой геометрии поверхности является коэффициент развитости  $r$ . Правомерность этого подтверждается характером зависимостей, приведенных на рис. 2.

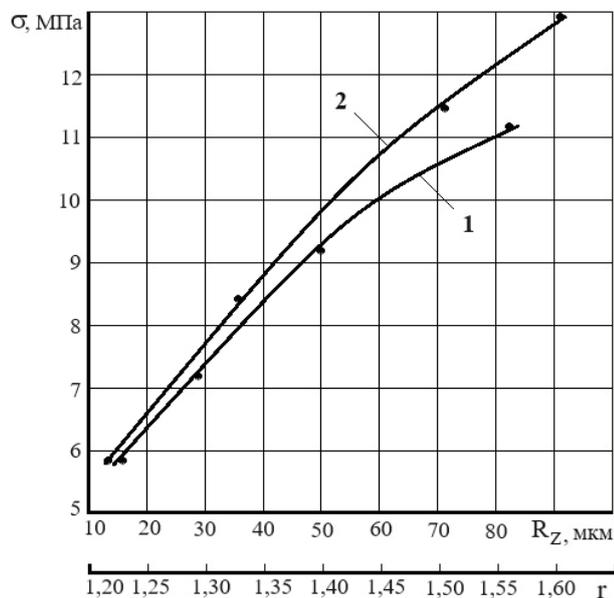


Рис. 2. Зависимость прочности соединения сплава Д16Т+Ф-4МБ от параметров рельефа поверхности: 1 –  $R_z$ ; 2 –  $r$

Так, если увеличение шероховатости поверхности с 14 до 82 мкм привело к повышению прочности на отрыв полимерного слоя от металлической поверхности с 5,8 до 11,2 МПа, то увеличение коэффициента развитости поверхности с 1,22 до 1,61 позволило повысить прочность до 13,0 МПа. Полученные результаты хорошо согласуются с ранее проведенными исследованиями и объясняются улучшением сцепляемости напыляемого материала с металлическими субстратами за счет заклинивания полимерного адгезива в микровыступах шероховатости [4, 5].

Исследования технологических параметров спекания покрытия на адгезионную прочность показали (рис. 3), что максимальные значения прочности на нормальный отрыв ( $\sigma = 10\text{--}13$  МПа) реализуются в интервале температур 320–330 °С. Более высокие температуры спекания не применимы из-за возможной деструкции фторопласта Ф-4МБ.

Оптимальная длительность выдержки при спекании, в рамках данного исследования, составила 30 минут (рис. 3). При этом значительное падение уровня адгезионной прочности ме-

жду металлом и полимером после температуры спекания свыше 330 °С говорит о более длительном процессе деструкции полимера в результате повышенной длительности спекания.

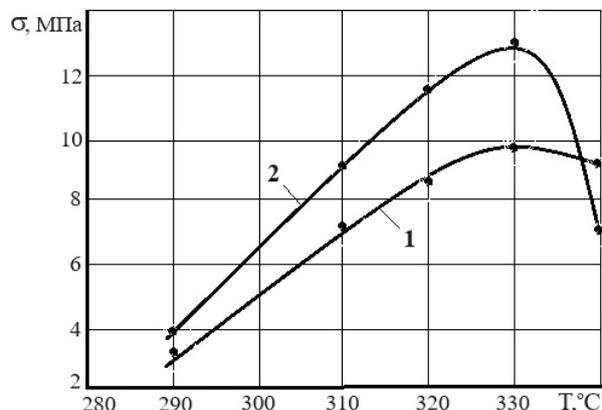


Рис. 3. Зависимость прочности на отрыв соединения сплава Д16Т+Ф-4МБ от температуры спекания: 1 – время спекания 15 мин; 2 – время спекания 30 мин

По результатам исследований показано, что адгезионная прочность покрытия, полученного при подготовке металлического субстрата, значительно увеличивается, достигая максимальных значений 10–13 МПа при оксидировании. Выявлены оптимальные режимы спекания, обеспечивающие высокие показатели прочности и качество покрытия.

Таким образом, установлено, что подготовка поверхности заготовки из сплава Д16Т и выбор оптимальных температурно-временных параметров спекания существенно повышают уровень адгезионной прочности покрытия из Ф-4МБ, которая приближается к когезионной прочности полимера.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Опыт применения фторполимерных материалов в авиационной технике / Э. Я. Бейдер, А. А. Донской, Г. Ф. Железина, Э. К. Кондрашов, Ю. В. Сытый, Е. Г. Сурнин // Российский химический журнал. – 2008. – Т. LI. – № 3. – 38 с.
2. Адаменко, Н. А. Взрывная обработка металлополимерных композиций : Монография / Н. А. Адаменко, А. В. Фетисов, А. В. Казуров ; ВолгГТУ. – Волгоград, 2007. – 240 с.
3. Панишин, Ю. А. Фторопласты / Ю. А. Панишин, С. Г. Малкевич, Ц. С. Дунаевская. – М.: Химия, 1978. – 230 с.
4. Влияние подготовки поверхности детали на прочность сцепления покрытия при плазменном напылении / И. Н. Кравченко, С. В. Карцев, С. А. Величко, Ю. А. Кузнецов, А. Г. Пастухов // Новые огнеупоры. – 2021. – № 3. – С. 40–47.
5. Трыков, Ю. П. Влияние состояния поверхности на прочность металлополимерного соединения / Ю. П. Трыков, А. И. Павлов, А. Н. Наумов, Н. А. Адаменко, Э. В. Семенов // Сварочное производство. – 1997. – № 10. – С. 27–29.

УДК 621.761.27

DOI: 10.35211/1990-5297-2024-7-290-66-71

*Е. В. Агеева, Н. М. Хорьякова, А. Е. Агеева***ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОШКОВОГО НИКЕЛЯ  
ЭЛЕКТРОЭРОЗИЕЙ МЕТАЛЛООТХОДОВ В ИЗОПРОПИЛОВОМ СПИРТЕ****Юго-Западный государственный университет**

e-mail: ageeva-ev@yandex.ru

Представлены результаты исследования порошкового никеля, полученного электроэрозией металлоотходов в изопропиловом спирте. Экспериментально установлено, что полученный порошок имеет следующие свойства: состоит из частиц правильной сферической или эллиптической формы и агломератов из мелких частиц, размеры от 0,45 до 100 мкм; никеля (99,97 %); кремния (0,01 %) и небольшого количества примесей (0,02 %); включает в себя фазы никеля (Ni) – 99,7 % и оксида никеля (II) (NiO) – 0,3 %.

*Ключевые слова:* отходы никеля, электроэрозионное диспергирование, спирт, частицы порошка, свойства

*E. V. Ageeva, N. M. Khoryakova, A. E. Ageeva***PREPARATION AND INVESTIGATION OF POWDERED NICKEL  
BY ELECTROEROSION OF METAL WASTE IN ISOPROPYL ALCOHOL****South-West State University**

The results of a study of powdered nickel obtained by electroerosion of metal waste in isopropyl alcohol are presented. It has been experimentally established that the resulting powder has the following properties: it consists of particles of regular spherical or elliptical shape and agglomerates of small particles; sizes from 0.45 to 100 microns; consists of nickel (99,97 %), silicon (0,01 %) and a small amount of impurities (0,02 %); includes phases of nickel (Ni) – 99,7 % and nickel (II) oxide (NiO) – 0,3 %.

*Keywords:* nickel waste, electroerosive dispersion, alcohol, powder particles, properties

**Введение**

В настоящее время никелевый порошок нашел широкое применение в порошковой металлургии, производстве сварочных электродов, магнитов, электроконтактов, как легирующий компонент в производстве твердых композиционных сплавов и псевдосплавов, для изготовления порошковых сплавов для напыления и наплавки поверхностей; в гальванотехнике для нанесения износостойких, защитных и ремонтных покрытий. Помимо того, продукция на основе никелевого порошка находит широкое применение в оборонной, атомной и химической промышленности, авиастроении, машиностроении, электронной технике, производстве специальных сталей и сплавов, химических источников тока и др. [1, 2].

В России производятся следующие никелевые порошки [3–6]: порошок никелевый карбонильный (ПНК), порошок никелевый электролитический (ПНЭ), порошок никелевый распыленный, порошок никелевый восстановленный [7–11]. Карбонильным способом изготавливают порядка 95 % никелевых порошков, технические условия на которые приведены в ГОСТ 9722-2023.

Карбонильный процесс включает три основные стадии: синтез тетракарбонила никеля (ТКН) из твердого никельсодержащего сырья, ректификационную очистку карбонила «сырца» от примесей сопутствующих элементов, разложение паров карбонила никеля с получением порошков никеля. Карбонильный способ получения порошков никеля связан с большими материальными и энергетическими затратами на рафинирование никеля, требует применения высокого давления в синтезе ТКН, отличается низкой экологичностью [3].

В связи с бурным развитием сектора электроники и возобновляемых источников энергии потребность в никелевых порошках постоянно возрастает, поэтому вторичная переработка отходов никеля может обеспечить ответственное потребление и производство, лежащие в основе экономики замкнутого цикла, основанной на возобновляемых ресурсах.

Перспективным экологически чистым методом переработки отходов металлов, сплавов и псевдосплавов, в том числе никеля, в порошки представляется метод электроэрозионного диспергирования (ЭЭД), заключающийся в том, что в рабочей жидкости, под действием кратко-

временных электрических разрядов между электродами, происходит разрушение металлических отходов с образованием порошка различной дисперсности и химического состава [12–15]. Однако в современной научно-технической литературе отсутствуют полноценные сведения о свойствах порошкового никеля, полученного данным методом.

Целью данного исследования являлось получение никелевого порошка электроэрозионным диспергированием никелевых отходов в изопропиловом спирте, а также исследование физико-химических свойств полученного порошка.

#### Материалы и методы проведения исследований

ЭЭД никелевых отходов проводили на экспериментальной установке для диспергирования токопроводящих материалов (патент РФ № 2449859). Для проведения электроэрозионного диспергирования использовались: диспергируемый материал, электроды, рабочая жидкость.

В данной работе в качестве исходного диспергируемого материала применяли отходы никеля в виде пластин толщиной 7 мм; чистотой 99,9 %; марки Н-0 по ГОСТ 849-2008. Отходы массой 100 г измельчали на отрезки примерно 3–4 см длиной и помещали в реактор. Реактором выступал эксикатор с пластиковой перегородкой. В качестве рабочей жидкости использовался изопропиловый спирт, соответствующий ГОСТ 9805-84.

Основными регулируемыми параметрами процесса диспергирования являются напряжение, емкость разрядных конденсаторов и частота следования импульсов. Электроэрозионный порошковый никель получали при следующих параметрах установки: напряжение 220 В; емкость 50 мкФ и частота следования импульсов 110 Гц.

При включении в сеть установки ЭЭД между электродами и отходами никеля, находящимися в рабочей жидкости – изопропиловом спирте – образуются электрические разряды, под действием которых происходит разрушение (электроэрозия) металлических отходов никеля и электродов с образованием высокодисперсного порошка никеля (рис. 1). Образовавшиеся более крупные частицы порошка оседают на дно реактора; в рабочей жидкости остаются взвешенные мелкодисперсные частицы,

поэтому рабочая жидкость отстаивается для осаждения взвешенных частиц и центрифугируется.

Порошковый никель, полученный электроэрозией отходов никелевого листа в изопропиловом спирте, исследовали различными методами.

Исследование микроструктуры и элементного состава электроэрозионных никелевых порошков было проведено методом растровой электронной микроскопии с помощью энергодисперсионного анализатора рентгеновского излучения фирмы EDAX, встроенного в растровый электронный микроскоп «QUANTA 600 FEG» в режиме обратно-рассеянных электронов.

Исследование гранулометрического состава электроэрозионных никелевых порошков проводили методом диспергирования в жидкости с ультразвуком на лазерном анализаторе размеров частиц «Analysette 22 NanoTec plus». Образец исследуемого порошка никеля объемом 3 г помещали в модуль для диспергирования в жидкости объемом 500 мл. Измерение по методу Фраунгофера в диапазоне 0,08–2000,00 мкм начиналось автоматически при достижении значения абсорбции указанной величины.

Исследование фазового состава электроэрозионных никелевых порошков проводили методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Rigaku Ultima IV в излучении Cu-K $\alpha$  (длина волны  $\lambda = 0,154178$  нм) с использованием щелей Соллера.

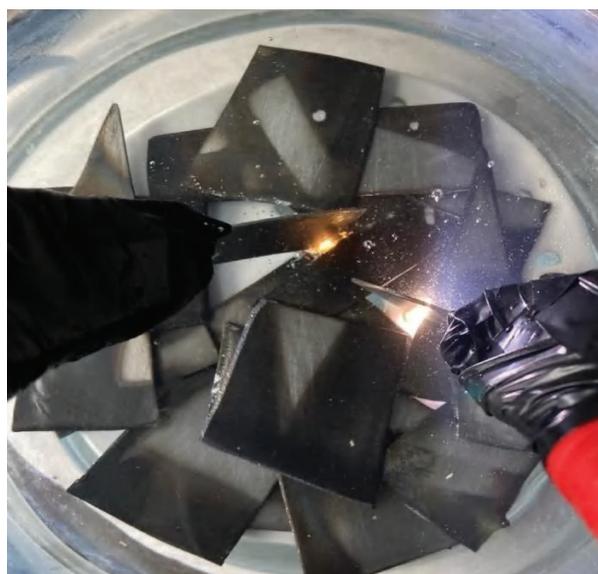
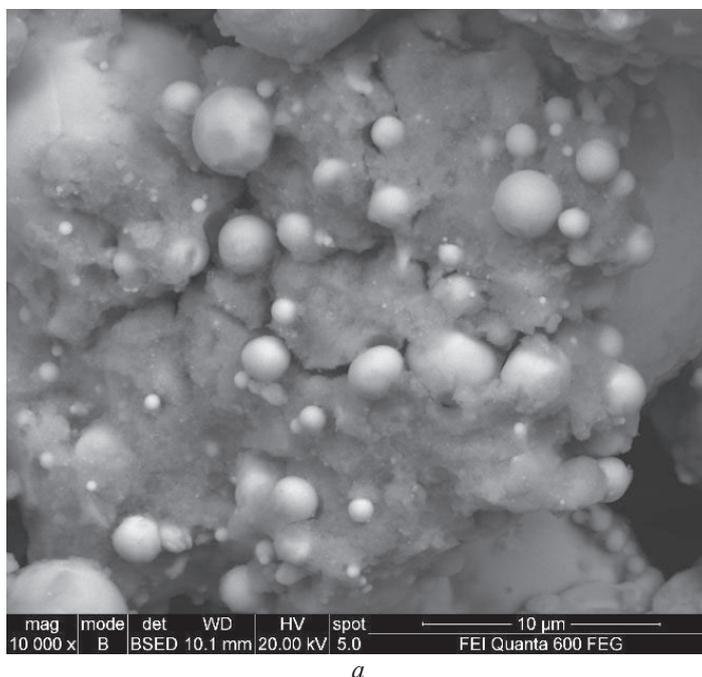


Рис. 1. Электроэрозионное диспергирование никелевых отходов в изопропиловом спирте

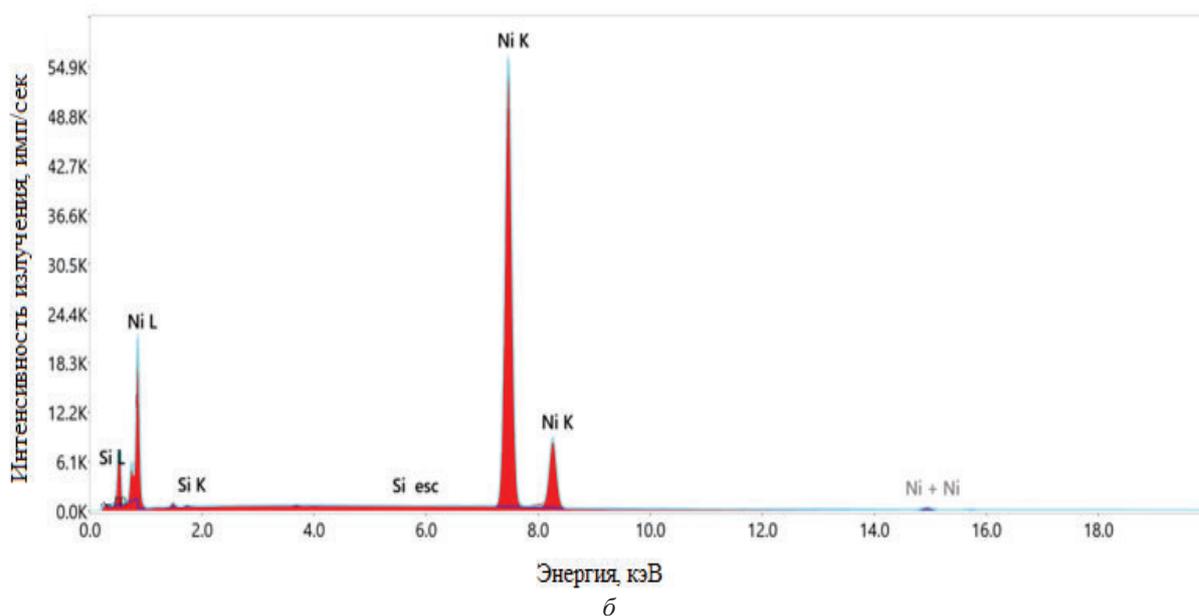
### Результаты исследований

Результаты исследования морфологии и элементного состава электроэрозионного никелевого порошка, полученные с помощью энерго-

дисперсионного анализатора рентгеновского излучения фирмы EDAX, встроенного в растровый электронный микроскоп «QUANTA 600 FEG», приведены на рис. 2.



*a*



*б*

Рис. 2. Электроэрозионный никелевый порошок:  
*a* – морфология; *б* – элементный состав

Экспериментально установлено, что электроэрозионный никелевый порошок, полученный в изопропиловом спирте, состоит из частиц правильной сферической или эллиптической формы, образовавшихся в результате быстрой кристаллизации и закалывания расплавленного материала, который выбрасывается

в рабочую жидкость из канала разряда в жидком состоянии (жидкая фаза). Мелкодисперсные частицы агломерируются друг с другом и на поверхности более крупных частиц, что подтверждается рисунком. Эти мелкодисперсные частицы образуются при кристаллизации кипящего материала (паровая фаза), имеют

размер на порядок меньше частиц, образующихся из жидкой фазы, и образуют конгломераты мелкодисперсных частиц как сферической, так и неправильной формы.

С целью установления элементного состава с помощью энергодисперсионного анализатора рентгеновского излучения фирмы EDAX, встроенного в растровый электронный микроскоп «QUANTA 600 FEG», были получены спектры характеристического рентгеновского излучения в различных точках на поверхности электроэрозионного никелевого порошка (рис. 2, б). Установлено, что никелевый порошок, полученный электроэрозионным диспергированием в изопропиловом спирте, состоит

из следующих элементов: никель (99,97 %); кремний (0,01 %) и небольшое количество примесей (0,02 %), что по ГОСТ 9722-2023 соответствует промышленно изготавливаемым порошкам.

Результаты определения гранулометрического состава электроэрозионного никелевого порошка, полученного с помощью лазерного анализатора размеров частиц «Analysette 22 NanoТес plus», приведены на рис. 3 и в табл. 1. Каждая точка на интегральной кривой 1 (левая шкала) показывает, сколько процентов образца имеет размер частиц меньше либо равный данному. Гистограмма 2 (правая шкала) показывает количество образца с данным размером частиц.

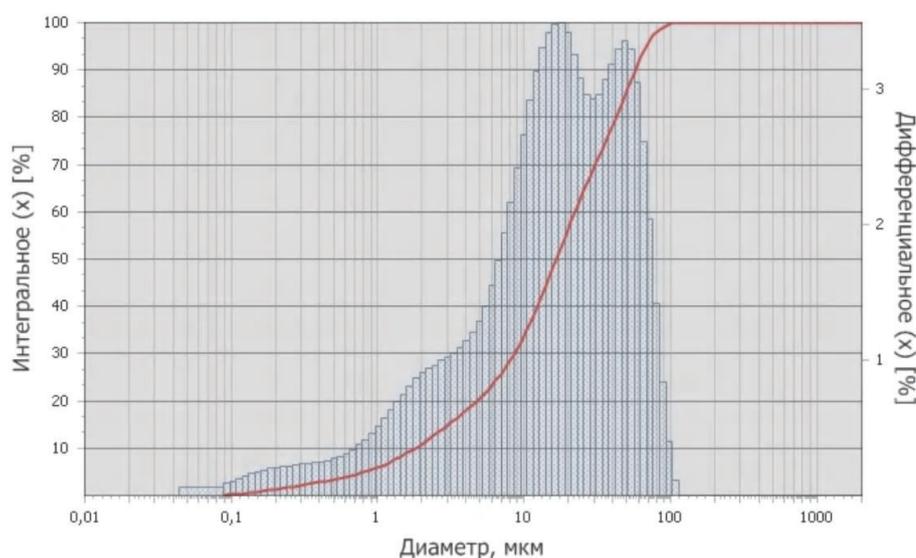


Рис. 3. Распределение по размерам частиц никелевого порошка, полученного электроэрозионным диспергированием отходов в изопропиловом спирте

Таблица 1

Распределение по размерам частиц никелевого порошка

Параметр	Величина параметра
D5 (5 % частиц), мкм	0,81
D10 (10 % частиц), мкм	1,80
D25 (25 % частиц), мкм	6,68
D50 (50 % частиц), мкм	16,54
D75 (75 % частиц), мкм	26,28
D90 (90 % частиц), мкм	57,34
D95 (95 % частиц), мкм	68,37
D99 (99 % частиц), мкм	87,67
Объемный средний диаметр, мкм	23,70
Модальный диаметр, мкм	17,33
Размах (d90–d10)/d50	3,36
Удельная поверхность, см <sup>2</sup> /см <sup>3</sup>	18755

Экспериментально установлено, что частицы никелевого порошка, полученного электроэрозионным диспергированием в изопропиловом спирте, имеют размеры от 0,45 до 100 мкм; средний размер частиц равен 16,54 мкм; сред-

ний объемный диаметр – 23,7 мкм; удельная площадь поверхности – 18 755 см<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>. Коэффициент элонгации частиц размером 16,54 мкм составляет 1,112, что подтверждает преобладание в порошке части сферической формы.

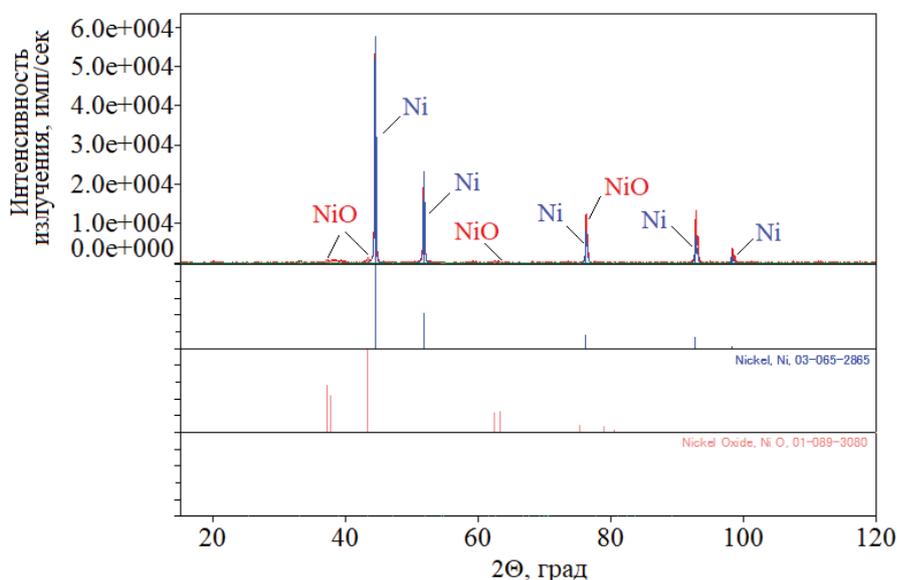


Рис. 4. Дифрактограмма никелевого порошка, полученного электроэрозионным диспергированием отходов в изопропиловом спирте

Таблица 2

Фазовый состав электроэрозионного никелевого порошка

Фаза			
Ni		NiO	
Периоды решеток, Å	Тип решетки	Периоды решеток, Å	Тип решетки
a = b = c = 3,528159	Кубическая кристаллическая	a = b = 5,941006; c = 7,145961	Гексагональная кристаллическая

На основании анализа дифрактограммы (рис. 4), полученной методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Rigaku Ultima IV, а также данных табл. 2 установлено, что основной фазой в образце электроэрозионного никелевого порошка, полученного в изопропиловом спирте, никелевого порошка является никель (Ni) – 99,7 %; также присутствует фаза оксида никеля (II) (NiO) – 0,3 %.

#### Выводы

1. В ходе проведенного исследования электроэрозионным диспергированием отходов никелевых пластин в изопропиловом спирте, получен новый никелевый порошок, а также исследованы его физико-химические свойства.

2. Экспериментально установлено, что никелевый порошок, полученный электроэрозионным диспергированием отходов в изопропиловом спирте, имеет следующие свойства:

морфология – состоит из частиц правильной сферической или эллиптической формы и агломератов из мелких частиц сферической или неправильной формы;

гранулометрический состав – порошок имеет размеры от 0,45 до 100 мкм;

средний размер частиц – 16,54 мкм; средний объемный диаметр – 23,7 мкм; удельная площадь поверхности – 18755 см<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>; коэффициент элонгации частиц размером 16,54 мкм составляет 1,112.

элементный состав – никель (99,97 %); кремний (0,01 %) и небольшое количество примесей (0,02 %);

фазовый состав – никель (Ni) – 99,7 % и оксид никеля (II) (NiO) – 0,3 %.

3. Установлено, что никелевый порошок, полученный электроэрозионным диспергированием отходов в изопропиловом спирте, не ус-

тупает промышленно изготавливаемым никелевым порошкxм по ГОСТ 9722-2023.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Скобелев, Д. О.* Энциклопедия технологий 2.0: Производство металлов. Москва-Санкт-Петербург: Реноме, 2022. – 378 с.
2. *Серегин, П.С.* Методы получения никелевого порошка / П. С. Серегин, С. Г. Беседовский // Записки Горного института. – 2005. – № 165. – С. 155–156.
3. *Козырев, В. Ф.* Синтез карбонила никеля среднего давления / В. Ф. Козырев, Б. М. Семенов, Р. А. Шварцман // Записки Горного института. – 2005. – № 165. – С. 104–106.
4. *Li Y.D., Li L.Q., Liao H.W., Wang H.R.* Preparation of pure nickel, cobalt, nickel-cobalt and nickel-copper alloys by hydrothermal reduction // Journal of Materials Chemistry. – 1999. – No. 9. – Pp. 2675–2677.
5. Влияние свойств никелевых электролитических порошков на характеристики таллопорошкового электрода электрохимического конденсатора / М. С. Липкин, Д. М. Кузнецов, В. М. Липкин, Д. Н. Кузнецов, А. В. Семенова // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2020. – № 2. – С. 84–88.
6. Влияние параметров импульсных режимов поляризации на гранулометрический состав порошков никеля / М. С. Липкин, С. М. Липкин, И. С. Гуляев, Ю. Г. Москалев, В. М. Липкин, Д. Н. Кузнецов, Е. В. Корбова, А. Н. Яценко // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2022. – № 1(213). – С. 37–42.
7. *Lapsina P., Popova A., Vladimirov A., Kagakin E., Sachkov V.* Effect of synthesis conditions on size characteristics of nickel and cobalt nanostructured powders // Key Engineering Materials. – 2016. – No. 683. – Pp. 181–186.
8. Разработка технологии получения активных никелевых порошков методом твердофазного восстановления оксида никеля полуантрацитом / О. В. Большакова, И. А. Белоголовкин, Е. В. Салимжанова, А. Н. Масловский // Цветные металлы. – 2015. – № 6(870). – С. 39–43.
9. Получение металлических порошков никеля и кобальта в автоклавных условиях / Н. В. Белоусова, О. В. Белоусов, Р. В. Борисов, А. М. Жижаев, Е. В. Томашевич // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2023. – № 29(5). – С.15–24.
10. *Belousov O.V., Borisov R.V., Romanchenko A.S., Belousova N.V., Zeer G.M.* Autoclave synthesis of finely divided nickel powders // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2021. – No. 66(10). – С. 463–468.
11. *Khokhlacheva N.M., Lyushinskii A.V., Paderno V.N., Khokhlacheva T.G., Gryunval'd M.P., Bel'chikova M.E.* Preparation of the mixtures of ultrafine powders of nickel, cobalt, and copper // Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 1992. – No. 31(7). – Pp. 555–558.
12. *Latypov R.A., Ageev E.V., Altukhov A.Y., Ageeva E.V.* Effect of Temperature on the Porosity of the Additive Products Made of the Dispersed Wastes of Cobalt–Chromium Alloys // Russian Metallurgy (Metally), 2019. – Vol. 2019(12). – Pp. 1300–1303.
13. *Ageeva E.V., Ageev E.V., Latypov R.A.* Properties of the VNZH Pseudoalloy Sintered from Spark Erosion Powders Fabricated in Distilled Water // Russian Metallurgy (Metally), 2021. – Vol. 6. – Pp. 119–123.
14. *Ageev E.V., Ageeva E.V., Khoryakova N.M.* X-Ray methods for studying the surface of powder obtained by electroerosion dispersion of the waste of W–Ni–Fe 95 pseudoalloy in kerosene // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2021. – Vol. 15. – No. 4. – Pp. 723–727.
15. *Ageev E.V., Ageeva E.V.* Wear Resistance of Hardened Components Produced from Electrosark Cobalt–Chromium Powder by Additive Manufacturing // Russian Engineering Research, 2021. – Vol. 41. – No. 8. – Pp. 731–733.

УДК 621.791.051

DOI: 10.35211/1990-5297-2024-7-290-71-76

*О. П. Бондарева, Э. В. Седов, Д. Э. Седов, Р. А. Бескровный*

### ВЛИЯНИЕ ПОГОННОЙ ЭНЕРГИИ СВАРКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ФЕРРИТО-АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ 08X18Г8Н2Т И 08X22Н6Т

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: tecmat@vstu.ru.

Приведены результаты исследований по влиянию погонной энергии сварки на структуру и фазовые превращения в металле зоны термического влияния сварных соединений сталей 08X18Г8Н2Т и 08X22Н6Т. Показано, что ударная вязкость участка перегрева зоны термического влияния при температуре 20 °С имеет высокие значения ударной вязкости, а при температуре испытания минус 20 °С были получены значения ударной вязкости ниже 0,4 МДж/м<sup>2</sup>. Выявлено, что понижение пластичности и прочности является следствием выделений по границам зерен карбидной и карбонитридной фаз и образования на поверхности разрушения ударных образцов вторичных трещин.

*Ключевые слова:* феррито-аустенитные стали, зона термического влияния, термический цикл сварки, ударная вязкость

*O. P. Bondareva, E. V. Sedov, D. E. Sedov, R. A. Beskrovny*

**THE EFFECT OF LINEAR WELDING ENERGY ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF WELDED JOINTS OF FERRITE-AUSTENITIC STEELS 08Cr18Mn8Ni2Ti AND 08Cr22Ni6Ti**

**Volgograd State Technical University**

The results of studies on the effect of linear welding energy on the structure and phase transformations in the metal of the zone of thermal influence of welded joints of 08Cr18Mn8Ni2Ti and 08Cr22Ni6Ti steels are presented. It is shown that the impact strength of the overheating area of the thermal influence zone at a temperature of 20 °C has high impact strength values, and at a test temperature of minus 20 °C, impact strength values below 0.4 MJ/m<sup>2</sup> were obtained. It was revealed that the decrease in plasticity and strength is a consequence of the release of carbide and carbonitride phases along the grain boundaries and the formation of secondary cracks on the fracture surface of impact samples.

*Keywords:* ferrite-austenitic steels, thermal influence zone, thermal welding cycle, impact strength

Двухфазные феррито-аустенитные стали являются заменителями высоконикелевых аустенитных сталей и их использование позволяет уменьшить на 40–50 % потребление никеля. Вместе с тем у данных сталей отмечается негативная способность, которая выражается в охрупчивании металла за счет снижения пластических свойств и ударной вязкости сварных соединений (больше всего это проявляется в зоне термического влияния (ЗТВ) [1–3]).

В ЗТВ, из-за малой длительности времени

нахождения металла при повышенных температурах, происходит неполное  $\gamma - \delta$  превращение, что приводит к сохранению в структуре остаточного аустенита. Размер зерен, соотношение фаз, а также объем зоны перегрева существенно зависят от погонной энергии сварки и чувствительности двухфазных сталей к перегреву [4].

В данной работе для исследований проводилась промышленная плавка сталей в дуговой электропечи, их химический состав представлен в табл. 1.

*Таблица 1*

**Химический состав исследуемых сталей**

Марка стали	Содержание элементов, %							
	C	Si	Mn	Cr	Ni	S	P	Ti
08X18Г8Н2Т	0,06	0,43	7,04	18,2	3,23	0,012	0,019	0,32
08X22Н6Т	0,06	0,51	0,20	21,4	5,7	0,020	0,015	0,31

Сварку заготовок толщиной 16 мм из данных сталей осуществляли методом автоматической дуговой сварки под флюсом, используя сварочную проволоку диаметром 4 мм марки Св-06Х21Н7БТ. Применяемые технологические параметры сварки представлены в табл. 2. Термический цикл автоматической сварки (имитация) проводился с помощью разработанной установки высокоскоростного электронагрева. Особое внимание уделялось имитации температурно-временного влияния, которое происходит на участке ЗТВ сварного соединения.

После температурно-временной имитации из металла сварных соединений сталей 08Х22Н6Т и 08Х18Г8Н2Т вырезали образцы для определения механических характеристик поперек шва. Испытания осуществлялись по ГОСТ 9454-78 на образцах типа XI [3, 5].

Микроструктурные исследования проводились на шлифах, которые подвергались

электролитическому травлению в водном растворе хромового ангидрида; далее осуществляли окрашивание в реактиве Гросбека для выявления ферритной составляющей. Особенности микромеханизма разрушения металла участка перегрева ЗТВ сварного соединения стали 08Х18Г8Н2Т изучали на ударных образцах с имитированной околошовной зоной (ОШЗ). Исследование проводили с помощью растрового электронного микроскопа «Superprobe».

По результатам испытаний на ударный изгиб образцов со сварными соединениями сталей 08Х22Н6Т и 08Х18Г8Н2Т определено, что при температурах испытания плюс 20 °C и минус 20 °C показатели ударной вязкости имели высокие значения. Однако в металле для соответствующего участка зоны перегрева ЗТВ при температуре минус 20 °C были получены значения ударной вязкости ниже 0,4 МДж/м<sup>2</sup> (такие

значения не соответствуют требованиям ОСТ 26-291-79). Ударная вязкость участков, подвергнутых воздействию температур 550–800 °С и 300–500 °С, практически не меняется [3].

Таблица 2

Режимы сварки сталей 08X22H6T и 08X18Г8Н2Т

Марка стали	Разделка кромок	Погонная энергия сварки, Дж/см	Номер прохода	Скорость сварки $V_{св}$ , м/ч	Сварочный ток $I$ , А	Напряжение на дуге $U$ , В
08X22H6T	V-образная разделка кромок	628,8	1	25–27	400–420	29–31
			2	25–27	400–420	29–31
			3	25–27	400–420	29–31
			4	25	550–600	38
	Без разделки кромок	1183,3	1	12	600–650	40
			2	12	600–650	40
08X18Г8Н2Т	V-образная разделка кромок	590,9	1	25–27	370–400	29–31
			2	25–27	370–400	29–31
			3	25–27	370–400	29–31
			4	25	500–520	38
	Без разделки кромок	1099,9	1	25	520–540	40
			2	25	520–540	40

Металлографическим анализом установлено, что под действием термического цикла сварки (ТЦС) происходит интенсивный рост ферритного зерна на участке перегрева ЗТВ (см. табл. 3).

На участке перегрева ЗТВ микроструктура представлена крупными равноосными зёрнами феррита, а по границам выделяется  $\gamma'$ -фаза вторичного аустенита. Диаметр ферритного зерна, содержание, ширина зоны крупного зерна на участке перегрева ЗТВ сварных соединений сталей 08X22H6T и 08X18Г8Н2Т при сварке с

V-образной разделкой кромок несколько меньше, чем при сварке без разделки кромок (см. табл. 3). Это связано, по-видимому, с большей погонной энергией при сварке без разделки кромок (см. табл. 2).

Анализ результатов измерения твердости показал, что твердость HV, микротвердость феррита и аустенита  $H_{20}$  в основном металле меньше, чем металла участка перегрева ЗТВ, что свидетельствует не только об изменении соотношения фаз, но и о перераспределении легирующих элементов между фазами.

Таблица 3

Результаты металлографических исследований сварных соединений сталей 08X18Г8Н2Т и 08X22H6T

Марка стали	Основной металл				Участок перегрева ЗТВ						
	Содержание $\delta$ -феррита	Твердость, HV	Микро-твердость, $H_{20}$		Форма разделки кромок	Диаметр ферритного зерна, мкм	Содержание $\delta$ -феррита, %	Твердость, HV	Микро-твердость, $H_{20}$		Ширина зоны крупного зерна, мм
			$\delta$ -феррит	$\gamma$ -фаза					$\delta$ -феррит	$\gamma$ -фаза	
08X22H6T	50	230	227	244	V-образная	180	86	257	260	272	0,06–0,08
					Без разделки	201	87	261	268	281	0,07–1,00
08X18Г8Н2Т	40	240	231	257	V-образная	148	61	287	277	308	0,04–0,08
					Без разделки	158	60	295	283	321	0,06–1,00

Установлено, что результаты измерения микротвердости феррита и аустенита  $H_{20}$ , твердости по Виккерсу металла участка перегрева

ЗТВ в случае сварки, которая осуществлялась с V-образной разделкой кромок, имеют меньшие значения, чем аналогичные показатели при

сварке без разделки кромок (см. табл. 3). Так, при сварке образцов из стали 08X22H6 (V-образная разделка кромок) на участке перегрева ЗТВ микротвердость  $\delta$ -феррита – 260 Н<sub>20</sub>; аустенита – 272 Н<sub>20</sub>, а, соответственно, на образцах без разделки кромок при сварке на аналогичных режимах микротвердость  $\delta$ -феррита 258 Н<sub>20</sub>; аустенита – 281 Н<sub>20</sub>. Выделившийся вторичный аустенит отличается по твердости от аустенита в основном металле: твердость вторичного аустенита выше, чем твердость основного металла. Значения твердости HV участка перегрева ЗТВ больше, чем в основном металле. Например, для стали 08X18Г8Н2Т твердость основного металла составляет 240 HV, а для участка перегрева ЗТВ без разделки кромок – 321 HV.

Микрорентгеноспектральным анализом, проведенным на образце сварного соединения из стали 08X18Г8Н2Т, выполненного с V-образной разделкой кромок, установлено содержание основных легирующих элементов в феррите и аустените (см. табл. 4 и 5). В основном металле феррито-аустенитных сталей  $\delta$ -феррит содержит больше хрома, чем в  $\gamma$ -фазе; в  $\gamma$ -фазе присутствует больше никеля и марганца (см. табл. 4). После высокотемпературного сварочного нагрева и быстрого охлаждения в участке перегрева ЗТВ наблюдается тенденция некоторого выравнивания концентрации хрома, никеля, марганца; однако вследствие кратковременности сварочного термического цикла разность концентраций сохраняется (см. табл. 5).

Таблица 4

Содержание основных легирующих элементов в основном металле

Марка стали	Содержание элемента, %					
	Хром		Никель		Марганец	
	$\delta$ -феррит	$\gamma$ -аустенит	$\delta$ -феррит	$\gamma$ -аустенит	$\delta$ -феррит	$\gamma$ -аустенит
08X18Г8Н2Т	21,13±0,21	16,41±0,24	2,01±0,17	2,98±0,21	8,01±0,20	9,88±0,17

Таблица 5

Содержание основных легирующих элементов в участке перегрева ЗТВ

Марка стали	Содержание элемента, %					
	Хром		Никель		Марганец	
	$\delta$ -феррит	$\gamma$ -аустенит	$\delta$ -феррит	$\gamma$ -аустенит	$\delta$ -феррит	$\gamma$ -аустенит
08X18Г8Н2Т	20,71±0,32	18,73±0,27	2,35±0,12	2,63±0,12	8,97±0,17	9,41±0,05

Фрактографический анализ поверхности разрушения ударных образцов из стали 08X18Г8Н2Т с имитированной ЗТВ, испытанных при температуре минус 20 С, свидетельствуют о том, что разрушение в основном носит межзеренный характер (см. рисунок, приведенный ниже).

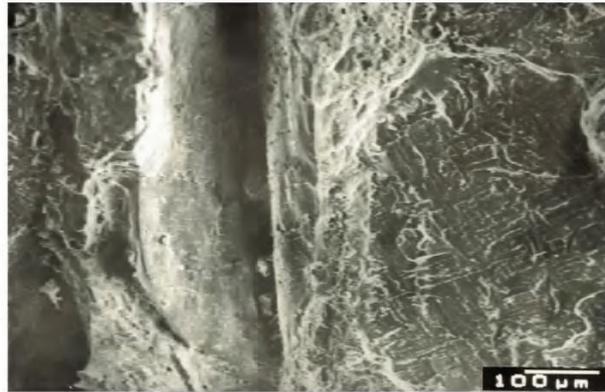
Межзеренное разрушение связано с различием механических свойств в приграничных объемах и теле зерна, оно образуется спонтанного при нестабильном распространении трещины. Данному виду разрушения способствуют выде-

ления по границам зерен карбидной и карбонитридной фаз, что приводит к падению когезивной прочности между зёрнами (см. рисунок, поз. б), а также сегрегация примесей по границах зерен и пленочные выделения карбидов.

Фасетки межзеренного скола содержат частицы диаметром около 30–40 мкм (см. рисунок, поз. в). Выделившийся на границе зерна карбонитрид титана при разрушении не потерял когезивной связи с матрицей (см. рисунок, поз. г). Фасетки межзеренного скола в основном гладкие с рельефом в виде тонких линий.



а



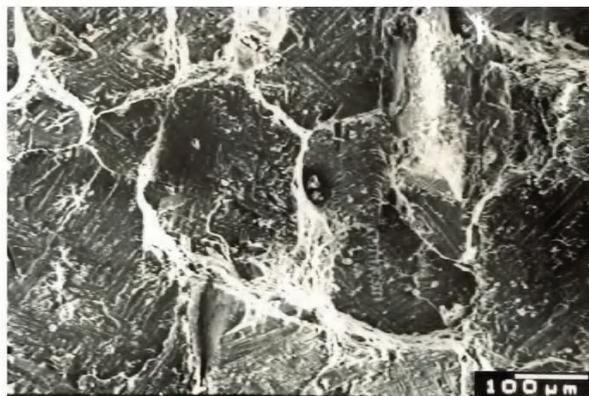
б



в



г



д

Фрактографические исследования поверхности разрушения ударных образцов из стали 08Х18Г8Н2Т

Особенностью разрушения образцов является образование на поверхности излома вторичных трещин (см. рисунок, поз. д). Размеры вторичных трещин ограничиваются размерами зерна, а их длинная ось вытянута вдоль магистральной трещины. Вторичные трещины являются поперечными по отношению к поверхности первичного излома.

#### Выводы

1. Диаметр ферритного зерна, содержание  $\gamma'$ -фазы, ширина зоны крупного зерна в участке перегрева ЗТВ сварных соединений исследуемых сталей при сварке с V-образной разделкой кромок несколько меньше, чем при сварке без разделки кромок. Это связано с меньшим значением погонной энергии сварки, чем при сварке без разделки кромок.

2. Анализ результатов измерения твердости показал, что твердость HV, микротвердость феррита и аустенита H<sub>20</sub> в основном металле меньше, чем в металле участка перегрева ЗТВ, что свидетельствует не только об изменении соотношения фаз, но и о перераспределении легирующих элементов между фазами.

3. Фрактографический анализ поверхности разрушения ударных образцов с имитированной ЗТВ свидетельствуют о том, что разрушение в основном носит межзеренный характер. Понижение пластичности и прочности является следствием выделений по границам зерен карбидной и карбонитридной фаз. Особенностью разрушения является образование на поверхности разрушения ударных образцов вторичных трещин.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сокол, И. Я. Двухфазные стали / И. Я. Сокол. – М. : Металлургия, 1974. – 216 с.
2. Каховский, Н. И. Сварка нержавеющей сталей / Н. И. Каховский. – Киев : Техника, 1968. – 312 с.
3. Влияние термического цикла сварки на структуру и свойства феррито-аустенитных сталей 08X22H6T и 08X18Г8Н2Т / О. П. Бондарева, И. Л. Гоник, Э. В. Седов, Д. Э. Седов, Р. А. Бескровный // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 7(278) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2023. – (Серия «Металлургия»). – С. 14–18.
4. Бондарева, О. П. Влияние термоциклической обработки на структуру и свойства металла околошовной зоны сварных соединений феррито-аустенитных сталей / О. П. Бондарева, Э. В. Седов, И. Л. Гоник // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2016. – № 7. – С. 45–48.
5. Бондарева, О. П. Влияние термического цикла сварки и термоциклической обработки на свойства и характер разрушения стали 08X18Г8Н2Т / О. П. Бондарева, Э. В. Седов, О. Б. Крючков // Деформация и разрушение материалов. – 2021. – № 11. – С. 28–33.

## ЛИТЕЙНОЕ И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

УДК 621.745.55

DOI: 10.35211/1990-5297-2024-7-290-77-81

*А. А. Гарченко<sup>1</sup>, В. А. Коровин<sup>2</sup>, И. О. Леушин<sup>2</sup>, М. А. Гейко<sup>2</sup>*

### ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА СТОЙКОСТИ ИЗЛОЖНИЦ ОТ МОДИФИЦИРОВАНИЯ, МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ И КОЭФФИЦИЕНТА ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ

<sup>1</sup> АО «Русполимет» г. Кулебаки, Нижегородская область

<sup>2</sup> Нижегородский государственный технический университет

им. Р. Е. Алексеева, г. Нижний Новгород

e-mail: v.korovin2015@yandex.ru

Рассмотрены варианты модифицирования и микролегирования стали 20Л при получении изложниц. Представлены графики определения физического коэффициента расширения образцов от этих вариантов и результаты коэффициентов. Рассмотрена связь указанных моментов с коэффициентом стойкости.

*Ключевые слова:* сталь, изложница, модифицирование, микролегирование, dilatometer, коэффициент термического расширения, коэффициент стойкости

*A. A. Garchenko<sup>1</sup>, V. A. Korovin<sup>2</sup>, I. O. Leushin<sup>2</sup>, M. A. Geyko<sup>2</sup>*

### DEPENDENCE OF MOLD RESISTANCE COEFFICIENT ON MODIFICATION, MICROALLOYING AND THERMAL EXPANSION COEFFICIENT

<sup>1</sup> JSC «Ruspolymet», Kulebaki, Nizhny Novgorod region

<sup>2</sup> Nizhny Novgorod State Technical University

n.a. R. E. Alekseev, Nizhny Novgorod

Variants of modification and microalloying of Steel 20L in the production of molds are considered. Graphs for determining the physical coefficient of expansion of samples from these variants and the results of the coefficients are presented. The connection between these moments and the durability coefficient is considered.

*Keywords:* steel, mold, modification, microalloying, dilatometer, coefficient of thermal expansion, resistance coefficient

Повышение эксплуатационной стойкости изложниц позволит сократить их количество и продлить срок эксплуатации, снизив при этом затраты на их приобретение, что приведет к увеличению объемов выпускаемой продукции и повышению рентабельности производства. Повышение срока службы изложниц является актуальной задачей и имеет важное научное и практическое значение [1–3].

В связи с этим большое внимание уделялось вопросам модифицирования и микролегирования расплавов чугуна и стали, которые позволили бы при универсальности технологического процесса получения изложниц и минимуме затрат обеспечить повышение уровня эксплуатационной стойкости и их срока служ-

бы [4–7], которое может быть выражено через коэффициент стойкости.

Величина термических напряжений в отливке (изложнице) зависит от перепада температур между отдельными ее частями или по сечению стенки, коэффициента термического сжатия и модуля упругости. Способность же выдерживать эти напряжения без разрушения характеризуется прочностью материала. Исходя из изложенного, способность материала выдерживать возникающие напряжения – стойкость против образования трещин – должна быть прямо пропорциональна временному сопротивлению и обратно пропорциональна коэффициенту термического сжатия, модуля упругости и перепаду температур. Нельзя исклю-

чать возможность релаксации возникающих напряжений за счет работы пластической деформации. Повышенную пластичность сплава следует рассматривать как фактор, снижающий вероятность образования трещин.

Следовательно, в общем виде функциональная зависимость стойкости материала против образования трещин может быть выражена в виде обобщенного коэффициента.

Обобщенный показатель стойкости материала изложниц, выявляющий взаимосвязь свойств материала при термоциклическом нагружении, вычисляется по формуле

$$K = \frac{(G\sigma + \delta) \cdot \lambda}{\alpha},$$

где  $G\sigma$  – предел прочности при растяжении, МПа;  $\delta$  – относительное удлинение, %;  $\lambda$  – теплопроводность, Вт / (м °С);  $\alpha$  – коэффициент линейного расширения, 1/°С;  $E$  – модуль упругости, МПа.

Из анализа формулы следует, что стойкость материала повышается с увеличением теплопроводности (за счет снижения величины термических напряжений в стенке изложницы), предела прочности и относительного удлинения, которые тормозят зарождение и распространение трещин, а также с уменьшением коэффициента линейного расширения и модуля упругости.

#### Ход исследования

В ходе исследований на ООО «Выксунский литейный завод» были изготовлены отливки

изложниц из стали марки 20Л, массой по 1,5 т каждая по трем вариантам внепечной обработки стали.

Выплавку стали проводили в электродуговой печи ДС6-Н1 в соответствии с ТИ 82382190.25010.00001 «Выплавка стали и чугуна в дуговых печах».

Металл выплавляли в электродуговой печи с основной футеровкой емкостью 6 тонн.

Плавку проводили с применением в качестве металлошихты углеродистого лома 2А и боя чугуна 17А. Окисление углерода осуществляли путем вдувания в расплав газообразного кислорода. Вдувание кислорода проводили через рабочее окно при помощи стальной трубы. Давление кислорода поддерживали на уровне 8–12 атм.

Для модифицирования расплава применяли комплексный модификатор L-CAST5.2, который содержит соединения кальций-барий-стронциевых карбонатов и другие модифицирующие активные элементы (Ba, Ca, Sr, Mg и т. п.), оказывающие на расплав выраженные рафинирующие и гомогенизирующие воздействия. Химический состав L-CAST5.2 приведен в табл. 1.

Модификатор БАРС25 кроме соединений кальций-барий-стронциевых карбонатов и других рафинирующе-модифицирующих активных элементов дополнительно содержит алюминий, оказывающий дополнительное раскислительное действие.

Таблица 1

Химический состав карбонатного модификатора L-CAST5.2

Массовая 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>	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
24,8	16	21,5	5,5	0,9	3	1,5	4	0,2	2,9	0,9	18

Для микролегирования применяли никель, молибден и ванадий. Эти элементы активно стабилизируют и упрочняют металлическую основу, повышают ее твердость и прочность, измельчают зерно, увеличивают сопротивление окислению при высоких температурах.

Вариант № 1. В качестве шихты применяли углеродистый лом марки 2А и бой чугуна марки 17А по ГОСТ 2787-2019 «Металлы черные вторичные. Общие технические требования». Легирование производили присадками ферросплавов – ферросилицием и ферромарганцем. Содержание углерода в стали корректировали

присадками крупки графитовой. По достижению заданной температуры металл выпустили в ковш с шамотной футеровкой.

Перед выпуском металла на дно ковша засыпали комплексный модификатор L-CAST 5.2 в количестве 0,2 %, а во время выпуска на струю металла вводили модификатор БАРС25 в количестве 0,2 %. Температура ковша перед выпуском металла из печи составляла 630 °С.

Вариант № 2. Выплавку и ковшовую обработку проводили аналогично первому варианту. Дополнительно во время выпуска металла из печи выполнили микролегирование

металла лигатурой никель-молибден 40/60 в количестве 0,2%.

Вариант № 3. Выплавку проводили аналогично первому варианту.

Обработка расплава в этом варианте осуществлялась вводом модификатора Lcast5.2 в количестве 0,2 % в печь и затем, при наполнении в ковш, модификатора INSTEEL-7 в количестве 0,2 %.

Интерес представляют комплексные модификаторы системы Fe-Si-Mg- Ca-PЗМ-Al марки INSTEEL-7.

С целью повышения стойкости изложниц путем модифицирования и микролегирования использовали комплексный модификатор INSTEEL-7, полученный из НПП «ТЕХНОЛОГИЯ» (г. Челябинск); фактическое содержание элементов приведено в табл. 2.

Таблица 2

**Химический состав комплексного модификатора INSTEEL-7  
(ТУ 082-002-72684889-2015), фракция 1,0-10 мм**

Массовая доля, %							
Элементы	Ca	Ba	Al	PЗМ/TRE	Ti	Si	Fe
Фактическое	12,0	5,6	1,14	5,1	8,1	48,2	Остальное

В состав комплексного модификатора INSTEEL-7 входят элементы ЦЗМ, Si, Ti, Al, PЗМ которые, с одной стороны, осуществляют карбонитридное упрочнение, повышают твердость, ударную вязкость, жаростойкость и окислительную стойкость, а с другой – влияют на тип,

форму, количество и равномерность распределения образующихся неметаллических включений.

Химический состав металла, полученного по трем вариантам внепечной обработки расплава, приведен в табл. 3.

Таблица 3

**Химический состав стали 20Л, полученной по трем вариантам  
внепечной обработки расплава**

№ варианта	Массовая доля, %				
	C	Mn	Si	P	S
1	0,24	0,7	0,44	0,016	0,008
2	0,25	0,68	0,4	0,015	0,008
3	0,23	0,72	0,48	0,016	0,007
ГОСТ 977–88	0,17–0,25	0,45–0,90	0,20–0,52	<0,040	<0,040

В результате работы получены три отливки, предназначенные для изготовления конусных цилиндрических изложниц типа К13С. От каждой изложницы отобрано по две пробы, из которых изготовили два образца длиной 50 мм и диаметром 5 мм. Всего изготовлено шесть образцов.

По окончании механической обработки получены три изложницы с порядковыми номерами 10060, 14573, 14682 по первому, второму и третьему варианту обработки соответственно. Результаты испытаний механических свойств приведены в табл. 4.

Таблица 4

**Механические свойства образцов стали 20Л**

№ варианта	Временное сопротивление $\sigma_b$ , МПа	Предел текучести $\sigma_s$ , МПа	Относительное удлинение после разрыва $\delta$ , %	Относительное сужение $\psi$ , %	Ударная вязкость, Дж/см <sup>2</sup> (кгс·м/см <sup>2</sup> )
1	500	405	28	60	57 (570)
2	750	630	35	30	80 (800)
3	450	355	11	16	87 (870)
ГОСТ 977–88	412	216	35	22	49,1 (490)

С помощью программного обеспечения дилатометра DIL 402 Expedis Select были получены следующие результаты.

Прибор регистрирует dl-кривую, которая отражает расширение (сужение) образца при изменении температуры.

По данной кривой можно определить физический коэффициент расширения  $\alpha(T)$  в любой ее точке и технический коэффициент расширения  $\alpha(\Delta T)$  в выбранном температурном интервале.

На рис. 1–3 приведены dl-кривые испытаний образцов.

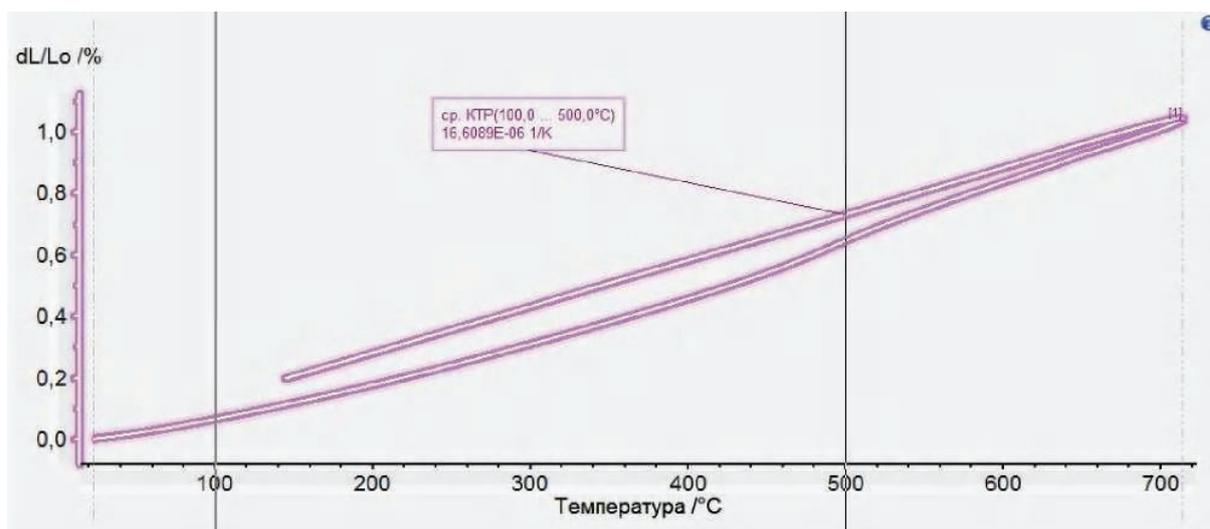


Рис.1. Значение технического коэффициента  $\alpha(\Delta T)$  при нагреве образца в температурном интервале 100÷500 °С. Изложница, отлитая по первому варианту (выплавка с дополнительным модифицированием)

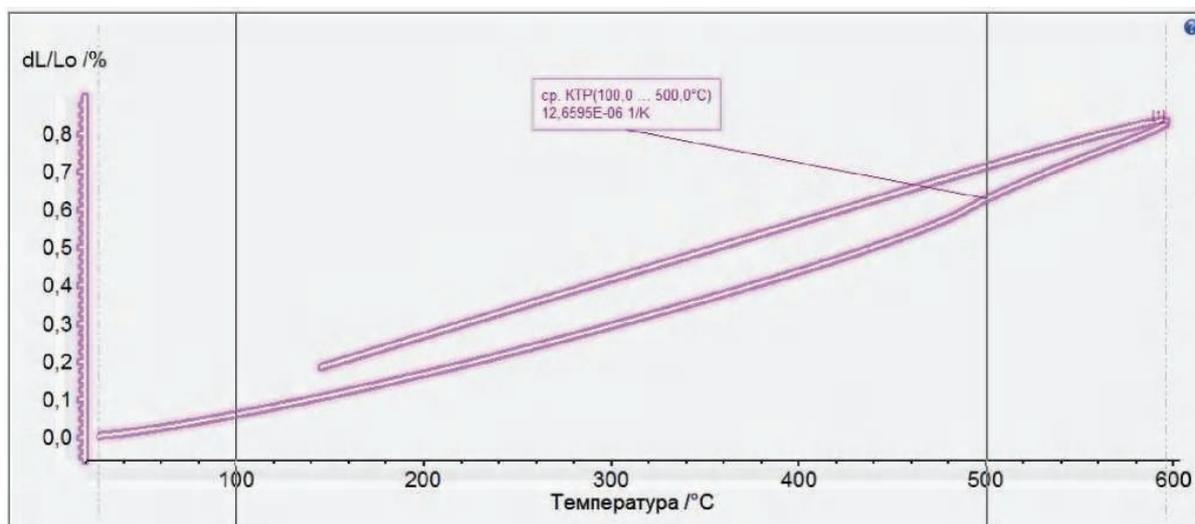


Рис. 2. Значение технического коэффициента  $\alpha(\Delta T)$  при нагреве образца в температурном интервале 100÷500 °С. Изложница, отлитая по второму варианту (выплавка с дополнительным модифицированием и микролегированием)

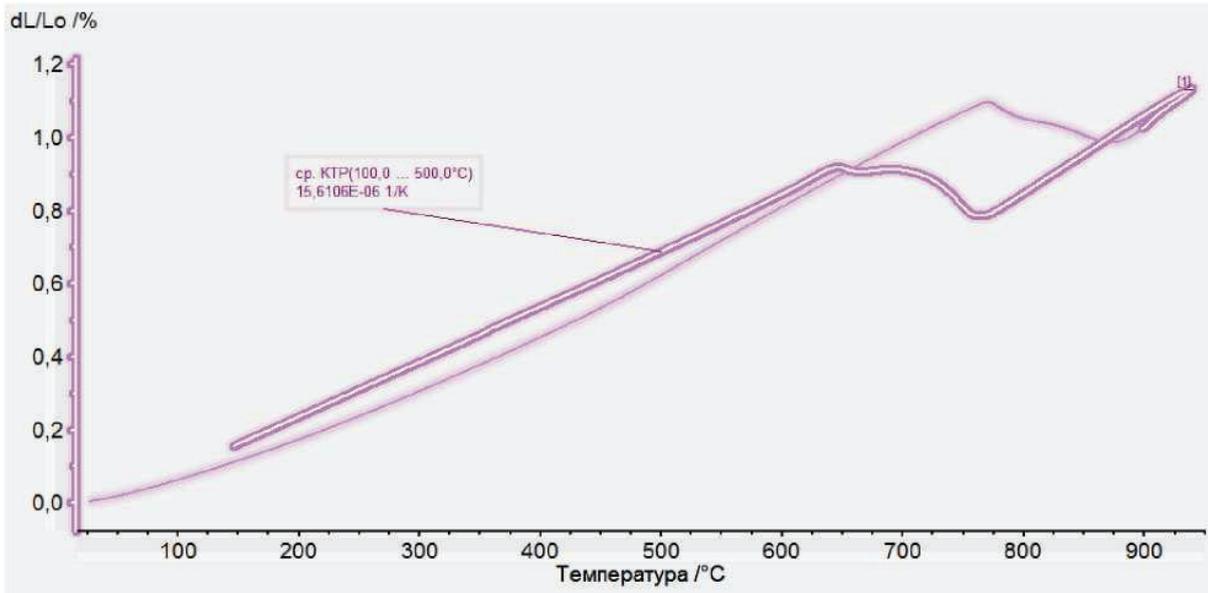


Рис. 3. Значение технического коэффициента  $\alpha(\Delta T)$  при нагреве образца в температурном интервале 100÷500 °С. Изложница, отлитая по третьему варианту (выплавка с дополнительным модифицированием и обработкой INSTEEL-7)

Рассчитаем коэффициент стойкости для изложниц, изготовленных в ходе работы.

Для изложниц, отлитых из стали 20Л:

1-й вариант = 0,60 ( $\text{м}^{\circ}\text{C}^2$ );

2-й вариант = 0,92 ( $\text{м}^{\circ}\text{C}^2$ );

3-й вариант = 0,59 ( $\text{м}^{\circ}\text{C}^2$ ).

Таким образом, при  $K \geq 0,61$  ( $\text{м}^{\circ}\text{C}^2$ ) можно ожидать стойкость стальных изложниц более 41 налива.

Для изложниц, отлитых из чугуна:

1-й вариант = 0,0007 ( $\text{м}^{\circ}\text{C}^2$ );

2-й вариант = 0,0008 ( $\text{м}^{\circ}\text{C}^2$ );

3-й вариант = 0,0008 ( $\text{м}^{\circ}\text{C}^2$ ).

Таким образом, при  $K \geq 0,0008$  ( $\text{м}^{\circ}\text{C}^2$ ) можно ожидать стойкость чугунных изложниц более 30 наливов.

### Выводы

Установлена зависимость стойкости изложниц от модифицирования, микролегирования и коэффициента термического расширения, что подтверждено экспериментальными данными и выражено в математическом уравнении коэффициента стойкости.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сафаров, Р. Ш. Повышение срока службы изложниц и поддонов для разливки стали / Р. Ш. Сафаров, Л. А. Большаков, А. М. Скребцов // Вестник приазовского государственного технического университета. – 2000. – № 10. – С. 78–81.
2. Курчанов, В. А. В сб.: Повышение стойкости изложниц / В. А. Курчанов. – М.: Металлургия, 1989. – 142 с.
3. Фомин, С. Ф. Влияние некоторых факторов на трещинообразование в чугунных изложницах / С. Ф. Фомин // Теплофизика в литейном производстве. – Минск: Изд-во Академии наук БССР, 1963. – С. 260–264.
4. Крещановский, Н. С. Модифицирование стали / Н. С. Крещановский, М. Ф. Сидоренко. – М.: Металлургия, 1970. – 296 с.
5. Гольдштейн, Я. Е. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали / Я. Е. Гольдштейн, В. Г. Мизин. – М.: Металлургия, 1986. – 272 с.
6. Микролегирование литой конструкционной стали / В. А. Коровин, Р. Н. Палавин, И. О. Леушин, С. В. Костромин // Труды Нижегородского государственного технического университета им. Р. Е. Алексеева. – 2011. – № 2 (87). – С. 199–207.
7. Научные и технологические основы микролегирования стали / В. И. Пилушенко [и др.]. – М.: Металлургия, 1994. – 384 с.

УДК 621.74

DOI: 10.35211/1990-5297-2024-7-290-82-88

*И. О. Леушин, А. В. Нищенков, Л. И. Рябова, М. А. Ларин***ВАРИАНТ КОМПАКТИРОВАНИЯ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ  
ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ  
ДЛЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПЕРЕДЕЛА****Нижегородский государственный технический университет  
им. Р. Е. Алексеева**

e-mail: igoleu@yandex.ru, kafmto@mail.ru

В работе приведены результаты исследования вариантов компактирования мелкодисперсных железосодержащих материалов для металлургического передела. Авторами предложен способ, предполагающий применение помимо железосодержащего материала и связующего термопластичного материала. При этом агрегирование смеси и упрочнение полученных агрегатов проводится одновременно в закрытой пресс-форме под воздействием давления и температуры не ниже температуры размягчения термопластичного материала. Обеспечивается получение компактного, удобного для хранения и транспортировки агрегата, успешно выполняющего функции компонента шихты при ваграночной и доменной плавке чугуна.

*Ключевые слова:* компактирование, железосодержащий материал, термопластичный материал, отход, металлургия

*I. O. Leushin, A. V. Nishhenkov, L. I. Ryabova, M. A. Larin***OPTION FOR COMPACTING FINE IRON-CONTAINING MATERIALS  
FOR METALLURGICAL PRODUCTION****Nizhniy Novgorod State Technical University named after R. E. Alekseev**

The paper presents the results of a study of options for compacting fine iron-containing materials for metallurgical processing. The authors have proposed a method that involves the use of, in addition to an iron-containing material, a thermoplastic binder material. In this case, aggregation of the mixture and strengthening of the resulting aggregates is carried out simultaneously in a closed mold under the influence of pressure and temperature not lower than the softening temperature of the thermoplastic material. It is possible to obtain a compact unit, convenient for storage and transportation, that successfully performs the functions of a charge component during cupola and blast furnace melting of cast iron.

*Keywords:* compaction, iron-containing material, thermoplastic material, waste, metallurgy

В настоящее время отходы металлургического производства частично утилизируются путем использования метода динамического горячего прессования чугунной стружки, а частично используются как связующее вещество для получения качественных брикетов из железных руд и концентратов.

Так, например, авторы [1] для изготовления брикетов металлургического производства предлагают применять шихту, содержащую железоуглеродистые отходы электросталеплавильного производства, карбюризатор и связующий материал. При этом качестве связующим материалом выступает рафинировочный шлак, образующийся в процессе внепечной обработки стали на установке печь-ковш.

Однако использование связующего сульфатно-шлакового происхождения способствует дополнительному шлакообразованию в ходе плавки и внесению вредной примеси серы в выплавляемый металл, что нежелательно.

Зачастую в изготовлении брикетов для выплавки стали и чугуна используется такой широко распространенный отход, как прокатная окалина (чистая и замасленная). Связующим в данном случае является жидкое стекло [2]. Но получаемый брикет характеризуется высокой гидрофильностью, что обуславливается наличием жидкого стекла в его составе, которое ничем не отверждается. Вследствие этого при попадании в брикет воды (например, при перевозке) брикет может потерять прочность.

Авторы [3] предлагают способ брикетирования шихтовых материалов для плавки, включающий смешивание предварительно подготовленных железосодержащих отходов (в частности, окалины) с углеродсодержащим и связующим материалами, обработку полученной смеси водным раствором жидкого стекла ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $n\text{SiO}_2$ ), прессование и сушку; при этом в качестве связующего используют смесь кремнийсодержащих природных материалов (суг-

линка, или глины, или полевого шпата) и карбоната натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Однако данный способ имеет ряд недостатков. Во-первых, высокая температура плавления связующего материала даже при достаточно большом расходе карбоната натрия приводит к повышенному угару углерода в процессе металлизации и, как следствие, уменьшению степени извлечения металла из окалины. Во-вторых, получаемые брикеты недостаточно прочны, а также влагонестойчивы, что требует создания специальных условий хранения и завалки в плавильные печи. Кроме того, при использовании замасленной окалины данный способ не обеспечивает получение прочных брикетов, поскольку водный раствор жидкого стекла, обеспечивающий сухую прочность брикета, не имеет физико-химического взаимодействия с масляной пленкой.

Известен способ брикетирования железосодержащих отходов в виде окалины для плавки [4], в котором предварительно подготовленную окалину смешивают с измельченным углеродсодержащим материалом и связующим, включающим кремнесодержащий материал в виде спеченного и измельченного керамзита, карбонат щелочного металла и гидрокарбонат щелочного металла; затем осуществляют обработку полученной смеси отвердителем, включающим водный раствор жидкого стекла, кремнефтористый натрий и наполнитель в виде кислого пылевидного минерала, например керамзитовой пыли, прессование и последующую сушку. При использовании замасленной окалины ее предварительно обрабатывают силикатно-известковым раствором, содержащим известь в количестве 0,5–2,5 мас. % на 1 мас. % масла, которую добавляют к водному раствору жидкого стекла плотностью 1100–1150 кг/м<sup>3</sup>, при их соотношении 1:2–1:3, с последующим гранулированием и сушкой при температуре от 200 до 250 °С. Однако способ характеризуется высокой трудоемкостью реализации. Помимо этого низкая основность материала брикета не позволяет при плавке эффективно удалять из металла серу и фосфор.

Авторы [5] предлагают брикет для металлургического передела, включающий железосодержащий материал (смесь оксидов железа природного или промышленного происхождения с металлическими производственными отходами), углеродсодержащее вещество (отходы производства графитовых электродов) и связующее, отличающийся тем, что связующее из-

готовлено из смеси строительного цемента и пластифицирующей воздухововлекающей добавки – адипинового щелочного пластификатора, имеющего химическую формулу  $\text{COOH}(\text{CH}_2)_4\text{COONa}$ . Гидрофильность брикета в ходе хранения, интенсивное шлакообразование при плавке из-за наличия в составе цемента, а также повышенная температура плавления по причине образования при нагреве тугоплавких соединений типа  $n(\text{CaO})\text{SiO}_2$  в конечном итоге снижает количество полезного тепла, идущего непосредственно на расплавление металлической шихты, замедляет процесс плавки и снижает производительность печи.

Брикет для производства чугуна и стали, включающий стальную окалину, углеродсодержащий материал (электродный бой) и связующее, отличающийся тем, что в качестве углеродсодержащего материала он содержит электродный бой, а в качестве связующего – смесь диоксида кремния, оксида кальция, оксида натрия и оксида алюминия [6], также имеет ряд недостатков. К основным можно отнести следующие. Наличие в его составе целой линейки материалов, взятых в определенных соотношениях, а также необходимость их предварительного измельчения перед прессованием до размеров регламентированной фракции, проведения обжига в печи в течение 0,5–1,0 ч при 700–1000 °С с последующим охлаждением на воздухе повышают трудоемкость, длительность и стоимость изготовления брикета; использование в ходе изготовления брикета жидкого стекла для обеспечения его механической прочности ведет к образованию «камня» силикат-глыбы (окускованию), а по ходу плавки – к повышенному шлакообразованию, что неизбежно увеличивает время плавки. Присутствие в составе брикета в качестве углеродсодержащего вещества боя графитовых электродов в количестве до 30 % по массе ведет к загрязнению выплавляемого металла примесью серы.

Исследователи [7] предлагают способ подготовки мелкой замасленной окалины к переработке, включающий отделение от окалины свободного масла и воды, смешивание мелкой замасленной окалины со связующим, в качестве которого используют аморфный водный кремнезем (например, опоку, трепел, диатомит, синтетическую кремнекислоту) предпочтительно в соотношении к окалине (0,05–0,15):1, последующее смешивание с крупной окалиной прокатного производства в соотношении 1:(0,05–20),

введение в смесь шлакообразующих добавок в виде известняка или гашеной извести в соотношении (1–2):1 к массе кремнеземного связующего и углеродсодержащих компонентов предпочтительно в виде коксовой мелочи в соотношении (0,1–0,4):1 к массе окалины, брикетирование смеси при давлении 5–50 МПа и термоупрочнение полученных брикетов. Недостатками способа являются низкая основность материала брикета, ограничивающая проведение десульфурации и дефосфорации при ведении плавки, а также высокие энергозатраты, связанные с операциями прессования и высокотемпературного (до 1100 °С) термоупрочнения.

Известен способ окускования мелкодисперсных железосодержащих материалов для металлургического передела с использованием органического связующего, в котором железосодержащий материал (в качестве железосодержащего материала используют железорудный концентрат, железную руду, шламы металлургического производства, измельченную окалину и другие мелкодисперсные железосодержащие материалы) и связующее смешивают, осуществляют агрегирование смеси и упрочнение полученных агрегатов. В качестве связующего материала используют синтетический сополимер акриламида и акрилата натрия, в котором мольная доля акрилата натрия может составлять от 0,5 до 99,5 %, молекулярная масса в диапазоне от 1–104 до 2–107. Дозировка синтетического сополимера акриламида и акрилата натрия составляет от 0,02 до 0,10 кг на тонну железосодержащего материала. Сополимер акриламида и акрилата натрия может быть использован в виде сухого порошка, раствора, эмульсии, суспензии или аэрозоля, в чистом виде или в смеси с дополнительным материалом [8].

Однако способ многооперационен, необходимо применять специальное технологическое оборудование для реализации. Агрегирование смеси и упрочнение полученных агрегатов характеризуются трудоемкостью и энергоемкостью. Кроме того, сложна дозировка и высока стоимость компонентов органического связующего.

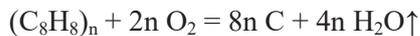
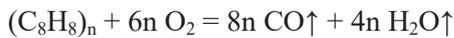
Авторами данной статьи была поставлена задача получения компактного, удобного для хранения и транспортировки агрегата (компакт, или брикет) из мелкодисперсных железосодержащих материалов, успешно выполняющего

функции компонента шихты при ваграночной и доменной плавке чугуна.

Был предложен способ компактирования мелкодисперсных железосодержащих материалов для металлургического передела, включающий смешивание частиц, по крайней мере, одного железосодержащего материала и связующего; агрегирование смеси и упрочнение полученных агрегатов предусматривает применение термопластичного материала в количестве от 20 до 100 г на килограмм железосодержащего материала, а агрегирование смеси и упрочнение полученных агрегатов проводят одновременно в закрытой пресс-форме под воздействием давления и температуры не ниже температуры размягчения термопластичного материала [9]. В качестве связующего могут применяться отходы термопластичного материала, измельченные до фракции не более 2,0 мм, в том числе измельченные отходы пенополистирола. В последнем случае агрегирование и упрочнение смеси осуществляют методом внутреннего теплового удара подачей острого перегретого водяного пара под избыточным давлением 0,2–0,3 МПа. В составе смеси может быть использован дополнительный материал, измельченный до фракции не более 2,0 мм, в том числе бентонитовые или иные виды глин, известняк, доломитизированный известняк, цемент, доломит, боксит, мел, мергель, кокс, коксик, уголь, угольная пыль, торф, а также их композиции.

Термопластичные материалы (термопласты) – это высокомолекулярные углеводороды, которые при обычной температуре находятся в твердом состоянии, однако при нагреве выше температуры их размягчения проявляют свойства связующих и способны обратимо переходить в высокоэластичное и далее в вязкотекучее состояние, что обеспечивает возможность их формования различными методами, в том числе давлением. Среди наиболее широко применяемых термопластов невысокого класса опасности можно выделить полиэтилены низкой плотности (и высокого давления, ПЭНП, ПВД, LDPE), полиэтилены высокой плотности (и низкого давления, ПЭВП, ПНД, НРДЕ), полипропилены (PP, ППП), полистиролы (PS, ПС) и поливинилхлориды (PVC, ПВХ). При рабочих температурах ведения ваграночной плавки чугуна термопласты в условиях ограниченного доступа кислорода испытывают термодеструкцию, разлагаясь на мономеры и далее на водя-

ной пар и монооксид углерода или сажистый углерод, способствующие восстановлению железа из его окислов, содержащихся в железосодержащих компонентах шихты, например, для полистирола наиболее вероятны химические реакции:



При этом летучие продукты термодеструкции термопластов способствуют разрушению агрегата (компакт, или брикет), увеличению поверхности контакта материалов шихты и тем самым интенсифицируют процесс плавки.

Помимо функции связующего, проявляющейся при агрегировании смеси, термопластичный материал после приобретения агрегатом (компакт, или брикет) в пресс-форме необходимой манипуляторной прочности играет роль своеобразной упаковки, способствующей сохранению его геометрии и предотвращению осыпаемости.

Применение термопластичного материала в количестве менее 20 г на килограмм железосодержащего материала не обеспечивает полного покрытия связующим поверхности частиц последнего. Напротив, превышение дозировки связующего над уровнем 100 г на килограмм железосодержащего материала необоснованно снижает содержание железа в агрегате (компакт, или брикет).

Загрузка смеси железосодержащего материала и связующего в закрытую пресс-форму с последующим воздействием на смесь температуры и давления обеспечивает возможность реализовать одновременные формование и упрочнение агрегата (компакт, или брикет) необходимых геометрии и размеров.

Применение в составе смеси железосодержащего материала и связующего, измельченных до фракции не более 2,0 мм, обусловлено тем, что в противном случае поверхность получаемого агрегата (компакт, или брикет) становится неровной, что существенно повышает его осыпаемость и вероятность выкрашивания при хранении и транспортировке к месту использования. Кроме того, как показал опыт, использование в составе смеси компонентов с размерами частиц более 2,0 мм способствует быстрому изнашиванию контактирующих с ней поверхностей технологического оборудования и оснастки, тем самым снижая их эксплуатационный ресурс. В этой связи в случае применения в со-

ставе смеси отходов термопластичного материала или дополнительных материалов их требуется предварительно измельчать до указанного размера частиц.

Возможность применения в составе агрегата (компакт, или брикет) дополнительных материалов, в том числе бентонитовых или иных видов глин, известняка, доломитизированного известняка, цемента, доломита, боксита, мела, мергеля, кокса, коксика, угля, угольной пыли, торфа, а также их композиций, подтверждается рядом работ [10–12].

Использование отходов при реализации заявленного способа обеспечивает улучшение экологической ситуации, поскольку исключает необходимость их захоронения на специальных полигонах.

Для реализации варианта способа с использованием измельченных отходов термопластичного материала допустимо применять как технологическое оборудование (термопластавтоматы) и оснастку для литья термопластов, так и компакторы отходов, серийно выпускаемые промышленностью.

Особый случай – применение в качестве связующего смеси измельченных отходов пенополистирола. Полистирол относится к группе синтетических полимерных продуктов класса термопластов. Благодаря термопластичности полистирола удается в 10–12 раз увеличить его плотность, не используя для этого значительных деформирующих нагрузок. Пенополистирол – это полистирол, вспененный воздухом. Данный материал не содержит волокон и не является источником вредной пыли, что позволяет характеризовать его как экологичный. Измельченные отходы пенополистирола, или крошка, имеют размер до 2,0 мм. Насыпная плотность крошки составляет от 550 до 560 кг/м<sup>3</sup>. Температура размягчения пенополистирола – 90–95 °С; температура плавления – 240 °С.

Зачастую данный материал применяется в практике литья по газифицируемым моделям [13]. Так, из пенополистирола методом внутреннего теплового удара успешно изготавливаются разовые термоудаляемые литейные модели. Для этого во внутреннюю полость закрытой пресс-формы, предварительно заполненную гранулами пенополистирола, через инжектор подается острый перегретый водяной пар под избыточным давлением 0,2–0,25 МПа. Особенность такого пара заключается в том, что изначально он имеет температуру 100 °С и конден-

сируется непосредственно на поверхности частиц нагреваемого материала.

Идея предложенного авторами статьи варианта заключается в следующем: принципиальная схема сохраняется с той лишь разницей, что внутренняя полость пресс-формы заполняется предварительно подготовленной смесью мелкодисперсного металлосодержащего материала и крошки пенополистирола, а верхний предел избыточного давления острого водяного пара с учетом этого обстоятельства повышают до уровня 0,3 МПа.

Агрегирование и упрочнение агрегата (компакт, или брикет) происходит в результате фильтрации пара через поры, его расширения, передачи тепла частицам смеси, обволакивания связующим частиц металлосодержащего материала и спекания. Образующийся конденсат отесняется частицами смеси к периферии и удаляется через венты в стенках пресс-формы. Поскольку процесс саморегулируемый, по мере формирования и упрочнения агрегата (компакт, или брикет) выход пара через венты пресс-формы прекращается, что можно наблюдать визуально. Это упрощает управление процессом, по окончании которого пресс-форма охлаждается водой или воздушным потоком, осуществляется небольшая выдержка и агрегат (компакт, или брикет) извлекается из нее. Геометрия и размеры агрегата (компакт, или брикет) определяются конфигурацией внутренней полости пресс-формы.

Опытно-промышленное опробование эффективности предложенного решения проводилось на площадке одного из предприятий Приволжского федерального округа. Изготавливали агрегаты (компакт, или брикет) размерами 150x100x60 мм. Рассматривали три варианта.

В первом варианте в качестве металлосодержащего материала брали стальную прокатную окалину незамавленную размером до 2,0 мм, содержащую до 70 % железа, из отвалов АО «Выксунский металлургический завод» (г. Выкса, Нижегородская область), в качестве связующего – полипропилен низкого давления марки 21020-02, сорт 1, ГОСТ 26996-86, имеющий температуру размягчения 140 °С и температуру плавления 175 °С, в гранулах размером 2,0 мм. Для изготовления агрегатов применяли термопластавтомат MIR RMP 135-360 (Италия). Металлосодержащий материал вместе со связующим через воронку загружали в экструдер машины в соотношении 40 г связующего на ки-

лограмм железосодержащего материала, где проходило их смешивание шнековым смесителем и нагрев до температуры 190–200 °С, при которой в течение короткого времени образовывался текучий полимерный расплав и произошло перемещение расплава к соплу машины для впрыска в пресс-форму. После выдержки в пресс-форме для завершения пенообразования и окончательного затвердевания готовый агрегат (компакт, или брикет) извлекался и цикл повторялся. При этом продолжительность производственного цикла не превышала 1,5–2,0 мин.

Во втором варианте, в отличие от первого, в качестве связующего брали измельченные до размера менее 2,0 мм отходы полиэтилена высокой плотности, имеющего температуру размягчения до 110 °С и температуру плавления около 135 °С, которые смешивали с тем же металлосодержащим материалом в экструдере машины при температуре 150 °С в соотношении 80 г связующего на килограмм железосодержащего материала.

Третий вариант предполагал в сочетании с тем же металлосодержащим материалом, как и в первом варианте, в качестве связующего использование крошки пенополистирола размером фракции до 2,0 мм. Смесью металлосодержащего материала и связующего в соотношении 30 г связующего на килограмм железосодержащего материала загружали в пресс-форму и закрывали, после чего устанавливали ее в стерилизатор конструкции завода «АКС» (г. Санкт-Петербург) и через инжектор подавали во внутреннюю полость пресс-формы острый водяной пар с избыточным давлением 0,3 МПа. После прекращения выхода пара через венты в стенках пресс-формы процесс останавливали, пресс-форму охлаждали водой, а по окончании выдержки в течение 2–3 мин агрегат (компакт, или брикет) извлекали.

Контролировали осыпаемость, компактность (стабильность геометрии при транспортировке и выполнении разгрузочно-погрузочных операций), и влагосодержание агрегатов (компакт, или брикет), полученных по всем трем вариантам по 3 штуки для каждого варианта.

Компактность агрегата оценивалась по специальной шкале, действующей на предприятии. Ударные нагрузки на агрегат (компакт, или брикет) при проведении испытаний на осыпаемость имитировались падением агрегата с высоты 50 см на стальную плиту. Влагосодержание контролировалось весовым методом после

погружения агрегата на 1 мин в емкость с водой комнатной температуры.

Результаты проверки приведены в таблице ниже.

В таблице представлены усредненные значения показателей для каждого из трех вариантов реализации заявленного способа. Для срав-

нения ориентировались на эталонный уровень характеристик агрегата, принятых на одном из предприятий Нижегородской области. В итоге все характеристики полученных агрегатов (компакт, или брикет) по всем трем вариантам оказались соответствующими эталонному уровню.

Результаты испытаний агрегатов (компакт, или брикет)

Номер варианта	1	2	3	Эталонный уровень, установленный предприятием
Осыпаемость, % масс.	3	3	8	10
Компактность*	Хорошая	Хорошая	Удовлетворительная	Удовлетворительная
Влагосодержание, % масс.	0	0	3	8

Примечание: использовали следующую шкалу отклонений от исходной геометрии после транспортировки и проведения разгрузочно-погрузочных операций при оценке компактности агрегатов: менее 5,0 % – отличная; менее 10,0 % – хорошая; менее 20,0 % – удовлетворительная; 20,0 % и более – неудовлетворительная.

В условиях действующего производства проводили серию плавок чугуна марки СЧ20 ГОСТ-1412 в газовой вагранке с содержанием в шихте 20 % масс. агрегатов (компакт, или брикет), полученных по каждому из трех вариантов.

По результатам проведенного химического анализа полученного чугуна содержание примесей серы в металле оказалось равным соответственно 0,07, 0,10 и 0,08 % при использовании агрегатов (компакт, или брикет), полученных по первому, второму и третьему вариантам реализации заявленного способа при допустимом содержании примесей серы до 0,15 % согласно требованиям стандарта.

### Выводы

Практическая проверка подтвердила эффективность способа, предложенного авторами данной статьи. При этом материал дешев и компактен. Агрегат (компакт, или брикет) характеризуется минимальными осыпаемостью и влагосодержанием. Применение данного варианта экологично, при этом допустимый уровень содержания серы в выплавляемом чугуне не превышает. В настоящее время техническое решение, предложенное авторами данной статьи, проходит процедуру патентования.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пат. 2352648 Российская Федерация, МПК С22 В1/243. Шихта для изготовления брикетов для металлургического производства [Текст] / Гриншпун Э. И. [и др.]; заявитель и патентообладатель Иностранное дочернее общество с ограниченной ответственностью «Транс Ворлд Технолоджи». – № 2007107674/02; заявл. 01.03.2007; опубл. 20.04.2009, Бюл. № 11.

2. Пат. 2441925 Российская Федерация, МПК кл. С22В 1/243, С22В 1/248. Брикет для выплавки чугуна и стали [Текст] / Сироткин С. Н. [и др.]; заявитель и патентообладатель ООО НТЦ «Трубметпром». – № 2010112546/02; заявл. 31.03.2010; опубл. 10.02.2012, Бюл. № 4.

3. Пат. 2154680 Российская Федерация, МПК С22В 1/243, С22В 7/00. Способ подготовки шихтового материала в виде брикетов к плавке [Текст] / Агеев Е. Е. [и др.]; заявитель и патентообладатель Московский государственный вечерний металлургический институт. – № 99104430/02; заявл. 05.03.1999; опубл. 20.08.2000, Бюл. № 23.

4. Пат. 2321647 Российская Федерация, МПК С22В 1/242, С22В 1/245. Способ брикетирования железосодержащих отходов в виде окалины для плавки [Текст] / Салех А. И. Ш., Грицишин А. М. [и др.]; заявитель и патентообладатель ООО «НЕФТЕГАЗ-сталь – ЭНВК». – № 2006124364/02; заявл. 06.07.2006; опубл. 10.04.2008, Бюл. № 10.

5. Пат. 2228377 Российская Федерация, МПК С22 В1/242. Брикет для металлургического передела [Текст] / Дорофеев Г. А. [и др.]; заявитель и патентообладатель «Научно-производственное малое предприятие "Интермет-Сервис"». – № 2002114840/02; заявл. 06.06.2002; опубл. 10.05.2004, Бюл. № 13.

6. Пат. 2083681 Российская Федерация, МПК С21 С5/06, С22 В1/24, С22 В1/242. Брикет для производства чугуна и стали [Текст] / Агеев Е. Е. [и др.]; заявитель и патентообладатель Волгоградский государственный технический университет. – № 9494025978; заявл. 12.07.1994; опубл. 10.04.2003, Бюл. № 10.

7. Заявка 2012143444/02 Российская Федерация, МПК С22В 1/243. Способ подготовки замасленной окалины к переработке [Текст] / Казанцев В. И. [и др.]; заявитель и патентообладатель Казанцев В. И. [и др.]. – № 2012143444/02; заявл. 10.10.2012.

8. Пат. 2272848 Российская Федерация, МПК С22В 1/244. Способ окускования мелкодисперсных железосодержащих материалов для металлургического передела с использованием органического связующего [Текст] / Зорин С. Н. [и др.]; заявитель и патентообладатель ЗАО «Экополипром». – № 2005107377/02; заявл. 17.03.2005; опубл. 27.03.2006, Бюл. № 9.

9. Заявка 2024115351 Российская Федерация, МПК С22 В1/244. Способ компактирования мелкодисперсных железосодержащих материалов для металлургического

передела [Текст] / Леушин И. О. [и др.] ; заявитель и патентообладатель Нижегородский государственный технический университет им. П. Е. Алексеева. – № 2024115351 ; заявл. 05.06.2024.

10. Переработка и утилизация промышленных отходов Челябинской области / И. П. Добровольский, И. Я. Чернявский, А. Н. Абызов, Ю. Е. Козлов. – Челябинск, 2000. – 256 с.

11. Брикетты из мелкодисперсных отходов металлур-

гического и коксохимического производств – экономически выгодная замена традиционной шихты металлургических переделов / В. И. Катинев, Е. Ю. Барсукова [и др.] // *Металлург.* – 2002. – № 10.

12. Использование железокочковых брикетов на цементной связке / А. С. Белкин, Ю. С. Юсфин, И. Ф. Курунов [и др.] // *Металлург.* – 2003. – № 4.

13 Шуляк, В. С. Литье по газифицируемым моделям / В. С. Шуляк. – СПб. : Профессинал, 2007. – 408 с.

УДК 669.713.7(07)

DOI: 10.35211/1990-5297-2024-7-290-88-91

*О. Б. Крючков, С. В. Жемчужнов*

**ВЛИЯНИЕ АНТИПРИГАРНЫХ ПОКРЫТИЙ  
НА КАЧЕСТВО АЛЮМИНИЕВЫХ СЛИТКОВ,  
ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛУНЕПРЕРЫВНОЙ РАЗЛИВКОЙ**

**Волгоградский государственный технический университет**

e-mail: olegk@vstu.ru

Приведены результаты исследования влияния разделительного покрытия, наносимого на футеровку камеры фильтрации на литейном комплексе при производстве цилиндрических слитков диаметром 0,127 м и длиной 5 м из сплава 6060, получаемых полунепрерывной разливкой, на качество слитков и состояние поверхности футеровки. Также приведены состав исследуемого покрытия, методика его приготовления и нанесения на футеровку камеры фильтрации. Установлено, что после отливки партии цилиндрических слитков и осмотра камеры фильтрации в ней не обнаружено наличия налипания остатков металла на футеровку и изменения цвета покрытия камеры ниже уровня металла. Отбор трех темплетов с верхней, донной и средней частей экспериментальных алюминиевых слитков для изготовления микрошлифов не выявил наличия дефектов структуры и неметаллических включений.

*Ключевые слова:* разделительное покрытие, футеровка камеры фильтрации, качество цилиндрических слитков из сплава 6060, полунепрерывная разливка

*O. B. Kryuchkov, S. V. Zhemchuzhnov*

**THE EFFECTS OF NON-STICK COATINGS ON QUALITY ALUMINUM  
INGOTS OBTAINED SEMI-CONTINUOUS POURING**

**Volgograd State Technical University**

The results of the study of the effect of the separation coating applied to the lining of the filtration chamber at the foundry complex in the production of cylindrical ingots with a diameter of 0.127 m and a length of 5 m from alloy 6060 obtained by semi-continuous casting on the quality of ingots and the condition of the lining surface are presented. The composition of the coating under study, the methods of its preparation and application to the lining of the filtration chamber are shown. It was found that after casting a batch of cylindrical ingots and inspecting the filtration chamber, there was no evidence of metal residues sticking to the lining, the color of the chamber coating below the metal level did not change. The selection of three templets from the upper, bottom and middle parts of experimental aluminum ingots for the manufacture of micro-grinders did not reveal the presence of structural defects and non-metallic inclusions.

*Keywords:* separation coating, lining of the filtration chamber, quality of cylindrical ingots made of alloy 6060, semi-continuous casting

Состояние поверхности цилиндрических алюминиевых слитков, полученных, например, с помощью полунепрерывной разливки, влияет на их качество, включающее точность размеров и снижение припусков на механическую обработку; уменьшение трудоемкости на очистку

поверхности слитков и повышение свойств металла за счет устранения возможного попадания материала защитных покрытий в его объем.

Формирование поверхностного слоя слитка зависит от физико-химического взаимодействия алюминия с поверхностью кристаллизатора;

температуры заливки, размеров слитка и материала защитного покрытия, наносимого на внутреннюю поверхность кристаллизатора и лоток, по которому жидкий алюминий поступает в форму. Разделительные покрытия должны устранять образование задиров и привара материала отливки к поверхности кристаллизатора, соответствовать необходимым санитарно-гигиеническим условиям труда в цехе. Эффективность производства зависит от состава защитных покрытий, способов их нанесения с помощью автоматизированных систем управления, а также – сокращения выделения вредных веществ в рабочую зону [1, 2].

Первоначально в качестве защитных покрытий использовались натуральные природные компоненты – животные жиры и растительные масла, нанесение которых на поверхность литейной оснастки осуществляли с помощью «квача» или «щетки-сметки». Одновременно появляются смазки на основе нефтепродуктов (минеральные масла, побочные продукты переработки нефти), которые наносятся на поверхность при помощи «квача».

В дальнейшем появляются разбавляемые водой разделительные покрытия (водоэмульсионные), которые состоят из основы, наполнителя, поверхностно-активных веществ и разбавителя. Применение таких покрытий связано с более высокими технологическими свойствами: разделяющими, смазывающими, адгезионными и эрозионными. Кроме того, использование водоэмульсионных смазок позволило механизировать процесс их нанесения на литейную оснастку с помощью пистолетов-распылителей и форсунок, а также – кардинально снизить количество вредных выбросов в рабочую зону, что привело к улучшению санитарно-гигиенических условий труда [3, 4].

До настоящего времени разделительные покрытия представляют собой многокомпонентные системы, состоящие из основы, наполнителя, растворителя (разбавителя), технологических (антифрикционных, противоизносных, противозадирных), а также эксплуатационных (стабилизаторов эмульсий, бактерицидных, пеногасительных, антивоспламеняющих) присадок.

Удовлетворительную работу разделительного покрытия главным образом определяет ее основа. В качестве основы водоэмульсионных разделительных покрытий [5-7] могут выступать: растительные масла, животные жиры, продукты переработки нефти, кремнийоргани-

ческие соединения, галогениды углерода и др. С 1980 по 1990 годы в качестве разделительных покрытий использовали жировые покрытия на основе парафина, церезина, озокеритина, петралатума и стеарина, которые суммарно составляли 30 %, а водоэмульсионные покрытия на основе растительных масел, животных жиров, нефтепродуктов и кремнийорганических соединений – 70 %.

На рис. 1 представлена диаграмма количественного использования разделительных покрытий с 1990 по 2000 годы, в соответствии с которой использование жировых покрытий на основе парафина, церезина, озокеритина, петралатума и стеарина снизилось с 30 до 16 %, а использование водоэмульсионных покрытий на основе растительных масел, животных жиров, нефтепродуктов, кремнийорганических соединений с порошкообразным наполнителем возросло до 76 %, и дополнительно появились сухие разделительные покрытия с порошкообразным наполнителем, составившие 8 %.

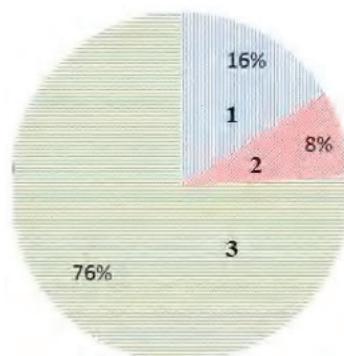


Рис. 1. Диаграмма количественного использования разделительных покрытий с 1990 по 2000 годы: 1 – жировые; 2 – сухие с порошкообразным наполнителем; 3 – водоэмульсионные

#### Материал исследований

В настоящей работе в качестве материала для исследования использовались:

- алюминиевые цилиндрические слитки диаметром 0,127 мм и длиной 5 м из сплава 6060 по ТС 443-04-119;
- футеровка камеры фильтрации ПКФ;
- разделительные огнеупорные покрытия по ТУ 23.20.13-254-65566681-20 производства ООО «ГЛОБАЛ КЕМИКЛ», представляющие собой густую жидкость светло-зеленого цвета, без резкого неприятного запаха: суспензия марки «Syncast BN» и разделительное покрытие «Каолин КР-1», составы которых приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

## Химический состав разделительного покрытия «Synicast BN»

Основные технические данные	Требования технических условий, %	Типичный анализ, %
1. Нитрид бора, не менее	98,0	98,9
2. Нитрид бора вюрцитный, не менее	95,5	96,1
3. Нитрид бора графитоподобный (турбостратный и кристаллический), не более	2,5	2,0
4. Нитрид бора графитоподобный кристаллический, не более	0,3	0,1
5. Углерод, не более	0,3	0,2
6. Оксид бора, не более	0,15	0,05
7. Железо, не более	0,1	0,02
8. Влага, не более	0,5	0,2
9. Карбид бора (B <sub>4</sub> C), % не более	0,5	–
10. Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	7	–
11. Ситовый анализ 100 % через сетку 45мкм	–	–

Таблица 2

## Химический состав разделительные покрытия «Каолин КР-1»

Параметр	Содержание
1. Массовая доля оксида железа (%), не более	1,2
2. Массовая доля оксида серы (%), не менее	0,3
3. Массовая доля остатка на сетке № 014, (%) не более	0,02
4. Массовая доля остатка на сетке № 0056, (%) не более	0,02
5. Массовая доля влаги, (%) не более	0,7

**Методика исследования**

Методика исследования включает:

- приготовление защитного огнеупорного покрытия путем его разведения в воде при соотношении: 1 часть суспензии «Synicast BN» и 3 части воды (1:3) с тщательным перемешиванием;
- подготовку футеровки камеры фильтрации ПКФ;
- очистку от стандартно применяемого разделительного покрытия;
- прогрев поверхности футеровки камеры фильтрации горелкой SELEE в течение 6 минут до температуры 150–200 °С;
- нанесение краскопультом на футеровку равномерным слоем без подтеков рабочего раствора разделительного покрытия «Synicast BN» зеленого цвета;
- отливку цилиндрического слитка и осмотр камеры фильтрации на предмет обнаружения слоев пленки алюминиевого сплава, наличия налипания остатков металла на футеровку, цвет покрытия камеры ниже уровня металла;

– отбор трех темплетов с верхней, донной и средней частей экспериментальных алюминиевых слитков для изготовления микрошлифов для контроля наличия дефектов структуры и неметаллических включений.

**Результаты исследования**

Испытания разделительного покрытия проводились на литейном комплексе при производстве цилиндрических слитков диаметром 0,127 м и длиной 5 м из сплава 6060 по ТС 443-04-119. Опытная поставка разделительного покрытия «Synicast BN» зеленого цвета в объеме 2 кг была выработана полностью – обработка всей поверхности футеровки камеры фильтрации ПКФ проводилась по необходимости, при значительной потере яркости цвета нанесенного покрытия. С использованием покрытия «Synicast BN» зеленого цвета было произведено 22 плавки.

От слитка, отлитого на второй плавке с использованием покрытия «Synicast BN» зеленого

цвета, были отобраны два темплета с донной части слитков. Анализ макрошлифов не выявил наличия дефектов структуры и включений.

Поверхность футеровки камеры фильтра-

ции ПФК, обработанной покрытием «Syncast BN», до и после литья была осмотрена совместно с представителями ООО «СМ-Сервис» (представлена на рис. 2).



До литья



После литья

Рис. 2. Поверхность футеровки камеры фильтрации ПФК, обработанной покрытием «Syncast BN», до и после литья

Результаты осмотра поверхности футеровки камеры фильтрации ПФК:

- на футеровке камеры фильтрации ПФК выявлены остатки тонкого слоя пленки алюминиевого сплава, легко отделяемого от поверхности;

- налипания остатков металла к футеровке не выявлено;

- ниже уровня металла покрытие сохранило зеленый цвет с небольшой потерей яркости;

- концентрация рабочего раствора покрытия «Syncast BN» (1:3) обеспечивает антипригарные свойства, сопоставимые с серийно применяемым покрытием.

- аналогично было испытано покрытие «Syncast BN» без добавления цветового пигмента. После литья цилиндрических слитков камера фильтрации ПФК была осмотрена: на ее футеровке остался тонкий слой пленки алюминиевого сплава, легко отделяемого от поверхности; налипания остатков металла к футеровке не выявлено. По опыту работы литейщиков с штатно применяемым антипригарным покрытием, также без добавления цветового пигмента, обработка футеровки раствором суспензии «Syncast BN» обеспечивает лучшее отделение металла от футеровки и снижение периодичности нанесения покрытия.

#### Выводы

На основании лабораторных исследований были предложены виды антипригарных покрытий взамен покрытия «BN Coating» производства ООО «Экораф». Прошла апробация

и окончательно предложены оптимальное антипригарное покрытие: суспензия марки «Syncast BN» с добавлением и без добавления цветового пигмента зеленого цвета. При использовании двух разделительных покрытий «Syncast BN» качество слитков по неметаллическим включениям при исследовании макрошлифов сопоставимо с серийно применяемым покрытием.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Галевский, Г. В. *Металлургия алюминия : Справочник по технологическим и конструктивным измерениям и расчетам* / Г. В. Галевский, М. Я. Минцис, Г. А. Сиразудинов ; Сибирский государственный индустриальный университет. – Новокузнецк : СибГИУ, 2010. – 235 с., ил.

2. Николаев, А. Ю. *Расчет цеха электролитического получения алюминия : Электронное текстовое издание* / А. Ю. Николаев, А. В. Суздальцев ; УрФУ им. первого президента России Б. Н. Ельцина. – Екатеринбург, 2013. – Режим доступа : [https://study.urfu.ru/Aid/Publication/13406/1/Niko-laev\\_Suzdalzcev.pdf](https://study.urfu.ru/Aid/Publication/13406/1/Niko-laev_Suzdalzcev.pdf).

3. Журавин, Ю. Д. *Электроснабжение цехов электролиза алюминия : учеб. пособие* / Ю. Д. Журавин, М. Я. Минцис, И. И. Музыченко // СибГИУ. – Новокузнецк, 2000. – 113 с.

4. Методика расчета выбросов загрязняющих веществ в атмосферу в цехах электролитического производства алюминия, оборудованных электролизерами с предварительно обожженными анодами. – Л.: ВАМИ, 1990. – 60 с.

5. *Нормы технологического проектирования алюминиевого производства (серии электролиза, установок газоочисток, цеха регенерации криолита)*. – ВНТП 25-86.

6. Бегунов, А. И. *Проблемы модернизации алюминиевых электролизеров* / А. И. Бегунов. – Иркутск : Изд-во ИрГТУ, 2000. – 85 с.

7. Ветюков, М. М. *Электрометаллургия алюминия и магния* / М. М. Ветюков, А. М. Цыплаков, С. Н. Школьников. – М. : Metallurgy, 1987. – 320 с.

УДК 621.74.02

DOI: 10.35211/1990-5297-2024-7-290-92-95

*Н. А. Кидалов, Н. Ю. Мирошкин, В. А. Гулевский, С. Н. Цурихин, К. К. Нургалиев***РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПРОПИТКИ УГЛЕГРАФИТА  
ВОДНЫМ РАСТВОРОМ ЭЛЕКТРОЛИТА МЕДНЕНИЯ\*****Волгоградский государственный технический университет**  
e-mail: lp@vstu.ru

Статья посвящена разработке способа пропитки пористого углеграфитового каркаса водным раствором электролита меднения. Экспериментально установлено, что при пропитке под атмосферным давлением процент заполнения открытых пор составил 9,7 % за 2 часа выдержки, при этом воздействие ультразвука позволило достичь заполнения 57,2 % за то же время. Углеграфитовые заготовки, выдержанные в электролите в течении 24 часов, показали 84 % заполнения открытых пор, а применение ультразвука позволило заполнить 98,3 % открытых пор за 8 часов выдержки.

*Ключевые слова:* пропитка, углеграфит, ультразвук, армирование, токосъемные контакты

*N. A. Kidalov, N. Yu. Miroshkin, V. A. Gulevsky, S. N. Tsurikhin, K. K. Nurgaliev***DEVELOPMENT OF A METHOD FOR IMPREGNATING CARBON GRAPHITE  
WITH AN AQUEOUS SOLUTION OF COPPER PLATING ELECTROLYTE****Volgograd State Technical University**

The article is devoted to the development of a method of impregnation of porous carbon graphite frame with aqueous solution of copper electrolyte. It is shown that at impregnation under atmospheric pressure the percentage of filling of open pores amounted to 9.7% for 2 hours of soaking, while the impact of ultrasound allowed to achieve filling of 57.2% for the same time. Carbon graphite billets aged in electrolyte for 24 hours showed 84% open pore filling, and the application of ultrasound allowed filling 98.3% of open pores in 8 hours of soaking.

*Keywords:* impregnation, carbon graphite, ultrasound, reinforcement, current collecting contacts

**Введение**

Проблема импортозамещения технологий изготовления расходных материалов, используемых в различных отраслях промышленности, становится все более актуальной. Одним из примеров таких материалов являются токосъемные элементы пантографов, электродвигателей, область применения которых распространена от бытовой техники и электроинструмента до автомобилей, тепло- и электровозов [1–3]. В условиях санкций от стран, где находятся предприятия, обладающие запатентованными технологиями и оборудованием, позволяющим изготавливать меднонаполненные композиты на основе углеграфита с высокими эксплуатационными свойствами, поставки токосъемных элементов отечественным потребителям осуществляются путем параллельного импорта, что приводит к существенным издержкам, удорожанию их продукции и снижению конкурентоспособности на мировом рынке. Поэтому разработка собственных альтернативных способов получения композитов на основе углеграфита является важнейшей задачей. Учитывая, что существующие технологии получе-

ния изделий из углеграфита, армированного медью, являются многостадийными процессами, реализация которых требует высокоточного и дорогостоящего оборудования [4–7], проведение исследований, направленных на разработку ресурсо- и энергосберегающего способа, позволяющего добиваться армирования углеграфитовой основы за счет применения менее затратной гальванической технологии, становится особенно актуальным. Однако одним из ключевых факторов при формировании металлических покрытий гальваническим способом является обеспечение контактирования обрабатываемого изделия с водным раствором электролита [8–10]. При этом для образования медного металлического покрытия на поверхностях открытых пор углеграфитового каркаса требуется обеспечить максимальное заполнение открытых пор водным раствором электролита [11, 12], для чего необходимо разрабатывать новые методики пропитки пористого каркаса электролитом меднения.

*Целью* работы являлось определение наиболее эффективного способа пропитки пористой углеграфитовой заготовки раствором элект-

© Кидалов Н. А., Мирошкин Н. Ю., Гулевский В. А., Цурихин С. Н., Нургалиев К. К., 2024.

\* Исследование выполнено за счет средств программы развития ВолГТУ «Приоритет 2030», в рамках научного проекта № 8/648-24

тролита меднения, позволяющего добиться наибольшего процента заполнения открытых пор.

#### Материал и методы исследования

Для проведения исследований были использованы углеграфитовые заготовки следующих габаритов: толщина – 25 мм; высота – 85 мм; ширина – 25 мм. Заготовки изготавливались из углеграфита марки АГ-1500, с общей пористостью 18 %, из которой открытая пористость составляла 14–15 %. Плотность используемого углеграфита – 1,700 г/м<sup>3</sup>. Средняя исходная масса образцов после их предварительной очистки от загрязнений с последующей сушкой в печи при температуре 200 °С до установления постоянной массы составила 105,7 г.

Для насыщения заготовок использовали наиболее распространенный раствор сернокислого электролита меднения следующего состава: медь сернокислая – 180 г/л; серная кислота – 80 г/л. При выборе электролита исходили из следующих критериев: доступность компонентов, необходимых для его приготовления; устойчивость при работе в условиях загрязнения электролита углеграфитовыми частицами; возможность работы при низких плотностях тока, что позволяет использовать доступные и распространенные источники тока (например, в виде зарядных устройств автомобильных аккумуляторов), а также низкая токсичность компонентов и готового раствора.

Насыщение углеграфитовых заготовок проводили двумя методиками: выдержка образцов в электролите под атмосферным давлением

и выдержка в растворе электролита, на который оказывается воздействие ультразвука.

Пропитку заготовок под воздействием ультразвука проводили при помощи ультразвуковой ванны ПСБ-2860-05 Экотон с мощностью ультразвукового генератора 150 Вт, снабженного двумя ультразвуковыми пьезоэлектрическими преобразователями частотой 22 кГц, при мощности колебаний 90 %.

После пропитки образцы взвешивались, и полученная масса сравнивалась с исходной, заранее измеренной перед пропиткой. По полученным данным производили расчет процента заполнения открытых пор заготовок согласно следующей формуле. Определение массы образцов проводили на лабораторных весах второго класса точности.

$$E = \frac{\text{Привес, \%}}{\text{Пористость, \%} \times k} \times 100,$$

где  $k$  – отношение плотности инфильтрата к плотности углеграфита.

#### Результаты и их обсуждение

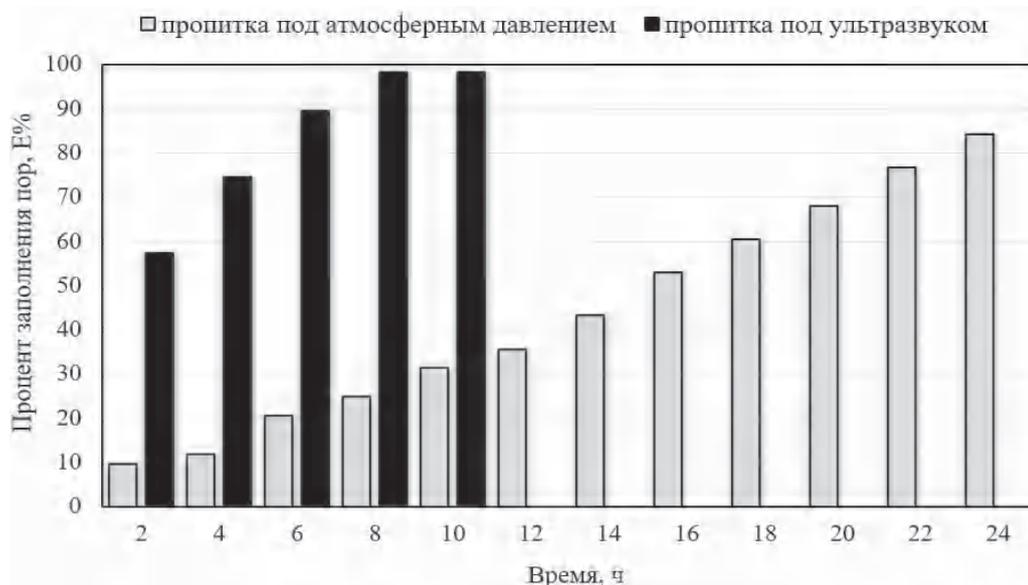
В результате исследований влияния времени на пропитку углеграфитовых заготовок водным раствором электролита меднения (см. таблицу ниже) при атмосферном давлении было установлено, что за 2 часа масса заготовок увеличилась на 0,9 % от исходной и продолжала увеличиваться при повышении времени выдержки. Максимальное повышение массы заготовок при таком способе составило 7,8 % при выдержке в течение 24 часов.

#### Изменение массы заготовок при атмосферной и ультразвуковой пропитке

Пропитка под атмосферным давлением			Пропитка под ультразвуком		
Время, ч	Масса после пропитки, г	Привес, %	Время, ч	Масса свободного насыщения, г	Привес, %
2	106,72	0,9	2	111,38	5,3
4	106,93	1,1	4	113,07	6,9
6	107,78	1,9	6	114,55	8,3
8	108,2	2,3	8	115,82	9,1
10	108,84	2,9	10	115,88	9,1
12	109,26	3,3	12		
14	110,01	4,0	14	–	–
16	110,95	4,9	16	–	–
18	111,69	5,6	18	–	–
20	112,43	6,3	20	–	–
22	113,28	7,1	22	–	–
24	114,02	7,8	24	–	–

При этом заготовки, пропитываемые под воздействием ультразвука, уже через 2 часа показали увеличение своей массы до 5,3 %, что в 5,8 раз выше, чем при первом способе пропитке. Увеличение времени выдержки позволило получить увеличение массы заготовок до 6,9 % за 4 часа; 8,3 % за 6 часов и 9,1 % за 8 часов обработки ультразвуком. Дальнейшее повышение времени обработки не привело к значительному росту массы углеграфитовых заготовок. Исходя из полученных данных, пропитка исследуемых образцов водным раствором электролита меднения более 8 часов нецелесообразна, поскольку не способствует повышению массы.

Полученные экспериментальные данные позволили произвести расчет процента заполнения электролитом открытых пор углеграфитовых заготовок. Как видно из гистограммы, приведенной на рисунке ниже, при пропитке под атмосферным давлением процент заполнения открытых пор составил 9,7 % за 2 часа выдержки, при этом воздействие ультразвука позволило достичь заполнения 57,2 % за то же время. Заготовки, выдержанные в электролите в течение 24 часов, показали 84 % заполнения открытых пор, а у образцов, подвергнутых ультразвуковой обработке, максимальное заполнение открытых пор составило 98,3 % за 8 часов выдержки.



Зависимости заполнения открытых пор углеграфитовых заготовок от времени выдержки при атмосферном давлении и под действием ультразвука

Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод о том, что воздействие ультразвука оказывает значительное влияние на заполнение открытых пор углеграфитовой заготовки. Такой эффект можно объяснить тем, что при воздействии ультразвука на жидкую среду пузырьки газов в электролите схлопываются и тем самым создают давление, в десятки раз превышающее атмосферное [13]. Это приводит к принудительному проникновению водного раствора электролита в открытые поры углеграфита и вытеснению из пор воздуха, который при пропитке в атмосферном давлении ограничивает проникновение жидкости в сердцевину углеграфитовой заготовки.

### Выводы

1. Экспериментально показано, что заготовки, пропитанные раствором электролита под воздействием ультразвука в течение 2 часов, увеличивают свою массу до 5,3 %, что в 5,8 раз выше, чем при пропитке при атмосферном давлении. Максимальный массовый привес заготовок, пропитанных при атмосферном давлении, составил 7,8 % за 24 часа выдержки заготовок. При этом заготовки, пропитанные под воздействием ультразвука в течение 8 часов, увеличивают свою массу до 9,1 %.

2. Выявлено, что наиболее высоким процентом заполнения открытых пор углеграфитовых заготовок водным раствором электролита мед-

нения обладают заготовки, пропитанные под воздействием ультразвука (98 %) в течение 8 часов, что является эффектом кавитации при действии ультразвука на раствор электролита.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Филков, А. С. Углеграфитовые материалы / А. С. Филков. – М. : Энергия, 1979. – 320 с.
2. Берент, В. Я. Перспективы улучшения работы сильноточного скользящего контакта «контактный провод – токосъемный элемент полоза токоприемника» / В. Я. Берент // Железные дороги мира. – 2002. – № 10. – С. 46–51.
3. Пропитка углеграфита металлическими сплавами : Монография / В. А. Гулевский, В. И. Антипов, Л. В. Виноградов, Н. А. Кидалов, А. Г. Колмаков ; ВолгГТУ. – Волгоград, 2017. – 271 с.
4. Гершман, И. С. Токосъемные углеродно-медные материалы / И. С. Гершман // Вестник ВНИИЖТ. – 2002. – № 5. – С. 16–20.
5. Ali, M. M. Composites materials for sustainable space industry: A review of recent developments / M. M. Ali, N. Nived // World Review of Science, Technology and Sustainable Development. – 2021. – N 2-3(17). – Pp. 172–196.
6. Wettability in metal matrix composites / M. Malaki, A. F. Tehrani, B. Niroumand, M. Gupta // Metals. – 2021. – N 7(1). – DOI:10.3390/met11071034.
7. Найдич, Ю. В. Закономерности контактного взаимодействия графита с расплавленными металлами / Ю. В. Найдич, Г. А. Колесниченко // Известия АН СССР, Металлы. – 1968. – № 4. – С. 220–230.
8. Гальванические покрытия в машиностроении : справочник : в 2 т. Т. 1 / под ред. М. А. Шлугера. – М. : Машиностроение, 1985. – 240 с.
9. Бельский, М. А. Электроосаждение металлических покрытий : справочник / М. А. Бельский, А. Ф. Иванов. – М. : Металлургия, 1985. – 288 с.
10. Вирблис, С. Гальванотехника для мастеров: справ. издание / С. Вирблис ; под ред. А. Ф. Иванова. – М. : Металлургия, 1990. – 208 с.
11. Пропитка углеграфита сплавом алюминия. Часть 1 / Н. Ю. Мирошкин, С. Н. Цурихин, Н. А. Кидалов, В. А. Гулевский // Цветные металлы. – 2023. – № 6. – С. 58–64. – DOI 10.17580/tsm.2023.06.08.
12. Пропитка углеграфита сплавом алюминия. Часть 2 / С. Н. Цурихин, В. А. Гулевский, Н. Ю. Мирошкин, Н. А. Кидалов // Цветные металлы. – 2023. – № 7. – С. 41–46. – DOI 10.17580/tsm.2023.07.05.
13. Новицкий, Б. Г. Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах (процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии) / Б. Г. Новицкий. – М. : Химия, 1983. – 192 с.

Ответственный за выпуск  
Наталья Ильинична **ГАБЕЛЬЧЕНКО**

Оригинал-макет и электронная версия издания  
подготовлены редакционно-издательским отделом  
Издательства ВолГТУ

Корректурa **Л. Н. Рыжих**  
Компьютерная верстка: **Е. В. Макарова**

---

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77–61113 от 19 марта 2015 г.  
Федеральной службы по надзору в сфере связи, информационных технологий  
и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

---

**Учредитель:**  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Волгоградский государственный технический университет» (ВолГТУ)

---

Адрес редакции и издателя: 400005, г. Волгоград, просп. В. И. Ленина, 28.  
Волгоградский государственный технический университет (ВолГТУ)  
Телефон: гл. редактор – (8442) 24-80-00  
**E-mail:** [ianovakov@vstu.ru](mailto:ianovakov@vstu.ru)

---

Темплан 2024 г. Поз. № 9ж. Дата выхода в свет 29.07.2024 г. Формат 60 x 84 1/8.  
Бумага офсетная. Гарнитура Times. Печать офсетная. Усл. печ. л. 11,16.  
Уч.-изд. л. 9,94. Тираж 100 экз. Свободная цена. Заказ № 386.

Отпечатано в типографии Издательства ВолГТУ  
400005, г. Волгоград, просп. В. И. Ленина, 28, корп. 7.