

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Южно-Уральский государственный университет»  
(национальный исследовательский университет)

*На правах рукописи*

ШАБУРОВ Андрей Дмитриевич

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ПРОТИВОФЛОКЕННОЙ ОБРАБОТКИ ПОКОВОК  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВНЕПЕЧНОГО ЗАМЕДЛЕННОГО ОХЛАЖДЕНИЯ  
В ТЕРМОСАХ С УЧЕТОМ ЭФФЕКТА ЗАХВАТА ВОДОРОДА ЛОВУШКАМИ

Специальность:

05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук,  
профессор Мирзаев Джалал Аминулович

Челябинск – 2013

## Оглавление

|                                                                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Введение.....                                                                                                                             | 4  |
| Глава 1. Обзор литературы.....                                                                                                            | 10 |
| 1.1 Флокены в стали.....                                                                                                                  | 10 |
| 1.1.1 Механизм образования флокенов.....                                                                                                  | 11 |
| 1.1.2 Влияние внутренних напряжений .....                                                                                                 | 18 |
| 1.1.3 Температура и инкубационный период образования флокенов .....                                                                       | 20 |
| 1.1.4 Характер расположения флокенов в поковках .....                                                                                     | 23 |
| 1.2 Влияние различных технологических факторов на образование флокенов в стали .....                                                      | 25 |
| 1.2.1 Химический и фазовый состав .....                                                                                                   | 25 |
| 1.2.2 Термическая обработка .....                                                                                                         | 29 |
| 1.3 Задачи исследования.....                                                                                                              | 32 |
| Глава 2. Водород и флокены в стали.....                                                                                                   | 35 |
| 2.1 Модель растворения водорода в тройных системах железо–водород–примесь замещения.....                                                  | 36 |
| 2.2 Оценка энергии связи атомов водорода и легирующего элемента на основе изменения коэффициента диффузии водорода при легировании .      | 43 |
| 2.2.1 Теория коэффициента диффузии водорода в сплавах Fe–Y–H .....                                                                        | 44 |
| 2.2.2 Расчёт энергий взаимодействия атомов водорода с легирующими элементами в $\alpha$ -железе на основе анализа коэффициента диффузии . | 45 |
| 2.2.3 Влияние легирующих элементов на давление водорода в микропорах .....                                                                | 49 |
| Выводы по главе 2.....                                                                                                                    | 55 |
| Глава 3. Внутренние напряжения и выделение водорода из стали .....                                                                        | 56 |
| 3.1 Внутренние напряжения в поковках .....                                                                                                | 57 |
| 3.1.1 Сравнение методов расчёта температурного поля поковок .....                                                                         | 57 |
| 3.1.2 Расчёт внутренних термических напряжений.....                                                                                       | 66 |

|                                                                                                                                  |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.2 Выделение водорода из крупных поковок при изотермическом отжиге.                                                             |     |
| Сопоставление теории и эксперимента .....                                                                                        | 86  |
| 3.3 Выделение водорода из стали при повышенных температурах .....                                                                | 94  |
| 3.3.1 Методика эксперимента .....                                                                                                | 94  |
| 3.3.2 Результаты опытов и их обсуждение .....                                                                                    | 97  |
| 3.4 К вопросу об инкубационном периоде образования флокенов .....                                                                | 101 |
| Выводы по главе 3.....                                                                                                           | 104 |
| Глава 4. Оптимизация режимов термической противоблокованной обработки .                                                          | 105 |
| 4.1 Разработка теории сокращения длительности противоблокованного отжига с использованием термосов замедленного охлаждения ..... | 105 |
| 4.1.1 Сокращение времени отжига при охлаждении поковок с постоянной скоростью.....                                               | 107 |
| 4.1.2 Сокращение времени отжига при замедленном охлаждении поковок послековки .....                                              | 111 |
| 4.1.3 Расчет с учетом реального закона охлаждения поковок .....                                                                  | 113 |
| 4.2 Теплообмен при охлаждении поковок в термосе .....                                                                            | 115 |
| 4.2.1 Теплофизический расчет охлаждения поковок в термосе .....                                                                  | 117 |
| 4.2.2 Экспериментальное подтверждение расчетов .....                                                                             | 120 |
| 4.3 Промышленное опробование и внедрение режимов противоблокованной обработки с использованием термосов-накопителей.....         | 125 |
| Выводы по главе 4.....                                                                                                           | 130 |
| Заключение .....                                                                                                                 | 132 |
| Библиографический список.....                                                                                                    | 134 |
| Приложение А. Расчет эффекта выделения водорода.....                                                                             | 146 |
| Приложение Б. Результаты ультразвукового контроля .....                                                                          | 149 |
| Приложение В. Защита интеллектуальной собственности.....                                                                         | 153 |
| Приложение Г. Акт внедрения и расчет экономического эффекта внедрения результатов диссертационной работы.....                    | 156 |

## Введение

**Актуальность темы.** Рост производства поковок на металлургических комбинатах уже давно столкнулся с трудностями, связанными с необходимостью проведением длительных изотермических отжигов при противоблоксной термообработке. Если ковка слитков занимает менее 30 мин, то отжиг поковок может длиться 100 и более часов. Возникает потребность в дополнительных печах, расходуется большое количество энергоресурсов и часов рабочего времени. В связи с этим возникла ясная необходимость в сокращении длительности самой ресурсозатратной операции – изотермического отжига – с гарантией отсутствия флокенов.

Один из путей сокращения длительности противоблоксной обработки, по мнению автора работы, может заключаться в проведении изотермического отжига при температуре  $A_{c1}-(20...40)^\circ\text{C}$  с сильно сокращенной продолжительностью и последующим очень медленным охлаждением поковок в теплоизолированных термосах. Для реализации этого способа необходимо проведение точных теплофизических расчетов охлаждения поковок в термосах и одновременное решение задачи о выделении водорода в такой мере, чтобы окончательная концентрация водорода не превышала 1,5–2,0 ppm и была безопасной с точки зрения образования флокенов. Неясным здесь остаётся влияние скорости охлаждения на термические напряжения в поковках, которые воздействуют на образование флокенов.

Другой способ заключается в создании в стали сильных ловушек водорода, которые могли бы уменьшить концентрацию диффузионно-подвижного водорода до аналогичного уровня. Такими ловушками, как показывают исследования советских и российских металлургов (П.В. Гельд, Р.А. Рябов, Д.Я. Дубовой, В.И. Шаповалов, Г.Н. Касаткин, П.В. Склюев, В.И. Архаров и др.), могут выступать атомы легирующих элементов, вакансии, дислокации, границы зерна, межфазные границы. В качестве аргумента, что такой путь вполне возможен, можно сослаться на «эффект Архарова» (подавление образования флокенов при легировании стали палладием). Разумеется, палладий является слишком дорогим леги-

рующим элементом, поэтому желательно подобрать его аналоги, которые могли бы исполнять роль сильных ловушек для атомов водорода.

Основной **целью** работы является разработка основ энергосберегающей обработки поковок, которая позволит экономить энергоресурсы и повысить производительность, сохранив при этом качество изделий. Другая цель работы заключалась в оценке энергии связи, определяющей степень перевода атомами легирующего элемента атомов водорода из диффузионно-подвижного в неподвижное состояние.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие **задачи**:

- Разработать теоретические основы энергосберегающей технологии противоблоксной обработки с использованием замедленного охлаждения стальных поковок различных марок в теплоизолированных колпаках (термосах), позволяющие научно обоснованно сокращать время отжига для удаления водорода.

- Произвести тепловой расчет термоса, на основе которого можно усовершенствовать конструкцию, уменьшив до предела тепловые потери.

- Провести расчеты температурных полей непрерывно охлаждаемых с различными скоростями поковок и оценить внутренние напряжения в них с учетом и без учета релаксации термических напряжений.

- Проанализировать изменение концентрации водорода в поковках в ходе противоблоксного отжига.

- Изучить кинетику выделения водорода из стали при изотермических выдержках при различных температурах ниже точки  $A_{c1}$ , сопровождающихся  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращением.

- На основе экспериментальных данных о растворимости в сплавах железа и коэффициентах диффузии водорода рассчитать энергию связи атомов водорода и легирующего элемента, которая выступает в роли показателя степени захвата атомами легирующего элемента атомов водорода.

- Оценить, как добавки легирующих элементов повлияют на величину давления водорода в микропорах.

**Научная новизна:**

1. Развита теория диффузионного выделения водорода из стали в процессе охлаждения поковок в термосе с небольшой скоростью. Получена точная формула для времени, на которое можно уменьшить длительность противоблоксного изотермического отжига в печах при использовании термосов.

2. Исследованы процессы ползучести при различных температурах и напряжениях в стали 40ХГМ и получено уравнение ползучести, позволяющее рассчитать эффекты релаксации напряжений при использовании программного комплекса ANSYS.

3. Выполнен расчет напряжений, возникающих при охлаждении поковок от температуры изотермического отжига до комнатной с учетом и без учета релаксации напряжений. Учёт эффекта релаксации оказывает существенное влияние на распределение напряжений и уменьшает их величину. Данный эффект приводит к смене знака от растяжения к сжатию на поверхности поковки и тем самым препятствует образованию здесь флокенов;

4. Различными методами рассчитаны энергии связи атомов легирующего элемента и водорода для широкой группы элементов в стали, которую можно рассматривать как параметр захвата легирующим элементом атомов водорода.

5. Проведен тепловой расчет термоса, важный для оптимизации конструкции и позволяющий выявить места тепловпотерь.

Таким образом, в теоретическом плане **значимость работы** заключается:

1. В разработке теплофизической теории выделения водорода в условиях замедленного охлаждения, позволяющей количественно оценить степень сокращения длительности изотермического отжига в зависимости от скорости охлаждения.

2. В анализе энергии захвата атомами легирующих элементов атомов водорода, что переводит последние в разряд диффузионно-неподвижных.

3. В исследовании процессов ползучести стали 40ХГМ и анализе напряженного состояния поковок с учетом и без учета релаксации напряжений.

С практической стороны – в разработке экономичного метода противфлокеной обработки, при котором выделение водорода из стали происходит не в печи, а в процессе замедленного охлаждения в термосах, что обеспечивает значительную экономию материальных и энергоресурсов.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Возможность существенного сокращения длительности печного изотермического отжига за счет внепечного охлаждения поковок в термосах.

2. Решение задач диффузионного выделения водорода и теплообмена, которое позволяет количественно установить степень сокращения печного изотермического отжига и создавать более энергоэффективные теплоизолированные агрегаты.

3. Учет релаксации напряжений позволил установить, что в ходе охлаждения поковок на их поверхности возникают сжимающие остаточные напряжения ( $\sigma_\theta$ ,  $\sigma_z$ ), а на оси – растягивающие напряжения ( $\sigma_\theta$ ,  $\sigma_z$  и  $\sigma_r$ ), величина которых уменьшается при снижении скорости охлаждения, причем первые противодействуют образованию флокенов, а вторые стимулируют его.

4. Введение в сталь элементов Ti, V, Zr и др., как и палладия, может подавить образование флокенов вследствие роста растворимости водорода ниже 450 К, обусловленного захватом атомов водорода атомами легирующих элементов, и уменьшения коэффициента диффузии.

5. Изотермическое выделение водорода при температурах 200–600 °С из переохлажденного аустенита для стали 40ХГМ заметно усиливается в результате  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения.

**Метод исследования.** Исследование построено на теоретических выкладках, аналитических и численных расчетах различными математическими методами, компьютерном моделировании, сравнении результатов с экспериментальными данными, как полученными лично автором, так и заимствованными из научной литературы и заводской практики использования опытных термосов.

**Достоверность.** Обоснованность и достоверность используемого метода исследования, помимо ясной физической трактовки, непротиворечивости резуль-

татов и согласия с экспериментальными данными, обеспечивается также применением признанного во всем мире программного обеспечения для инженерных расчетов (Mathcad, ANSYS) и подтверждается опытами в производственных условиях ОАО «Уральская кузница».

**Личный вклад автора.** Решение задач исследования, получение, анализ и интерпретация экспериментальных результатов, формулировка выводов, а также написание научных статей и внедрение результатов работы проводилось лично автором или при его непосредственном участии. Частично экспериментальные результаты были заимствованы из научной литературы. Большую помощь в решении задач исследования и интерпретации результатов оказал научный руководитель диссертации Д.А. Мирзаев.

**Апробация работы.** Основные результаты исследований по теме диссертации были представлены и обсуждены на следующих конференциях и семинарах:

- X Российском семинаре «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стёкол и расплавов» (Курган, 2010 г.);
- VI Всероссийской научно-технической конференции «Физические свойства металлов и сплавов» (Екатеринбург, 2011 г.);
- XXI Уральской школе металловедов-термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов» (Магнитогорск, 2012 г.);
- VIII Международной теплофизической школе (Душанбе–Тамбов, 2012 г.);
- XIX Международной конференции по химической термодинамике в России (Москва, 2013 г.);
- Ежегодных научно-технических конференциях Южно-Уральского государственного университета (Челябинск, 2011 г.).

По материалам диссертации опубликовано 18 печатных работ, в том числе 11 статей в изданиях, рекомендуемых ВАК РФ для публикации основных научных результатов диссертаций. Получен 1 патент на изобретение (№ 2394921).

**Поддержка работы.** Исследования, результаты которых представлены в диссертации, проводились в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ и при поддержке федеральной целевой программы «Науч-

ные и научно-педагогические кадры инновационной России» (государственные контракты № П409 и 02.740.11.0539) и аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (проект № 2.1.1/1776).

**Внедрение.** Разработанная технология внедрена и используется в прессовом отделении кузнечно-прессового цеха Челябинского филиала ОАО «Уральская кузница». Производимая по разработанной технологии продукция полностью удовлетворяет требованиям отечественных и зарубежных стандартов. Суммарный экономический эффект от внедрения результатов работы в 2011 и 2012 году составил более 10 млн. руб.

**Благодарности.** Автор хотел бы выразить глубокую и искреннюю благодарность своему научному руководителю, профессору, д.ф.-м.н. Д.А. Мирзаеву, а также сотрудникам Южно-Уральского государственного университета, в частности К.Ю. Окишеву, А.А. Мирзоеву, О.К. Токовому, В.В. Дьячуку и А.О. Чернявскому.

Автор выражает благодарность коллективу исследовательского-технологического центра ОАО «ЧМК» и сотрудникам ОАО «Уральская кузница», оказавшим помощь в проведении экспериментальной части исследования и внедрении результатов работы: В.Н. Артюшову, В.И. Хяккинену, А.А. Кудрину, В.А. Зуеву, А.В. Бондареву, Т.В. Ручьевой и С.А. Некрасовой.

А также жене и дочке – за поддержку и понимание.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы из 118 наименований, содержит 6 таблиц, 36 рисунков и 4 приложения. Работа изложена на 162 страницах.

## Глава 1. Обзор литературы

### 1.1 Флокены в стали

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 представлять серьезную опасность для человека. На данный момент практически все заготовки под холодную обработку, поставляемые металлургическими комбинатами, подвергаются ультразвуковому контролю, что позволяет заблаговременно выявить флокены и не допустить их перехода на готовое изделие, однако отбраковка продукции по флокенам наносит большой экономический урон предприятию.

Флокены в классификаторе внутренних дефектов [1] описываются как дефект макроструктуры в виде тонких извилистых трещин длиной до нескольких десятков миллиметров, расположенных произвольно в разных направлениях по всему сечению металла за исключением краевой зоны. Ориентированы флокены чаще всего перпендикулярно к направлению деформации. В одном поперечном сечении может быть от нескольких единиц до нескольких десятков флокенов. В изломе флокены имеют вид пятен серебристого цвета с гладкой поверхностью, округлой или эллипсоидной формы, напоминающие хлопья (флокен, от англ. *flake* – хлопья). Лучше всего флокены видны в изломе закаленного металла.

На данный момент хорошо известно, что основными причинами образования флокенов является растворенный в стали водород и внутренние напряжения, но металлурги в течение длительного времени не могли установить не только механизм образования флокенов, но и найти причину их возникновения.

### 1.1.1 Механизм образования флокенов

За все время изучения флокенов как в России, так и за рубежом существовало множество различных гипотез, теорий и мнений о природе и причинах их возникновения в стали. Основные гипотезы еще в начале XX века были подробно рассмотрены и изучены в научной литературе. Так В.Я. Дубовой, долго занимавшийся изучением флокенов, в своей монографии [2] выделяет девять основных существовавших гипотез их образования. Как отмечает автор, критически рассмотрев все гипотезы, первые шесть недостаточно обоснованы в теоретическом плане и не нашли своего подтверждения на практике. Среди них гипотеза, соотносящая флокены с не заварившимися газовыми пузырями, пустотами и макротрещинами; предположение, что флокены являются надрывами в стыках дендритов, образующимися в процессе горячей механической обработки; что флокены – скопления нитридов, которые в процессе охлаждения стали выделяются из твердого раствора и создают локальные хрупкие зоны. Также связывалось появление флокенов с окисью углерода, находящейся под большим давлением в плохо раскисленных сталях, и с высоким давлением водяных паров, образующихся при взаимодействии водорода с окислами.

Среди наиболее обоснованных и заслуживающих пристальное внимание, В.Я. Дубовым выделены три основные гипотезы:

1. Флокены образуются в стали из-за наличия неметаллических включений, которые, скапливаясь в отдельных объемах слитка при его кристаллизации, при горячей деформации вытягиваются и создают хрупкие прослойки.
2. Флокены – трещины, образующиеся в результате действия внутренних напряжений, обусловленных одновременностью фазовых превращений в различных объемах стали в связи с дендритной неоднородностью.
3. Флокены – трещины, образующиеся в стали под влиянием высокого давления водорода, выделяющегося при охлаждении вследствие уменьшения растворимости водорода с понижением температуры.

Первые две гипотезы были всесторонне и критически рассмотрены в научной литературе [2, 3], при этом отмечено: заводской опыт показывает, что флокеночувствительность стали не зависит от степени и характера загрязненности неметаллическими включениями. Утверждения второй гипотезы также содержат ряд существенных противоречий с заводской практикой, что послужило причиной дальнейших исследований, приведших, в конечном итоге к водородной гипотезе.

Последняя, водородная гипотеза образования флокенов, появилась значительно позднее других. Впервые она была выдвинута Г. Шенком и впоследствии развита в исследованиях И. Муссати и А. Реджиори [2], которые производили опыты с длительными изотермическими выдержками в атмосфере азота и водорода при температуре 1150 °С с последующим охлаждением металла на воздухе. Так в образцах, подвергшихся насыщению водородом, при последующем контроле излома были обнаружены флокены, исходя из чего авторы пришли к выводу, что водород является единственной причиной образования флокенов. Так первые опыты дали экспериментальный материал для подкрепления водородной гипотезы.

Среди отечественных исследователей развитием гипотезы занимался А.Ф. Мырцымов, который установил зависимость образования флокенов в стали от ее насыщенности водородом [2], и Н.М. Чуйко [4], который в результате обширных исследований в промышленных условиях пришел к заключению, что влажность извести и влажность атмосферного воздуха оказывает прямое влияние на чувствительность стали к флокенам. Вскоре водородная теория получила свое развитие в работах С.С. Штейнберга [5], А.Н. Морозова [6], В.Я. Дубового [2], В.И. Шаповалова [7, 8], П.В. Склюева [9, 10, 11], П.В. Гельда и Р.А. Рябова [12, 13] и многих других.

Однако водородная теория в полной мере не объясняла отсутствие флокенов в сталях аустенитного, ферритного классов, быстрорежущей стали, а также низкую флокеночувствительность углеродистых сталей. В частности не чувствительность к флокенам ферритных и аустенитных сталей можно объяснить низким уровнем структурных напряжений данных сталей и их высокой пластичностью.

И.Е. Брайнин [14], основываясь на своих экспериментальных данных, объясняет факт отсутствия флокенов в сталях ферритного класса высокой скоростью диффузии водорода.

В настоящее время считается доказанным [2, 15], что флокены представляют собой внутренние микрополости, заполненные водородом. Однако механизм образования флокенов до сих пор является предметом обсуждений и споров. Ниже приведем получившие наибольшее распространение водородные гипотезы о механизме образования флокенов.

Впервые, всесторонне, как учеными, так и производственниками, проблема флокенообразования была обсуждена на Всесоюзном совещании по борьбе с флокенами в стали в 1939 году [16]. Участники совещания тогда пришли к выводу, что на процесс флокенообразования большое влияние оказывает технология выплавки. Так использование непрокаленных материалов в значительной мере увеличивает опасность получения флокенов. Также с целью предупреждения образования флокенов участниками совещания рекомендовано готовые изделия послековки охлаждать замедленно, что позволит снизить внутренние напряжения. Отмечалось, что длительный изотермический отжиг ниже  $A_{c1}$  способен во многих случаях предотвратить образование флокенов.

Как отмечается в [7], одним из первых серьезную и глубоко аргументированную гипотезу выдвинул член-корреспондент АН СССР С.С. Штейнберг, согласно которой одним из важнейших факторов, определяющих причины флокенообразования, является различие растворимости и диффузионной подвижности водорода в аустените и феррите. Так, увеличение подвижности и уменьшение растворимости водорода при  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращении, с одной стороны ускоряет процесс удаления водорода из металла, а с другой – облегчает скопление водорода в локальных участках. Причем, если  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращение происходит при высоких температурах, то преобладает процесс удаления водорода, а в случае если превращение происходит при температурах ниже 300 °С, то преобладает процесс скопления водорода в локальных участках и последующее образование флокенов. Поэтому низкой флокеночувствительностью обладают аустенитные стали, а вы-

сокой – стали, в которых аустенит стабилизируется только до 100-200 °С. Однако существенным недостатком теории С.С. Штейнберга является то, что автор не учитывает влияние внутренних напряжений.

На научно-технической сессии в институте металлургии имени А.А. Байкова АН СССР [17], академик Н.Т. Гудцов изложил теорию о влиянии напряжений на образование флокенов в легированной стали. По мнению И.Е. Брайнина, выступившего с докладом, флокены появляются в тех сталях, в которых водород почти полностью выделяется в процессе охлаждения, но термические и структурные напряжения стимулируют возникновение флокенов в наиболее хрупких участках зерен.

Часть исследователей считают, что основную роль в образовании флокенов играют структурные напряжения. Так, при наличии дендритной ликвации и, соответственно, колебания растворимости, концентрация водорода в различных участках стального изделия неодинакова, считает В.Ф. Лошкарёв [4]. Удаление водорода из металла вызовет неравномерное сокращение объема, в результате чего отдельные участки будут испытывать сильные напряжения растяжения, приводящие к хрупкому разрушению. Однако А.Н. Морозов [7] считает, что положение гипотезы В.Ф. Лошкарёва ошибочно, так как изменение параметров кристаллической решетки железа, даже при значительных концентрациях водорода в ней, незначительно. Сам Морозов придерживался [6] классической точки зрения, что «первостепенное значение в образовании исходной трещины имеют локальные напряжения, вызываемые скоплениями молекулярного водорода, суммирующиеся с остаточными внутренними напряжениями, возникающими в металле во время его охлаждения. Микротрещина развивается в течение некоторого инкубационного периода, определяемого временем, необходимым для диффузии достаточного количества водорода к данному микрообъему металла. С дальнейшим развитием трещины давление водорода в ней понижается и снова требуется некоторое время для скопления новых порций водорода в ее объеме».

М.И. Виноград [8], в противоположность В.Ф. Лошкарёву, считает, что флокены представляют собой разновидность водородных трещин, причиной по-

явления которых являются напряжения, вызываемые увеличением параметра решетки феррита при пересыщении водородом. Однако Ю.А. Башнин [4], произведя расчеты, установил, что увеличение параметра решетки феррита незначительно и недостаточно для разрыва.

Л.В. Гельд и Р.А. Рябов [18] предположили так называемую «вакансионную» гипотезу, согласно которой флокены представляют собой разросшиеся в результате взаимодействия с водородом дискообразные вакансионные скопления, возникающие благодаря коагуляции сконденсировавшихся вакансий. Вследствие притяжения атомных плоскостей существует критический размер скопления, при достижении которого они «захлопываются», однако в присутствии водорода захлопывание может быть предотвращено выделением в создавшуюся полость водорода. При этом создавшаяся полость будет местом стока вакансий, а разрастающийся при этом вакансионный объем будет заполняться атомами водорода, диффундирующими к полости из матрицы металла. Кроме того, отмечают авторы, напряжения, возникающие вблизи несплошностей, стимулируют миграцию точечных дефектов (атомов водорода и вакансий).

По результатам исследований В.Я. Дубового [2], роль водорода в образовании флокенов заключается в том, что под его влиянием сильно снижаются пластические свойства стали, а начиная с некоторого его содержания, различного для сталей различных марок и их структурного состояния, пластичность оказывается близкой к нулю при одновременном значительном снижении прочности и увеличении упругости стали. Однако охрупчивающего действия одного водорода недостаточно для образования флокенов. Для образования и роста флокенов необходимо одновременное воздействие двух или более факторов, причем водород и структурные напряжения являются главными факторами из них.

В.С. Меськин [7] считает, что флокены являются результатом «теплового взрыва» – не статического, а высокоскоростного динамического хрупкого разрушения. Водород, по теории В.С. Меськина, выделяется из твердого раствора в чистом газообразном состоянии, предварительно переходя из атомарной в молекулярную форму. Реакция рекомбинации идет с выделением тепла и, если на участ-

ке выделения водорода есть дефекты металла, то освободившаяся энергия, кроме незначительного нагрева металла, вызовет хрупкое разрушение. Е.С. Товпенец [19], подробно рассмотрев предложенную теорию, пришел к выводу, что даже при повышенной скорости диффузии водорода на нагрев металла расходуется не 25%, как указано в работе В.С. Меськина, а примерно 95% всего тепла, выделяемого в результате образования молекулярного водорода из атомарного. При обычной же скорости диффузии количество выделяемого водорода недостаточно для образования «теплового взрыва» и все выделяемое тепло расходуется на нагрев металла. Отмечено также, что резкое повышение температуры водорода и существенное снижение расхода тепла на нагрев металла может иметь место только при увеличении скорости диффузии в десятки и сотни миллионов раз.

Часть исследователей связывают причину образования флокенов с химическими реакциями взаимодействия водорода с цементитом. Так в [19] и [17] отмечается, что Ю.В. Грдина и В.Ф. Зубарев объясняют возникновение напряжений давлением метана, образующегося вследствие реакции выделившегося водорода с цементитом:  $\text{Fe}_3\text{C} + 2\text{H}_2 = 3\text{Fe} + \text{CH}_4$ . По расчетам, метан может создать высокое давление, однако часть исследователей считают, что скорость взаимодействия цементита и водорода слишком низка для образования необходимого количества метана.

А.К. Онищенко [20, 21, 22] была предложена гипотеза с использованием теории горения и взрыва Н.И. Семенова при разветвленных цепных реакциях окисления водорода, что флокены – результат локальных цепных взрывов в объеме стальной заготовки при ее охлаждении от температур аустенизации, при этом очагами зарождения цепных реакций являются включения оксисульфидов, в которых сосредоточены реагенты этих реакций ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MnS}$ ). На основании своей теории, А.К. Онищенко [22] со ссылкой на [23] утверждает, что «существование минимума концентрации водорода в стали около 2 ppm ( $2,2 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ ), гарантирующего отсутствие флокенов в поковках, является ошибочным». С уменьшением содержания водорода в стали уменьшаются размеры флокенов, но вероятность их образования практически не снижается.

Присутствие в виде примесей водорода, кислорода и серы в слитках промышленного производства неизбежно, поэтому в поковках из сверхчистых сталей с содержанием водорода менее 1 ppm ( $1,1 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ ) флокены также обнаруживают. Однако данная теория требует дальнейшей серьезной проверки и доработки.

В противовес всем гипотезам и теориям, В.И. Шаповалов [8] придерживается универсального взгляда на проблему образования флокенов. По мнению В.И. Шаповалова, гипотез, в которых авторы пытаются свести многостадийный, физически и химически сложный процесс зарождения флокенов к элементарному акту разрыва кристаллической решетки под действием локальных напряжений, вызванных одной или двумя причинами, быть не должно, также как и единого механизма образования флокенов. В образовании флокенов участвуют такие процессы как: выделение водорода из пересыщенного твердого раствора; диффузия водорода к местам сегрегации; взаимодействие водорода с дефектами кристаллической решетки; локальные разрушения металла под действием внутренних напряжений; реакциями образования метана или воды в микропустотах; распад мартенсита или аустенита, насыщенных водородом; ликвационные явления; охрупчивающее воздействие водорода на металл, взаимодействие водорода с примесями и т.п. Каждое из перечисленных действий может принимать участие в процессе флокенообразования. Степень этого участия, считает В.И. Шаповалов, будет определяться рядом внешних и внутренних параметров: химическим и фазовым составом стали, содержанием и распределением водорода, структурой стали, наличием внешних и внутренних напряжений, видом дефектов кристаллической решетки, распределения примесей.

Анализируя гипотезы, можно заметить, что единого мнения относительно причин образования флокенов в стали нет, при этом основными причинами их образования, по мнению большинства исследователей, считаются водород и внутренние напряжения. Однако сам механизм образования флокенов является предметом дискуссий до сих пор и требует дополнительных исследований.

### 1.1.2 Влияние внутренних напряжений

В настоящее время считается, что флокены возникают при локальном содержании водорода в изделии от  $2,0 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ . Воздействие внутренних напряжений способно вызвать локальное увеличение концентрации водорода, что в свою очередь приведет к возникновению дефекта.

К внутренним напряжениям относятся термические, структурные и деформационные напряжения.

Термические напряжения вызваны неравномерностью нагрева и охлаждения по сечению изделия. Чем больше скорость нагрева или охлаждения, тем большая разность температур возникает на поверхности и в центре изделия и тем больше напряжения. Также чем больше степень легирования стали, тем ниже её теплопроводность и тем большие возникают термические напряжения. Влияние термических напряжений на образование флокенов несомненно. С возрастанием термических напряжений флокеночувствительность увеличивается, однако, как отмечает В.Я. Дубовой [2], данный факт является не главным, а второстепенным, поскольку образование флокенов может происходить и после замедленного охлаждения стали в печи или колодцах, когда термические напряжения практически отсутствуют.

С.С. Штейнберг, рассмотрев результаты анкетирования по флокенам [24], исключает термические напряжения из факторов вызывающих флокены. Штейнберг аргументировал это тем, что для устранения флокеночувствительности необходимо замедленно охладить поковку до комнатной температуры. При повторном нагреве и охлаждении на воздухе термические напряжения остаются в силе, однако они уже не вызывают флокенов. Здесь следует отметить, что производственники, заполнявшие анкеты, не учитывали возможность выделения водорода в процессе замедленного охлаждения металла, а данное обстоятельство может объяснить, почему при повторном нагреве и быстром охлаждении флокены не обнаруживаются. Также С.С. Штейнберг отмечал [24], что «термические напряжения при охлаждении должны вызывать наиболее сильные разрывающие напряжения в

поверхностных слоях поковки, эти напряжения должны ослабевать в более глубоких слоях и на некоторой глубине должны менять знак, т.е. переходить в напряжения сжатия». Между тем, флокены не обнаруживаются близко к поверхности поковки. Они встречаются на некотором расстоянии от поверхности, как с боковых сторон, так и с торца поковки. Заметим, что при анализе С.С. Штейнбергом не был учтен эффект релаксации напряжений, что, в свою очередь, может повлиять на их знак.

Однако есть случаи, когда термические напряжения являются одним из главных факторов наравне с водородом, определяющим возникновение флокенов. Так Э.А. Гудремон [25] получил флокены в трансформаторном железе, не имеющем фазовых превращений. Поэтому влияние термических напряжений исключать полностью нельзя и требуется более тщательное изучение данного фактора.

Структурные или фазовые напряжения вызваны неравномерностью протекания фазовых превращений по сечению изделия, либо в осях и межосных объемах дендритов. Это обусловлено различным удельным объемом структурных составляющих в связи с разновременностью фазовых превращений в них. Данные напряжения распределены в различных объемах стали неравномерно и различны по величине и знаку. Э.А. Гудремон с соавторами получил флокены в предварительно наводороженной при 1150 °С углеродистой стали после закалки в воде. В параллельном опыте наводороженную сталь охлаждали на воздухе – флокены обнаружены не были. В данном случае, отмечает В.Я. Дубовой [2] флокены образовались под влиянием трех факторов: водорода, структурных и термических напряжений. Аналогичный эксперимент, с целью получения в лабораторных условиях флокенов и изучения их строения, провел Е.А. Фоминых [26]. Предварительно наводороженные при 1000 °С образцы стали 40ХГМ закаливались в воде, на всех образцах были получены флокены.

Деформационные напряжения образуются в изделиях, подвергнутых горячей механической обработке, при этом они возрастают с увеличением содержания легирующих элементов, увеличением степени и скорости обжатия за один вынос, а также с понижением температуры окончания горячей деформации. Однако дан-

ные напряжения практически полностью исчезают после нагрева стали выше  $Ac_1$  или  $Ac_3$ . В.Я. Дубовой [2] приходит к выводу, что напряжения деформации влияют на образование флокенов и чем они больше, тем значительнее их влияние на флокеночувствительность стали. Но также автор отмечает, что флокены могут образоваться в стали и при полном отсутствии напряжений деформации, так что последние, как и термические напряжения, по мнению Дубового, следует отнести не к главным, а второстепенным факторам.

Как видно, влияние каждого из напряжений неоднозначно и зависит от химического и фазового состава стали, скорости охлаждения, размеров изделия и режимов термообработки, а так же множества других факторов. Однако, как отмечается в [27, 28], только растягивающие напряжения при совместном действии с водородом могут вызывать образование флокенов. Сжимающие напряжения уменьшают опасность флокенообразования. В [4] это объясняется обогащением зон растягивающих напряжений водородом, который, собираясь возле дислокаций и других зародышей трещин, способствует зарождению и распространению трещин, особенно на межфазных границах.

Однако, с другой стороны, наличие на поверхности сжимающих напряжений может препятствовать диффузионному удалению водорода с поверхности и, как следствие, увеличить вероятность образования флокенов. Таким образом, выяснение характера напряженного состояния является важной задачей при разработке методов предотвращения флокенообразования.

### **1.1.3 Температура и инкубационный период образования флокенов**

Температура образования флокенов наряду с механизмом их образования является предметом внимательного изучения. Зная температурный интервал и особенности образования флокенов можно эффективно предупреждать их появление.

Так в [25] Э.А. Гудремон, охлаждая по различным режимам образцы шарикоподшипниковой стали, установил, что флокены возникают в интервале темпе-

ратур от 300 до 20 °С. В.Я. Дубовой [2], считает, что флокены образуются не сразу, а постепенно в процессе вылеживания стали при комнатной температуре или в период изотермических выдержек в интервале температур 50-150 °С. В.Я. Дубовым уточнено, что момент образования флокенов зависит от химического состава стали и скорости охлаждения. Например, в хромоникельмолибденовых сталях типа 18ХНМА, 25ХНМА, 30ХНМА флокены не образуются при 150 °С и выше; в шарикоподшипниковой стали ШХ15 – при 250 °С и выше; в углеродистой типа У10 при 200 °С и выше.

П.В. Склюев [29], как и В.Я. Дубовой, делает вывод, что температура начала появления флокенов не является постоянной и зависит, помимо содержания водорода, от состава стали и скорости охлаждения. Однако отмечает, что чем выше скорость охлаждения, тем выше температура образования флокенов. В.Я. Дубовой [2] также указывает, что при сравнительно высоких скоростях охлаждения флокены в хромоникельмолибденовых сталях мартенситного класса, обладающих высокими пластическими свойствами, не успевают возникнуть в процессе охлаждения, а возникают при последующем вылеживании на воздухе. В хромистых и углеродистых сталях, обладающих пониженными пластическими свойствами, в зависимости от степени флокеночувствительности, флокены могут образовываться и в процессе быстрого охлаждения.

Важное замечание делает А.Н. Морозов [6]: «более корректно было бы считать, что возникновение и рост флокенов происходит уже при комнатной температуре, так как флокены образуются не мгновенно, а через некоторый инкубационный период». Наличие инкубационного периода, по мнению А.Н. Морозова, свидетельствует о том, что данный процесс протекает по диффузионному механизму. Также А.Н. Морозов приводит свои данные по инкубационному периоду для сталей различных классов. Так в сталях перлитного класса инкубационный период составляет 10-25 ч. В сталях перлитно-мартенситного – 2-3 недели, а мартенситного – 3-6 месяцев. Д.Я. Поволоцкий считает, что инкубационный период характерен для сталей мартенситного класса, в которых распад аустенита продолжается длительное время. Водород выделяется из распадающегося аустенита

(так как растворимость водорода в аустените гораздо больше) и переходит в молекулярное состояние в микропустотах [30] или в микротрещины, обычно присутствующими в мартенсите.

Продолжительность инкубационного периода изучалась и экспериментально. Как отмечается в [30], В.А. Гольцов с соавторами производили различную выдержку образцов стали марки 30ХГСА, насыщенных водородом, до проведения высокого отпуска. Флокены обнаруживали в образцах после вылеживания до отпуска в течение 2 часов. Через 4 часа количество флокенов существенно возрастало. Через 24 часа их количество не изменялось, но размеры каждого флокена увеличивались. Эти данные хорошо согласуются с результатами М.А. Штремеля [15], регистрировавшего рост флокенов в стали 20ХН3А при помощи акустической эмиссии. М.А. Штремель с сотрудниками также исследовал температуру образования и кинетику роста флокенов в стали 35ХН3МФА [31, 15]. Было установлено, что образование флокенов в образцах, охлажденных в воде и масле, закончилось в основном за сутки. При наблюдении за образцами в течение от 2 до 42 суток не было зафиксировано значимого различия в их среднем размере. Г.Н. Касаткин [30], как и М.А. Штремель, регистрировал рост флокенов с помощью акустической эмиссии на образцах из Ni-Cu-Mo-V стали после мартеновской и электродуговой выплавки, а также после электрошлакового переплава. Отмечено, что образование зародышей флокенов происходит с первых минут после закалки образца, однако наиболее интенсивно этот процесс происходит в первые 4 часа. Далее сигналы затухают и возобновляются только через 15 часов, что, по его мнению, связано с натеканием водорода из более удаленных источников его поступления. Таким образом, Г.Н. Касаткин делает вывод, что инкубационного периода образования флокенов не существует. Зародыши флокенов начинают образовываться практически сразу после закалки образца. Полученные данные хорошо согласуются с результатами В.И. Гольцова, наблюдавшего за зарождением флокенов в стали 35ХГСА [32].

Х. Форверк контролировал возникновение флокенов в поковках ультразвуковым способом в сталях типа 55Г2. В статье [6] указывается, что первые флокены

ны возникли спустя сутки после охлаждения поковок на воздухе, а полностью процесс флокенообразования завершился только спустя 5 суток.

Исследователи Ли и Хьян [33] с соавторами отмечают, что в образцах рельсовой стали типа 70Г им не удалось точно установить инкубационный период зарождения флокенов. В их экспериментах он колебался от мгновенного образования до 46 часов. Зависимость инкубационного периода от содержания водорода в исходном металле не была установлена.

Е.А. Фоминых [34] на основании произведенных экспериментов по кинетике выделения водорода при комнатной температуре из цилиндрических образцов, используя элементы теории подобия, определил инкубационный период роста флокенов в промышленных поковках диаметром 500...600 мм, который по расчетам составил от 11 до 22 суток.

Из всего вышесказанного можно сделать вывод, что температура образования флокенов лежит ниже 200 °С, но может изменяться, как и инкубационный период, при изменении скорости охлаждения, химического состава, размера изделия и множества других факторов. Флокенообразование идет «скачкообразно», в первый момент времени образуется множество зародышей флокенов, которые, по мере натекания водорода, могут расти. Однако из-за противоречивости данных этот вопрос требует дополнительного рассмотрения.

#### **1.1.4 Характер расположения флокенов в поковках**

Как отмечается в [35] флокены, как правило, находятся в центральной или средней части поковки и не имеют определенной ориентировки. В крупных поковках флокены располагаются или берут свое начало в ликвационных участках, обогащенных углеродом, фосфором, серой и легирующими элементами. В деформированных прутках малого сечения флокены встречаются редко. В.Я. Дубовой [2] ограничивает этот размер диаметром 40-50 мм.

В.И. Шаповалов и В.В. Трофименко [7], проведя анализ расположения флокенов по сечению изделий отмечают, что в квадратных кованных заготовках фло-

кены располагаются вблизи так называемого «ковочного креста», причем плоскость разрыва флокенов расположена перпендикулярно к деформационному усилию (следует отметить, что расположение флокенов перпендикулярно деформационному усилию связано с тем, что перпендикулярно деформации создаются растягивающие напряжения, которые, как уже отмечалось, способствуют раскрытию флокена). В продольном сечении такой поковки ориентация флокенов совпадает с направлением вытяжки. Это также подтверждается в работе [36], где на образцах с приложенной растягивающей нагрузкой флокены образовывались строго перпендикулярно направлению приложения нагрузки, а в не нагруженных образцах флокены имели произвольную ориентировку.

В поковках, подвергнутых деформации в различных направлениях с применением осадки, флокены не имеют определенной ориентации ни на продольном, ни на поперечном шлифе, отмечает В.И. Шаповалов [7]. Последующая термическая обработка и структурные напряжения, возникающие в поковках при охлаждении и вылеживании, не меняют ориентации флокенов даже в тех случаях, когда напряжения значительно превышают прочность металла и в нем образуются холодные трещины.

Я.С. Гинцбург [8] считает, что имеющиеся в литературе данные указывающие на то, что в квадратном сечении флокены располагаются по «ковочному кресту», а в круглых сечениях – концентрическими кругами, являются слишком общими. Очень часто флокены располагаются в зонах химической неоднородности стали – в районе ликвационного квадрата. Так как ликвационная зона всегда сохраняет свою первоначальную форму, то флокены не должны менять своего расположения в результате пластической деформации. В.И. Шаповалов [7] отмечает, что в сталях высокой чистоты при отсутствии ликвационного квадрата флокены ориентированы в прямоугольном слитке – по диагоналям, а в круглом – по месту стыка столбчатых кристаллов.

Также прослеживается зависимость расположения флокенов по длине поковки. В.П. Никитиным [37] с соавторами проведена работа по обработке большого массива забракованных по УЗК поволоков совместно с классификацией полу-

ченных дефектов на ОАО «Уральская кузница». После статистической обработки результатов отмечено, что флокены чаще всего располагаются одиночным протяженным участком, расположенным в головной части поковки либо по всей её длине. Также отмечается, что флокены чаще всего располагаются в средней или осевой зоне поковки.

## **1.2 Влияние различных технологических факторов на образование флокенов в стали**

Существует несколько основных технологических факторов, определяющих склонность стали к образованию флокенов:

- технология выплавки и разливки;
- 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 надставок, а также из атмосферы [6, 26, 30 и др.].

Последние два фактора, влияющие на образование флокенов, рассмотрим более подробно.

### **1.2.1 Химический и фазовый состав**

Как химический, так и фазовый состав оказывают заметное влияние на образование флокенов.

Многочисленными исследованиями и наблюдениями установлено, что флокены встречаются преимущественно в хромоникелевых, хромоникельмолибденовых, никелевых, хромистых, марганцовистых и некоторых других легированных конструкционных, инструментальных марках стали, т. е. в стали мартенситного и перлитного классов. В противоположность этому флокены не встречаются в

быстрорежущей стали и ее заменителях, высокохромистой типа марки X12, нержавеющей, жароупорной и высокомарганцовистой, т. е. в стали аустенитного и ледебуритного классов. До сих пор в практике производства стали либо при лабораторных исследованиях еще не наблюдалось ни одного случая образования флокенов в стали этих классов. Поэтому общепризнано, что стали аустенитного и ледебуритного классов не чувствительны к флокенам [7].

Нечувствительность к флокенам сталей аустенитного класса можно объяснить их высокими пластическими свойствами и отсутствием структурных напряжений послековки. Также Э.А. Гудремон [25] отсутствие флокенов в аустенитных сталях объясняет малой скоростью диффузии водорода в аустените. Что касается сталей ледебуритного класса, то, как известно, они имеют послековки и охлаждения на воздухе весьма низкие пластические свойства и большие структурные напряжения. Поэтому дать объяснение нечувствительности их к флокенам весьма трудно. Можно было бы предположить, что это объясняется специфичностью технологического процесса. Как известно, стали ледебуритного класса выплавляют в малоемких плавильных агрегатах на чистой шихте, разливку производят в слитки малого веса, нагревают слитки под горячую механическую обработку весьма медленно и заготовки послековки охлаждают также весьма медленно. Такой технологический процесс должен обеспечить растворение в стали ледебуритного класса малого количества водорода в процессе выплавки, а в период нагрева слитков и охлаждения заготовок обеспечить выделение значительного количества водорода из стали. Кроме того, после медленного охлаждения откованных заготовок сталь претерпевает перлитное превращение, в результате чего в ней получают незначительные структурные напряжения.

Однако, как показали исследования [2], сталь ледебуритного класса не образовала флокенов даже будучи при выплавке значительно насыщенной водородом, причем последний мало десорбировал во времяковки и сталь после деформации имела значительные структурные напряжения.

П.Т. Беседин [38] отсутствие флокенов в ледебуритных сталях объясняет тем, что в них сохраняется большое количество остаточного аустенита (более

25%), растворимость водорода в котором больше чем в феррите и карбидах. В нем и накапливается водород, не вызывая при этом внутренних напряжений и значительных пересыщений. Кроме того автор считает, что участки аустенита служат местами свободного выхода водорода из изделия в атмосферу. Последним аргументом автор не только противоречит самому себе, но и оставляет без внимания известный факт замедленной диффузии водорода в аустените по сравнению с ферритом.

В работе [7] отмечено предположение М.И. Винограда, в противоположность гипотезе П.Т. Беседина, объясняющее отсутствие флокенов в сталях ледебуритного класса более равномерным распределением в них водорода вследствие низкой температуры превращения аустенита. Особо подчеркивается, что в этих условиях подвижность водорода слишком мала для его перераспределения и создания локальных скоплений.

Установлено, что наиболее чувствительны к флокенам стали мартенситного класса, причем флокеночувствительность стали повышается с увеличением содержания углерода при одинаковом содержании всех прочих легирующих элементов.

Легированные стали перлитного класса менее флокеночувствительны, чем стали мартенситного класса и степень флокеночувствительности их повышается с увеличением легированности и содержания углерода. Так, например, флокеночувствительность стали 12ХН3А выше, чем стали 12ХН2А [2].

Высокая флокеночувствительность хромоникелевых и хромоникельмолибденовых сталей, по сравнению с остальными, менее легированными, в [39] объясняется прямым влиянием легирующих элементов. Понижение температуры превращения аустенита под действием легирующих элементов приводит к тому, что диффузия водорода протекает с малой скоростью в  $\gamma$ -фазе, кроме того, в образующейся альфа фазе водород также диффундирует с малой скоростью и возможность диффузионного удаления водорода снижается.

Известно [7], что некоторые легирующие элементы, такие как Pd и Ti подавляют процесс флокенообразования в сталях. Существует мнение [13], что это

обусловлено тем, что такие добавки увеличивают растворимость водорода в стали. Аномальная растворимость водорода в сплавах с железом подробно была описана в работах В.И. Архарова [40-43]. Показано, что добавка палладия в количестве  $< 0,5$  ат.% практически полностью подавляет флокенообразование из-за аномального повышения растворимости водорода в стали.

В статье [44] авторами изучалось влияние микролегирования на флокеночувствительность стали путем малых присадок гидридообразующих элементов. Показано, что добавки в сталь Zr, Pd, Ti и Ce в количестве, примерно, 0,3% либо заметно снижали, либо полностью устраняли флокенообразование в стали. Аналогичный результат получил и другой коллектив авторов [45]. Снижение флокеночувствительности стали при легировании указанными элементами объясняется с позиции захвата атомов водорода ловушками при низких температурах, которые активно создают данные элементы. Авторы предположили, что водород захватывается на границе раздела матрица-карбид.

Также давно было высказано предположение, что зародышами флокенов являются частицы сульфидов Mn [13, 46]. Это обусловлено двумя особенностями сульфидов Mn: во-первых, при кристаллизации стали они выделяются последними и оказываются в области усадки; во-вторых, их коэффициент термического расширения много больше чем у железа. Поэтому, при охлаждении слитка сульфиды Mn сжимаются в большей степени, чем окружающий металл. И всё это приводит к образованию трещины между сульфидом Mn и металлом. Предположительно эти трещины и являются центром зарождения флокенов. Есть убедительные экспериментальные данные, показывающие, что сульфиды Mn действительно оказывают влияние на зарождение флокенов [26]. Если в стали резко снизить содержание серы и тем самым уменьшить количество частиц  $MnS$ , то, в случае неизменной длительности противфлокеной обработки, образование флокенов происходит чрезвычайно интенсивно. Брак достигал 24% [47, 48]. Объяснение этого заключается в том, что в силу малого количества сульфидов Mn, на одно включение приходится больший объем сплава, в котором растворен водород. И это стимулирует образование флокенов [12]. И в российской и в зарубежной печа-

ти считается, что содержание серы должно быть не менее 0,008% [23]. Ли и Хьян с соавторами исследовали влияние содержания водорода и марганца на флокено-чувствительность стали марки 40. Авторами экспериментально отмечено [33], что флокены не образуются в стали с содержанием водорода в расплаве ниже  $2,8 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ . При содержании водорода от 3,7 до  $6,5 \text{ см}^3/100 \text{ г}$  флокены образуются, однако это значение снижается с увеличением содержания марганца.

### 1.2.2 Термическая обработка

Термическая обработка с целью предотвращения образования флокенов необходима в первую очередь для крупногабаритных изделий. В процессе специальной термической обработки происходит как перераспределение, так и снижение содержания водорода. Однако удаление водорода при термической обработке сильно зависит от диаметра термообрабатываемого изделия; если с поверхностных слоев поковки водород уходит относительно быстро, то его диффузия из центральных слоев часто бывает затруднена. Однако термическая обработка позволяет не только снизить содержание водорода в стали, но и устранить другой, не менее важный фактор образования флокенов – внутренние напряжения.

Технологические приемы, позволяющие обеспечить отсутствие флокенов в металле, разработаны уже давно.

В 1939 г. на Всесоюзном совещании по борьбе с флокенами в стали [16] многие докладчики отмечали, что несколько десятилетий единственным способом предотвращения образования флокенов является замедленное охлаждение поковок под слоем песка, гравия, шлаковаты в колодцах или ямах. Требуемая скорость охлаждения (максимальная) зависит от состава стали и размеров поковок. Приводились значения скорости 30; 22;  $8 \dots 12 \text{ К/ч}$ . Безусловно, что необходимость засыпки и последующего высвобождения поковок создавали санитарные, транспортные и технологические трудности. Также если мы обратимся к результатам анкетирования проведенного С.С. Штейнбергом [24], то увидим, что в качестве основного способа предотвращения флокенообразования технологами металлур-

гических предприятий рекомендуются длительные изотермические выдержки и замедленное охлаждение металла после обработки давлением. Испытания, произведенные в 50-х годах на ОАО «Челябинском металлургическом комбинате» (ОАО «ЧМК»), показали, что замедленное охлаждение металла под слоем песка, как будто, гарантирует отсутствие флокенов [49].

Наряду с замедленным охлаждением применяется также специальная термическая обработка [11, 19, 39, 49, 51 и др.], цель которой заключается в том, чтобы структурные превращения и удаление достаточного количества водорода из металла происходило при температурах, при которых флокены ещё не могут образоваться. Так как растворимость водорода при фазовых превращениях падает, а скорость диффузии возрастает (при переходе железа из  $\gamma$  в  $\alpha$  состояние), водород труднее удаляется из аустенита, чем из продуктов распада. Поэтому режим термообработки должен, во-первых, способствовать распаду аустенита, а, во-вторых, создать условия для благоприятного удаления водорода. Диффузия водорода из внутренних зон металла наружу ускоряется с повышением температуры. Поэтому термическая обработка, предназначенная для удаления водорода, должна заключаться в нагреве металла до наибольших температур, при которых для данной марки стали ещё сохраняется  $\alpha$ -фаза. В соответствии с этими соображениями и построена технология изотермической обработки. В 1939 году И.Д. Пичахчи показал [50], что после изотермического отжига определенной длительности при температуре ниже  $A_{c1}$  и охлаждения поковок на воздухе до комнатной температуры флокены не возникают.

Суть термообработки заключается в первоначальном переохлаждении металла после пластической деформации до температур 200...600 °С с целью интенсификации распада аустенита. Более низкая температура охлаждения используется для мартенситных сталей, более высокая для перлитных. Далее производится нагрев в интервал температур  $A_{c1}-(20...50)$  °С с выдержками, в зависимости от размера поковок, составляющими более сотни часов.

А.А. Астафьев [51] также считает, что производить изотермическую выдержку целесообразно после переохлаждения до 250...350 °С, когда образовав-

шиеся в процессековки скопления водорода, адсорбированного на стенках пустот (несовершенств кристаллической решетки, которые имеются в металле, особенно на границах зерен), переходят в молекулярную форму и выделились в пустоты, таким образом, поверхности пустот очищены для поступления новых порций водорода. Сталь, подвергнутая такой термообработке, отмечает Астафьев, становится иммунной к образованию флокенов. Проведение же изотермической выдержки при  $As_1-(20...50)^\circ C$  непосредственно после окончанияковки без переохлаждения до более низких температур мало эффективно, также считает Астафьев.

В качестве альтернативы изотермическому отжигу в научной литературе [52, 53] рассматривалось проведение циклической термообработки, заключающейся в быстром нагреве и охлаждении металла. Считается, что при нагреве водород диффундирует к внешним, более горячим слоям, а при последующем охлаждении удаляется в атмосферу, что позволяет сократить время отжига.

Также в целях сокращения длительности изотермического отжига предлагается после горячей деформации производить ускоренное охлаждение [54-56], с целью подавления диффузионной подвижности водорода. Однако необходимо проведение дополнительных исследований для подтверждения данного предположения.

В процессе термической обработки предполагается диффузионное удаление водорода из поковки. В связи с этим неоднократно предпринимались попытки по установлению минимального содержания водорода в жидкой стали, дающего иммунитет к образованию флокенов. По данным различных исследователей эта величина составляет порядка  $1,0...2,5 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ . Но, следует отметить, что содержание водорода в жидкой стали не может в полной мере характеризовать содержание водорода в готовых изделиях. В литературе [3, 29] приведены данные, что флокены образуются при содержании водорода в них более  $1,4...2,7 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ . В [3] указывается, что для сталей мартенситного класса допустимо содержание водорода около  $2,0 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ , а для сталей перлитного класса –  $2,7 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ .

В процессе длительных изотермических выдержек происходит перераспределение и диффузионное удаление водорода. Было проведено большое количе-

ство исследований по определению времени выдержки, обеспечивающей иммунитет к образованию флокенов. Согласно [19], снижение концентрации водорода с 6,3 до 1,8 см<sup>3</sup>/100 г в центральной части поковки диаметром 500 мм происходит за 400 ч, у поковок диаметром 1000 мм за 1600 ч. П.В. Склюев [11] указывает, что в поковках с содержанием водорода от 3,6 до 5,4 см<sup>3</sup>/100 г требуется проведение изотермического отжига при 680 °С, продолжительность которого он оценивал так: 10 часов на 0,1 м сечения при размерах поковки до 0,5 м либо по 25 ч на 0,1 м при размере до 1000 мм.

Однако есть основания предполагать, что изотермический отжиг крупных поковок слабо стимулирует диффузионное удаление водорода из металла. А.Н. Морозов [6] отмечает, что в крупных заготовках (более 200 мм) содержание водорода в центре изменяется незначительно. Также данное обстоятельство отмечается в [27, 49, 51]. Изучение связи между изменением содержания водорода при термической обработке и образованием флокенов показало [49], что даже в том случае, когда водород из металла практически не удаляется, флокены в стали после термической обработки могут не возникнуть. Однако флокены могут образоваться в процессе дальнейшего передела заготовки. Это обстоятельство ясно указывает на то, что предупреждение образования флокенов при отжиге поковок происходит не только за счет диффузионного удаления водорода, а из-за снятия внутренних структурных и термических напряжений.

Для более точной оценки данного обстоятельства, исследования о внутренних напряжениях и изменении содержания водорода в процессе изотермического отжига необходимо продолжить.

### **1.3 Задачи исследования**

Анализ литературных данных показывает, что существует множество нерешенных проблем, связанных с механизмом образования флокенов. Ясно одно – несомненную роль в этом процессе имеют водород и внутренние напряжения. Также ясно, что к решению проблемы предотвращения образования флокенов

можно подойти не только с металлургической стороны (предотвращение попадания и удаление водорода из жидкой стали), но и со стороны металловедения. Задачей физического металловедения в данном направлении является поиск и введение в сталь таких легирующих и микролегирующих элементов, которые будут способны эффективно захватывать или увеличивать растворимость водорода в металле с целью придания стали иммунитета к образованию флокенов. Для решения этой цели были поставлена следующая задача:

– На основе термодинамической теории образования флокенов в стали рассмотреть способы предотвращения их образования, основанные на захвате атомов водорода ловушками, в роли которых могут выступать примесные атомы.

Предотвратить образование флокенов можно специальной противоблоксной термообработкой. Однако проведение длительного изотермического отжига приводит к задерживанию термических печей и тормозит рост производства. Таким образом, требуется разработка научно обоснованного способа сокращения длительности противоблоксной обработки при использовании замедленного охлаждения поковки вне печей с гарантией отсутствия флокенов. В настоящее время на ОАО «Уральская кузница» для замедленного охлаждения металла начали применять теплоизолированные футерованные колпаки – термоса. Поэтому требуется усовершенствовать работу агрегатов замедленного охлаждения с позиций создания научной основы их работы. Для решения данной цели были поставлены следующие задачи:

– Разработать теоретические основы энергосберегающей технологии противоблоксной обработки с использованием замедленного охлаждения стальных повок различных классов марок в теплоизолированных колпаках (термосах), позволяющие научно обоснованно сокращать время отжига для удаления водорода.

– Произвести тепловой расчет термоса, на основе которого предложить конструкцию, в которой возможно до предела уменьшить тепловые потери.

– Провести расчеты температурных полей непрерывно охлаждаемых с различными скоростями поковок и оценить внутренние напряжения в них с учетом и без учета релаксации термических напряжений.

– Проанализировать изменение концентрации водорода в поковке в ходе противоблоксного отжига.

– Изучить кинетику выделения водорода из стали при изотермических выдержках при различных температурах ниже точки  $A_{c1}$ , сопровождающихся  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращением.

Все поставленные задачи направлены на разработку основ энергосберегающей противоблоксной термической обработки поковок и рассмотрение возможности захвата атомов водорода атомами легирующего элемента.

## Глава 2. Водород и флокены в стали

В теории и практике важной была и остается проблема поведения водорода в железе и сплавах на его основе, для которых нехарактерна большая растворимость водорода. Растворимость водорода уменьшается с понижением температуры, что становится причиной его выделения, приводящего к охрупчиванию и появлению трещин, называемых в металлургии флокенами.

Основываясь на точных решениях задачи о давлении водорода в порах, необходимо разработать принципы подавления флокенообразования в сталях на основе разработки методов создания ловушек для водорода, которые удерживали бы его в низкотемпературной области (ниже 200 °С), где, собственно, и формируются водородные трещины. Например, эффекты выделения водорода в микропорах можно подавить, если ввести в железо примеси, активно взаимодействующие с водородом, что потребовало разработки теории тройных твёрдых растворов железо–элемент замещения–водород и определения энергии связи водород–примесь замещения на основе приложения этой теории к экспериментальным данным. Эта энергия в значительной степени определяет растворимость водорода в сплавах и уровень давления водорода в микропорах.

В связи с предложенной П.В. Гельдом концепцией вакансионной природы флокенов, также были выполнены исследования по образованию комплексов вакансий с атомами водорода, посредством которых водород может многократно увеличивать концентрацию вакансий. Основные результаты работ по взаимодействию водорода с вакансиями опубликованы в наших исследованиях [57, 58] и подробно отражены в [59]. Показано, что вакансии являются эффективными ловушками для водорода, также как дислокации и некоторые примесные атомы. Помимо вакансионного механизма захвата, известен также эффект захвата водорода границами зерна и межфазными границами, которые нельзя не упомянуть. Они также подробно изложены в [59], и в рамках данного исследования рассматриваться не будут.

## 2.1 Модель растворения водорода в тройных системах железо–водород–примесь замещения

Как уже было отмечено в первой главе, флокены представляют собой дефект макроструктуры в виде тонких извилистых трещин длиной до нескольких десятков миллиметров. Основной причиной образования флокенов признаны водород и внутренние напряжения. Наполнение зародыша трещины (далее – поры) водородом происходит по диффузионному механизму. При этом давление в поре возрастает и, при превышении некоторого критического значения (по М.А. Штремелю [15, 60]), приводит к увеличению размера поры и образованию флокена. На основании данных предположений, в работах [61-63] была разработана термодинамическая теория образования флокенов, предполагающая выделение молекулярного водорода в микропоры, при одновременном учёте для газовой фазы закона Сивертса

$$C_H \left[ \frac{\text{см}^3}{100\Gamma} \right] = \Lambda_1 \cdot \sqrt{P_{H_2} [\text{атм}]} \quad (2.1)$$

и закона состояния идеального газа в полости

$$P_{H_2} \cdot V = \frac{m_{H_2}}{\mu_{H_2}} RT, \quad (2.2)$$

где в выражении (2.1) через  $\Lambda_1$  обозначен коэффициент растворимости  $\Lambda_1 = \Lambda e^{-E/RT}$ , имеющий смысл концентрации водорода в стали при давлении водорода в 1 атмосферу, а  $\Lambda = 47,53 \text{ см}^3/100 \text{ г} \cdot \text{атм}^{-1/2}$ .

В работе показано, что компромисс этих законов обеспечивает появление максимума давления водорода в районе 400 °С и ниже. Показано также, что значение температуры, при которой давление водорода максимально (и величина этого максимального давления), зависит от концентрации водорода, степени несплошности (количества пор) и растворимости водорода, но во всех случаях температура соответствует тому интервалу температур, в котором возникают флокены при охлаждении поковок.

В дальнейшем, при непосредственном участии автора, в данную теорию были внесены поправки и доработки [64, 63]. Уточненное выражение для давления водорода  $P_{H_2}$  в микропорах получено следующее:

$$\sqrt{P_{H_2} \cdot \exp\left(\frac{\alpha P_{H_2}}{RT}\right)} = \frac{RT\beta\Lambda e^{-E/RT}}{2\mu_{H_2} f} \cdot \left[ \sqrt{\frac{2\mu_{H_2} f \cdot C_H^0}{RT\beta(\Lambda e^{-E/RT})^2} + 1} - 1 \right], \quad (2.3)$$

где  $\mu_{H_2}$  – химический потенциал молекулы  $H_2$  в газообразном состоянии,  $f$  – доля металла занятая порами, коэффициент  $\alpha$  был вычислен на основе данных, приведенных в [65]:  $\alpha = 1,52 \cdot 10^{-5}$  Дж/Па·моль. Параметр  $\beta = 7,018 \cdot 10^{-6}$ . По данным [66], растворимость водорода в чистом  $\alpha$ -железе при атмосферном давлении ( $C_H^0$ ) определяется из выражения:

$$\ln C_H^0 = 3,8614 - \frac{3270}{T}. \quad (2.4)$$

Как отмечено в [61], для предотвращения образования флокенов необходимо всеми способами снижать максимальное давление молекулярного водорода в микропорах, однако параметры  $C_H^0$  и  $f$  являются слабоуправляемыми в обычных металлургических технологиях, если только расплав стали не подвергают целенаправленному вакуумированию. Такая операция резко снижает исходное содержание водорода в стали  $C_H^0$  и, соответственно, опасность флокенообразования, но является очень затратной. Однако из формулы (2.3) виден и иной способ устранения флокенов – на основе повышения растворимости  $\Lambda^\alpha$ . Но так как при стандартном состоянии внешнее давление фиксировано, то добиться уменьшения давления в порах можно только одним способом – легированием стали элементами, резко повышающими растворимость водорода.

С этой целью в [62, 64, 67, 68] была разработана и применена модель, основанная на статистической теории ближнего порядка, предложенной М.А. Штремелем [69]. В основе данной модели лежит идея о том, что основной вклад в потенциальную энергию системы атомов водорода дает взаимодействие ближайших пар соседей Fe–Y–H, где под Y понимается произвольный растворен-

ный атом, образующий раствор замещения. Если притяжение между атомами водорода и атомами замещения  $Y$  более сильное, чем между атомами железа и водорода, то, очевидно, должно возникнуть преимущественное расположение атома водорода около атомов  $Y$  и, соответственно, ближний порядок, который охарактеризовывается параметрами ближнего порядка, введенными М.А. Штремелем.

В работе [62] авторы получили уравнение зависимости концентрации растворенного водорода от температуры  $T$ , давления  $P_{H_2}$  и потенциальной энергии растворенного компонента  $Y$ :

$$\ln C_H = \ln C_H^0 + z_{21} \ln \left[ 1 - \theta_Y + \theta_Y \exp \left( -\frac{\varepsilon}{kT} \right) \right] + \ln P_{H_2}^{1/2}, \quad (2.5)$$

$\theta_Y$  – концентрация элемента  $Y$  в атомных долях,  $k$  – постоянная Больцмана, а коэффициент  $z_{21}$ , обозначающий количество атомов окружающих тетрапору с находящимся в ней водородом, равен 4.

С учетом уравнения (2.4), уравнение (2.5) приобретает вид уравнения Вагнера:

$$\ln C_H = 3,8614 - \frac{3270}{T} + z_{21} \ln \left[ 1 - \theta_Y + \theta_Y \exp \left( -\frac{\varepsilon}{kT} \right) \right] + \ln P_{H_2}^{1/2}. \quad (2.6)$$

По (2.6), растворимость водорода в сплаве при фиксированном давлении зависит только от одной величины – параметра взаимодействия (энергии связи)  $\varepsilon$ , которая равна разности потенциальных энергий взаимодействия Fe–H ( $\varepsilon_{H-Fe}$ ) и водорода с примесью замещения  $Y$  ( $\varepsilon_{H-Y}$ ). При расчетах на моль производится замена  $k \rightarrow R$ .

На основе уравнения (2.6) был изучен [62] эффект влияния малых добавок палладия, показанных В.И. Архаровым. Для сплавов содержащих 0,26 ат.% Pd на основе указанного уравнения в работе была рассчитана серия кривых растворимости, соответствующих различным значениям  $\varepsilon$ . На том же рисунке были нанесены экспериментальные данные по растворимости водорода, полученные В.И. Архаровым (рисунок 2.1). Показано, что наилучшее согласие теории и эксперимента наблюдается при  $\varepsilon = -22,5$  кДж/моль.

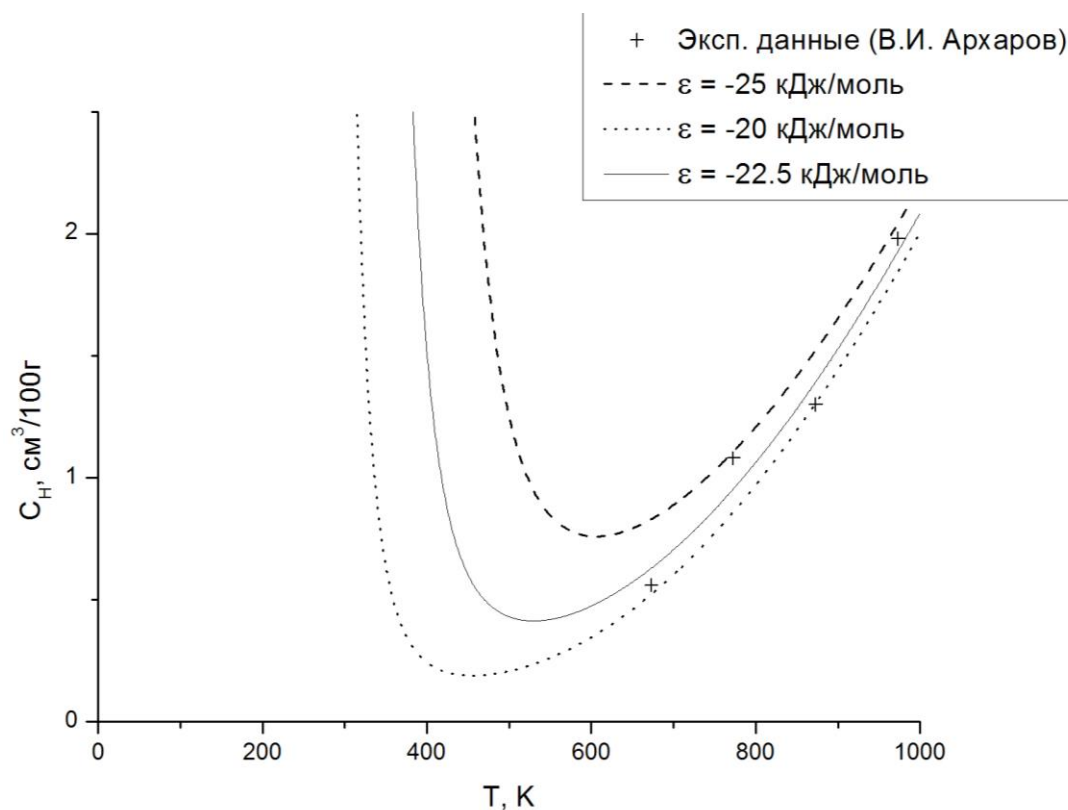


Рисунок 2.1 – Теоретические кривые растворимости водорода в сплаве Fe+0,26 ат.% Pd при различных значениях параметра  $\varepsilon$  в сравнении с экспериментальными данными [62].

Хорошее согласие с экспериментальными результатами для сплава Fe–Pd заставляет проверить её применимость и для других систем Fe–Y–H. Уравнение (2.6) было использовано автором [67, 68] для описания растворимости водорода в других двухкомпонентных сплавах железа с использованием экспериментальных данных работ [70-78] по растворимости водорода в сплава железа с одиннадцатью примесями замещения.

Для каждой системы была построена зависимость  $C_H$  от  $\theta_Y$ , и подбиралось значение  $\varepsilon$ , обеспечивавшее наилучшее согласие расчётной зависимости с имеющимся комплексом экспериментальных данных. В некоторых случаях, приходилось придавать параметру  $\varepsilon$  температурную зависимость, а также изменять растворимость водорода в чистом железе  $\ln C_H^0$  в формуле (2.6). Эти отклонения, несомненно, были связаны с различной чистотой исходных материалов и различий в методах измерения. Подобранные с наилучшим согласием с экспериментальными данными значения  $\varepsilon$ , а также уравнения растворимости водорода при-

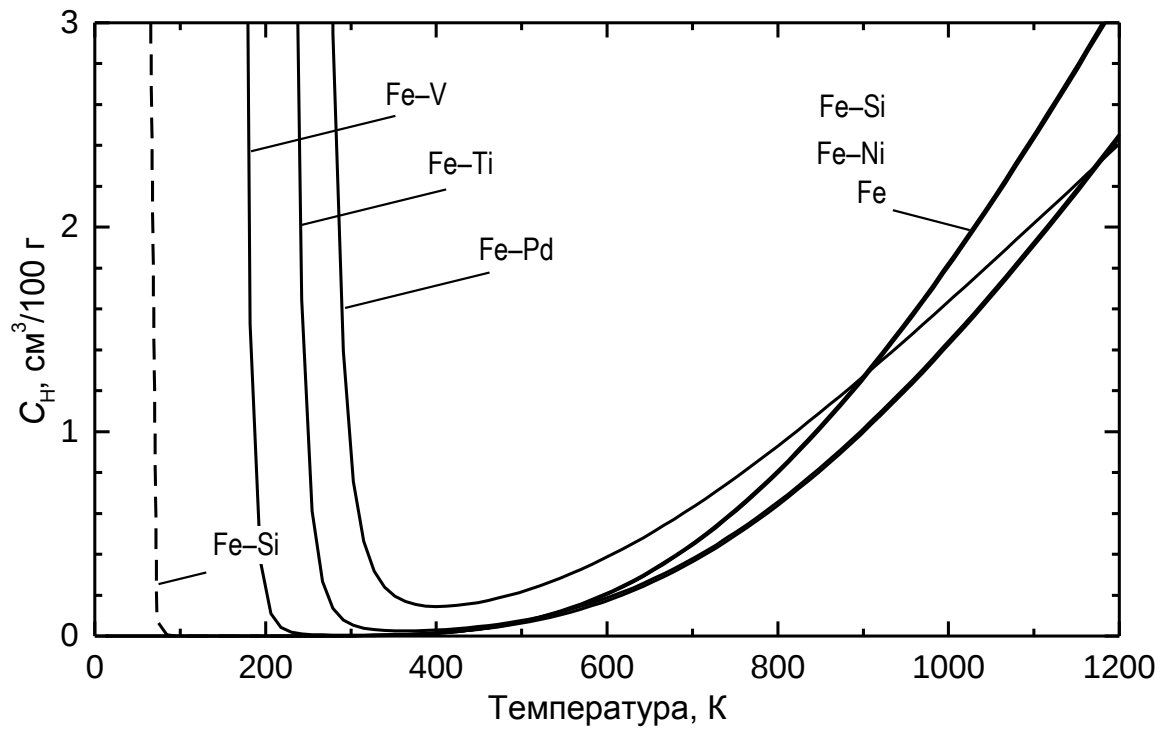
ведены в таблице 2.1. В таблице также приведены расчетные данные значения  $\varepsilon$  при температуре 370 К, так как при данной температуре по данным работ [61, 63] давление водорода в порах принимает максимальные значения.

Таблица 2.1 – Параметры уравнения (2.6) для растворимости водорода в бинарных сплавах железа с различными элементами Y

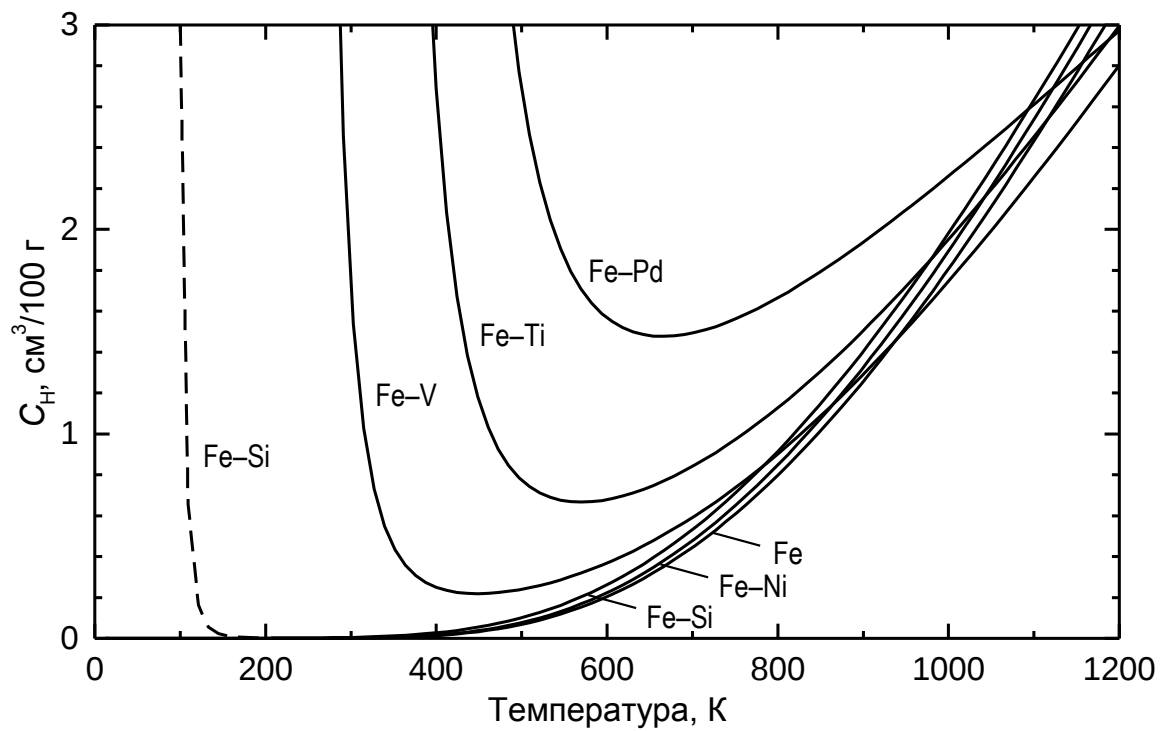
| Y  | $\varepsilon$ , Дж/моль | $\varepsilon$ , кДж/моль<br>при $T = 370$ К | Экспериментальные<br>данные |
|----|-------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------|
| Pd | –19,5                   | –19,5                                       | [70]                        |
| Ti | –19,0                   | –19,0                                       | [71]                        |
| V  | –16,0                   | –16,0                                       | [71]                        |
| Si | –10,0                   | –10,0                                       | [72, 73]                    |
| Mo | $-11,0 + 0,007 \cdot T$ | –8,4                                        | [74, 75]                    |
| W  | $-6,0 - 0,004 \cdot T$  | –7,5                                        | [76, 77]                    |
| Mn | $-1,5 - 0,012 \cdot T$  | –5,9                                        | [71, 72]                    |
| Al | $-7,5 + 0,005 \cdot T$  | –5,7                                        | [78]                        |
| Ni | $-5,0 - 0,0015 \cdot T$ | –5,6                                        | [71, 72, 79]                |
| Ge | –4,0                    | –4,0                                        | [80]                        |
| Cr | $0,5 - 0,003 \cdot T$   | –0,6                                        | [72, 81, 82]                |

Температурные зависимости растворимости водорода для различных элементов Y приведены на рисунке 2.2, а сравнение расчётных концентрационных зависимостей растворимости с экспериментальными для сплавов с Pd, Ti, V и Cr – на рисунке 2.3. Полученное значение параметра взаимодействия для Pd по экспериментальным данным работы [72] оказалось довольно близка к полученной ранее [62] оценке в  $\varepsilon = -22,5$  кДж/моль.

Следует обратить особое внимание на характер температурной зависимости растворимости водорода по сравнению с кривой для чистого железа. В чистом железе растворимость непрерывно понижается при понижении температуры

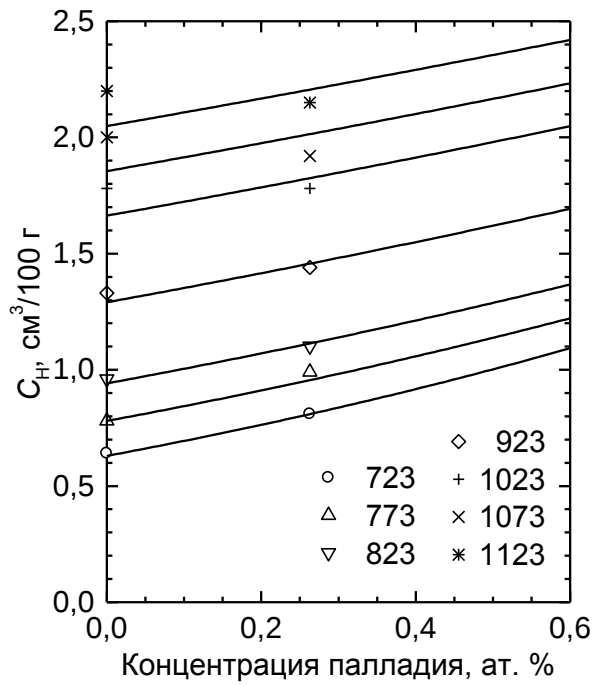


a)

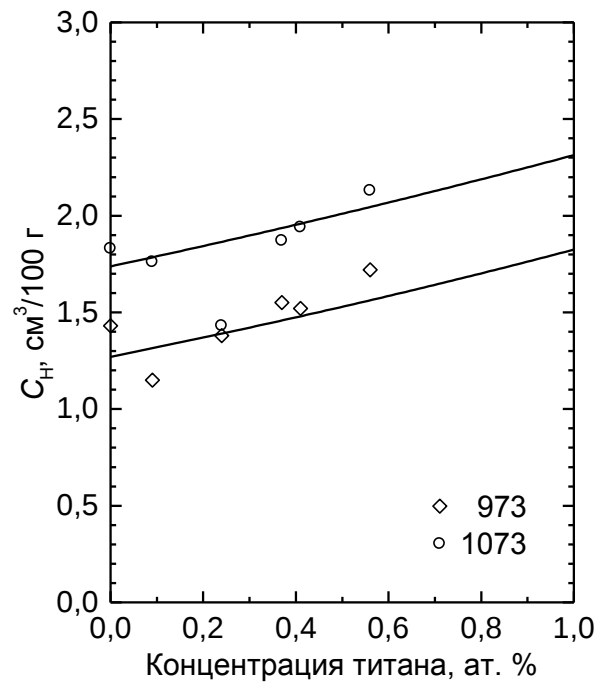


б)

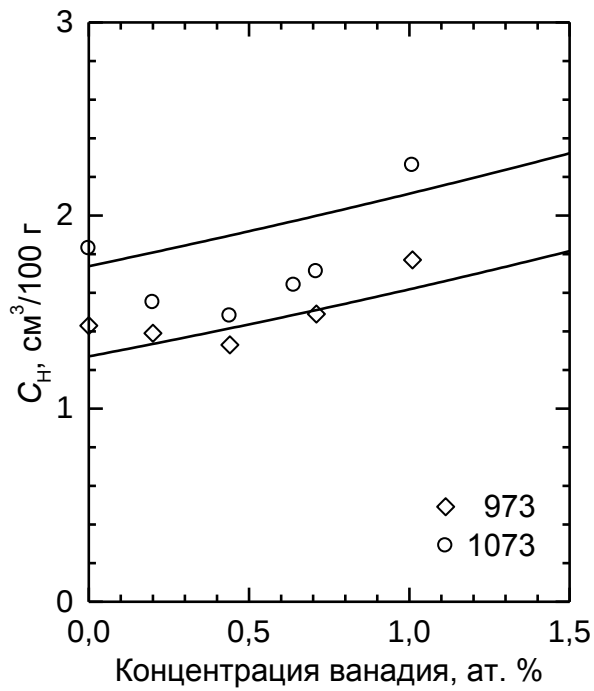
Рисунок 2.2 – Температурная зависимость растворимости водорода в некоторых сплавах железа, рассчитанная по уравнению (2.6) при  $\theta_Y = 0,001$  и  $0,01$  (а и б соответственно)



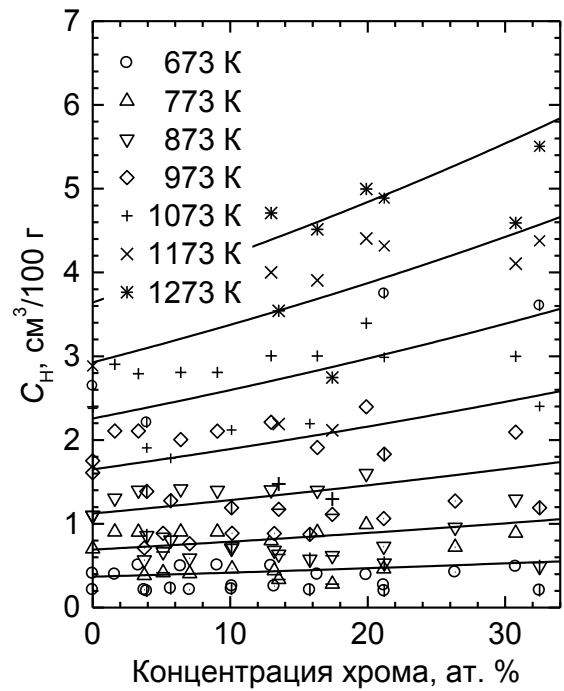
a)



б)



в)



г)

Рисунок 2.3 — Концентрационные зависимости растворимости водорода в бинарных сплавах железа с Pd, Ti, V и Cr (a–г).

Точки — экспериментальные данные (таблица 2.1).

Линии рассчитаны по уравнению (2.6) и данным таблицы 2.1

до 0 К. Помимо сплава Fe–Pd (рисунок 2.1), в сплавах Fe–Ti, Fe–V также наблюдается снижение растворимости водорода при уменьшении  $T$ , но далее начинается её рост по мере приближения к 0 К (рисунок 2.2). Математически, причина такого поведения кривой связана с тем, что  $\exp \frac{|\varepsilon|}{RT}$  при  $T \rightarrow 0$  К обращается в  $\infty$ , а  $\ln \infty \rightarrow \infty$ . Воздействие этой экспоненты перекрывает эффект уменьшения концентрации обусловленный слагаемым  $\frac{3270}{T}$  уравнения (2.6).

Физический аспект такого поведения кривой сводится к тому, что атомы водорода всё в большей и большей степени захватываются атомами элемента Y так, что тепловое движение не в силах преодолеть это взаимопритяжение.

В таблице 2.1 элементы Y расположены по убыванию абсолютной величины энергии связи  $\varepsilon$  при  $T = 370$  К. В случае палладия, титана и ванадия, для которых на расчётной кривой  $C_H(T)$  наблюдается минимум, расположенный выше комнатной температуры (рисунок 2.2), наблюдается наиболее сильное притяжение атомов водорода. Это показывает что «эффект Архарова» (подавление образования флокенов при легировании стали палладием) должен проявляться также при легировании ванадием и титаном, сильно взаимодействующими с водородом в  $\alpha$ -твёрдом растворе – разумеется, при условии, что эти элементы не окажутся связанными в карбиды или другие фазы.

## **2.2 Оценка энергии связи атомов водорода и легирующего элемента на основе изменения коэффициента диффузии водорода при легировании**

Оценить энергию связи атомов водорода и легирующего элемента можно и другим способом – при помощи оценки изменения коэффициента диффузии при легировании. Измерения коэффициента диффузии водорода в сплавах железа были выполнены во многих исследованиях, особо следует отметить школу П.В. Гельда [12, 13]. Однако для анализа процессов флокенообразования важны

данные о низкотемпературной диффузии водорода, то есть в той области температур, где проявляются эффекты захвата водорода ловушками.

### 2.2.1 Теория коэффициента диффузии водорода в сплавах Fe–Y–H

Ориани первым показал [83], что в условиях термодинамического локального равновесия между атомами водорода, захваченными ловушками и расположенными в тетрапорах вдали от ловушек, эффективный (кажущийся) коэффициент диффузии определяется выражением

$$D_{\text{H}}^{\text{эфф}} = D_{\text{L}} \cdot \frac{C_{\text{L}}}{C_{\text{L}} + C_{\text{T}}(1 - \theta_{\text{T}})} = D_{\text{H}}^{\text{ид}} \cdot \frac{1}{1 + (C_{\text{T}}/C_{\text{L}})(1 - \theta_{\text{T}})}, \quad (2.7)$$

где  $D_{\text{H}}^{\text{ид}}$  – коэффициент диффузии водорода по идеальной решётке в отсутствие ловушек;  $C_{\text{L}}$  – концентрация атомов водорода в обычных порах в расчёте на единицу объёма;  $C_{\text{T}}$  – концентрация атомов водорода в тетрапорах, окружающих центры захвата;  $\theta_{\text{T}}$  – доля позиций захвата, занятых атомами водорода. Разумеется, общее количество нормальных тетрапор  $N_{\text{L}}$  и мест захвата  $N_{\text{T}}$  в единице объёма существенно больше, чем  $C_{\text{L}}$  и  $C_{\text{T}}$ . Приходится ввести доли заполнения атомами водорода пор  $\theta_{\text{L}}$  и  $\theta_{\text{T}}$ :

$$C_{\text{L}} = \theta_{\text{L}} N_{\text{L}}; \quad C_{\text{T}} = \theta_{\text{T}} N_{\text{T}}, \quad (2.8)$$

причём согласно закону действующих масс константа равновесия реакции  $\text{H}_{\text{L}} \leftrightarrow \text{H}_{\text{T}}$

$$K = \frac{\theta_{\text{T}}}{\theta_{\text{L}}} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right), \quad (2.9)$$

где  $\Delta E$  – энергия связи атома водорода с ловушкой.

Будем считать, что центрами захвата водорода являются атомы легирующего элемента Y и что атомы водорода располагаются в тетраэдрических порах ОЦК железа. Поскольку на один атом решётки приходится  $\nu = 6$  тетрапор, то общее количество тетрапор в единице объёма есть  $\nu n$ , где  $n$  – число атомов Fe и Y в единице объёма. Если доля атомов легирующего элемента в сплаве с железом  $\theta_{\text{Y}}$

мала, то взаимодействием атома водорода с двумя соседними атомами Y можно пренебречь. Каждый атом Y окружён  $z_{12} = 24$  порами. Поэтому

$$N_T = nz_{12}\theta_Y, \quad (2.10)$$

$$N_L = n(\nu - z_{12}\theta_Y) \approx n\nu. \quad (2.11)$$

Отсюда следует, что

$$C_L = \theta_L n\nu; \quad (2.12)$$

$$C_T = \theta_T nz_{12}\theta_Y, \quad (2.13)$$

а отношение

$$\frac{C_T}{C_L} = \frac{\theta_T}{\theta_L} \frac{z_{12}}{\nu} \theta_Y = K \frac{z_{12}}{\nu} \theta_Y = 4K\theta_Y. \quad (2.14)$$

Теперь формулу (2.7) можно преобразовать к виду

$$D_H^{\text{эфф}} = D_H^{\text{ид}} \cdot \left( 1 + 4\theta_Y \exp\left(-\frac{\varepsilon}{RT}\right) \right)^{-1}, \quad (2.15)$$

так как в данном случае в роли ловушек выступают атомы элемента Y.

До недавнего времени считалось, что атомы водорода занимают позиции октаэдрических пор. Для этого варианта  $z_{12} = 6$ , а  $\nu = 3$ . Поэтому в случае диффузии по октаэдрическим порам

$$D_H^{\text{эфф}} = D_H^{\text{ид}} \cdot \left( 1 + 2\theta_Y \exp\left(-\frac{\varepsilon}{RT}\right) \right)^{-1}. \quad (2.16)$$

### 2.2.2 Расчёт энергий взаимодействия атомов водорода с легирующими элементами в $\alpha$ -железе на основе анализа коэффициента диффузии

Формулы (2.15) и (2.16) являются точными. Если известны коэффициенты диффузии водорода в чистом железе  $D_H^{\text{ид}}$  и в сплаве  $D_H^{\text{эфф}}$ , то рассчитав их отношение

$$\frac{D_{\text{H}}^{\text{ид}}}{D_{\text{H}}^{\text{эфф}}} = 1 + 4\theta_{\text{Y}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{RT}\right), \quad (2.17)$$

можно легко определить константу равновесия:

$$K = \exp\left(-\frac{\varepsilon}{RT}\right) = \frac{1}{4\theta_{\text{Y}}} \left(\frac{D_{\text{H}}^{\text{ид}}}{D_{\text{H}}^{\text{эфф}}} - 1\right), \quad (2.18)$$

а затем и энергию связи примесного атома с атомом растворённого водорода:

$$\varepsilon = -RT \ln \left[ \frac{1}{4\theta_{\text{Y}}} \left( \frac{D_{\text{H}}^{\text{ид}}}{D_{\text{H}}^{\text{эфф}}} - 1 \right) \right]. \quad (2.19)$$

В некоторых исследованиях [83, 84, 85] было использовано другое выражение:

$$D_{\text{H}}^{\text{эфф}} = D_{\text{L}} \cdot \left( 1 + K \frac{N_{\text{T}}}{N_{\text{L}}} \right)^{-1}, \quad (2.20)$$

аналогичное (2.15), но подбор численных значений  $N_{\text{T}}$  и  $N_{\text{L}}$  был сделан так, что равенство  $\frac{N_{\text{T}}}{N_{\text{L}}} = \frac{z_{12}}{v} \theta_{\text{Y}}$  точно не удовлетворялось. Например, в работе [84] были измерены для интервала температур 130...322 °С коэффициенты диффузии водорода в чистом железе и серии его сплавов, что позволило авторам рассчитать энергию связи  $\varepsilon$ . Однако использованные ими значения  $N_{\text{T}}$  были в два раза меньше, чем в реальности. По-видимому, предполагалось, что водород находится в октаэдрических порах. При точном расчёте возникает поправка к энергии связи, равная  $+RT \ln 2$ . Данные, представленные в таблице 2.2, приведены с учётом этой поправки. Отметим также, что для коэффициента диффузии водорода в чистом железе в цитируемой работе было принято выражение

$$D_{\text{H}}^{\text{ид}} = 8,05 \cdot 10^{-8} \cdot \exp\left(-\frac{9480 \text{ (Дж)}}{RT}\right), \text{ м}^2/\text{с}, \quad (2.21)$$

тогда как в исследовании [85], относящемся к интервалу температур 10...140 °С,

$$D_{\text{H}}^{\text{ид}} = 7,35 \cdot 10^{-8} \cdot \exp\left(-\frac{5050 \text{ (Дж)}}{RT}\right), \text{ м}^2/\text{с}. \quad (2.22)$$

Таблица 2.2 – Энергии связи атомов водорода с примесями замещения в  $\alpha$ -железе

| Элемент<br>Y | Энергия связи $\varepsilon$ , кДж/моль, по данным: |                      |                 |                 |                 |
|--------------|----------------------------------------------------|----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|              | [84]<br>(170...322 °C)                             | [85]<br>(10...40 °C) | [86]<br>(20 °C) | [87]<br>(20 °C) | [88]<br>(20 °C) |
| Cr           | –15,6                                              | –3,28                | –9...–14        | –11,2           | –               |
| Mo           | –9,2                                               | –5,80                | –               | –               | –9              |
| Si           | 0                                                  | –2,74                | –               | –               | –               |
| Ni           | 0                                                  | –4,48                | –               | –               | –               |
| Cu           | 0                                                  | –                    | –               | –               | –               |
| Al           | –                                                  | –3,60                | –               | –               | –               |
| V            | –                                                  | –6,64                | –               | –               | –5,2            |
| Mn           | –                                                  | –7,84                | –               | –               | –               |
| Co           | –                                                  | –2,08                | –               | –               | –               |
| Nb           | –                                                  | –                    | –               | –               | –12,2           |
| Ti           | –                                                  | –                    | –               | –               | –10,5           |
| Zr           | –                                                  | –                    | –               | –               | –23,1           |

Значения коэффициентов диффузии, определяемые по этим выражениям, очень сильно различаются. Например, при 298 К первое даёт значение  $D_{\text{H}}^{\text{ид}} = 1,75 \cdot 10^{-9}$ , а второе  $9,57 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с; при 443 К соответственно  $6,14 \cdot 10^{-9}$  и  $2,429 \cdot 10^{-8}$ . Поскольку в статье [85] приводятся данные других исследователей, подтверждающие выражение (2.22), то появляется сомнение в надёжности расчётов энергии связи при использовании [86]. Нужно отметить, что в работе [87] для хрома была получена энергия связи с водородом  $\varepsilon = -11,2$  кДж/моль.

В работе [86] энергия связи атомов хрома с водородом была рассчитана на основании измерений коэффициентов диффузии водорода при комнатной температуре для двух сплавов Fe–3 %Cr и Fe–5 %Cr ( $\theta_{\text{Cr}} = 0,0315$  и  $0,0511$ ). Значения

$D_{\text{H}}^{\text{эфф}}$  оказались соответственно равными  $5,5 \cdot 10^{-9}$  и  $2,8 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с. Чтобы не использовать литературные данные для коэффициента диффузии водорода в железе, авторы составили отношение коэффициентов диффузии для этих сплавов, а тогда, в соответствии с (2.20), при составлении отношения исключается коэффициент диффузии в железе, а константа равновесия  $K$  оказывается непосредственно связанной с отношением  $\frac{D_{\text{H}}^{\text{эфф}}(3\% \text{Cr})}{D_{\text{H}}^{\text{эфф}}(5\% \text{Cr})}$ . Детали расчётов  $K$  авторы не приводят, но окончательный результат для энергии у них оказался  $\varepsilon = -9 \dots -14$  кДж/моль. Чтобы проверить его, используем точное выражение (2.15) и составим аналогичное отношение:

$$\frac{5,5}{2,8} = 1,964 = \frac{1 + 4 \cdot 0,0511K}{1 + 4 \cdot 0,0315K}. \quad (2.23)$$

Несложно видеть, что это уравнение не имеет решения для положительных значений  $K$ . Действительно, рассчитаем величину отношения  $\frac{1 + 4 \cdot 0,0511K}{1 + 4 \cdot 0,0315K}$  при значениях  $K = 0; 20; 50; 100$  и  $\infty$ . Найдём соответственно 1; 1,445; 1,537; 1,576 и 1,622. Мы видим, во-первых, что отношение коэффициентов диффузии превышает потолок допустимых значений 1,622, а, во-вторых, для надёжного измерения  $K$  в области больших значений точность измерений коэффициентов диффузии должна быть чрезвычайно высокой. На основании этого анализа результаты работы [86] можно признать ненадёжными.

Особого внимания заслуживают данные о коэффициентах диффузии водорода в сплавах железа двух исследований [87] и [88], которые относятся к интервалу температур вблизи комнатной. Хотя температурная зависимость коэффициента диффузии в чистом железе по [87]

$$D_{\text{H}}^{\text{ид}} = 5,12 \cdot 10^{-8} \cdot \exp\left(-\frac{4150 \text{ (Дж)}}{RT}\right), \text{ м}^2/\text{с} \quad (2.24)$$

немного отличается от (2.21), но для комнатной температуры 298 К они дают совпадающие результаты  $9,59 \cdot 10^{-9}$  и  $9,57 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с. Измерения коэффициентов диффузии водорода были выполнены в обоих исследованиях методом электрохими-

ческой проницаемости. На рисунке 2.4 представлены температурные зависимости коэффициентов диффузии водорода в сплавах железа с Al, Si, V, Cr, Mn, Co, Ni и Mo. Рисунок отражает влияние легирующих элементов на коэффициент диффузии водорода при 298 К. По интенсивности уменьшения коэффициента диффузии водорода, легирующие элементы располагаются в следующей последовательности: Mn, V, Mo, Ni, Al, Cr, Si, Co. Наиболее сильно уменьшает коэффициент диффузии водорода марганец.

Расчёты константы равновесия и энергии связи атомов с водородом были выполнены на основе формул (2.18) и (2.19). Результаты расчётов представлены в таблице 2.2. Во второй работе [88] имеются данные о влиянии на  $D_H$  гидридообразующих элементов: Mo, V, Nb, Ti, Zr, также использованные нами для расчёта энергии связи. Совокупность представленных в таблице 2.2 значений энергии связи позволяет сделать важные выводы. В районе комнатной температуры наиболее сильные связи с водородом создают (в порядке уменьшения) атомы Zr, Nb, Ti, Mo, Mn. Ситуация с хромом неопределённая. По данным [84] и [86] он довольно прочно связывается с водородом. По результатам же [85], которым было отдано предпочтение, энергия связи хрома с водородом невелика.

Также в литературе высказывается мысль о том, что в низкотемпературной области помимо чисто химического взаимодействия атомы водорода и легирующих элементов испытывают деформационное взаимодействие, зависящее от параметра размерного несоответствия  $\epsilon = \frac{1}{a_0} \frac{da}{d\theta_Y}$ , где  $a$  и  $a_0$  – параметры решётки сплава и чистого железа. Влияние  $\epsilon$  на энергию связи показано в исследовании [85].

### 2.2.3 Влияние легирующих элементов на давление водорода в микропорах

Ранее было указано уточненное выражение (2.3) для давления водорода в порах, в котором величина  $\Lambda_1 = \Lambda e^{-E/RT}$  представляет коэффициент

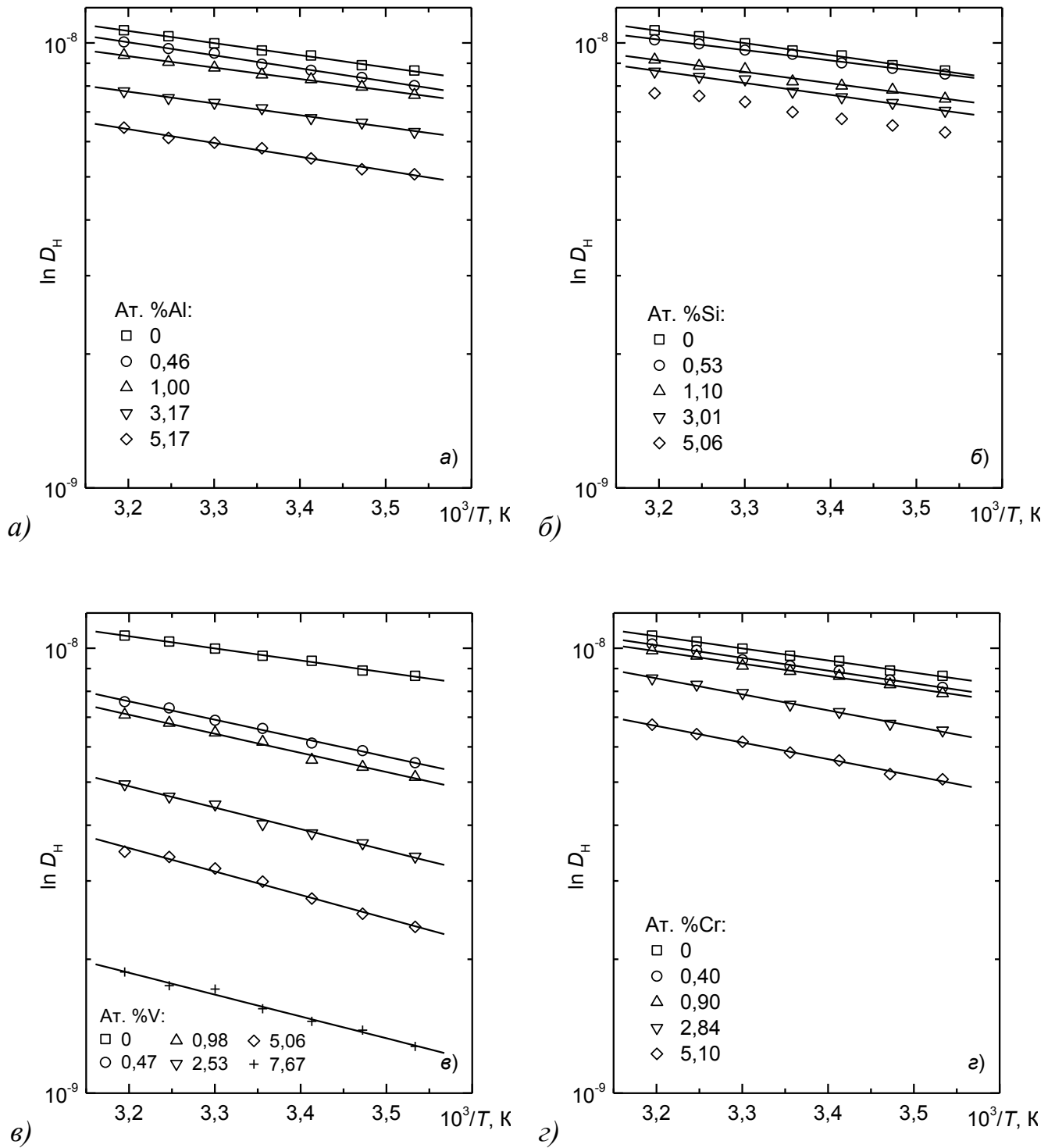
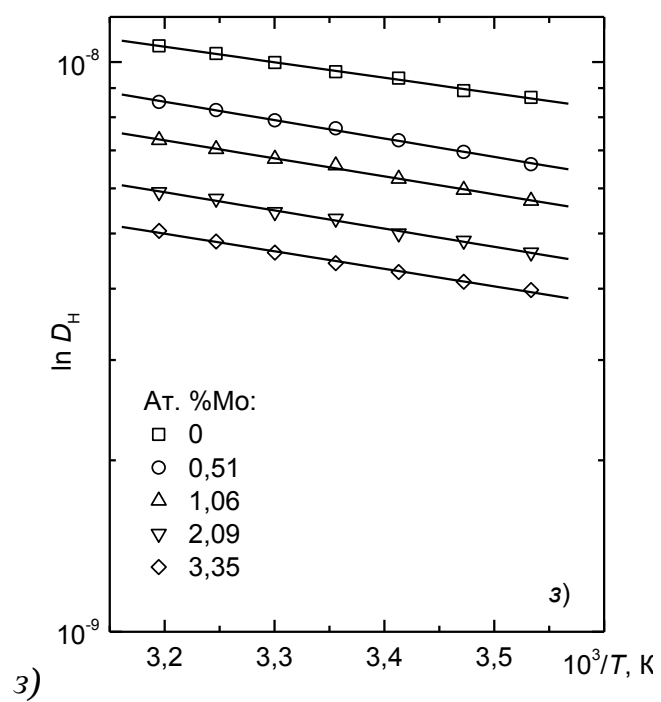
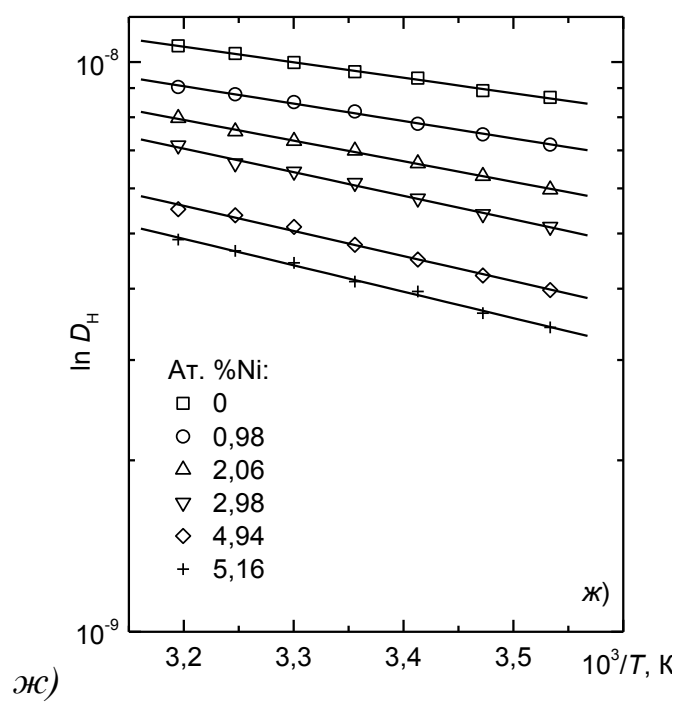
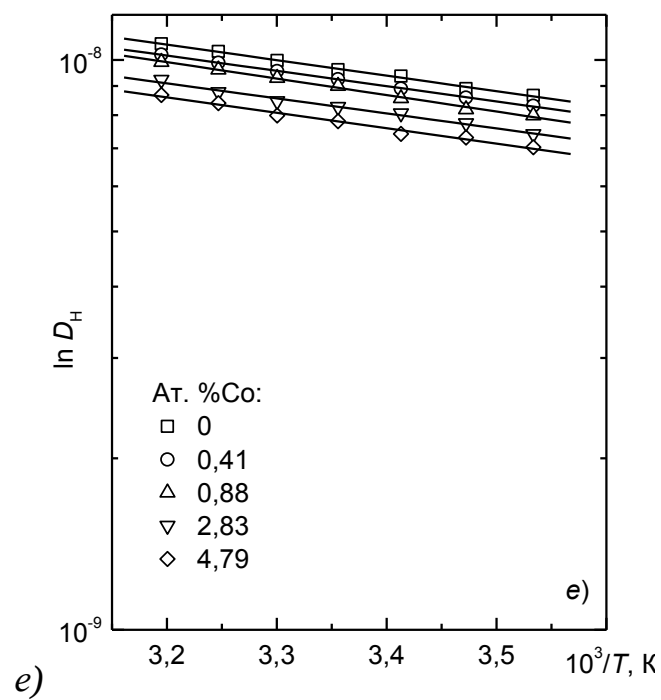
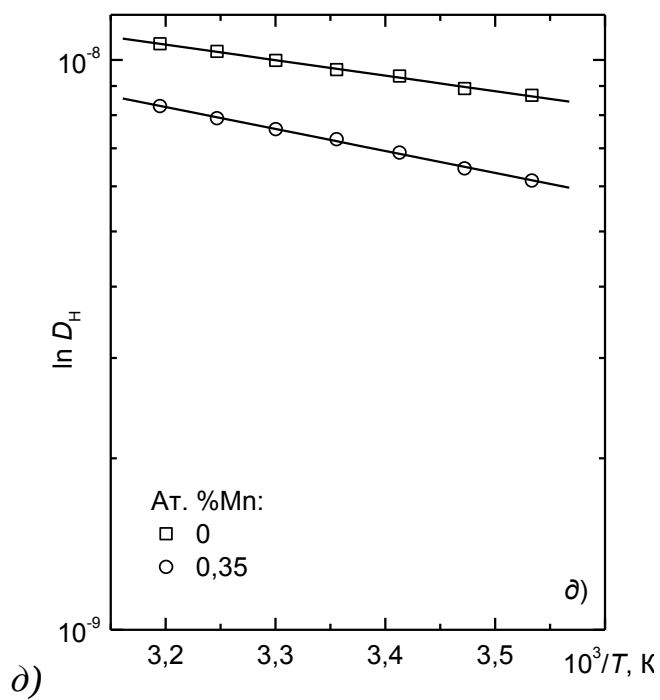


Рисунок 2.4 – Температурная зависимость коэффициентов диффузии водорода в некоторых двойных сплавах Fe–Y [89]:

а) Al; б) Si; в) V; г) Cr; д) Mn; е) Co; ж) Ni; з) Mo



Окончание рисунка 2.4

пропорциональности между растворимостью водорода  $C_H^0$  и квадратным корнем из давления водорода  $\sqrt{p_{H_2}}$ .

Для сплавов железа наличие ловушек будет приводить к возрастанию  $C_H$  вследствие появления в выражении (2.3) для  $\Lambda_1$  дополнительного множителя:

$$\Lambda_1 = \Lambda_0 \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) \times \left(1 - \theta_Y + \theta_Y \exp\left(\frac{-\varepsilon}{RT}\right)\right)^{z_{21}}, \quad (2.28)$$

где коэффициент  $z_{21}$ , обозначающий количество атомов окружающих тетрапору с находящимся в ней водородом, равен 4, а  $\varepsilon$  выражена в кДж/моль. Полученное выражение справедливо для области температур  $< 500$  °С, где диффузия атомов замещения заморожена.

Расчеты изменения давления водорода в порах были проведены при температуре 298 К так, что использованы значения энергии взаимодействия (таблица 2.2), оцененные для этой температуры, которая ниже температуры максимального давления водорода в порах.

Среди всех рассмотренных элементов только добавки циркония существенно снижают величину давления. Значительно слабее действие ниобия, титана, молибдена, ванадия и никеля. Сводный график влияния легирующих элементов на уровень давления приведён на рисунке 2.5. В использованном масштабе кривые зависимостей давления от концентрации (кроме Zr) сливаются в одну почти горизонтальную линию.

Очень важно оценить долю атомов водорода захваченного растворенными атомами. Её можно рассчитать на основании выражения:

$$p = \frac{\theta_H}{\theta_H^0} = \frac{\theta_Y \exp(-\varepsilon/RT)}{1 + \theta_Y \exp(-\varepsilon/RT)}. \quad (2.26)$$

На рисунке 2.6 представлены результаты расчёта доли захваченного примесями-ловушками водорода для  $\theta_Y = 0,01$  (1 ат. %) и различных значений энергии связи водород–легирующий элемент. При степени захвата  $p = 0,8$  у сплава, содержащего 10 см<sup>3</sup>/100 г водорода, концентрация свободного подвижного водорода составит 2 см<sup>3</sup>/100 г, что считается безопасным с точки зрения образования флокенов. Такому значению  $p$  при 473 К соответствует энергия связи примеси и

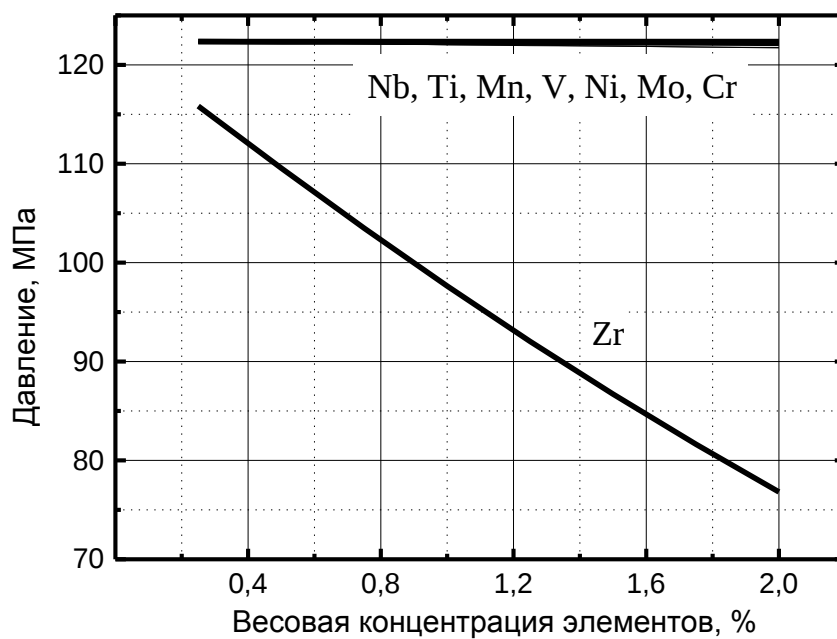


Рисунок 2.5 – Концентрационная зависимость давления водорода в порах при комнатной температуре при введении в сталь легирующих элементов

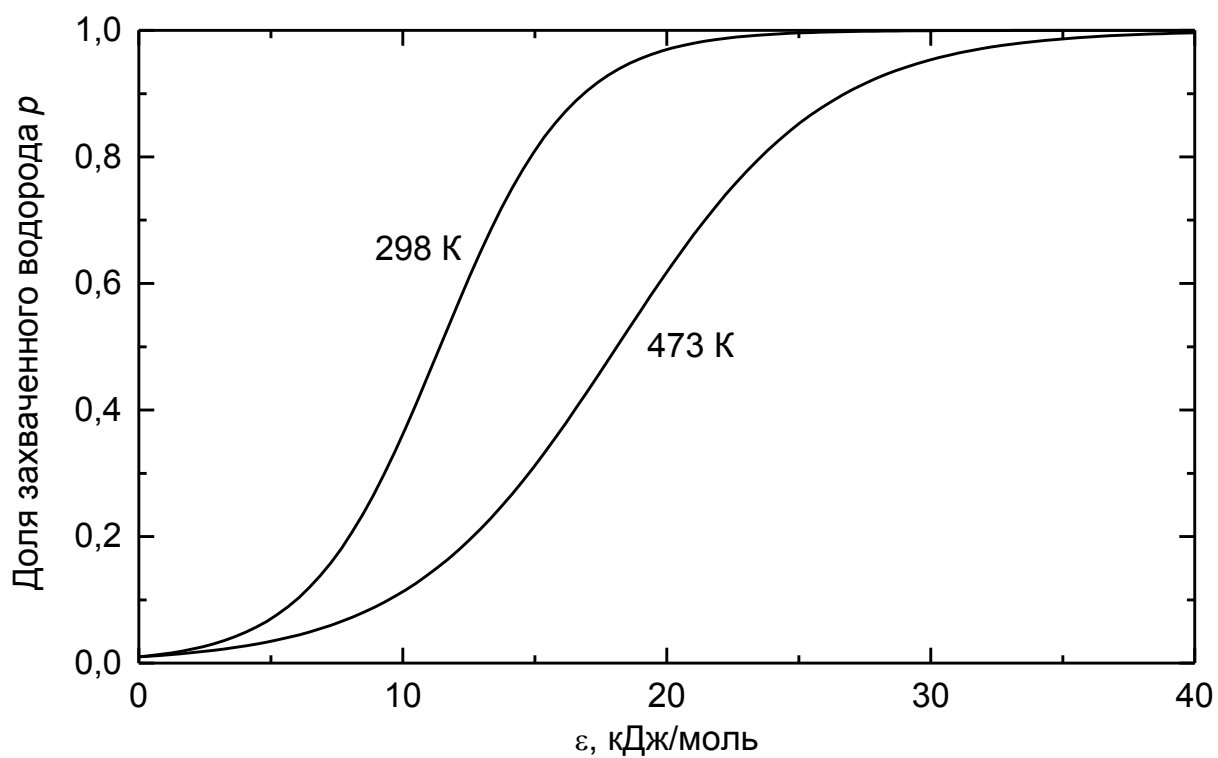


Рисунок 2.6 – Захват атомов водорода атомами легирующего элемента при различных значениях энергии связи и температурах 473 и 298 К

атома водорода  $\varepsilon \approx -24$  кДж/моль, что близко к энергии активации растворения водорода. Для температуры 298 К значению  $p = 0,8$  соответствует энергия  $\varepsilon \approx -15$  кДж/моль. Атомы легирующих элементов, имеющих энергию связи более  $-10$  кДж/моль, практически не обладают способностью захватывать атомы водорода, а потому не оказывают влияния на образование флокенов. Возвращаясь к таблице 2.2, можем вновь обратить внимание на палладий и титан.

Отметим работу [44], в которой было изучено флокенообразование в стали 34ХНЗМ, микролегированной Pd, Ce и Zr (0,3 масс. %), а также титаном. В ней показано, что послековки и охлаждения поковки на воздухе флокены не возникали, если содержание титана составляло 0,37 %, палладия 0,3 % и циркония 0,3 %. Очень небольшое количество флокенов появлялось в стали с церием.

В этом случае можно рассчитать  $\varepsilon$  иным способом. Считаем, что легирование обеспечило требуемую степень захвата  $p \approx 0,8$ , тогда  $\lambda \approx \theta_Y \exp\left(-\frac{\varepsilon}{RT}\right) = 4$ . Пересчитав концентрацию в атомные доли ( $\theta_{Ti} = 0,0043$ ;  $\theta_{Zr} = 0,0018$ ;  $\theta_{Ce} = 0,0012$ ;  $\theta_{Pd} = 0,0016$ ), найдём энергии связи водорода с ловушками, удерживающими водород:  $\varepsilon_{Ti-H} = -16,9$ ;  $\varepsilon_{Zr-H} = -19,1$ ;  $\varepsilon_{Ce-H} = -20,0$ ;  $\varepsilon_{Pd-H} = -19,4$  кДж/моль.

Отметим, во-первых, что энергии для палладия практически совпали с оценкой, сделанной по растворимости водорода в сплавах Fe–Pd–H (таблица 2.1). Во-вторых, сделанные оценки  $\varepsilon$  являются комплексными в том смысле, что они относятся не только к непосредственному взаимодействию примеси и водорода. Такие элементы как титан, цирконий, церий, ванадий активно взаимодействуют с кислородом, азотом, углеродом, образуя частицы соответствующих соединений. Возникающие межфазные границы феррит/специальный карбид, феррит/нитрид и т.п., наряду с границами феррит/цементит и межзёренными границами, создают возможность адсорбции водорода. Возможно по этой причине энергии взаимодействия  $\varepsilon_{Y-H}$ , оцененные для сталей (таблица 2.1), оказываются по модулю большими, чем для чистых, безуглеродистых сплавов (см. таблицу 2.2).

## Выводы по главе 2

1. В рамках модели ближнего упорядочения рассмотрена растворимость водорода в тройных сплавах Fe–Y–H. Отмечено, что наиболее сильные связи с водородом создают Pd, Ti, V и Si. Влияние Mo, W, Al, Ni, Ge, Cr на растворимость водорода минимальна.

2. При введении в сталь легирующих элементов сильно взаимодействующих с водородом, таких как Ti, V, обычно ниспадающая для железа к  $T = 0$  К зависимость концентрации растворенного водорода от температуры, по аналогии со сплавами с Pd, обнаруживает точку минимума. При более низких температурах растворимость начинает возрастать вследствие взаимного притяжения между атомами водорода и легирующего элемента.

3. Оценки энергии связи атомов водород–легирующий элемент, выполненные на основе эффектов влияния легирующего элемента на коэффициент диффузии водорода, относятся к комнатной температуре, что охватывает температурную область образования флокенов. В районе комнатной температуры, помимо палладия, наиболее сильные связи с водородом создают атомы Zr, Nb, Ti и Mn. Энергия их связей несколько меньше, чем для Pd, однако введение в сталь циркония в количестве до 2% почти в два раза снижает давление водорода в микропорах.

4. Имеются прямые экспериментальные данные, показывающие, что легирование сталей 0,3% Pd, Ce, Zr и Ti предотвращает образование флокенов. На основе этих данных энергия взаимодействия водород–легирующий элемент может быть оценена как  $\varepsilon_{\text{Ti-H}} = -16,9$ ;  $\varepsilon_{\text{Zr-H}} = -19,1$ ;  $\varepsilon_{\text{Ce-H}} = -20,0$ ;  $\varepsilon_{\text{Pd-H}} = -19,4$  кДж/моль, что также позволяет рассматривать церий как элемент способный эффективно защитить сталь от флокенов. Однако существование разброса в значениях энергий связей ставит необходимость продолжать исследования в данном направлении.

### **Глава 3. Внутренние напряжения и выделение водорода из стали**

Описанные в предыдущей главе результаты можно использовать в технологии металлургического производства путём легирования сталей элементами, которые существенно увеличивают растворимость водорода или снижают коэффициент диффузии в низкотемпературной области. Хотя создание таких сплавов проблематично, поскольку для многих сталей состав определён государственными стандартами, но введение таких элементов как Pd, V, Zr, Nb, Ti даже в небольших количествах усиливает защиту поковок от образования флокенов. Поэтому необходимы разработки новых технологий и их теоретических основ, в которых предотвращение образования флокенов осуществляется методами термической обработки, то есть диффузионным отжигом при температурах ниже критической точки  $A_{c1}$ . Этот путь используется на многих заводах, однако точных расчётов длительности отжига, от которых зависит расход энергоресурсов, сделано не было. По технологической документации ОАО «Уральская кузница» поковки из флокеночувствительных марок сталей охлаждаются на воздухе в течение определенного промежутка времени либо накапливаются в термических печах для последующей противфлокеной обработки. Попытки сокращения длительности отжига на ОАО «Уральская кузница» ранее уже предпринимались [90], однако, в связи с ростом объема производства поковок, возникли трудности связанные с большой загруженностью печей. Если ковка слитков занимает менее 30 мин, то отжиг поковок проводится (в случае поковок диаметром порядка 1 м) в течение 100 и более часов. Возникает потребность в дополнительных печах, расходуется большое количество энергоресурсов и часов рабочего времени.

Поэтому возникла идея вернуться к замедленному охлаждению поковок в варианте использования термосов. Термос представляет собой теплоизолированный неотапливаемый колпак, которым накрывают поковки после выгрузки из печи. Для комплексного подхода к разработке данного метода требуется рассмотреть, во-первых, благоприятное воздействие замедленного охлаждения на сниже-

ние внутренних напряжений, являющихся основным, помимо водорода, фактором возникновения флокенов. Во-вторых, необходимо рассмотреть проблему диффузионного удаления водорода из стали.

### **3.1 Внутренние напряжения в поковках**

Динамика охлаждения поковок как послековки, так и после противоблоковочной обработки, влияет на уровень механических свойств и на внутренние напряжения, возникающие из-за неравномерности охлаждения. Поэтому при разработке технологии термической обработки необходимы расчёты охлаждения поковок различного диаметра. Для подобных расчётов в настоящее время наиболее широкое распространение, помимо аналитического, получили такие численные методы как метод конечных разностей (МКР), метод конечных элементов (МКЭ), метод граничных элементов (МГЭ), а также различные их модификации, несущие в себе различные пути решения одной задачи.

Автором была предпринята попытка сравнить результаты расчёта кривых охлаждения на воздухе цилиндрических поковок, проведенного различными методами, с экспериментальными данными с целью определения достоверного градиента температур по сечению поковок в процессе их охлаждения для последующего расчёта возникающих термических напряжений [91, 92].

#### **3.1.1 Сравнение методов расчёта температурного поля поковок**

##### Аналитический метод

В качестве исследуемой модели за основу была принята задача об охлаждении цилиндрического тела бесконечной длины от заданной начальной температуры до некоторой конечной в условиях, когда на поверхности тела происходит теплоотвод во внешнюю среду с постоянной температурой.

Следуя [93], решение задачи нестационарной теплопроводности цилиндра должно иметь следующую математическую форму:

$$\theta(r, \tau) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n U_n(r) \cdot e^{-m_n \tau} = \sum_{n=1}^{\infty} A_n U_n(r) \cdot e^{-\mu_n^2 Fo}. \quad (3.1)$$

Оно представлено в виде бесконечного ряда произведения координатной функции

$U_n(r) = I_0\left(\mu_n \frac{r}{R}\right)$  на функцию от времени  $e^{-\mu_n^2 Fo} = e^{-\mu_n^2 \frac{\alpha \tau}{R^2}}$ , где  $I_0\left(\mu_n \frac{r}{R}\right)$  – функция

Бесселя нулевого порядка.  $Fo = \frac{\alpha \tau}{R^2}$  – критерий Фурье, в котором  $\alpha$  – коэффициент

температуропроводности материала, м<sup>2</sup>/с.  $A_n = \frac{2I_1(\mu_n)}{\mu_n(I_0^2(\mu_n) + I_1^2(\mu_n))}$ , в котором

$I_0(\mu_n)$  и  $I_1(\mu_n)$  – функции Бесселя нулевого и первого порядка соответственно.

При этом:

$$\theta(r, \tau) = \frac{T(r, \tau) - T_K}{T_H - T_K}, \quad (3.2)$$

где  $T(r, \tau)$  – температура поковки на расстоянии  $r$  от оси цилиндра в момент времени  $\tau$  после начала охлаждения,  $T_H$  – температура начала, а  $T_K$  – температура окончания охлаждения.

Величины  $\mu_n$  представляют собой решение трансцендентного уравнения

$$\mu_n \cdot I_1(\mu_n) = \frac{\alpha}{\lambda} R \cdot I_0(\mu_n), \quad (3.3)$$

в котором параметр  $\frac{\alpha}{\lambda} R$  является критерием Био, а  $\alpha$  и  $\lambda$  – коэффициентом тепло-

отдачи и теплопроводности соответственно.

Результатом расчёта по уравнению (3.1) является зависимость температуры поковки от времени для различных отношений  $r/R$ , где  $R$  – радиус поковки, а  $r$  – радиус рассматриваемого слоя.

Исходя из особенностей аналитического решения, зависимость теплофизических коэффициентов от температуры не учитывалась. При расчёте использовались средние значения коэффициентов теплообмена в интервале температур

охлаждения. В частности, средний коэффициент теплоотдачи излучением и конвекцией был определен численным интегрированием в пределах от  $T_K$  до  $T$  формулы, приведенной в [93]:

$$\alpha(T) = \sigma_s \varepsilon \frac{\left(\frac{T}{100}\right)^4 - \left(\frac{T_K}{100}\right)^4}{T - T_K} + 2,564\sqrt{T - T_K}, \quad (3.4)$$

в которой  $\sigma_s$  – постоянная Стефана-Больцмана,  $\varepsilon$  – коэффициент излучающей способности,  $T_K$  – температура конца охлаждения. Зависимость коэффициента теплоотдачи от температуры по уравнению (3.4) приведена на рисунке 3.1. Среднее значение коэффициента теплоотдачи равно  $34 \text{ Вт/м}^2\cdot\text{К}$ .

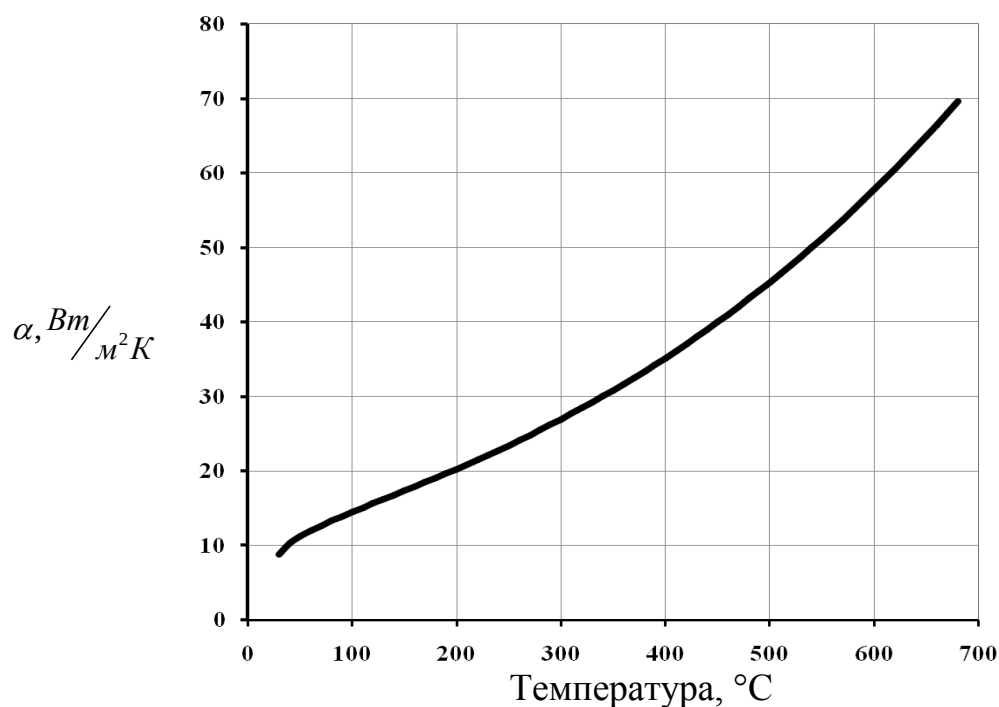


Рисунок 3.1 – Значение коэффициента теплоотдачи в зависимости от температуры по уравнению (3.4)

### Метод конечных элементов

Метод конечных элементов был применён для решения задачи охлаждения цилиндра при использовании системы конечно-элементного анализа ANSYS, в среде которого проводилось моделирование температурного поля поковки. Стадии моделирования представлены на рисунке 3.2. Размер элементов

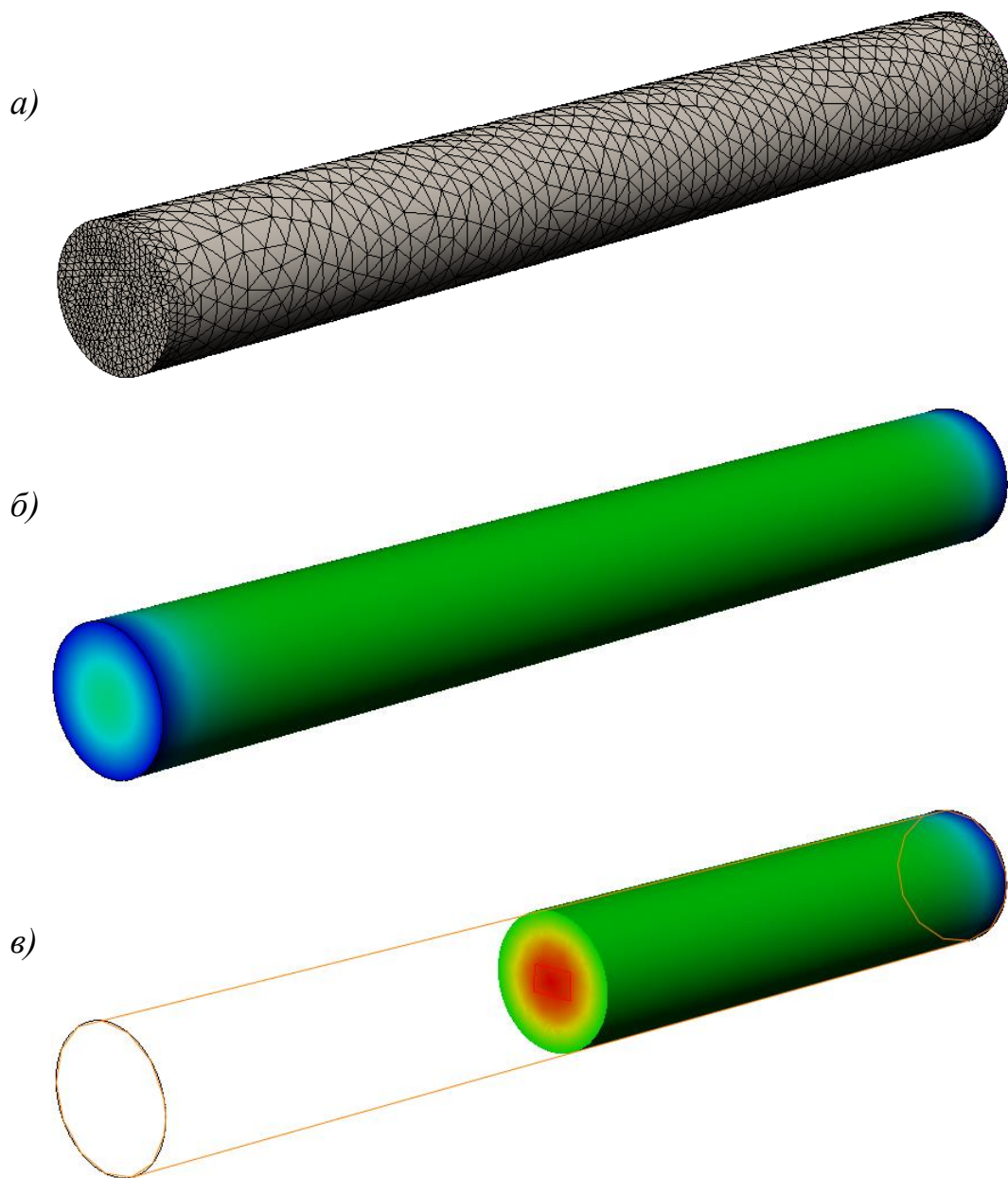


Рисунок 3.2 – Моделирование температурного поля поковки в пакете конечно-элементного анализа:

*a* – построение сетки; *б* – моделирование температурного поля;  
*в* – температурное поле в сечении поковки

сетки в торцах, по сравнению с телом поковки, был значительно уменьшен с целью повышения точности расчета. Коэффициент теплоотдачи рассчитывался автоматически одновременно с решением задачи охлаждения, в зависимости от текущей температуры металла.

### Метод конечных разностей

Метод конечных разностей используется для решения обыкновенных дифференциальных уравнений методом замены производных их приближенным значением, выраженным через разности значений функции в отдельных узловых точках. В окончательном результате получается выражение, по которому значение температуры в данной точке в текущий момент времени зависит от температур смежных точек в предыдущий момент времени. Для изолированного бесконечного цилиндрического тела радиусом  $R$ , уравнение теплопроводности имеет вид:

$$\frac{\partial T(r, \tau)}{\partial \tau} = a \frac{\partial^2 T(r, \tau)}{\partial r^2}, \quad (0 \leq r \leq R). \quad (3.5)$$

Расчёт производится по явной схеме. Функция  $T(r, \tau)$  зависит от двух переменных: координаты и времени. Соответственно, для решения задачи может быть построена двумерная сетка координата – время. По оси ординат откладываются значения времени  $\tau$  с шагом  $l$ , по оси абсцисс значение координаты  $r$  через равные промежутки с шагом  $h$ . Устойчивость решения определяется выражением  $l \leq \frac{h^2}{2a}$  [94], где  $a$  – коэффициент температуропроводности материала.

Через  $T_{i,k}$  обозначено истинное значение температуры в точке  $r = i \cdot h$  в момент времени  $\tau = k \cdot l$ , где  $i$  и  $k$  – порядковые номера узлов пространственной и временной сетки соответственно. Далее задано распределение температур в начальный момент времени ( $k = 0$ ). Тогда система линейных алгебраических уравнений будет выглядеть следующим образом:

$$\begin{aligned}
T_{i,k+1} &= a \cdot l \cdot \left( \frac{T_{i+1,k} - 2 \cdot T_{i,k} + T_{i-1,k}}{h^2} + \frac{T_{i+1,k} - T_{i-1,k}}{2 \cdot i \cdot h^2} \right) + T_{i,k}, \text{ при } 0 < r < R; \\
T_{i,k+1} &= 2 \cdot a \cdot l \cdot \left( \frac{2 \cdot T_{i+1,k} - 2 \cdot T_{i,k}}{h^2} \right) + T_{i,k}, \text{ при } r = 0; \\
T_{i,k+1} &= a \cdot l \cdot \left( \frac{T_\phi - 2 \cdot T_{i,k} + T_{i-1,k}}{h^2} + \frac{T_\phi - T_{i-1,k}}{2 \cdot i \cdot h^2} \right) + T_{i,k}, \text{ при } r = R;
\end{aligned}
\tag{3.6}$$

$$\text{где } T_\phi = T_{i-1,k} - \frac{2 \cdot h \cdot \alpha(T_{i,k}) \cdot (T_{i,k} - T_0)}{\lambda(T_{i,k})}.$$

В данной модели был заложен и использован учёт зависимости теплофизических коэффициентов  $\alpha(T_{i,k})$  – теплоотдачи и  $\lambda(T_{i,k})$  – теплопроводности от текущей температуры металла. Любым из указанных методов можно определить температурное состояние поковки в произвольном сечении в любой момент времени.

Для сопоставления результатов расчёта были разработаны простые компьютерные программы в математическом пакете Mathcad для аналитических расчётов на основе уравнения (3.1), согласно которому сначала находились корни характеристического уравнения (3.3)  $\mu_n$ , а затем определялись коэффициенты

$$A_n = \frac{2I_1(\mu_n)}{\mu_n(I_0^2(\mu_n) + I_1^2(\mu_n))}, \text{ а также координатная и временная функция, и, независи-}$$

мо, программа, реализующая метод конечных разностей.

Для проведения расчета были приняты следующие параметры: марка стали 40ХГМ; температура начала охлаждения  $T_H = 650$  °С; температура конца охлаждения  $T_K = 25$  °С;  $\varepsilon = 0,95$ ;  $\lambda = 33$  Вт/м·К; плотность стали  $\rho = 7600$  кг/м<sup>3</sup>; теплоемкость  $C = 500$  Вт/кг·К. В качестве значений теплопроводности, плотности и теплоемкости было принято среднее значение в интервале температур охлаждения, по данным [95]. Для расчета МКЭ и МКР была учтена температурная зависимость параметров теплоотдачи и теплопроводности.

На рисунке 3.3 показаны результаты расчёта охлаждения поволоков различных радиусов на воздухе. Из сравнения температур (таблицы 3.1 и 3.2) видно, что

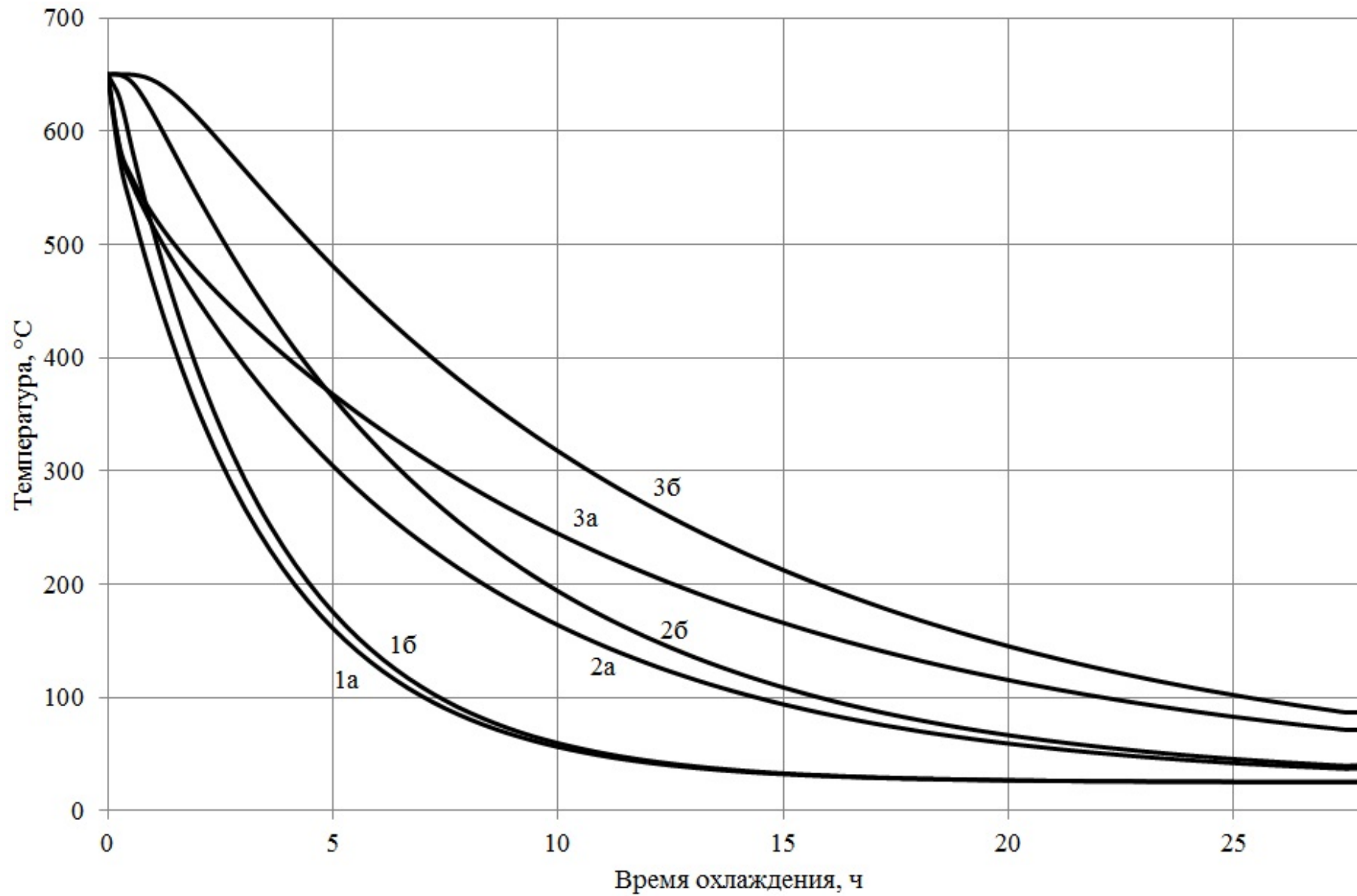


Рисунок 3.3 – Аналитические кривые охлаждения на воздухе поверхности (*a*) и центра (*б*) поковок различного диаметра:  
1 – 400 мм, 2 – 800 мм, 3 – 1200 мм

Таблица 3.1 – Температура поковок диаметром 400 мм при охлаждении на воздухе с 650 °С до 25 °С

| Время, с | Время, ч | Аналитический метод и МКР |             | МКЭ   |             |
|----------|----------|---------------------------|-------------|-------|-------------|
|          |          | Центр                     | Поверхность | Центр | Поверхность |
| 0        | 0        | 650                       | 650         | 650   | 650         |
| 10 000   | 2,7      | 314,4                     | 286,8       | 316,3 | 287,5       |
| 30 000   | 8,3      | 81,3                      | 75,9        | 81,8  | 76,4        |
| 50 000   | 13,8     | 35,9                      | 34,9        | 36,1  | 35,1        |
| 70 000   | 19,4     | 27,1                      | 26,9        | 27,2  | 26,9        |
| 100 000  | 27,8     | 25,2                      | 25,2        | 25,2  | 25,2        |

Таблица 3.2 – Температура поковок диаметром 1200 мм при охлаждении на воздухе с 650 °С до 25 °С

| Время, с | Время, ч | Аналитический метод и МКР |             | МКЭ   |             |
|----------|----------|---------------------------|-------------|-------|-------------|
|          |          | Центр                     | Поверхность | Центр | Поверхность |
| 0        | 0        | 650                       | 650         | 650   | 650         |
| 10 000   | 2,7      | 577,6                     | 443,5       | 577,3 | 445,4       |
| 30 000   | 8,3      | 364,1                     | 279,6       | 366,9 | 281,7       |
| 50 000   | 13,8     | 231,8                     | 180,3       | 234,8 | 182,5       |
| 70 000   | 19,4     | 151,2                     | 119,8       | 153,7 | 121,6       |
| 100 000  | 27,8     | 86,9                      | 71,5        | 86,9  | 71,5        |

расчёт МКЭ дает точки, которые ложатся на аналитическую зависимость с тем большей точностью, чем меньше радиус моделируемой поковки, однако при радиусе поковки менее 400 мм решение МКЭ показывает более быстрое охлаждение, нежели аналитическое. Максимальная разность температур, определяемая двумя методами при расчётах для центра поковки радиусом 1200 мм, наблюдается на начальных этапах охлаждения и достигает от 2 до 6 °С. В тоже время максимальная разность температур в центре моделируемой поковки радиусом 400 мм составляет 3 °С на начальном этапе охлаждения. Повышение точности расчёта уравнения (3.1) до 100 учитываемых членов ряда приводит к сокращению разности температур с 3 до 0,01 °С, то есть полное совпадение. Таким образом, на точность решения влияет количество учтенных в расчёте членов ряда в уравнении (3.1), однако увеличение количества членов повышает точность расчёта только в начальный момент охлаждения (0...0,5 ч), на значения температуры при больших временах учет числа членов более четырех существенного влияния не оказывает. Что же касается конечно-разностной модели, то она до третьего знака после запятой совпадает с аналитическим решением. Также следует отметить, что использование среднего коэффициента теплоотдачи в заданном интервале температур (аналитическое решение) и динамически рассчитываемого, в зависимости от текущей температуры (численное МКЭ и МКР), не оказывает существенного влияния на результат расчёта.

В качестве примера моделирования приведем расчёт-сравнение охлаждения на воздухе поковки стали марки 40ХГМ диаметром 900 мм с учетом температурной зависимости коэффициента теплоотдачи (3.4). Расчет произведен при помощи метода конечных разностей. В [35] представлены экспериментальные данные по охлаждению поковок диаметром 900 мм с температуры нормализации 900 °С на воздухе. Глубина зачеканки термопар при проведении экспериментов составила 450 мм (центр поковки) и 50 мм (поверхность). На кривую, построенную по экспериментальным точкам работы [35], наложены расчетные точки охлаждения поковок на воздухе (рисунок 3.4).

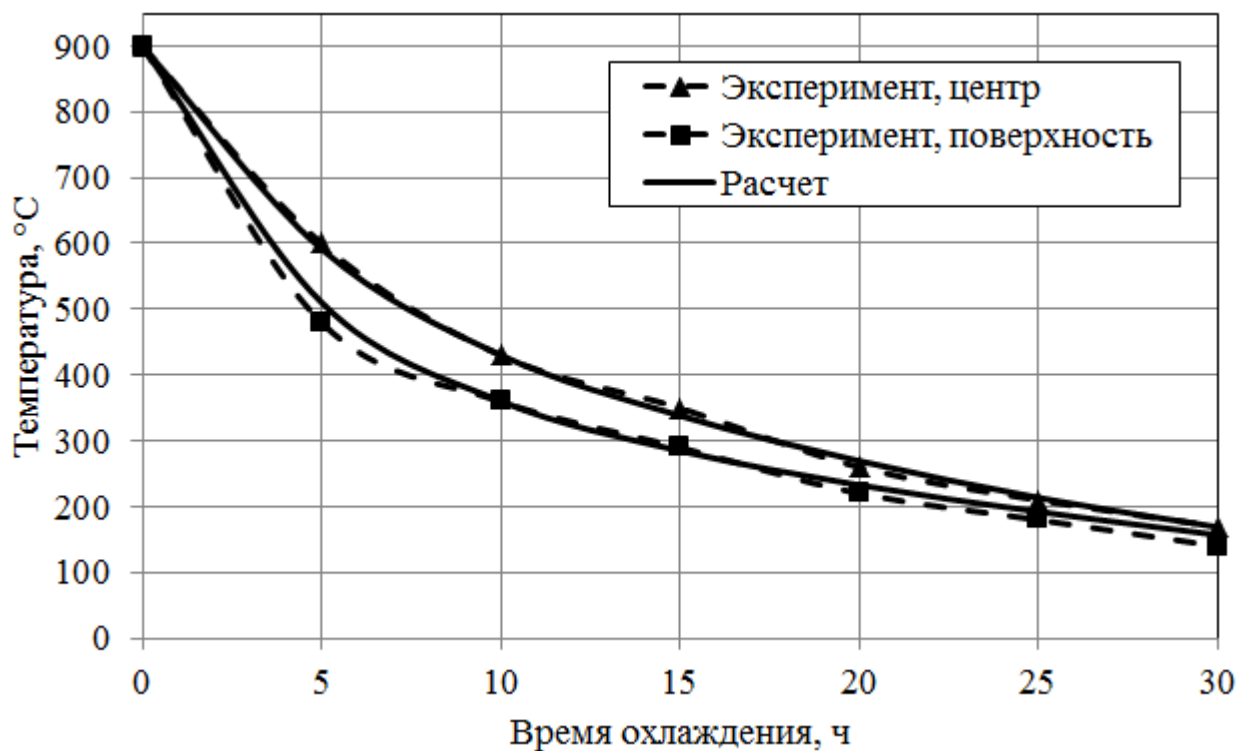


Рисунок 3.4 – Сравнение с эксперимента с расчётом в точках термометрирования поковок

Разность между экспериментальными и расчетными точками не превышает 10-20 °C, что позволяет говорить об их хорошем согласии. На основе хорошего совпадения теории и эксперимента появилась возможность прогнозирования графиков охлаждения и расчёта на их основе внутренних напряжений.

### 3.1.2 Расчёт внутренних термических напряжений

В настоящее время считается, что флокены возникают в результате разрастания зародышей трещин, постепенно заполняемых водородом. При этом напряжения, обусловленные неоднородностью охлаждения поковок по сечению или фазовыми переходами в процессе охлаждения, могут в значительной мере стимулировать развитие флокенов. Например, изучая образование флокенов в стали 35ХНЗМФА [96], М.А. Штремель с сотрудниками экспериментально показали, что тангенциальные растягивающие напряжения, которые максимальны при

охлаждении цилиндрических поковок, ориентируют флокены в радиальном направлении. Они обнаружили, что плоскость большинства флокенов в среднем интервале радиуса отклоняются от радиального направления не более чем на  $20^\circ$ . Для понимания закономерностей возникновения флокенов и трещин иной природы очень важно изучить характер напряженного состояния и численные значения напряжений, которые возникают при охлаждении поковок разного диаметра [92]. Далее рассмотрим проблему более подробно.

### 3.1.2.1 Аналитический расчёт внутренних напряжений без учета их релаксации

Рассчитаем изменение температуры в поковках разного диаметра, для чего используем приведенное выше решение (3.1) задачи об охлаждении цилиндра:

$$\frac{T_H - T(r, \tau)}{T_H - T_K} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2I_1(\mu_n)}{\mu_n (I_0^2(\mu_n) + I_1^2(\mu_n))} \cdot I_0\left(\mu_n \frac{r}{R}\right) \cdot \exp\left(-\mu_n^2 \frac{a}{R^2} \tau\right), \quad (3.7)$$

При использовании принятых ранее значениях  $\alpha = 34 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К)}$  и  $\lambda = 33,7 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$  параметр  $Bi = \frac{\alpha}{\lambda} R = 1,01R \text{ [м]}$ , а трансцендентное уравнение (3.3) приобретает вид

$$\mu_n \cdot I_1(\mu_n) = 1,01R \cdot I_0(\mu_n), \quad (3.8)$$

где корни  $\mu = \mu_1, \mu_2, \mu_3, \dots, \mu_n$  зависят от  $R$ .

В [93] приведены формулы для расчёта напряжений в случае известного закона изменения температуры цилиндрической поковки:

$$\sigma_r = \frac{\beta E}{1 - \nu} (T_H - T_K) \cdot \sum_{n=1}^{\infty} G_n \left( I_1(\mu_n) - \frac{R}{r} \cdot I_1\left(\mu_n \frac{r}{R}\right) \right) \cdot \exp\left(-\mu_n^2 \frac{a}{R^2} \tau\right), \quad (3.9)$$

$$\sigma_\theta = \frac{\beta E}{1 - \nu} (T_H - T_K) \cdot \sum_{n=1}^{\infty} G_n \left( I_1(\mu_n) + \frac{R}{r} \cdot I_1\left(\mu_n \frac{r}{R}\right) - \mu_n I_0\left(\mu_n \frac{r}{R}\right) \right) \cdot \exp\left(-\mu_n^2 \frac{a}{R^2} \tau\right), \quad (3.10)$$

$$\sigma_z = \frac{\beta E}{1 - \nu} (T_H - T_K) \cdot \sum_{n=1}^{\infty} G_n \left( 2I_1(\mu_n) - \mu_n I_0\left(\mu_n \frac{r}{R}\right) \right) \cdot \exp\left(-\mu_n^2 \frac{a}{R^2} \tau\right), \quad (3.11)$$

$$\bar{\sigma} = \frac{\sigma_r + \sigma_\theta + \sigma_z}{3}, \quad (3.12)$$

где  $\sigma_r$ ,  $\sigma_\theta$  и  $\sigma_z$  – радиальные, окружные (тангенциальные) и осевые остаточные напряжения соответственно;  $\beta$  – коэффициент линейного расширения;  $\nu$  – коэффициент Пуассона;  $E$  – модуль нормальной упругости, а через  $G_n$  обозначена величина

$$G_n = \frac{2}{\mu_n^2} \cdot \frac{I_1(\mu_n)}{I_0^2(\mu_n) + I_1^2(\mu_n)}. \quad (3.13)$$

Для проведения расчета за исходные были приняты данные, указанные в подразделе 3.1.1, а также:  $\beta = 14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ;  $\nu = 0,3$ ;  $E = 210 \text{ ГПа}$  (значения коэффициента линейного расширения и модуля нормальной упругости приняты средними в интервале температур охлаждения по [95]).

Существует мнение [97], что величина возникающих термических напряжений зависит главным образом от разности температур центра и поверхности поковки. Приведенные расчёты (рисунок 3.5) показали, что максимальная разность температур для поковки диаметром 1000 мм наблюдается после полуторачасового охлаждения. У поковок меньшего диаметра максимальная разность температур наблюдается при тем меньшей длительности охлаждения, чем меньше диаметр поковки.

Расчёт по уравнениям (3.9-3.11) для поковки диаметром 1000 мм, в зависимости от времени охлаждения, показывает, что максимальные напряжения также возникают через 1,5 часа после начала охлаждения, когда разность температур центра и поверхности оказывается максимальной. При этом напряжения на поверхности и в центре поковки, соответственно растягивающие или сжимающие, принимают максимальные значения (рисунок 3.6).

В центре поковки все три компоненты напряжений являются сжимающими, причём они уменьшаются по мере приближения к поверхности. Но на поверхности величина  $\sigma_r$ , очевидно, обращается в ноль, а напряжения  $\sigma_\theta$  и  $\sigma_z$  меняют свой знак и становятся растягивающими. Вблизи поверхности обе эти компоненты напряжения оказываются равны друг другу. При увеличении радиуса поковки от 200 до 800 мм характер напряжений не меняется, но значительно возрастают абсолютные значения напряжений. Отметим также, что на рисунках 3.7 и 3.8 эпюры

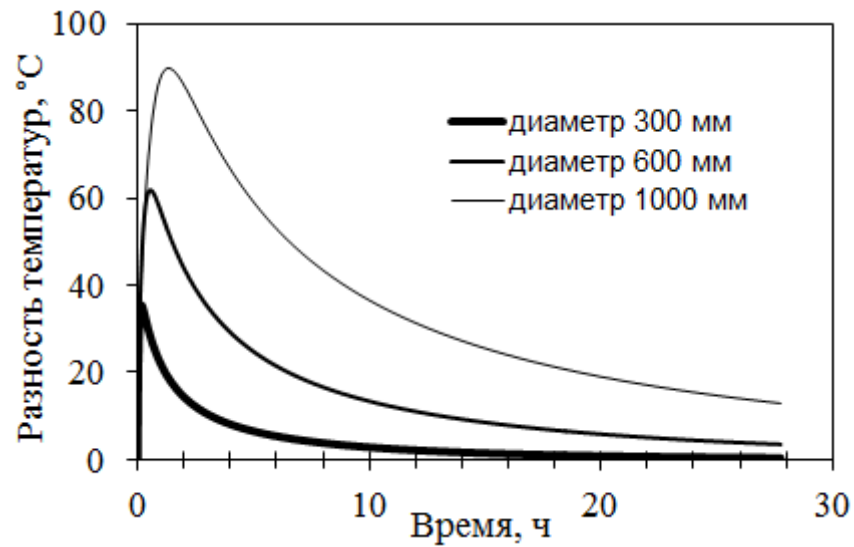


Рисунок 3.5 – Разность температур между центром и поверхностью поковок как функция длительности охлаждения на воздухе поковок различного диаметра:

$$2R = 300, 600 \text{ и } 1000 \text{ мм}$$

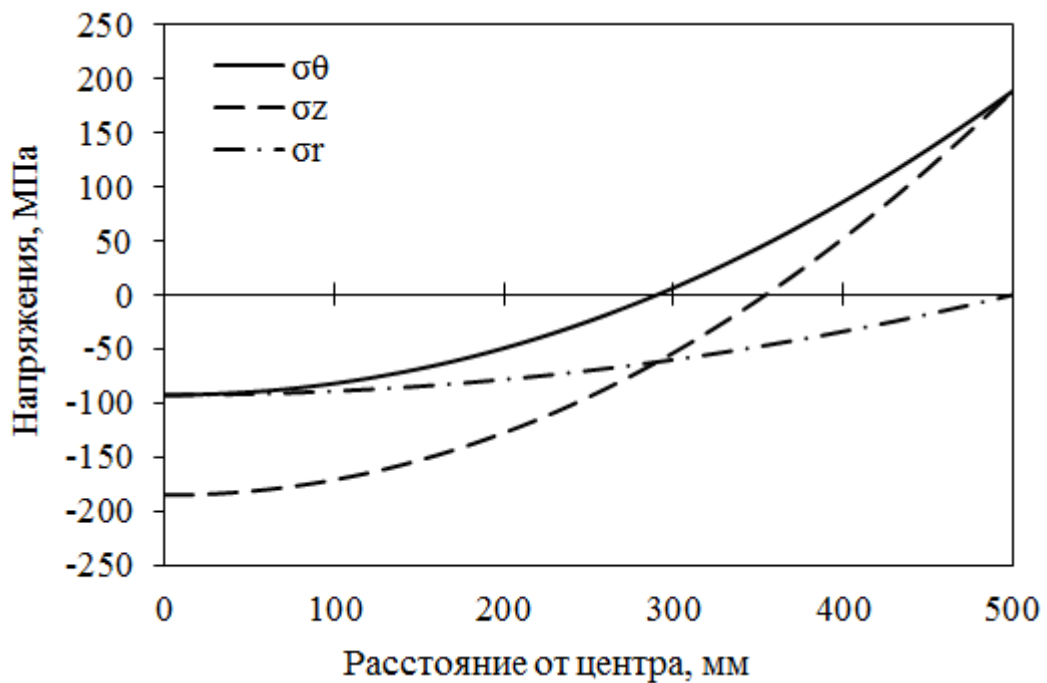


Рисунок 3.6 – Внутренние напряжения в зависимости от радиуса  $r$  через 1,5 часа после начала охлаждения поковки диаметром 1000 мм

напряжений даны для двух моментов: момента, когда на поверхности поковки температура равна  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  и момента, когда  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  достигается в центре. Моменту достижения такой температуры на поверхности всегда соответствует больший уровень всех трёх напряжений.

Растягивающие напряжения  $\sigma_{\theta}$  в районе внешней поверхности цилиндра (рисунок 3.6-3.8) возникают по следующим причинам. Охлаждение приповерхностного слоя вызывает уменьшение длины окружности  $2\pi r$  из-за термического сжатия. Однако нагретые более глубокие слои препятствуют расширению, поэтому уменьшение  $2\pi r$  не достигает требуемого значения, что означает появление растягивающих напряжений  $\sigma_{\theta}$  в приповерхностных слоях. Ясно, что в глубине (то есть при малых  $r$ )  $\sigma_{\theta}$  становится отрицательным. При данном  $r$  величина  $\sigma_{\theta}$  зависит от времени, поскольку во времени изменяется  $\Delta T_r$  – разность температур в слое радиуса  $r$  и на оси (см. рисунок 3.5). Эта разность –  $\Delta T_r$ , равная нулю в начале и стремящаяся к нулю в конце охлаждения, проходит через максимум в некоторый момент времени. Именно в этот миг напряжения  $\sigma_{\theta}$  имеют максимум (рисунок 3.6).

Если зафиксировать момент времени, то становится видимой зависимость  $\sigma_{\theta}$  от  $r$ . Самый большой перепад температур между слоем и осью цилиндра наблюдается при  $r = R$  (на поверхности). Поэтому здесь  $\sigma_{\theta}$  максимально. По мере снижения  $r$ ,  $\sigma_{\theta}$  уменьшается, переходит через ноль и становится отрицательным (рисунок 3.6-3.8), так как охлаждающиеся поверхностные слои сжимают и глубинные. Поэтому для поковок любого внешнего радиуса всегда существует радиус  $r_0$ , при котором  $\sigma_{\theta}$  обращается в ноль. Для малого времени охлаждения  $r_0$  лежит вблизи  $r = R$ . По мере возрастания длительности охлаждения  $r_0$  уменьшается, но, по-видимому, даже при очень больших временах не пересекает точку  $r_0 = R/2$ , так как при всех  $\tau$  напряжение  $\sigma_{\theta}$  при  $r_0 \geq R/2$  имеет знак минус. Сжимающие напряжения  $\sigma_{\theta}$  около оси цилиндра заметно меньше, чем растягивающие напряжения у поверхности.

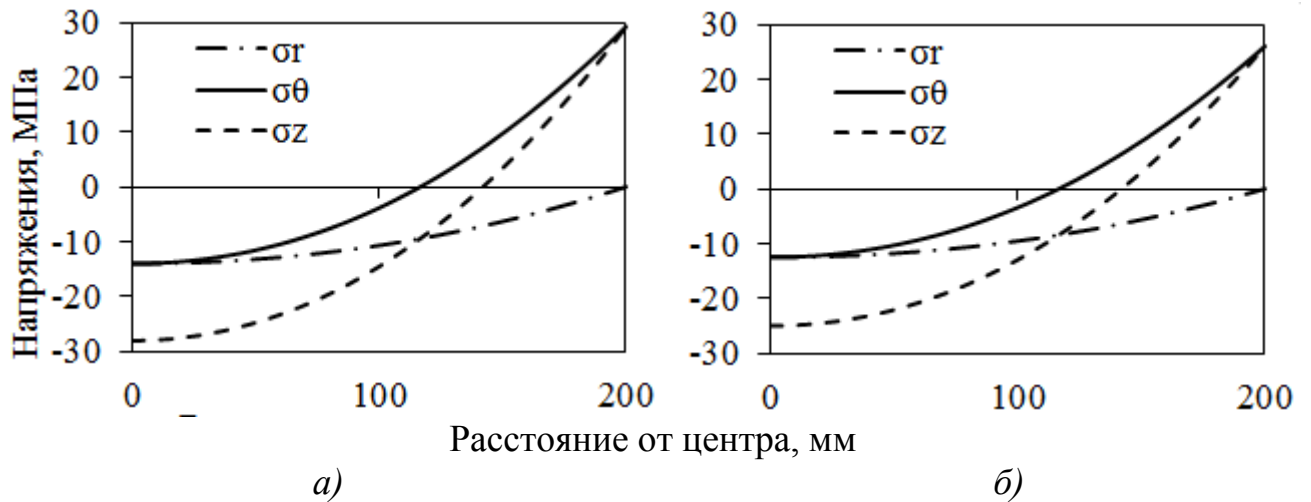


Рисунок 3.7 – Распределение напряжений по сечению  
цилиндрической поковки радиусом 200 мм:

*a* — в момент достижения температуры 150 °С на поверхности поковки;

*б* — в момент достижения температуры 150 °С в центре поковки

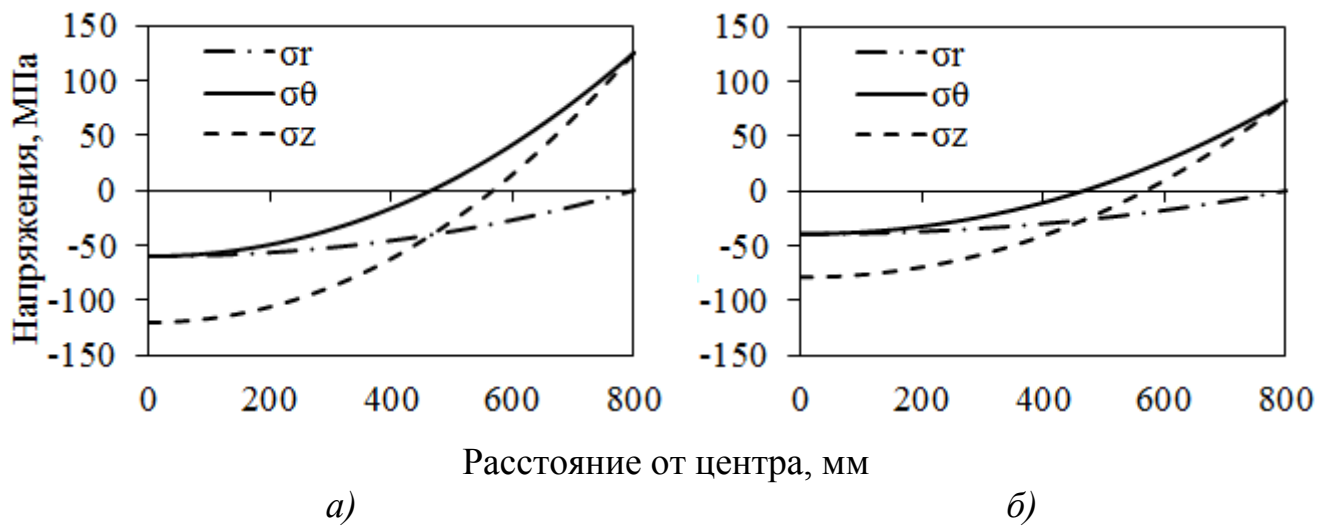


Рисунок 3.8 – Распределение напряжений по сечению  
цилиндрической поковки радиусом 800 мм:

*a* — в момент достижения температуры 150 °С на поверхности поковки;

*б* — в момент достижения температуры 150 °С в центре поковки

Напряжение вдоль радиуса ( $\sigma_r$ ) отрицательно при всех  $r$ , что обусловлено сжатием в радиальном направлении, которое создает внешняя оболочка с минимальной температурой. На оси цилиндра напряжение сжатия максимально, так как все расположенные выше слои имеют более низкую температуру и сжимающие усилия от них суммируются. На самой поверхности цилиндра  $\sigma_r = 0$ , так как к ней не приложено никаких радиальных усилий. Поэтому  $\sigma_r$  плавно уменьшается от нуля до отрицательного значения  $\sigma_{r(0)}$ , зависящего в итоге от радиуса поковки  $R$  и перепада температуры  $\Delta T_r$  (см. рисунок 3.6-3.8). С увеличением радиуса  $R$  модуль  $\sigma_{r(0)}$  возрастает.

Еще в 1932 г. С.П. Тимошенко [98] показал, что осевое нормальное напряжение в сплошном цилиндре ( $\sigma_z$ ) всегда равно сумме радиального и окружного напряжений:  $\sigma_z = \sigma_r + \sigma_\theta$ . Это соотношение выполняется и для результатов нашего расчета.

Приведенные выше расчеты определяют общий характер изменения термических напряжений в поковках, но не учитывают возможность релаксации упругих напряжений в результате пребывания поковки в области температур, где возможны эффекты ползучести и, соответственно, релаксации напряжений. Эффект релаксации напряжений может изменить соотношение положительных и отрицательных напряжений каждого вида, вследствие чего могут возникнуть не учитываемые аналитическим расчетом остаточные напряжения при комнатной температуре. Таким образом, учтя эффект релаксации напряжений, по-видимому, удастся уточнить характер напряженного состояния по мере приближения к комнатной температуре.

### **3.1.2.2 Численный расчет внутренних напряжений с учетом эффекта релаксации для стали марки 40ХГМ**

В основе использованного метода анализа лежат следующие соображения [99, 100]. Допустим, что образец с исходной длиной  $l_0$  был упруго

растянут так, что его удлинение составило  $\Delta l_0$ , а затем заневолен. Упругие напряжения в таком образце будут равны

$$\sigma_0 = E \frac{\Delta l_0}{l_0} = E \cdot \varepsilon_0, \quad (3.14)$$

однако в ходе выдержки длительностью  $\tau$  при повышенной температуре воздействие напряжения приводит к ползучести, создающей пластическую деформацию  $\varepsilon_{\text{п}}$ , что уменьшает упругую деформацию и напряжение, так как теперь

$$\varepsilon_0 = \frac{\sigma}{E} + \varepsilon_{\text{п}}. \quad (3.15)$$

Следовательно,

$$\frac{1}{E} \cdot \frac{\partial \sigma(\tau, T)}{\partial \tau} = -\dot{\varepsilon}_{\text{п}} \quad (3.16)$$

или

$$\frac{1}{E} d\sigma(\tau, T) = -d\varepsilon_{\text{п}}, \quad (3.17)$$

то есть развитие ползучести приводит к уменьшению (релаксации) напряжения. Если для данной стали известна деформация ползучести  $\varepsilon_{\text{п}}$ , как функция напряжения и температуры, то выражение (3.17) позволяет установить связь дифференциалов напряжения и деформации ползучести. В справочных данных пакета конечно-элементного моделирования ANSYS приведены несколько аппроксимирующих функций для деформации ползучести  $\varepsilon_{\text{п}}(\tau, T)$ , на основе которых построены программы численного интегрирования уравнения (3.17), совместно с уравнениями теплопроводности и возникновения термических напряжений.

Для проведения численного расчёта было проведено экспериментальное исследование на ползучесть образцов стали 40ХГМ. От промышленной поковки текущей плавки стали марки 40ХГМ в кузнечно-прессовом цехе ОАО «Уральская кузница» были отобраны заготовки 30x30x200 мм с середины радиуса поковки. Перед изготовлением образцов заготовки были подвергнуты отжигу по режиму: нагрев до температуры 850 °С, выдержка 3 часа, охлаждение 2 часа с печью, далее на воздухе. Данный режим позволил получить в заготовках равновесную ферри-

то-перлитную структуру, аналогичную структуре данной стали после противоблоксного отжига. Далее из заготовок были выточены стандартные образцы на ползучесть с диаметром рабочей части 7 мм и произведены испытания по ГОСТ 3248-81<sup>1</sup>. Испытания на ползучесть производились по нескольким вариантам (таблица 3.3), при температурах 560-650 °С, соответствующих температурному интервалу охлаждения поковок после отжига, т.е. получены зависимости  $\varepsilon_{II}(\tau, T)$ . Полученные кривые ползучести представлены на рисунке 3.9 (А. 1-7).

В качестве аналитической аппроксимирующей функции была выбрана функция общего вида

$$\varepsilon_{II} = \frac{\sigma}{E} + C_1 \cdot \sigma^{C_2} \tau^{C_3+1} \cdot e^{-C_4/T} \cdot \frac{1}{C_3+1} + C_5 \cdot \sigma^{C_6} \cdot e^{-C_7/T} \cdot \tau, \quad (3.18)$$

для которой неизвестные коэффициенты  $C_1, C_2, \dots, C_7$  были определены путем последовательного сопоставления с экспериментальными зависимостями  $(\varepsilon_{II})_{T=const} = f_1(\sigma)$ ;  $(\varepsilon_{II})_{\sigma=const} = f_2(T)$  и т.д. Для областей нестационарной и стационарной ползучести:  $C_1 = 78$ ;  $C_2 = 2,17$ ;  $C_3 = -0,55$ ;  $C_4 = 14000$ ;  $C_5 = 750,4$ ;  $C_6 = 4,55$ ;  $C_7 = 28240$ . На рисунок 3.9 (Б. 1-3) были наложены расчетные аппроксимированные кривые, степень согласия которых с экспериментом можно признать достаточно хорошей.

Расчет напряжений  $\sigma_z, \sigma_r, \sigma_\theta$  и  $\bar{\sigma}$  при охлаждении цилиндрических поковок с учетом релаксации был проведен в пакете ANSYS путем совместного численного решения методом конечных элементов уравнения теплопроводности, возникновения упругих напряжений и уравнения вида (3.16) или (3.17) для релаксации<sup>2</sup>.

Параметры расчета были приняты аналогично параметрам, используемым при расчете температурных полей и напряжений (см. раздел 3.1.1 и 3.1.2.1) для цилиндрической поковки стали марки 40ХГМ диаметром 450 мм.

<sup>1</sup> Испытания были проведены на ОАО «Уральская кузница» (г. Чебаркуль) под руководством начальника лаборатории физико-механических испытаний ЦЗЛ Т.В. Ручевой.

<sup>2</sup> Расчет производился под руководством и при непосредственном участии заведующего кафедрой прикладной механики, динамики и прочности машин ЮУрГУ, профессора, д.т.н., А.О. Чернявского.

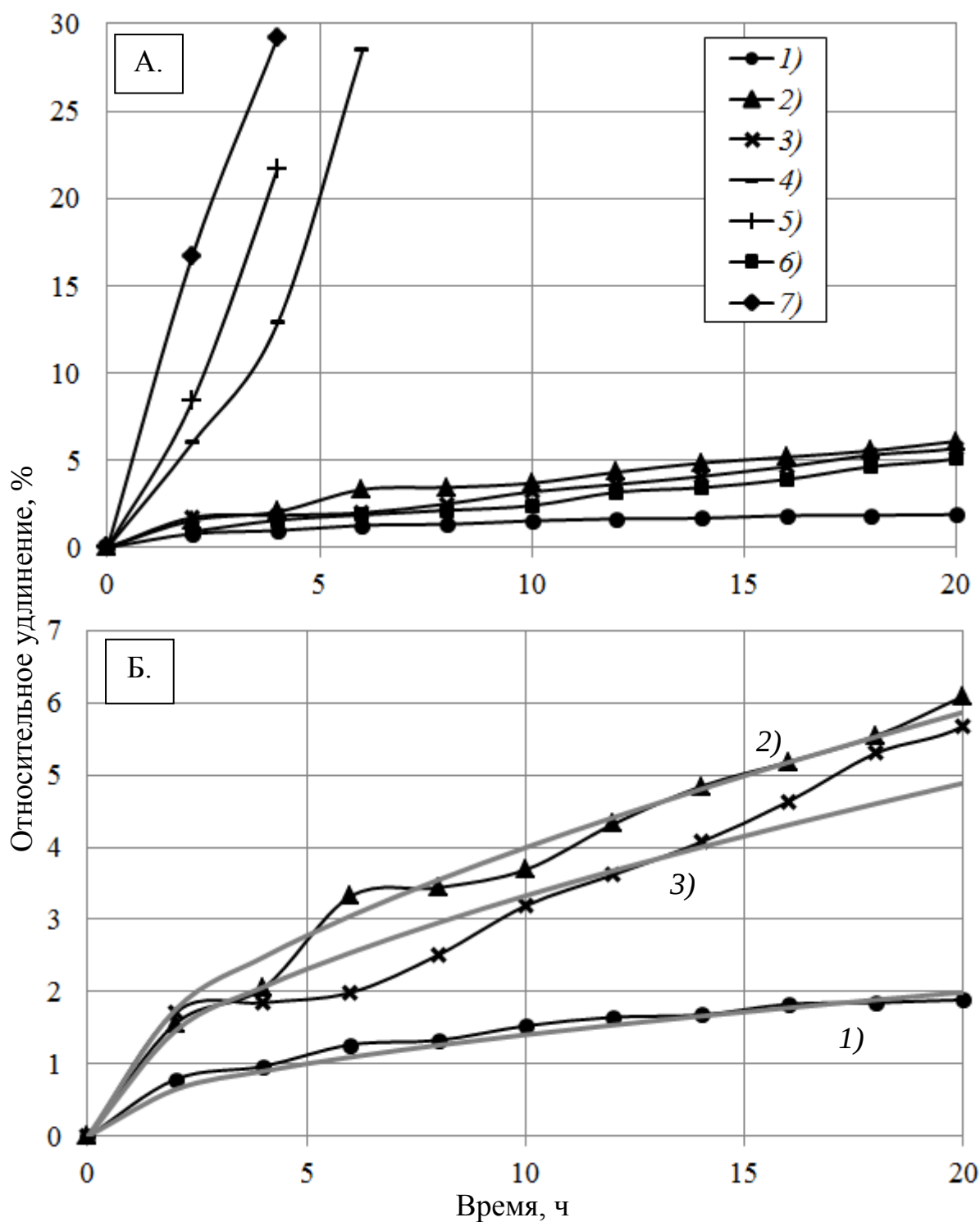


Рисунок 3.9 – А. Кривые ползучести стали марки 40ХГМ при различных параметрах испытания (температура-нагрузка):

1 – 560 °C, 150 МПа; 2 – 560 °C, 220 МПа; 3 – 600 °C, 150 МПа;  
 4 – 600 °C, 190 МПа; 5 – 600 °C, 230 МПа; 6 – 650 °C, 90 МПа;  
 7 – 650 °C, 150 МПа

Б. Сравнение аппроксимирующих кривых с экспериментальными данными

Таблица 3.3 – Параметры проведенных испытаний на ползучесть

| Условный номер образца | Температура испытания, °С | Продолжительность испытания, ч | Нагрузка, МПа | График ползучести на рисунке 3.9 (А) | Примечание         |
|------------------------|---------------------------|--------------------------------|---------------|--------------------------------------|--------------------|
| 1                      | 560                       | 20                             | 150           | 1                                    | –                  |
| 2                      | 560                       | 20                             | 220           | 2                                    | –                  |
| 3                      | 600                       | 20                             | 150           | 3                                    | –                  |
| 4                      | 600                       | 5                              | 190           | 4                                    | Образец разрушился |
| 5                      | 600                       | 4                              | 230           | 5                                    | Образец разрушился |
| 6                      | 650                       | 20                             | 90            | 6                                    | –                  |
| 7                      | 650                       | 2,5                            | 150           | 7                                    | Образец разрушился |

Для того чтобы установить влияние релаксации напряжений на распределение их по сечению поковки, следует сравнить соответствующие зависимости, рассчитанные с учетом и без учета релаксации. В программном комплексе ANSYS удалось рассчитать значения внутренних напряжений для различных скоростей охлаждения:

1. На воздухе (рисунок 3.10 и 3.11), при этом коэффициент теплоотдачи  $\alpha$ , в соответствии с проведенным расчётом по уравнению (3.4), принят равным  $34 \text{ Вт/м}^2\text{К}$ ;

2. При замедленном охлаждении (рисунок 3.12) со скоростью  $\sim 13 \text{ }^\circ\text{C/ч}$  (коэффициент теплоотдачи принят равным  $5 \text{ Вт/м}^2\text{К}$ ).

В случае малой выдержки напряжения  $\sigma_\theta$  и  $\sigma_z$  резко уменьшаются по мере удаления от поверхности и меняют свой знак, оставаясь затем приблизительно одинаковыми и малыми по величине. Для небольшого времени охлаждения различия в напряжениях ещё не велико, но уже после 30 минутного охлаждения

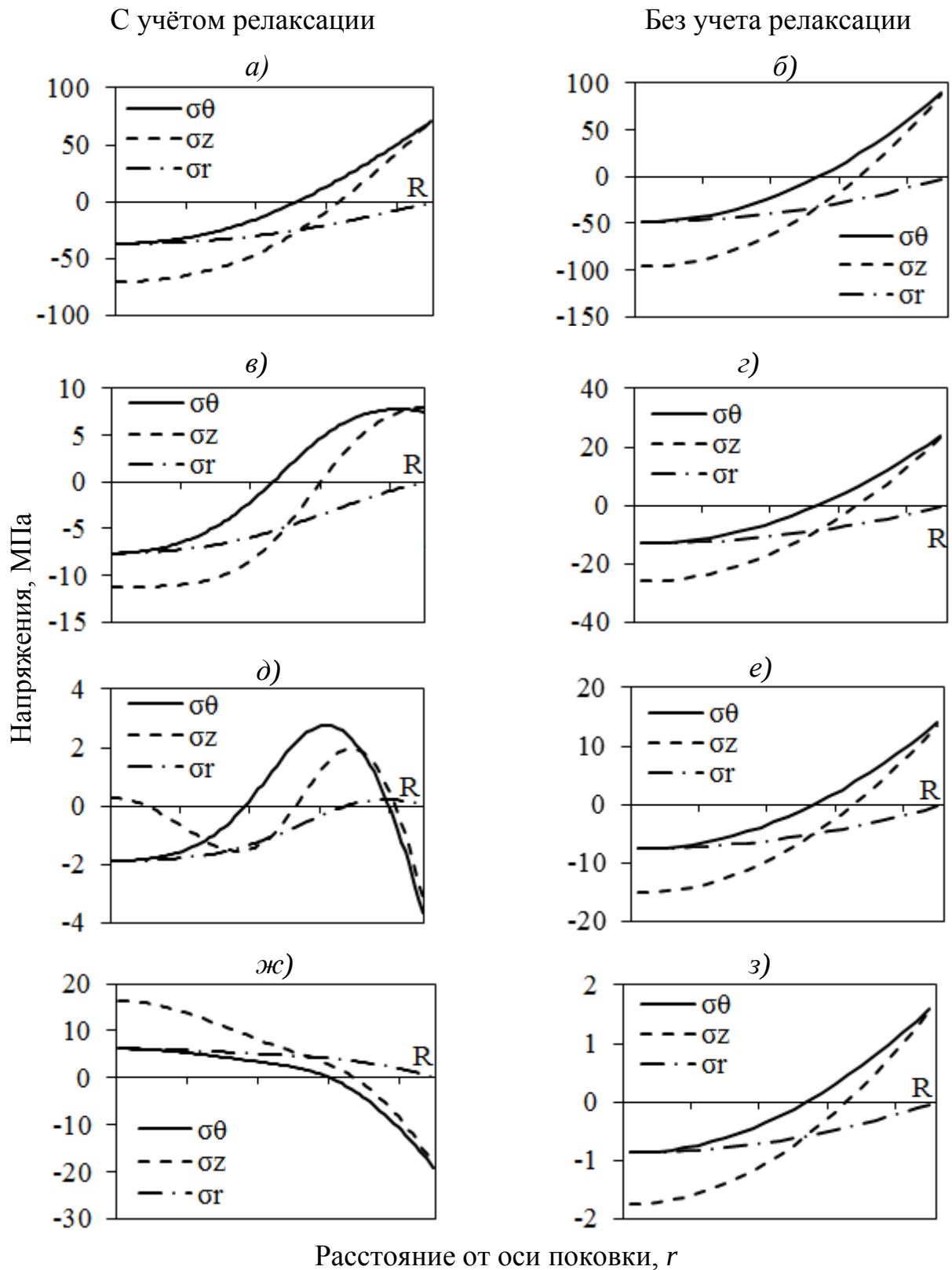


Рисунок 3.10 – Результаты расчета внутренних напряжений при охлаждении на воздухе поковки диаметром 450 мм

с учетом (а, в, д, ж) и без учета релаксации (б, г, е, з):

а, б – через 0,5 часа; в, г – через 5 часов; д, е – через 7 часов;

ж, з – через 15 часов после начала охлаждения

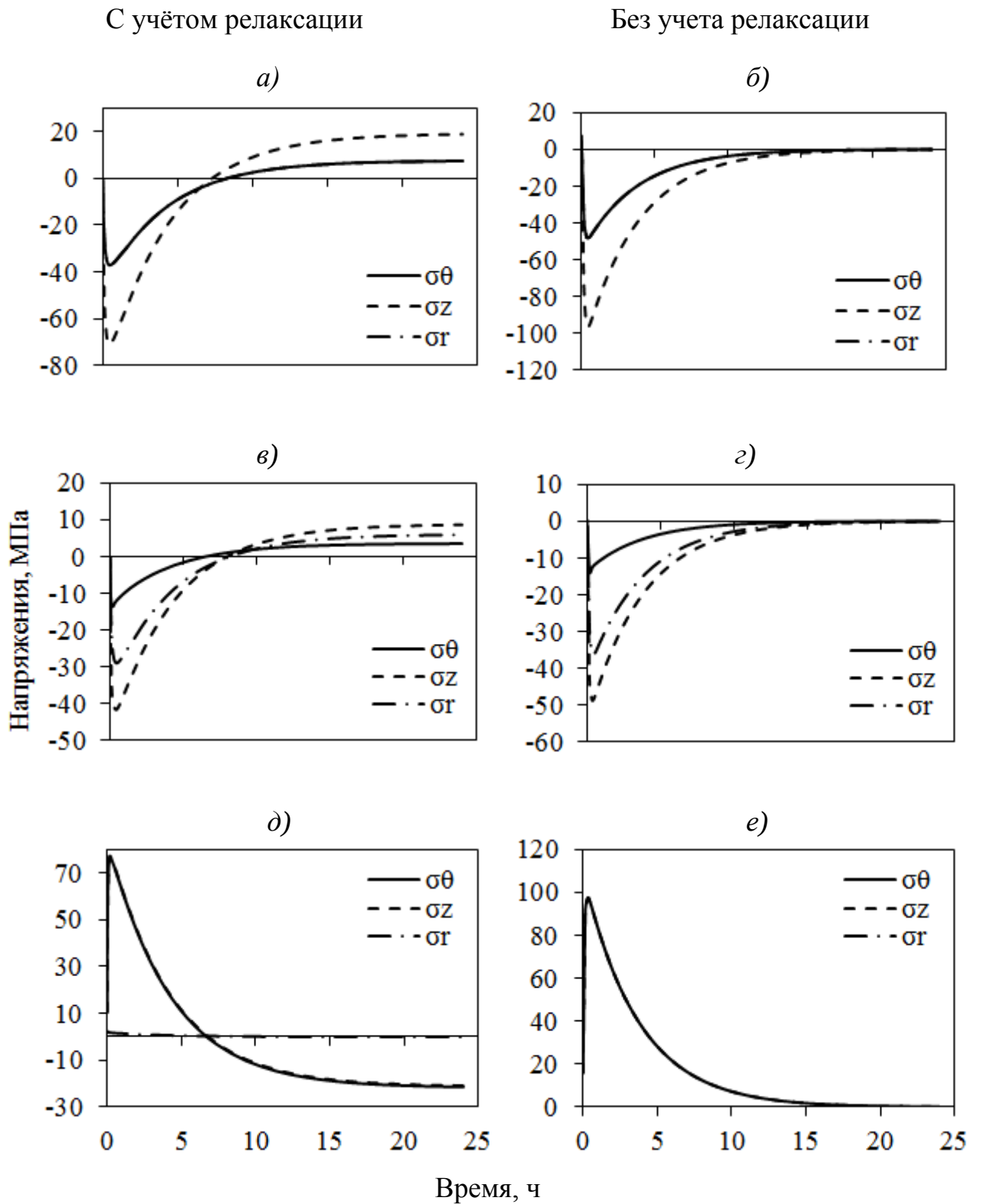


Рисунок 3.11 – Результаты расчета внутренних напряжений при охлаждении на воздухе поковки диаметром 450 мм в зависимости от времени охлаждения

с учетом (а, в, д) и без учета релаксации (б, г, е):

а, б – на оси; в, г – в середине радиуса; д, е – на поверхности поковки

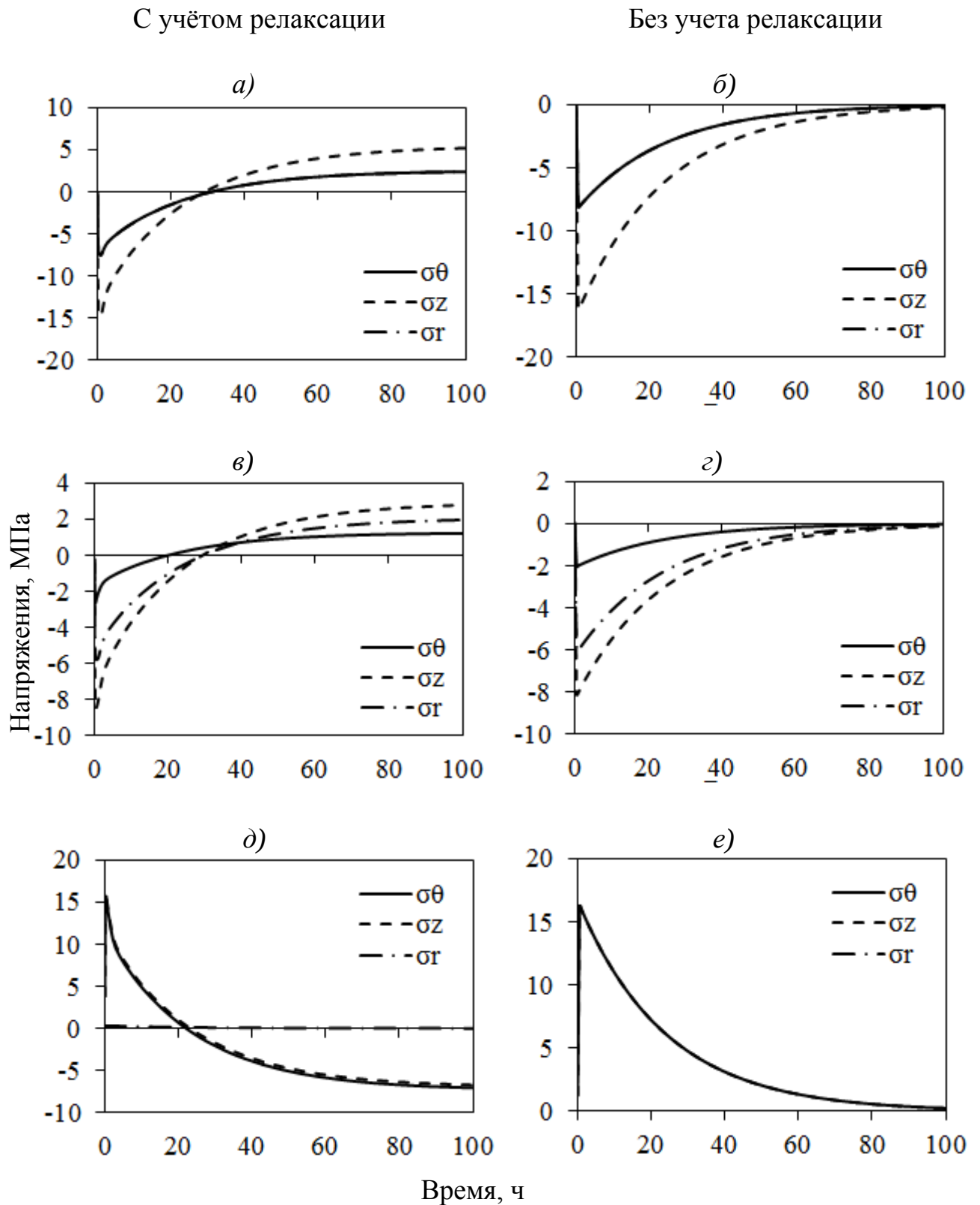


Рисунок 3.12 – Результаты расчета внутренних напряжений при замедленном охлаждении поковки диаметром 450 мм в зависимости от времени охлаждения

с учетом (*a*, *в*, *д*) и без учета релаксации (*б*, *г*, *е*):

*a*, *б* – на оси; *в*, *г* – в середине радиуса; *д*, *е* – на поверхности поковки

(рисунок 3.10 а, б)  $\sigma_\theta$  и  $\sigma_z$  у поверхности отличаются почти в 1,5 раза. После 30 минут охлаждения существенно возрастают и сжимающие напряжения  $\sigma_\theta$  и  $\sigma_z$  вблизи оси поковки. А это означает, что теперь релаксация напряжений будет заметно проходить не только у поверхности, но и в осевой зоне. Отметим также, что увеличение выдержки приводит к уменьшению  $r_0$ , при котором  $\sigma_\theta$  обращается в 0. После 30 минут охлаждения температура в середине поковки составляет 633 °С, а у поверхности 573 °С. Фактически не охваченным релаксацией остается участок между осевой и приповерхностной зоной, в котором напряжения  $\sigma_\theta$  и  $\sigma_z$  оказываются небольшими. Релаксация напряжений у поверхности (где напряжения растягивающие) приведет к некоторому пластическому увеличению диаметра, а релаксация в осевой зоне к аналогичному уменьшению диаметра поковки в этих зонах. Поэтому в срединной зоне должно наблюдаться дополнительное растяжение вдоль  $r$  и  $\theta$ .

Расчет для поковки, охлаждающейся в течение 5 часов (рисунок 3.10 в, г) показывает, что график радиального изменения напряжений без учета релаксации принципиально сохраняет свой вид, но величины напряжений у оси и на поверхности уменьшаются в силу снижения разности температур между поверхностью и центром ( $T_{\text{п}} = 193$  °С,  $T_{\text{ц}} = 213$  °С). В этом случае эффект релаксации приводит к уменьшению  $\sigma_\theta$  и  $\sigma_z$ , и в осевой, и приповерхностной зоне. Вблизи  $r = R$  немного меняется характер изменения напряжений. Вместо восходящего участка появляется практически горизонтальный участок (рисунок 3.10 в).

Для 7 часового охлаждения (рисунок 3.10 д) характерно отчетливое формирование трех зон вдоль радиуса поковки. Дальнейшее уменьшение разности температур поверхности и центра ( $T_{\text{п}} = 129$  °С,  $T_{\text{ц}} = 142$  °С) снижает термические напряжения. А поскольку поверхность образца из-за релаксации была увеличена, то теперь охлаждающаяся срединная зона начинает создавать в поверхностных слоях сжимающие напряжения  $\sigma_\theta$ . Кривые напряжений, при расчете которых релаксация не учитывалась (рисунок 3.10 е), по-прежнему отражают растягивающие напряжения у поверхности и сжимающие напряжения на оси. В данном случае видно, что  $\sigma_\theta$  и  $\sigma_r$  определяются разностью температур поверхности и центра.

После 15 часового охлаждения отчетливо наблюдается (рисунок 3.10 *жс*) возникновение около оси поковок растягивающих напряжений  $\sigma_\theta$ ,  $\sigma_z$  и  $\sigma_r$ , а у поверхности – сжимающих напряжений  $\sigma_\theta$  и  $\sigma_z$ , величина которых достигает 20 МПа. Расчет в варианте отсутствия релаксаций (рисунок 3.10 *з*) дает  $\sim 1,5$  МПа на поверхности и  $\sim 2$  МПа у оси.

Более подробно временной характер изменения напряжений  $\sigma_\theta$ ,  $\sigma_z$  и  $\sigma_r$  на оси, при  $r = \frac{1}{2}R$  и у поверхности представлены на рисунке 3.11 с учетом релаксации и без неё. Общий характер изменения напряжений оказывается следующий: в отсутствии релаксации, напряжения у поверхности растягивающие, а напряжения при  $r = \frac{1}{2}R$  и на оси – сжимающие. Причем в первых двух случаях (рисунок 3.11 *б, з*) они проходят через минимум и затем начинают возрастать, по модулю, асимптотически, приближаясь к 0 при продолжении охлаждения. Аналогично и на поверхности, пройдя через максимум,  $\sigma_\theta$  и  $\sigma_z$  уменьшаются до 0 при дальнейшем охлаждении. При учете релаксации (рисунок 3.11 *а, в, д*) наблюдается, во-первых, уменьшение уровня всех напряжений, может быть за исключением очень малых времен охлаждения, причем при времени охлаждения более 7 часов графики напряжений пересекают 0 и, по существу, превращаются в остаточные напряжения растяжения около оси и сжатия у поверхности. Аналогично и для  $r = \frac{1}{2}R$ . При этом сжимающие напряжения будут препятствовать образованию флокенов, в которых трещина перпендикулярна действующему напряжению. Во-вторых, следует учитывать, что сжимающие напряжения вдоль  $\theta$  и  $z$  будут препятствовать образованию флокенов, плоскость трещины которых перпендикулярна этим напряжениям, поэтому поверхность возникающего флокена должна быть ориентирована перпендикулярно и радиусу, что в действительности довольно часто наблюдается в производстве и отмечается в публикациях [2].

Рассмотренные выше графики внутренних напряжений относились к охлаждению поковки диаметром 450 мм на воздухе. Теперь рассмотрим случай, когда поковки охлаждаются замедленно со скоростью  $\sim 13$  °С/ч, что примерно соответствует скорости охлаждения поковки в термосе. Зависимость внутренних напря-

жений от времени охлаждения в двух вариантах (с учетом и без учета релаксации напряжений) представлены на рисунке 3.12. Характер изменения напряжений оказывается таким, как и в решении, рассмотренном в случае охлаждения на воздухе (рисунок 3.11). В отсутствии релаксации сохраняется общий характер изменения напряжений по радиусу и по времени, но все напряжения оказываются существенно меньшими (рисунок 3.12 б, г, е). В случае учета релаксации характер изменения напряжений также не меняется, но величина остаточных напряжений после охлаждения снижается приблизительно в 3 раза (рисунок 3.12 а, в, д).

С точки зрения возможности образования, наличие на поверхности сжимающих напряжений препятствует образованию флокенов. Также можно предположить, что сжимающие напряжения препятствуют диффузионному выходу водорода в атмосферу. Влияние внешних напряжений на диффузию обычно сводят к уменьшению энергии активации диффузии на величину  $\bar{\sigma} \cdot V_M$ , где  $\bar{\sigma}$  – гидростатическое напряжение, равное (3.12). Поэтому в выражении для коэффициента диффузии водорода появляется дополнительный множитель

$$D_H = D_0 e^{\frac{-Q}{RT}} \cdot e^{\frac{\bar{\sigma} V_M}{RT}}, \quad (3.19)$$

то есть энергия активации заменяется на  $Q \rightarrow Q - \bar{\sigma} V_M$ , где  $V_M$  – молярный объем растворенного водорода, который оценивается в  $\approx 2 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Если максимальное значение  $\bar{\sigma}$  при охлаждении на воздухе у поверхности оценивается (из рисунка 3.10 ж) в  $\bar{\sigma} = \frac{-20 - 20 + 0}{3} = -13,3 \text{ МПа}$ , то дополнительный множитель, отражаю-

щий эффект уменьшения диффузии будет равен  $e^{\frac{\bar{\sigma} V_M}{RT}} = e^{\frac{-13,3 \cdot 10^6 \times 2 \cdot 10^{-6}}{8,314 \cdot 300}} = 0,99$ , то есть влияние напряжений на диффузию водорода пренебрежимо мало.

Однако на самой поверхности водород, по-видимому, удаляется ещё в процессе термической обработки слитков, нагрева под ковку, самойковки и охлаждения после неё, так как при ковке происходит деформация с последующей рекристаллизацией, а прохождение большеугловых границ существенно увеличивает скорость диффузии водорода.

### 3.1.2.3 Влияние внутренних напряжений на образование флокенов

Известно [2], что растягивающие напряжения – тангенциальные, радиальные или осевые – всегда ориентируют плоскость флокенов так, чтобы она оказывалась перпендикулярной к максимальным растягивающим напряжениям. Если в какой-либо трещине выделяется водород и создаёт давление  $p_{H_2}$ , а перпендикулярно плоскости трещины действует напряжение  $\sigma$ , то коэффициент интенсивности напряжения будет равен:

$$K = \beta(\sigma + p_{H_2})\sqrt{L}, \quad (3.20)$$

где  $L$  – размер (длина или диаметр) флокена, а  $\beta$  – коэффициент, зависящий от ориентации флокена относительно внутренних напряжений.

Когда поковка охлаждается с ненулевой скоростью, в любой точке радиуса появляются механические напряжения и одновременно изменяется давление водорода, который выделяется внутри трещины. Чем больше скорость охлаждения, тем бóльшими оказываются напряжения у вершины трещины. При охлаждении от температуры изотермического отжига на воздухе помимо давления водорода проявляется действие механических напряжений. Но и в этом случае флокены не возникнут, если  $p_{H_2}$  и  $\sigma$  окажутся меньше некоторой критической величины, определяемой условием разрушения (3.20).

При уменьшении скорости охлаждения величина напряжений будет уменьшаться, и, следовательно, некоторый рост величины давления может быть безопасным при условии, что сумма  $\sigma + p_{H_2}$  останется постоянной. Отсюда следует, что можно дополнительно уменьшить длительность изотермического отжига так, чтобы сохранившаяся концентрация водорода не создала давления при суммировании с  $\sigma$ , превышающего критическое значение.

Обратим внимание на исследование [101], в котором заготовки длиной 0,6 м квадратного сечения 120×120 мм были охлаждены послековки: одна на воздухе, а другая – под слоем окалины. Исходная концентрация водорода в поковках составляла 5...6 см<sup>3</sup>/100 г, но она уменьшалась в процессе нагрева,ковки и после-

дующего замедленного охлаждения. Затем авторами [101] был произведён пластический изгиб поковок: первой на угол  $22^\circ$ , второй на  $12^\circ$ , что привело к образованию флокенов под действием остаточных упругих напряжений. Эпюра напряжений по толщине сечения является зигзагообразной. Максимальные продольные растягивающие напряжения 200 МПа наблюдались на расстоянии  $\frac{1}{4}H$  от верхней грани и на поверхности нижней грани, максимальные сжимающие – на поверхности верхней грани и на расстоянии  $\frac{3}{4}H$  от неё.

В поковке, изогнутой на  $22^\circ$ , флокены были обнаружены только на глубине  $\frac{1}{4}H$ , именно там, где действовали остаточные растягивающие напряжения, при изгибе ориентированные, как известно, вдоль оси поковки. Плоскость флокенов оказалась расположенной перпендикулярно к оси поковок. В центре сечения, где остаточные напряжения равны нулю, и в зонах сжатия флокенов не было. Изгиб на  $12^\circ$  второй поковки, охлаждённой ускоренно на воздухе, также привёл к появлению флокенов, но вблизи центра поковки. Авторы [101] считают, что при изгибе на  $12^\circ$  зона максимальных растягивающих напряжений оказывается сильно приближенной к внешней поверхности, где мала концентрация водорода.

Для анализа ситуации используем уравнение (3.20) и запишем его для обоих случаев образования флокенов:

$$\beta(200 + p_{H_2,1})\sqrt{L} = K_c; \quad (3.21)$$

$$\beta p_{H_2,2}\sqrt{L} = K_c, \quad (3.22)$$

где давление молекулярного водорода  $p_{H_2,1}$  относится к микротрещинам в зоне, где содержание водорода равно  $2,7 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ , а  $p_{H_2,2}$  – к аналогичным зонам, где содержание водорода имеет величину  $4 \text{ см}^3/100 \text{ г}$  (давления выражены в МПа). Из отношения (3.21) и (3.22) получим

$$\frac{p_{H_2,1} + 200}{p_{H_2,2}} = 1. \quad (3.23)$$

Суть этого выражения в том, что увеличение концентрации водорода на  $1,3 \text{ см}^3/100 \text{ г}$  (с  $2,7$  до  $4 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ ) эквивалентно возрастанию механического напряжения на  $200 \text{ МПа}$ . Точнее эту идею эквивалентности можно количественно описать, если использовать теорию [61] давления паров молекулярного водорода, выделяющегося в микротрещинах (2.3):

$$\sqrt{P_{H_2} \cdot \exp\left(\frac{\alpha P_{H_2}}{RT}\right)} = \frac{RT\beta\Lambda e^{-E/RT}}{2\mu_{H_2} f} \cdot \left[ \sqrt{\frac{2\mu_{H_2} f \cdot C_H^0}{RT\beta(\Lambda e^{-E/RT})^2} + 1} - 1 \right]$$

где  $f$  – объёмная доля пор (микротрещин), а  $C_H^0$  – концентрация растворённого в стали водорода. Графики зависимости давления  $p_{H_2}$  от доли пор при различных концентрациях водорода показаны на рисунке 3.13. Соотношения (3.23) и (2.3) позволяет определить степень пористости стали 40ХГМ. Она оказалась равной  $f = 4,7 \cdot 10^{-5}$ . Доля пор, несомненно, зависит от содержания сульфида марганца в стали, вблизи поверхности которого происходит молизация водорода. При уменьшении содержания сульфида марганца величина  $f$  также уменьшается, что приводит к росту давления водорода и усилению флокенообразования, что наблюдалось экспериментально.

Уравнения (3.20) и (2.3) представляют основу для учёта совместного влияния напряжений и давления водорода на образование флокенов. Напряжения в поковках связаны с существованием градиента температуры по сечению. Уровень напряжений при фиксированной температуре, например, температуре образования флокенов, возрастает с увеличением диаметра поковки. Поэтому при использовании замедленного охлаждения опасность возникновения флокенов снижается вследствие не только удаления водорода, но и уменьшения термических напряжений. Можно приближённо принять, что эффект уменьшения напряжений на  $200 \text{ МПа}$  эквивалентен снижению концентрации водорода на  $1,3 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ . Это позволяет ещё сильнее сократить длительность печного отжига, чем при учёте только диффузионного удаления водорода.

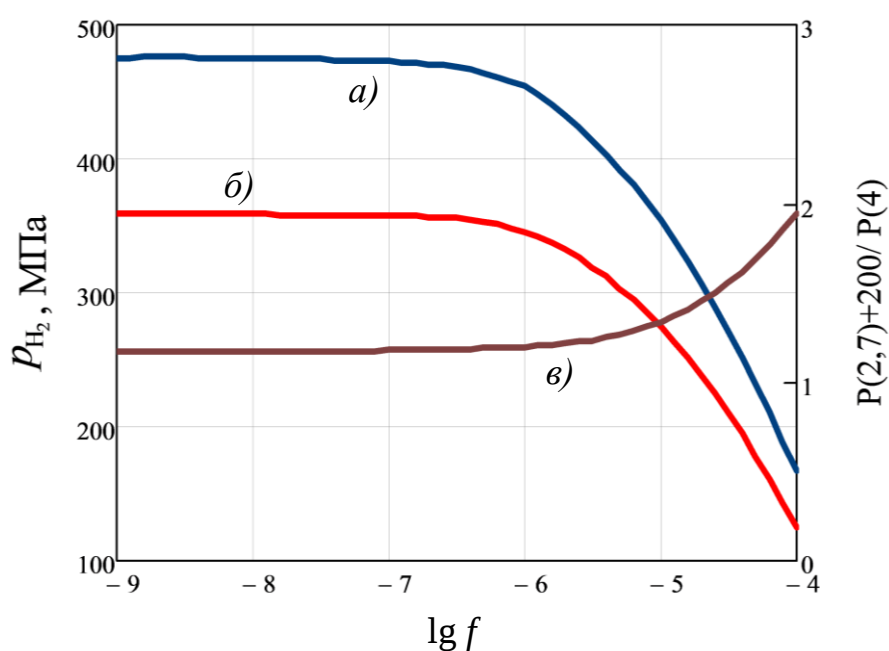


Рисунок 3.13 – Зависимость давления водорода в порах  $p_{H_2}$  при 423 К от доли пористости  $f$ :

а) при содержании водорода в стали 4 см<sup>3</sup>/100 г;

б) при содержании водорода в стали 2,7 см<sup>3</sup>/100 г;

в) отношение  $\frac{p_{H_2}(2,7) + 200}{p_{H_2}(4)}$  (правая шкала)

В случае если речь идет о таком состоянии поковки, когда основное количество водорода выделяется при изотермическом отжиге и последующем замедленном охлаждении, то уменьшение остаточных напряжений на 20 МПа будет эквивалентно снижению концентрации водорода на 0,13 см<sup>3</sup>/100 г, что, несомненно, должно еще больше снизить склонность образования флокенов при использовании термосов. Справедливо и обратное – увеличение внутренних напряжений на 20 МПа эквивалентно введению 0,13 см<sup>3</sup>/100 г водорода.

### 3.2 Выделение водорода из крупных поковок при изотермическом отжиге. Сопоставление теории и эксперимента

Поковки, производимые на металлургических предприятиях, непосредственно после окончанияковки подвергаются противофлокенной термообработке

(противофлокенному отжигу) для диффузионного выделения водорода, длительность которого часто составляет десятки часов, существенно замедляя производственный процесс. Сокращение времени противофлокенной обработки позволит высвободить термические печи для обработки следующих партий металла. Рассчитать на сколько допустимо в таком случае сократить длительность выдержки поковок в печи можно путём решения диффузионной задачи о выделении водорода в окружающую атмосферу. Для этого автором была предпринята попытка [102] провести расчеты выделения водорода в ходе противофлокенного отжига и сравнить полученные теоретические данные с экспериментом, а также учесть влияние каждого технологического этапа нагрева или охлаждения, предшествующих противофлокенному отжигу, на выделение водорода.

Прежде всего, возникает идея использовать точное аналитическое решение уравнения диффузии. Задача о диффузионном выделении водорода из цилиндрической поковки была решена в нескольких работах [103, 104]. Поскольку дифференциальные уравнения диффузии и теплопроводности эквивалентны, то решение задачи о диффузионном выделении водорода имеет абсолютно такой же вид, как для задачи охлаждения цилиндрического тела от заданной начальной температуры до некоторой конечной в условиях, когда на поверхности тела происходит теплоотвод во внешнюю среду с постоянной температурой. Необходимо только изменить обозначение критериев Био и Фурье:

$$Bi = \frac{\alpha}{D_H} R; Fo = \frac{D_H \tau}{R^2}, \quad (3.24, 3.25)$$

где  $D_H$  является коэффициентом диффузии водорода,  $R$  – радиус поковки, а  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи между поковкой и атмосферой.

Следуя [103], решение задачи об изотермическом выделении водорода из поковок аналогично решенной задаче о теплопроводности цилиндрического тела (см. раздел 3.1.1) и должно иметь следующую математическую форму:

$$\theta(r, \tau) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n U_n(r) \cdot e^{-m_n \tau} = \sum_{n=1}^{\infty} A_n U_n(r) \cdot e^{-\mu_n^2 Fo}. \quad (3.26)$$

При этом

$$\theta(r, \tau) = \frac{C_H(r, \tau) - \tilde{C}_H}{C_H^0 - \tilde{C}_H}, \quad (3.27)$$

где  $C_H(r, \tau)$  – концентрация водорода на расстоянии  $r$ , а  $\tilde{C}_H$  – конечная концентрация водорода, равновесная по отношению к атмосфере, окружающей поковку, при температуре отжига. Обычно  $\tilde{C}_H$  пренебрежимо мала.

Неизбежно возникает вопрос о том, насколько соответствуют описываемые условия выхода водорода реальным. Безусловно, величина коэффициента диффузии водорода в сталях известна с достаточной точностью. Однако не вполне ясной является ситуация с коэффициентом массообмена водорода на поверхности поковок  $\alpha$ . На основании данных А.А. Астафьева [104] отношение  $\frac{\alpha}{D_H}$  приняли равным  $1,0 \text{ см}^{-1}$ . Однако возможно, что при нагреве в электрической или газовой печи состав окаины на поверхности будет неодинаков, что повлияет на величину коэффициента  $\alpha$ . Нужно сравнить расчётные и экспериментальные данные для условий нагрева больших поковок в газовых печах.

Такое сравнение стало возможным благодаря работе [105], в которой было подробно рассмотрено влияние длительности изотермического отжига на содержание водорода в поковках из стали 30ХГСНМА. В статье отмечается, что флокены не образуются в сталях с содержанием водорода ниже  $2...3 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ . Поэтому длительность изотермического отжига должна определяться исходя из количественного содержания водорода в металле. А так как изотермическая выдержка является наиболее длительной операцией противфлокенной обработки, то это обстоятельство имеет очень большое экономическое значение.

В статье [105] изучалась зависимость содержания водорода от длительности изотермического отжига при  $670^\circ\text{C}$  в поковках из стали 30ХГСНМА. Поковки диаметром 450 мм и длиной 900 мм были термически обработаны по режиму, представленному на рисунке 3.14. При этом длительность изотермического отжига задавалась 50, 75, 100, 125, 150, 175 ч. После изотермического отжига и охлаждения на воздухе из поковок вырезались темплеты, из центральной, средней и

поверхностной части которых трепанировались 15 проб и методом вакуум-плавления и вакуум-экстракции определялось содержание водорода. Исследованию было подвергнуто 60 поковок. Полученные данные наносились на график в координатах: длительность отжига – содержание водорода (рисунок 3.15).

Рассмотрим, насколько диффузионные расчёты выделения водорода соответствуют эксперименту. При сопоставлении результатов расчётов всегда возникает вопрос о влиянии внешнего окисленного слоя поковки на величину коэффициента диффузии и скорость выделения водорода в атмосферу. Этой проблеме в литературе уделялось пока мало внимания главным образом из-за ограниченности экспериментальных данных о распределении водорода по радиусу поковок после выдержки.

Как известно, при измерении концентрации водорода всегда наблюдается заметный разброс результатов из-за его исключительной подвижности. Тем не менее, большая статистика измерений позволила авторам получить количественные закономерности изменения содержания водорода в виде приведенной в работе полосы разброса. У авторов [105] отсчёт длительности отжига проводился от начала противоблоксного отжига при  $T = 670\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В действительности такой подход неточен, так как выделение водорода происходит на всех этапахковки и термической обработки послековки. Чтобы учесть эффект выделения водорода на каждой технологической операции за исключением отжига, следуя [9, стр.36-45], была оценена средняя величина параметра  $\frac{D_H \tau}{R^2}$  для каждого технологического этапа нагрева или охлаждения (см. приложение А). Рассчитано, что воздействие предварительных этаповковки и термической обработки круглых поковок диаметром 450 мм на выделение водорода эквивалентно 25 часам отжига при  $670\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Эту величину затем прибавляли к длительности отжига в эксперименте [105], поскольку там учитывалось только время пребывания поковок в печи отжига после достижения изотермы. Для того чтобы сопоставить результаты эксперимента с теорией была разработана компьютерная программа в математическом пакете Mathcad для решения представленного выше диффузионного уравнения (3.26),

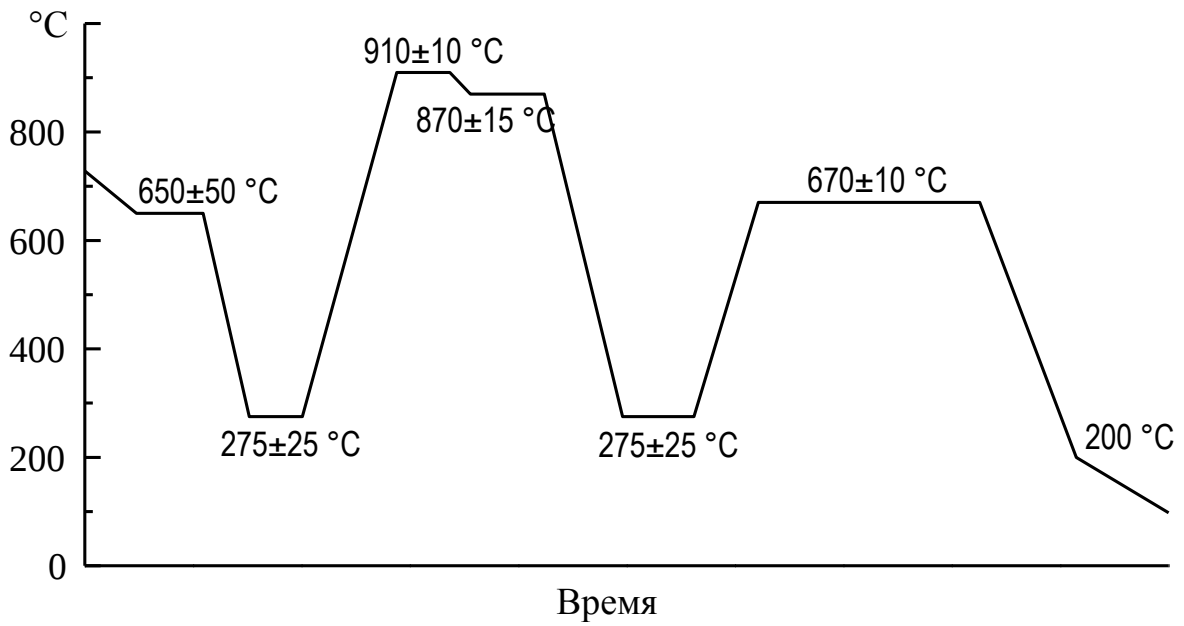
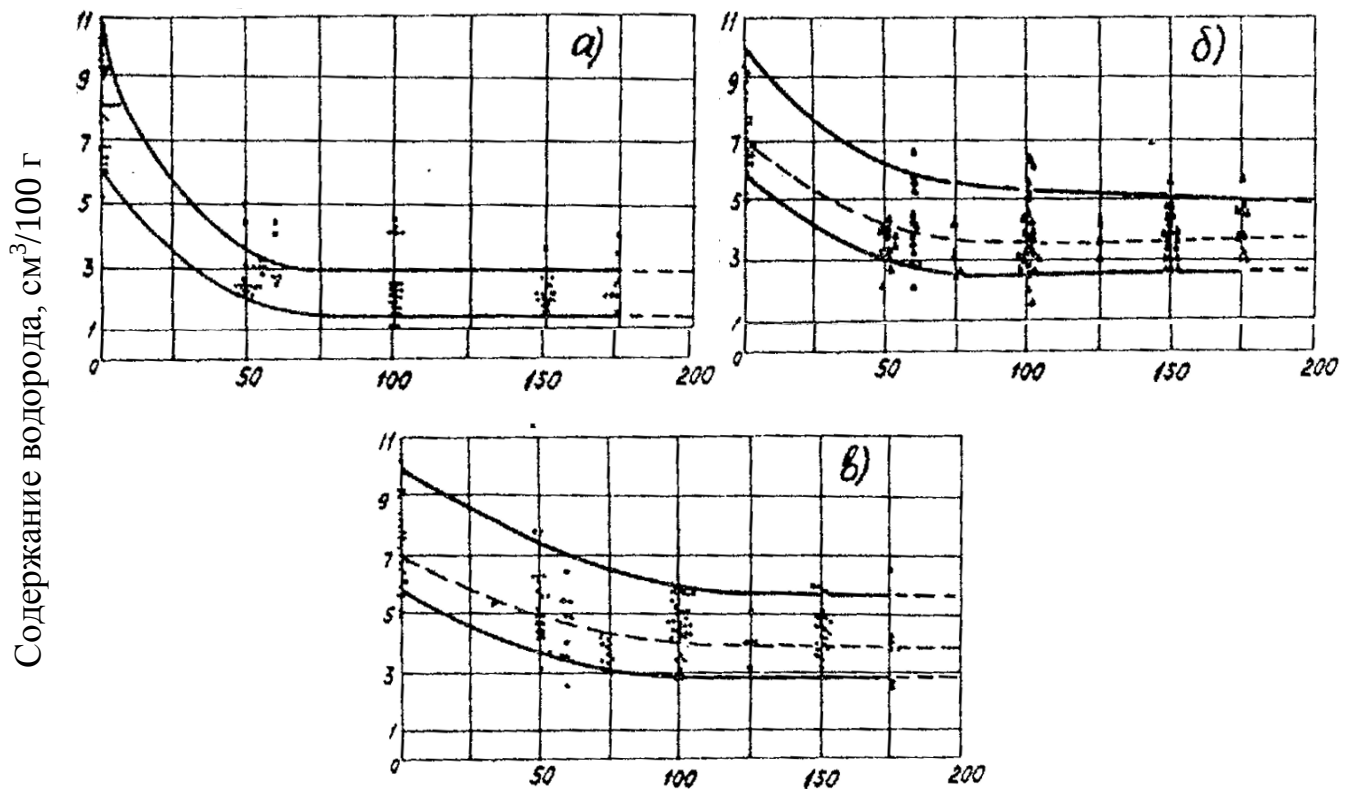


Рисунок 3.14 – Режим термической обработки поковки 30ХГСНМА по [105]



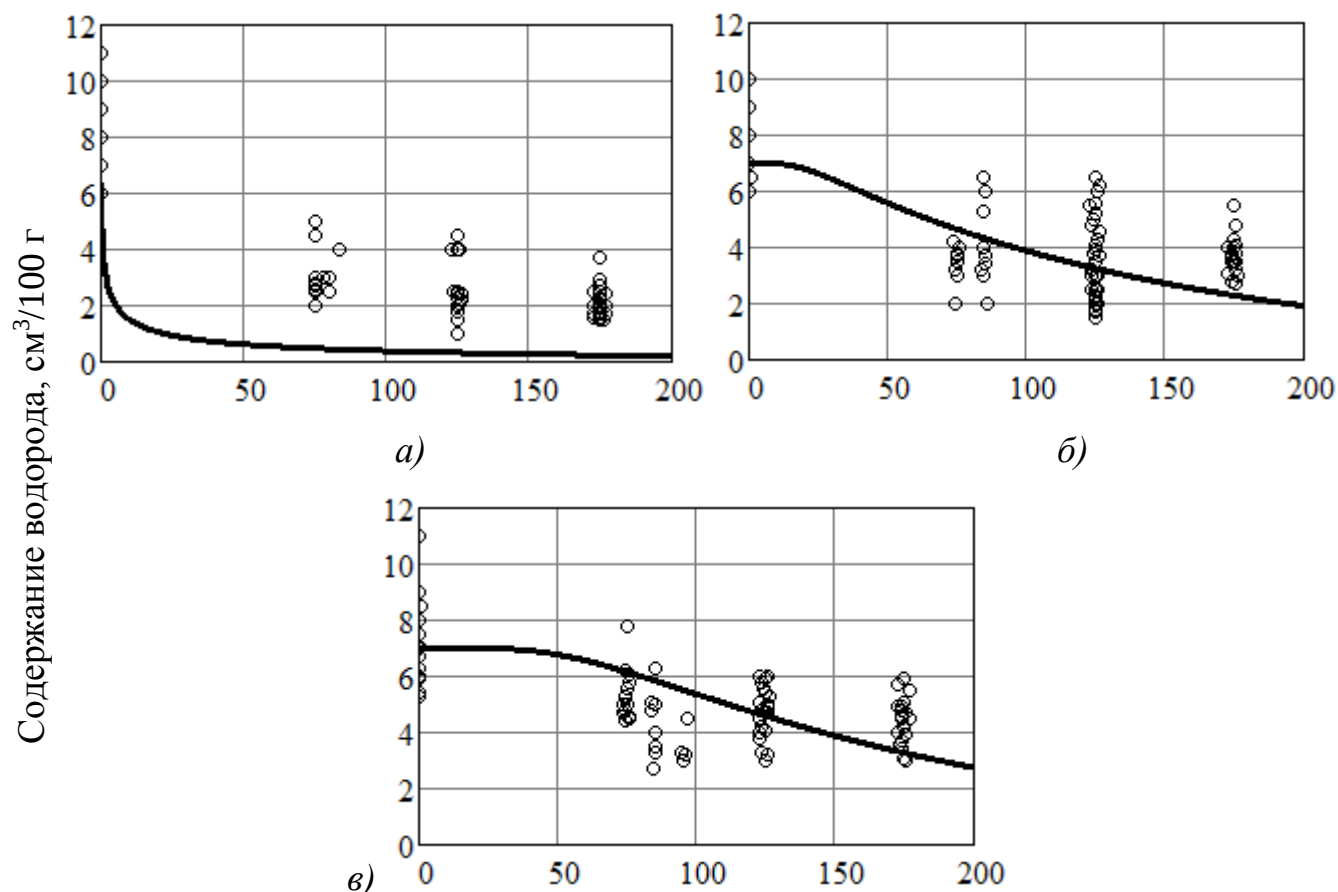
Продолжительность изотермической выдержки при отжиге, ч

Рисунок 3.15 – Содержание водорода в поковке диаметром 450 мм по [105]:

а) в наружных слоях поковки; б) в середине радиуса поковки;

в) в центре поковки

при помощи которой, во-первых, находились корни  $\mu_n$  характеристического уравнения (3.3), а затем определялись коэффициенты  $A_n$ , а также координатные и временные функции. Для того чтобы максимально точно определить поведение функции вблизи  $\tau = 0$ , в расчёте было использовано 100 первых слагаемых представленного ряда (3.26). Начальная концентрация  $C_0 = 7 \text{ см}^3/100 \text{ г}$  была взята как средняя точка приведенной в работе [105] полосы разброса концентрации водорода в данных точках поковки. На рисунке 3.16 результаты расчёта сравниваются с экспериментальными. Для всех трех участков (то есть у поверхности,  $1/2$  радиуса и на оси) расчётные кривые лежат ниже, чем экспериментальные данные, причем у поверхности уже после 100 часов выдержки расчётное содержание водорода становится близким к 0, тогда как эксперимент свидетельствует о сохранении постоянной концентраций водорода примерно  $1,5...2 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ . В принципе, такой результат можно было бы объяснить тем, что реальный коэффициент диффузии в десять раз меньше, чем использованный для расчёта. Но в этом случае для точек  $r = \frac{1}{2}R$  и  $r = 0$  изменения концентраций водорода за время 200 ч по расчётам происходить не должно, что противоречит опытам. Приходится признать, что диффузионно-подвижный водород должен выделяться в атмосферу согласно нашим расчётам за небольшое время, порядка 20...50 ч. Поэтому сохранение на поверхности концентраций водорода порядка  $1,5...2 \text{ см}^3/100 \text{ г}$  следует рассматривать как результат захвата водорода микропорами, дислокациями, границами зерна, атомами, имеющими повышенное сродство к водороду, сульфидными частицами и т.п. По-видимому, концентрация  $1,5...2 \text{ см}^3/100 \text{ г}$  является остаточной концентрацией водорода, который практически не участвует в диффузии, или, точнее, медленно удаляется после устранения основной, диффузионно-подвижной массы водорода. Поэтому в дальнейшем концентрацию в  $1,75 \text{ см}^3/100 \text{ г}$  будем считать неизменной во времени. Чтобы проверить эту гипотезу, расчёт выделения водорода был проведен в предположении, что начальная концентрация диффузионно-подвижного водорода составляет  $5,25 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ , но к результатам расчёта

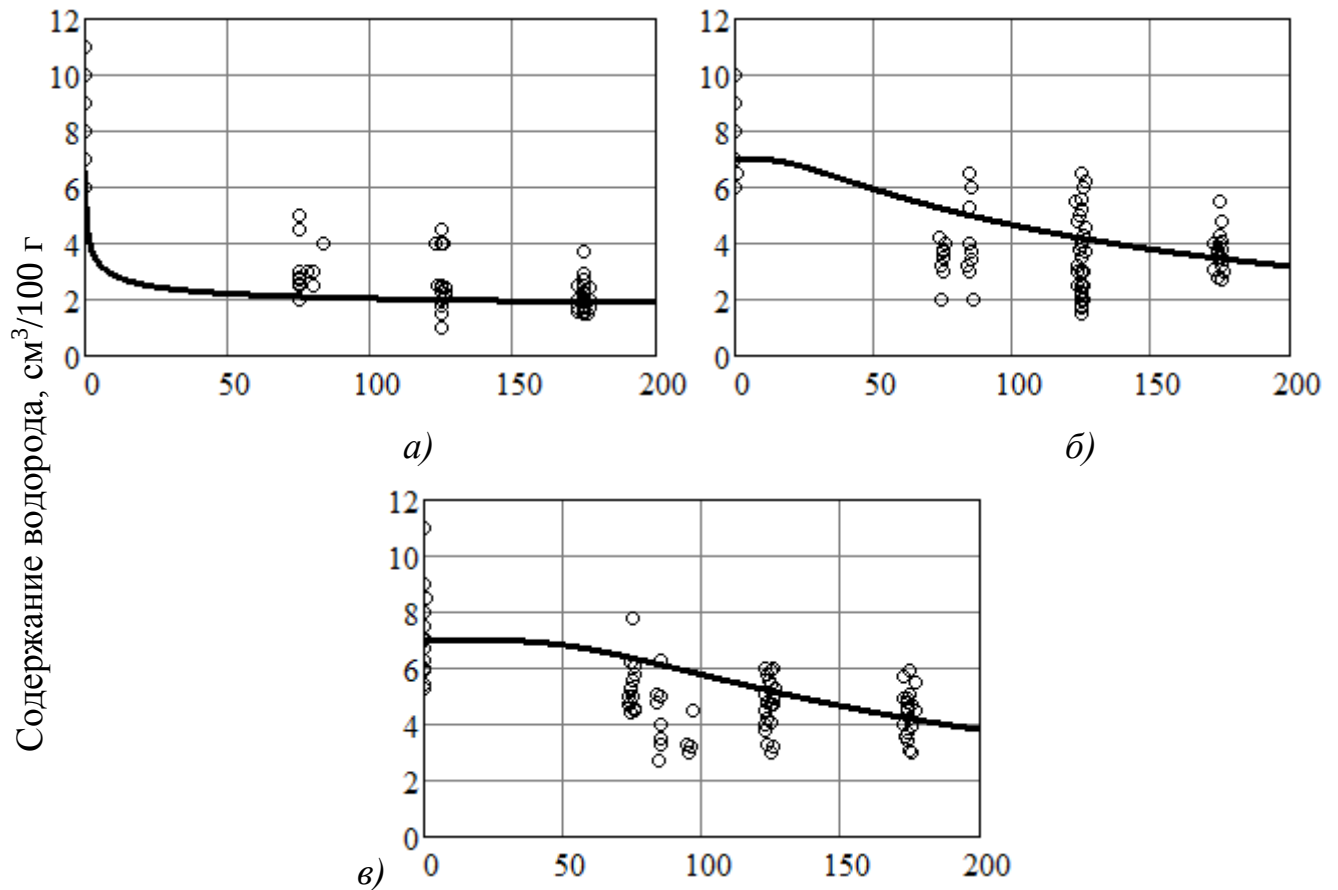


Продолжительность изотермической выдержки при отжиге, ч

Рисунок 3.16 – Расчётные кривые концентрации водорода без учета остаточного водорода: *а* – в наружных слоях поковки; *б* – в середине радиуса поковки; *в* – в центре поковки

добавляли концентрацию в  $1,75 \text{ см}^3/100 \text{ г}$  захваченного ловушками водорода. Сравнение расчётных и опытных результатов представленных на рисунке 3.17 свидетельствует о вполне удовлетворительном совпадении расчётной и опытной зависимостей концентрации от времени для всех трех рассматриваемых расстояний от оси цилиндра.

На основании всего вышесказанного можно сделать следующие выводы: во-первых, расчёты изменения концентрации водорода в поковках в ходе длительного отжига на основе решения дифференциального уравнения диффузии согласуются с опытными результатами в рамках допущения о том, что растворенный



Продолжительность изотермической выдержки при отжиге, ч

Рисунок 3.17 – Кривые концентрации водорода с учетом остаточного неудаляемого водорода: *а* – в наружных слоях поковки; *б* – в середине радиуса поковки; *в* – в центре поковки

водород находится в стали в двух формах: в форме диффузионно-подвижного и в форме захваченного ловушками. Водород второй формы с концентрацией приблизительно  $1,75 \text{ см}^3/100 \text{ г}$  сохраняется в неизменном количестве в ходе всего диффузионного отжига.

Во-вторых, существует заметное влияние всех операцийковки и термической обработки (помимо отжига) на диффузионное удаление водорода. Их эффекты эквивалентны примерно 25 ч изотермического отжига при  $670^\circ \text{C}$ .

### 3.3 Выделение водорода из стали при повышенных температурах

Важной проблемой для теории и практики является проблема поведения водорода в железе и сплавах на его основе. Растворимость водорода тем меньше, чем ниже температура, что и становится причиной его выделения, приводящего к изменению механических характеристик металла и появлению характерных дефектов – флокенов [3, 12]. С этой целью автором было изучено [106] выделение водорода из аустенита, который при исследуемых температурах претерпевает распад с образованием  $\alpha$ -фазы.

#### 3.3.1 Методика эксперимента

В Исследовательско-технологическом центре (ИТЦ) ОАО «ЧМК», под руководством к.т.н. В.И. Хяккинена, была собрана экспериментальная установка по изучению кинетики выделения водорода при различных температурах, основанная на принципе экстракции водорода в замкнутый объем инертной среды. Общая схема установки приведена на рисунке 3.18.

Исследование проводили на образцах из распространенной конструкционной флокеночувствительной стали марки 40ХГМ, в больших количествах производимой на ОАО «Уральская кузница». Опытные слитки, выплавки ЭСПЦ-6 ОАО «ЧМК», были откованы на поковки диаметром 390 мм и имели следующий химический состав: 0,39% С; 0,70% Мн; 1,00% Cr; 0,19% Мо; 0,23% Si; 0,024% S; 0,015% Р. Схема отбора проб показана на рисунке 3.19. Затем из проб вытачивали цилиндрические образцы диаметром 10 мм и длиной 100 мм, на которых были проведены эксперименты.

Исследуемые образцы по одному помещали в реакционную трубку 6 (рисунок 3.18) из кварцевого стекла. Сначала реакционная трубка вместе с образцом промывалась очищенным от влаги и примесей аргоном; газ двигался по контуру А. Затем печь 23 (рисунок 3.18), предварительно нагретую до 1000 °С, надвигали на реакционную трубку с образцом. В этот же момент прекращали подачу аргона,

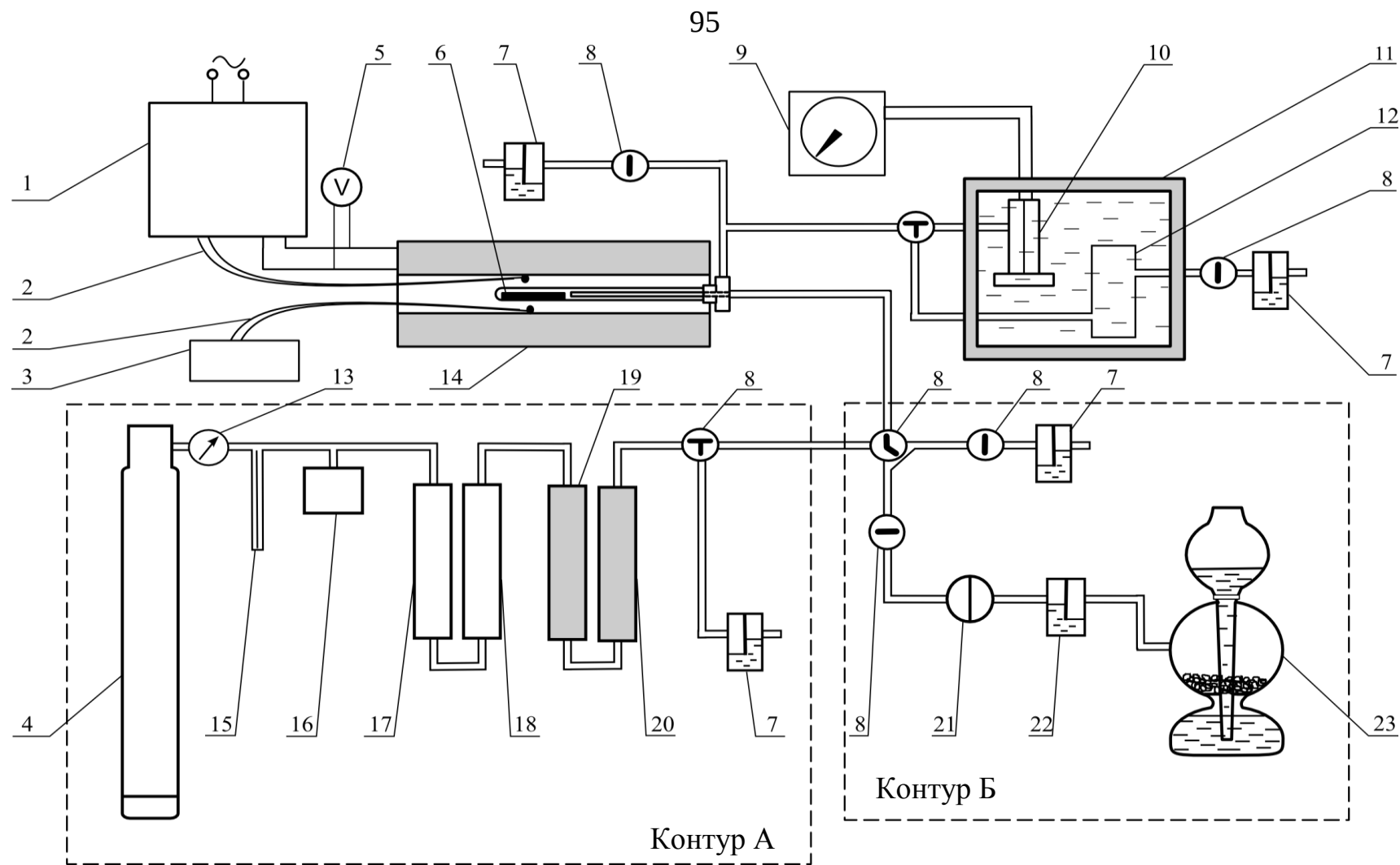


Рисунок 3.18 – Схема экспериментальной установки для насыщения и последующего выделения водорода при различных температурах

1 – тиристорный блок управления; 2 – хромель-алюмелевая термопара; 3 – потенциометр; 4 – баллон с аргоном; 5 – вольтметр; 6 – образец в реакционной трубке; 7 – склянка Тищенко с маслом; 8 – краны; 9 – самописец; 10 – датчик давления «Метран»; 11 – термостат; 12 – балластный объем; 13 – редуктор; 14 – трубчатая печь; 15 – маностат; 16 – компенсационная подушка; 17 – силикагель; 18 – ангидрон; 19 – печь с медной стружкой; 20 – печь с железной стружкой; 21 – керамический фильтр; 22 – склянка Тищенко с серной кислотой; 23 – аппарат Киппа.

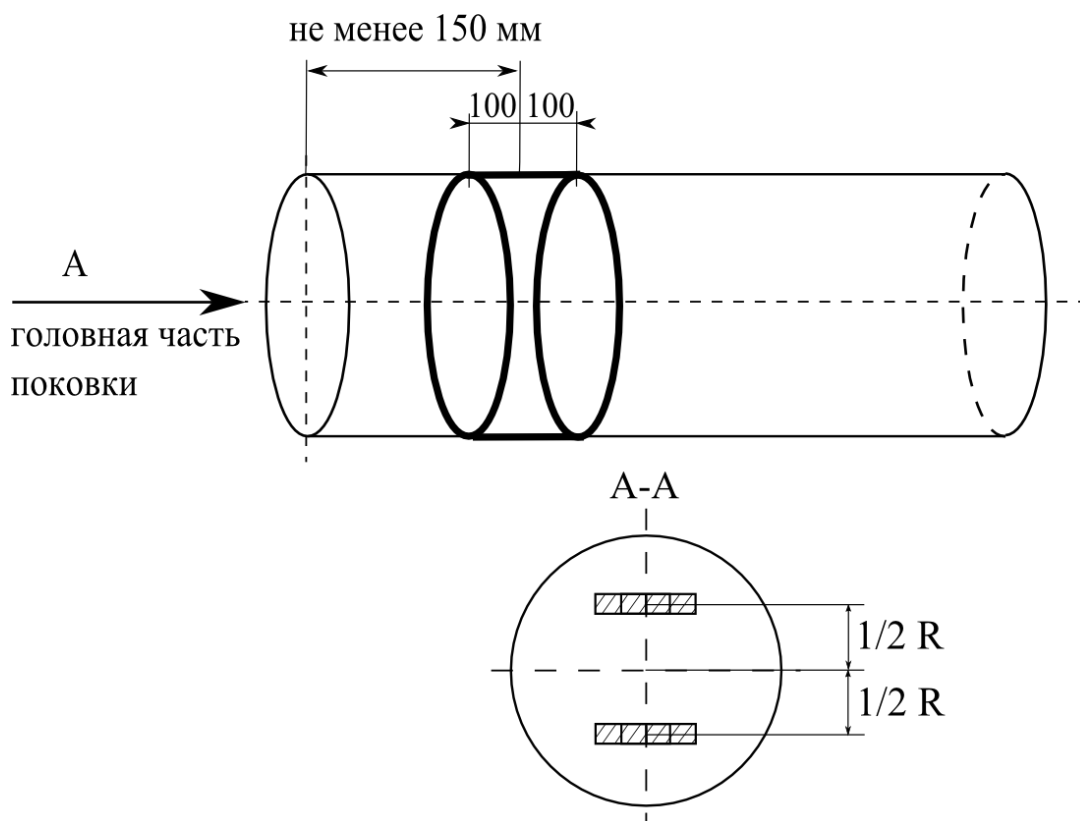


Рисунок 3.19 – Схема вырезки заготовок для образцов из поковки

начиналась подача водорода при переключении на контур Б. В атмосфере проточного водорода при давлении 1 атм. образец контактировал с газом в течение трех часов, что достаточно для сквозного насыщения образца водородом. Если использовать данные [3, 12] о растворимости водорода в альфа-железе:

$$\lg C_H' = 1,677 - \frac{1182}{T} + \frac{1}{2} \lg P_{H_2}, \quad (3.29)$$

где  $P_{H_2}$  – давление молекулярного водорода в газовой фазе в атм., то для концентрации водорода в образце после выдержки при 1000 °С получаем для  $P = 1$  атм. оценку в 5,6 см<sup>3</sup>/100 г. После насыщения образца подачу водорода прекращали, сдвигали печь, а реакционную трубку промывали аргоном, с целью удаления из системы оставшегося водорода и более быстрого охлаждения образца в течение экспериментально установленного времени (рисунок 3.20), зависящего от исследуемой температуры. Данные рисунка 3.20 были проверены также численным и аналитическим методом (см. раздел 3.1.1 и [91]). Затем

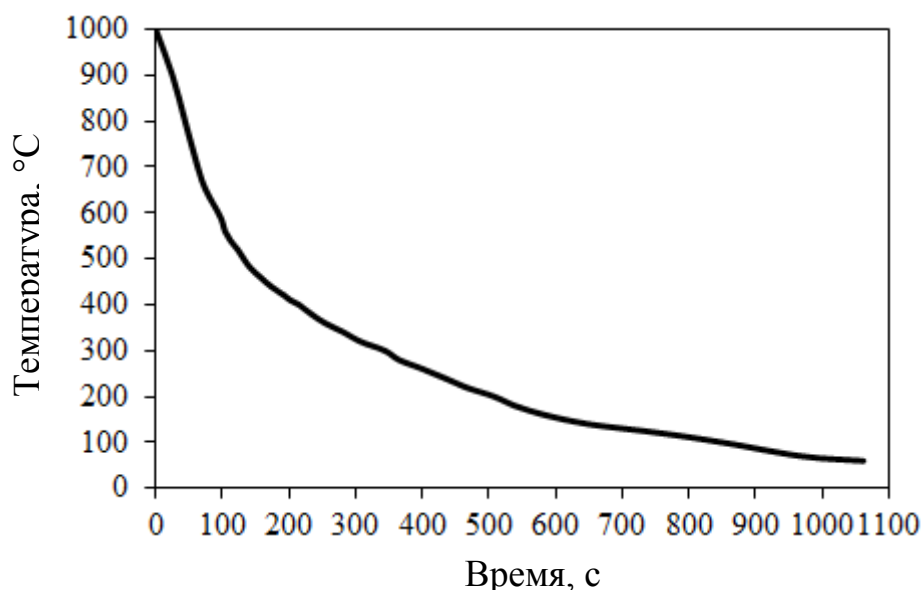


Рисунок 3.20 – Экспериментальный график охлаждения центра образца диаметром 10 мм в атмосфере аргона в реакционной трубке.

надвигали вторую печь, разогретую до температуры при которой определялось выделение водорода, отключали подачу аргона и включали измеритель давления и самописец. С этого момента начинается анализ выделения водорода.

Точно такие же кривые в следующих экспериментах были записаны для образцов, не подвергавшихся насыщению водородом. Эти образцы охлаждались в реакционной камере точно такое же время, с точностью до одной секунды, как и в экспериментах с водородом. Опыты продолжались в течение 4000 секунд при различных температурах экстракции, начиная с 200 °C и заканчивая 600 °C. Для каждого опыта использовался новый образец, так как, согласно данным приведенным в [107], повторное наводороживание образца приведёт к резкому падению значения коэффициента диффузии.

### 3.3.2 Результаты опытов и их обсуждение

Экстракционные кривые выхода водорода в зависимости от времени имеют два максимума. Первый максимум, вероятно, связан с тем, что часть ре-

акционной трубки находится вне экстракционной печи, поэтому в первые моменты надвигания печи наблюдается повышение давления в трубке, но затем оно сменяется снижением давления в связи с продолжающимся охлаждением части реакционной трубки. Возможно, что некоторый вклад в появление первого максимума дает выделение водорода из образца в процессе охлаждения. Появление второго пика имеет другую причину. Начало второго пика во всех случаях совпадает с окончанием инкубационного периода предшествующему распаду аустенита (с учетом времени охлаждения образца до температуры экстракции), а положение максимума соответствует максимальной скорости распада аустенита [108]. Микроструктура образцов, охлажденных до температур 200-600 °С, при которых изучалось выделение водорода, выдержанных при этой температуре в течение 4000 сек, а затем охлажденных до комнатной температуры, представлена на рисунке 3.21. При 200-300 °С (рисунок 3.21 *а*) структура представляет собой мартенсито-бейнитную смесь. При температурах 400-500 °С (рисунок 3.21 *б*) структура образцов полностью бейнитная. Образец выдержанный при 600 °С (рисунок 3.21 *в*) имеет феррито-перлитную структуру.

Заметим, что после вычитания кривых изменения давления наводорожденного и ненаводороженного образцов первый максимум исчезает. Вторые максимумы проявляются более слабо, однако они сохраняются на кривых выделения водорода. Эти кривые представлены на рисунке 3.22. Во всех случаях видно бурное начало выделения водорода, и даже при температурах 200 и 300 °С скорость выделения водорода очень большая. Но так как при этих температурах в сталях образуется мартенсит [108], то здесь проявляется эффект значительного выделения водорода при  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращении, отчасти в результате повышения температуры и в большей степени в результате возникновения напряженного состояния при образовании фазы с бóльшим удельным объемом. С другой стороны, мартенсит, а также бейнитные структуры часто содержат многочисленные мелкие трещины, по которым водород может легко диффундировать. В работе [109] также отмечено, что зарождение микротрещин может

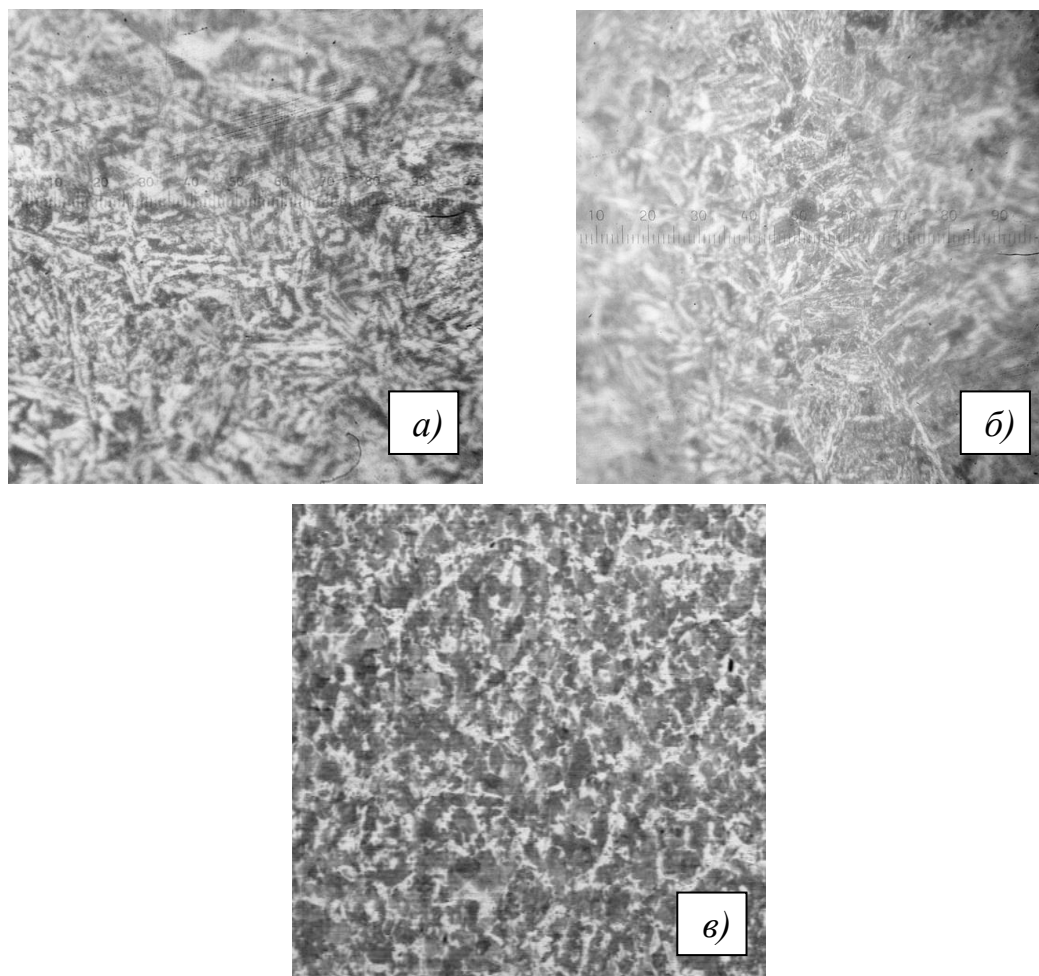


Рисунок 3.21 – Микроструктура опытных образцов, выдержанных при температурах: *а* – 300 °C; *б* – 500 °C; *в* – 600 °C

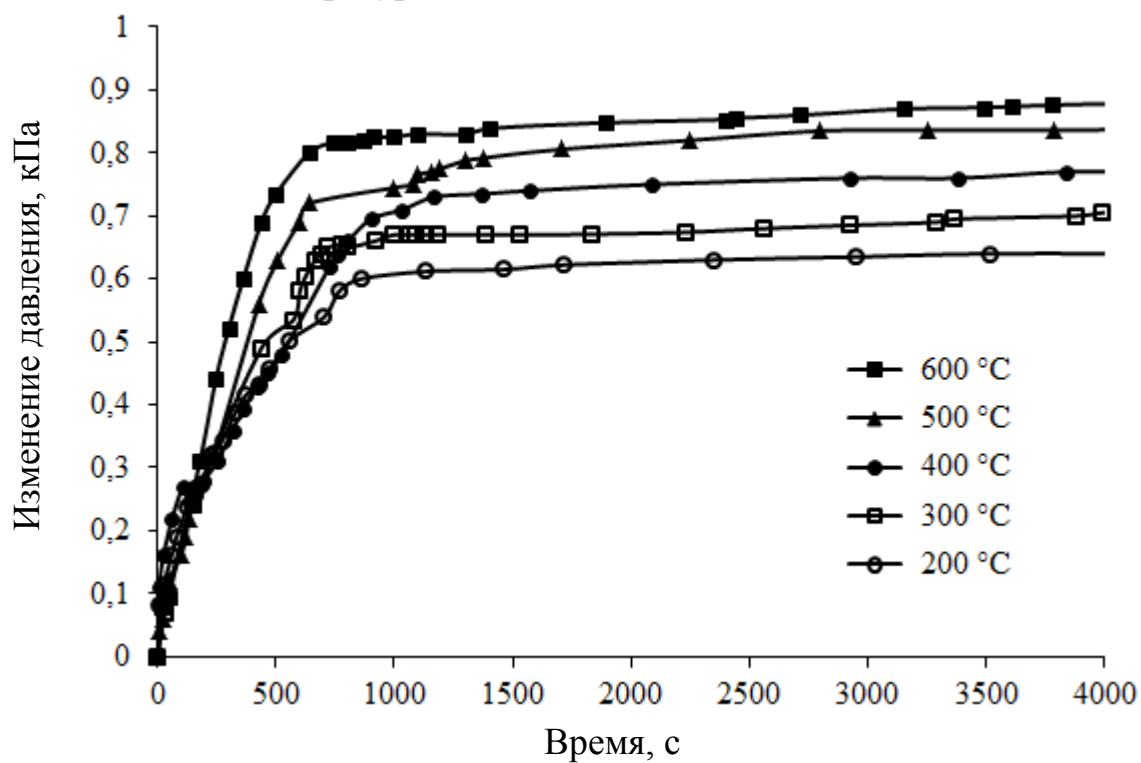


Рисунок 3.22 – Пересчитанные графики на выделение водорода

происходить в процессе диффузионного распада пересыщенного водородом аустенита, когда имеется фронт  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращения, на котором происходит перераспределение водорода между фазами. Интенсивное выделение водорода происходит приблизительно за 700 секунд выдержки, а затем сменяется относительно слабым удалением, поскольку после завершения фазового превращения начинается стадия медленного диффузионного удаления водорода в атмосферу. Поэтому кривые на рисунке 3.22, при больших временах выдержки, имеют небольшой наклон вверх, свидетельствующий о том, что выделение водорода продолжается после 2000 и даже 4000 секунд выдержки.

Следует отметить, что подобная нашей экспериментальная установка использовалась для насыщения образцов водородом [110, 111] и подробно описана в работе Е.А. Фоминых [26], где приведены доказательства, что выделяющийся из стали после насыщения газ является водородом. Мы, в свою очередь, опираемся на результаты этого исследования. Также стоит упомянуть установку, использованную Г.Н. Касаткиным [30] для исследования влияния серы на кинетику выделения водорода из конструкционных сталей в процессе фазовых превращений. В своих опытах автор отмечает, что протекание фазового превращения интенсифицирует выделение водорода.

Безусловно, полученные нами результаты относятся к случаю, когда образец или поковка перед выходом на изотерму находилась в аустенитном состоянии. В этом случае выделение водорода происходит в два этапа. Первый этап связан с протеканием фазового превращения аустенита в феррито-перлитную структуру. Следующий этап связан с выделением водорода из сформировавшейся феррито-перлитной структуры. По технологии, действующей на ОАО «Уральская кузница», поковки от температуры ковки охлаждаются существенно ниже точки  $A_{c1}$  до температур порядка 400-500 °С, но так, чтобы не допустить образования бейнита, а затем нагреваются до температуры противоблокованного отжига и при этой температуре выдерживаются в течение строго установленного времени. Таким образом, оба этапа здесь разделены. Выброс водорода, связанный с фазовым переходом, происходит еще при охлаждении от

температур ковки и, конечно, этот выброс не учитывается при расчётах. Между тем он дает заметный эффект снижения концентрации водорода в поверхностных слоях поковки.

По старым технологиям (20...50-х годов) главным методом освобождения поковок от водорода было замедленное охлаждение от температуры ковки. При таком охлаждении водород выделялся, в том числе, и в интервале температур фазового превращения аустенита. Наши результаты показывают, что выделение водорода на начальном этапе вследствие фазового перехода слабо зависит от температуры распада при относительно небольших временах выдержки (до 300 с, см. рисунок 3.22). И только при больших временах становится заметно, что быстрый распад аустенита при 600 °С стимулирует более интенсивное выделение водорода. Однако и при остальных температурах, и даже при 200 °С, распад аустенита создает значительный эффект выделения водорода. Поэтому вполне возможно, что режимы обработки, связанные с аустенитизацией и последующим медленным охлаждением, и даже с колебательным режимом нагрева-охлаждения, могут оказаться достаточно эффективными как, например, об этом пишут в [52, 53].

### **3.4 К вопросу об инкубационном периоде образования флокенов**

С практической точки зрения, при разработке режимов противоблоковенной обработки, важно знать также и инкубационный период образования флокенов. Как уже было отмечено в 1 главе, в научной литературе приводятся противоречивые сведения касательно инкубационного периода. В кузнечно-прессовом цехе ОАО «Уральская кузница» для двух поковок диаметром 380 мм с литерами 4А1 и 7А2 стали марки С45Е (аналог 45Г) намеренно была сокращена продолжительность противоблоковенной обработки с 50 до 15 часов с целью создания благоприятных условий для возникновения флокенов за счет недостаточного диффузионного удаления водорода.

На данных поковках, непосредственно после проведения полного цикла термообработки, был проведен ультразвуковой контроль (УЗК) с целью регистрации возникновения и роста флокенов. Первичный ультразвуковой контроль поковок был произведен непосредственно после окончания охлаждения и подготовки поверхности для контроля. Далее через 5 суток после окончания термообработки, затем каждые 10 суток в течение первого месяца, а далее через каждые 20 дней в течение шести месяцев. Заготовки контролировались по 4 группе объема контроля SEP 1921-84, то есть сканированию был подвергнут весь периметр сечения по всей длине поковки (рисунок 3.23).

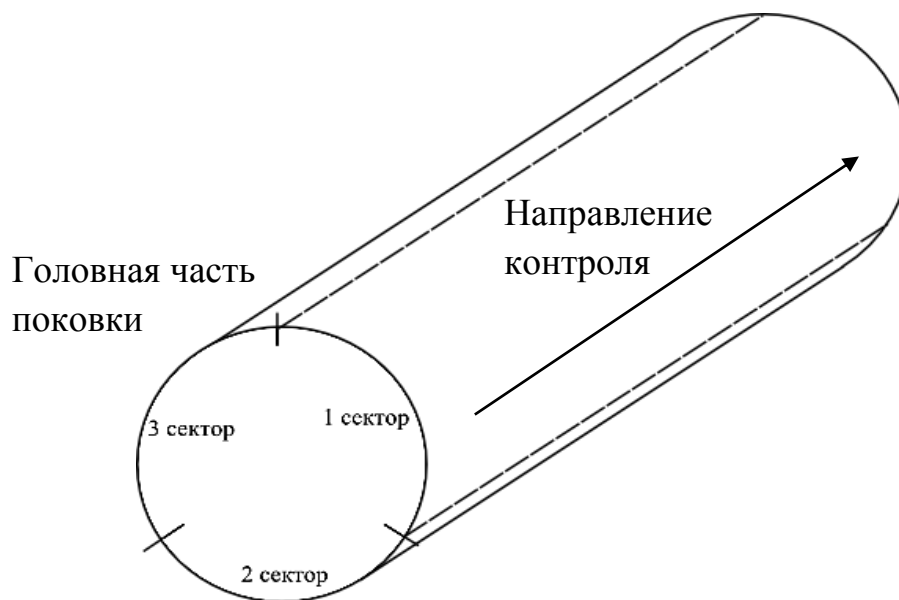


Рисунок 3.23 – Схема контроля поковок

Исследовательский ультразвуковой контроль производился специалистами ЦНКМ ОАО «ЧМК»<sup>3</sup> дефектоскопом USK 7S прямым совмещенным пьезоэлектрическим преобразователем B2S на частоте ультразвуковых колебаний 2 МГц. Настройка чувствительности дефектоскопа USK 7S выполнялась по AVG – шкале типа MAN 222. Минимальный размер регистрируемого дефекта –

<sup>3</sup> Ультразвуковой контроль проводили специалисты центра неразрушающего контроля металлопродукции (ЦНКМ) ОАО «ЧМК»: С.А. Некрасова и Л.Р. Хисматуллина.

2 мм и более. В качестве контактной среды использовался водный раствор целлюлозы. Шероховатость поверхности поковок была не более Rz 40 мкм.

При первичном контроле, через несколько часов после окончания охлаждения поковок, по всей длине зафиксированы внутренние дефекты размером от 2 до 5 мм на глубине примерно 180-250 мм от поверхности. В течение первых двух месяцев контроля наблюдался скачкообразный рост амплитуды эхосигнала и образование новых дефектных участков (см. приложение Б), далее изменения не происходило. От каждой поковки были отобраны две пробы и отправлены в макролабораторию центра испытаний металлопродукции ОАО «ЧМК»<sup>4</sup>. По результатам макроконтроля на всех проконтролированных пробах был подтвержден дефект типа «флокены».

Как видно из дефектограмм, основная масса флокенов образовалась непосредственно после проведения противфлокеной термообработки в центральных слоях поковки. Далее процесс образования и роста флокенов не фиксировался (о чем свидетельствует отсутствие изменений в дефектограммах) в течение 30-40 дней. По прошествии 40-50 дней после окончания охлаждения, ультразвуковым контролем было зафиксировано «скачкообразное» изменение размеров и количества дефектов в различных частях поковки после вылеживания её на воздухе, что, вероятнее всего, связано с перераспределением и накоплением водорода в микропорах и флокенах размером менее 2 мм – ниже уровня регистрации. Кинетика такого «скачкообразного» образования флокенов также была подтверждена опытным путем в работах [30, 32]. Приведенные результаты достаточно близки к теоретической оценке инкубационного периода, полученного в работе [110].

---

<sup>4</sup> Макроконтроль производился инженером отдела металловедения и термообработки ИТЦ ОАО «ЧМК» С.П. Нугумановой.

### Выводы по главе 3

1. Расчёты температур при охлаждении поковок тремя методами дают совпадающие результаты. Однако численные методы (конечных элементов и конечных разностей) позволяют учитывать температурную зависимость теплофизических характеристик ( $\lambda$ ,  $\alpha$ ) и в этом отношении являются более точными.

2. На основе хорошего совпадения теории и эксперимента появилась возможность прогнозирования графиков охлаждения, которая может быть полезна для расчёта перепада температур по сечению поковок с целью определения возникающих термических напряжений.

3. При охлаждении цилиндрических поковок в однофазной  $\alpha$ -области возникают осевые ( $\sigma_z$ ), радиальные ( $\sigma_r$ ), и тангенциальные ( $\sigma_\theta$ ) напряжения. Если при аналитическом расчете абсолютная величина напряжений уменьшается и стремится к нулю при подходе к комнатной температуре, то расчет с учетом релаксации внутренних напряжений показывает, что после окончания охлаждения в поковке сохраняются остаточные напряжения. Причем на поверхности они сжимающие, а в центре поковки растягивающие. Наличие на поверхности сжимающих напряжений препятствует образованию флокенов.

4. Расчёты изменения концентрации водорода в поковках в ходе длительного отжига на основе решения дифференциального уравнения диффузии согласуются с опытными результатами в рамках допущения о том, что растворенный водород находится в стали в форме диффузионно-подвижного и захваченного структурными ловушками.

5. Получены экспериментальные данные об интенсивности выделения водорода из предварительно наводороженных образцов при 200–600 °С. Подтверждено, что распад переохлажденного аустенита в стали стимулирует выделение водорода.

6. Инкубационный период образования флокенов в поковках конструкционной стали 45Г растянут на длительный интервал. Основная часть флокенов образуется в первые часы после проведения противфлокеновой обработки, однако полностью процесс образования флокенов завершается только через 40-50 суток после охлаждения, причем образование флокенов идет не равномерно, а «скачками».

## **Глава 4. Оптимизация режимов термической противофлокенной обработки**

### **4.1 Разработка теории сокращения длительности противофлокенного отжига с использованием термосов замедленного охлаждения**

Как известно [2], поковки, производимые на металлургических предприятиях, непосредственно после окончанияковки подвергаются противофлокенной термообработке, причем самой длительной операцией является отжиг при температуре  $A_{c1} - (20...50) ^\circ C$ . Он необходим для диффузионного выделения водорода, а длительность его зависит от диаметра поковок и может составлять более 100 часов. В силу нехватки нагревательных печей для многих предприятий именно необходимость проведения отжига является узким местом производства и существенно тормозит производительность кузнечно-прессовых цехов. Возникла ясная необходимость сокращения длительности печного нагрева, которую можно решать несколькими путями. Один из них – уменьшение концентрации водорода в ходе выплавки, например, с применением вакуумирования, но в этом случае далеко не всегда удастся получить безопасную концентрацию водорода, поэтому отжиг во многих случаях все-таки приходится проводить.

Водород попадает в расплавленную сталь не из атмосферы, так как его объемная доля в воздухе ничтожна –  $2 \cdot 10^{-5} \%$ , а из влаги, содержащейся в ферросплавах, шлакообразующих материалах, в футеровке печи, ковшей и, наконец, в атмосфере, окружающей ванну [2, 30, 26]. Обычное содержание водорода  $C_H$  в стали 3...12 ppm или 3,6...14,5 см<sup>3</sup>/100 г (для стандартных условий газа H<sub>2</sub>, выделенного из стали). При концентрации водорода после разливки более 2 ppm, его выделение, во избежание образования флокенов в готовой продукции, проводят в твердом состоянии. Как было отмечено в первой главе, ещё в 1939 г. на Всесоюзном совещании по борьбе с флокенами в стали [16] многие

докладчики отмечали, что несколько десятилетий единственным способом предотвращения образования флокенов является замедленное охлаждение поковок под слоем песка, гравия, шлаковаты в колодцах или ямах. Требуемая скорость охлаждения (максимальная) зависит от состава стали и размеров поковок. Приводились значения скорости 30; 22; 8...12 К/ч. Безусловно, что необходимость засыпки и последующего высвобождения поковок создавали санитарные, транспортные и технологические трудности. Поэтому, когда И.Д. Пичахчи показал [50], что после изотермического отжига определенной длительности при температуре ниже  $A_{C1}$  и охлаждения поковок на воздухе до комнатной температуры флокены не возникают, этот способ противфлокеновой обработки стал основным в СССР и современной России, может быть, за исключением нескольких комбинатов. Послековки детали из перлитных сталей переохлаждают на 100...200 °С ниже  $A_{C1}$ , нагревают до  $A_{C1} - (20...50)$  °С и изотермически выдерживают длительное время  $\tau_n$  для удаления водорода. Требуемая длительность отжига может быть рассчитана на основе решения диффузионной задачи [103]. Величина  $\tau_n$  возрастает с увеличением размера поковки и содержания водорода в стали. Например, по нормам ОАО «Уральская кузница» для поковок диаметром 450 и 750 мм, содержащих 3,5 ppm водорода, длительность отжига составляет 90 и 150 ч соответственно.

Другой способ, который по данной разработке используется на ОАО «Уральская кузница», заключается в уменьшении длительности изотермической выдержки в печи за счет последующего замедленного охлаждения в термосах или колпаках. В этом случае значительная часть водорода выделяется из поковок в процессе замедленного охлаждения после печного изотермического отжига, причем длительность последнего можно существенно сократить. По существу, этот вариант в какой-то мере повторяет существовавший до 50-х годов метод замедленного охлаждения поковок в колодцах под слоем песка, гравия, шлаковаты и т.п. без использования изотермических выдержек. Позднее от этого метода отказались, но не в силу его малой эффективности, а потому что он приводил к транспортным и экологическим проблемам в цехах.

В настоящее время для такого охлаждения начинают использовать тепло-изолированные колпаки (термосы), которые просто надевают на принесенные из печи и уложенные в бугеля заготовки, обеспечивая тем самым выделение водорода в условиях замедленного охлаждения. Для количественной оценки степени сокращения изотермической выдержки при использовании термоса, необходимо рассмотреть диффузионную и теплотехническую задачи, решение которых должно дать ответ на вопрос: насколько можно сократить продолжительность изотермического отжига в печах в случае применения замедленного охлаждения поковок вне печей в термосах.

#### **4.1.1 Сокращение времени отжига при охлаждении поковок с постоянной скоростью**

В основе расчета<sup>5</sup> [112] лежит понятие эквивалентного времени отжига ( $\tau_э$ ), которое представляет длительность изотермического отжига при температуре  $T_0$ , в ходе которого из поковок выделяется такое же количество водорода, как и в процессе охлаждения от исходной температуры  $T_n = T_0$  с небольшой скоростью  $W$  до некоторой конечной температуры  $T_k$ , равной или близкой к комнатной. Обычно  $T_n = T_0$ , но возможны и другие варианты термообработки. Для многих сталей, использующихся на "Уральской кузнице",  $T_0 = 680\text{ }^{\circ}\text{C} = 953\text{ K}$ .

Воспользуемся решением задачи [103] об изотермическом выделении водорода в ходе отжига цилиндрической поковки с внешним радиусом  $R$ . Оно получено в виде бесконечного ряда слагаемых, причем члены этого ряда, за исключением первого очень быстро уменьшаются по мере возрастания времени изотермической выдержки  $\tau$ , так что, примерно, через час в этом ряду можно ограничиться первым членом:

---

<sup>5</sup> Всестороннюю помощь по математическому аппарату оказали также доцент кафедры физического металловедения и физики твердого тела ЮУрГУ К.Ю. Окишев и студент кафедры Н.В. Крупина.

$$\frac{C_H(r, \tau)}{C_H^0} = A_1 \cdot I_0 \left( 2,32 \cdot \frac{r}{R} \right) \cdot \exp \left( -5,38 \cdot \frac{D\tau}{R^2} \right), \quad (4.2)$$

где  $C_H(r, \tau)$  – концентрация водорода в точке с радиус-вектором  $r$  в момент времени  $\tau$ ;  $C_H^0$  – исходная концентрация водорода в стали;  $D$  – коэффициент диффузии водорода;  $I_0$  – функция Бесселя нулевого порядка. Изменение концентрации водорода во времени для произвольной точки определяется параметром  $\frac{D\tau}{R^2}$ , аналогичным критерию Фурье в теории теплопроводности [93]. В изотермических условиях  $D = \text{const.}$ , то единственной переменной является время.

Но поскольку коэффициент диффузии изменяется при варьировании температуры по закону

$$D(T) = D_0 \cdot \exp \left( -\frac{Q}{RT} \right), \quad (4.3)$$

где  $Q$  – энергия активации диффузии в данной фазе железа, а  $D_0$  – предэкспоненциальный множитель, то в условиях замедленного охлаждения в термосе коэффициент диффузии  $D$  зависит косвенно от времени через температуру. Поэтому в уравнении (4.2) следует сделать замену:

$$D\tau \rightarrow \int_0^\tau D d\tau. \quad (4.4)$$

Так как поковка охлаждается со средней скоростью  $W$ , а тогда  $dT = -Wd\tau$ , то замена должна быть следующей:

$$D\tau \rightarrow -\frac{1}{W} \int_{T_H}^{T_K} D dT. \quad (4.5)$$

Основываясь на (4.5), для варианта с постоянной скоростью охлаждения  $W$  можно рассчитать эквивалентное время отжига при  $T_0$ :

$$\tau_3 = -\frac{1}{W \cdot D(T_0)} \int_{T_H}^{T_K} D dT. \quad (4.6)$$

Именно на это время можно сократить длительность изотермического отжига при использовании термосов, и тогда:

$$\tau_{и,2} = \tau_{и,1} - \tau_{\circ}, \quad (4.7)$$

где  $\tau_{и,1}$  и  $\tau_{и,2}$  – длительность изотермического отжига без использования и с применением термосов при последующем охлаждении поковок соответственно.

Для вычисления интеграла в выражении (4.6) введем новую переменную  $z = \frac{T_{и}}{T}$ , после чего формула (4.6) примет вид:

$$\tau_{\circ} = \frac{D_0}{D(T_0)} \cdot \frac{T_{и}}{W} \int_1^{T_{и}/T_{к}} \exp(-\beta z) \cdot z^{-2} dz, \quad (4.8)$$

где  $\beta = Q/RT_{и}$ , причем интеграл в последнем выражении очень похож на интегральную показательную функцию второго рода [113]:

$$E_2(\beta) = \int_1^{\infty} \exp(-\beta z) \cdot z^{-2} dz, \quad (4.9)$$

но интегрирование в (4.8) проводится в конечных пределах. Проведем очевидные преобразования:

$$\int_1^{T_{и}/T_{к}} (...) dz = \int_1^{\infty} (...) dz - \int_{T_{и}/T_{к}}^{\infty} (...) dz, \text{ во втором интеграле введем новую переменную } x = \frac{T_{к}}{T_{и}} z, \text{ после чего пределы интегрирования по } x \text{ окажутся } 1 \text{ и } \infty. \text{ Окончательный результат расчета } \tau_{\circ} \text{ такой:}$$

$$\tau_{\circ} = \frac{T_{и}}{W} \exp(\beta_0) \cdot \left( E_2(\beta_1) - \frac{T_{к}}{T_{и}} E_2(\beta_2) \right), \quad (4.10)$$

$$\text{где } \beta_0 = \frac{Q}{RT_0}; \beta_1 = \frac{Q}{RT_{и}}; \beta_2 = \frac{Q}{RT_{к}}.$$

До этого момента не было учтено, что у железа есть несколько структурных форм:  $\alpha(\delta)$  и  $\gamma$ , причем диффузия водорода проходит в них с разной скоростью. Поэтому в дальнейшем для  $Q$  и  $D_0$  будем использовать индексы  $\alpha$  или  $\gamma$ . Допустим, что противоблоксный отжиг проводится в  $\alpha$ -состоянии при  $T_0 =$

680 °С = 953 К, а после отжига осуществляется замедленное охлаждение до комнатной температуры ( $T_n = T_0$ , а  $T_k = 295$  К). По данным Сайкса [12, 9]:

$D_0^\alpha = 2,736 \text{ см}^2/\text{ч}$ ;  $\frac{Q^\alpha}{R} = 1148$ , тогда  $\beta_0 = \beta_1 = 1,205$ ;  $\beta_2 = 3,89$ .

Используя формулу (4.10) и таблицы интегральной показательной функции [113], найдем:

$$\tau_o = \frac{354}{W}, \text{ ч.} \quad (4.11)$$

Зависимость эквивалентного времени отжига от скорости охлаждения представлена на рисунке 4.1. Например, при скорости охлаждения 10 К/ч эквивалентное время составит 35,4 ч. Следовательно, длительность изотермического отжига можно сократить на 35 ч благодаря тому, что заметная часть водорода выделяется в ходе охлаждения.

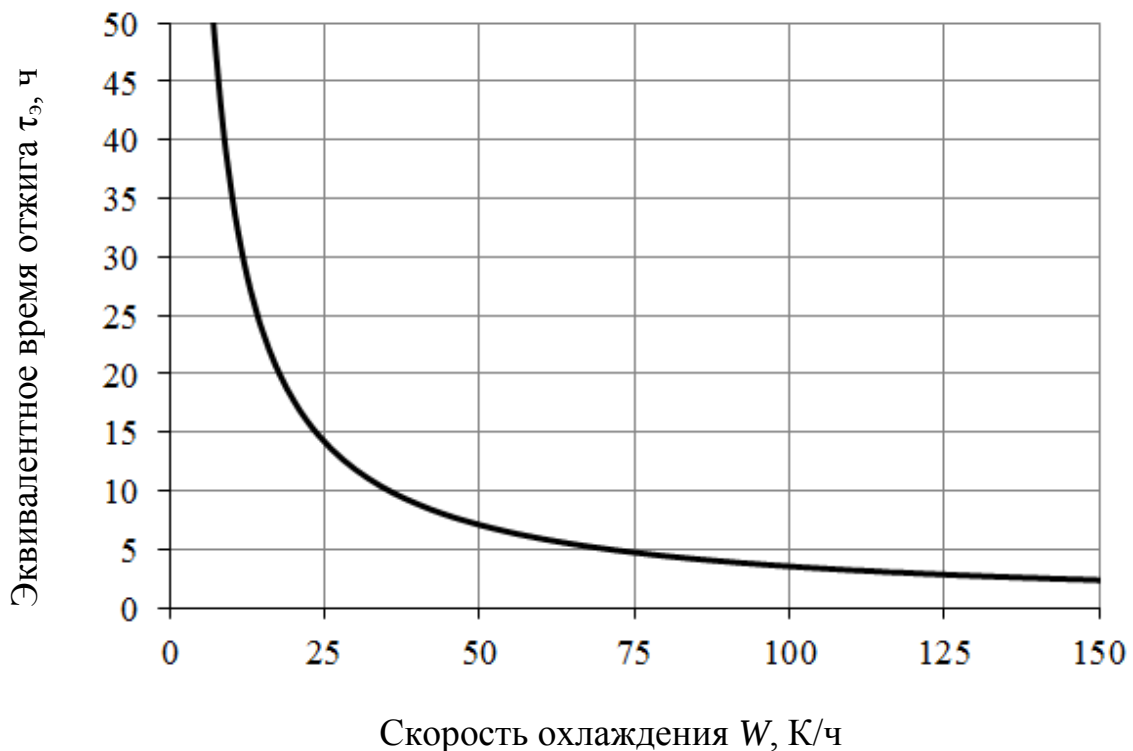


Рисунок 4.1 – Зависимость эквивалентного времени отжига от скорости охлаждения поковок после окончанияковки

Отметим, что по нормам ОАО «Уральская кузница» поковки диаметром до 300 мм, содержащие 2,5 ppm водорода, отжигаются при 650 °С в течение 30 ч. Очевидно, что при использовании термосов длительность отжига оказывается равной нулю, то есть после нагрева до  $T_0$  можно сразу же производить охлаждение в термосе.

#### 4.1.2 Сокращение времени отжига при замедленном охлаждении поковок послековки

Дальнейшего сокращения длительности отжига для крупных поковок можно добиться, если использовать замедленное охлаждение сразу же послековки. В этом случае температурой начала охлаждения  $T_n$  является температура концаковки. Среднюю скорость охлаждения обозначим через  $W_1$ . Тогда при интегрировании в (4.6) нужно учитывать, что между  $T_n$  и температурой  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения ( $T_{np}$ ) диффузия водорода происходит в  $\gamma$ -фазе, для которой по данным Сайкса [12, с. 146]:

$$D_0^\gamma = 54 \text{ см}^2/\text{ч}; \quad \frac{Q^\gamma}{R} = 5978, \quad (4.12)$$

а между  $T_{np}$  и температурой окончания охлаждения  $T_k$  диффузия водорода происходит в феррито-перлитной структуре. Для этого варианта расчет эквивалентной длительности изотермического отжига дает результат:

$$\tau_3 = \lambda_1 \cdot \frac{T_n}{W_1} + \lambda_2 \cdot \frac{T_{np}}{W_1}, \quad (4.13)$$

где

$$\lambda_1 = \frac{D_0^\gamma}{D_H^\alpha(T_0)} \left[ E_2(\beta_3) - \frac{T_{np}}{T_n} E_2(\beta_4) \right] =$$

$$= 19,7 \cdot \exp(\beta_0 + 1,06 p_C) \left[ E_2(\beta_3) - \frac{T_{np}}{T_n} E_2(\beta_4) \right] \quad (4.14a)$$

$$\lambda_2 = \exp(\beta_0) \cdot \left[ E_2(\beta_5) - \frac{T_{np}}{T_n} E_2(\beta_6) \right]; \quad (4.146)$$

$$\beta_3 = \frac{Q^\gamma}{RT_n}; \quad \beta_4 = \frac{Q^\gamma}{RT_{np}}; \quad \beta_5 = \frac{Q^\gamma}{RT_{np}}; \quad \beta_6 = \frac{Q^\gamma}{RT_k}. \quad (4.14в)$$

При вычислении  $\lambda_1$  дополнительно учтено, что при увеличении концентрации углерода в стали коэффициент диффузии водорода уменьшается вследствие увеличения суммарной площади цементитных пластин в перлите, которые являются препятствием для перемещения водорода. В [12] отмечено, что энергия активации диффузии водорода при добавлении углерода не изменяется по сравнению с  $\alpha$ -железом, но величина  $D_0^a$  уменьшается в  $\exp(1,06p_c)$  раз, где  $p_c$  – содержание углерода в процентах по массе.

Рассмотрим на примере поковок диаметром 400 мм из стали 40ХГМ вариант двукратного использования замедленного охлаждения в термосах. При исходном содержании водорода 4 ppm длительность изотермического отжига  $\tau_{и,1}$  при  $T_0 = 950$  К составляет по нормам 70 ч. После окончанияковки при  $T_n = 953$  °С = 1223 К изделия перенесем в термос, где они будут охлаждаться до температуры  $T_{к,1} = 270$  °С (543 К) со средней скоростью  $W_1 = 16$  К/ч. В условиях замедленного охлаждения аустенит превращается в феррито-перлитную структуру в районе температуры  $T_{np} \cong 690$  °С = 963 К, а ниже, вплоть до 270 °С, фазовый состав не меняется. Находим:  $\beta_0 = 1,205$ ;  $\beta_3 = 4,89$ ;  $\beta_4 = 6,27$ ;  $\beta_5 = 1,192$ ;  $\beta_6 = 3,89$ . Для первого замедленного охлаждения проводим расчет по формулам (4.13, 4.14 а-в):

$$\tau_3 = 0,092 \cdot \frac{T_n}{W_1} + 0,368 \cdot \frac{T_{np}}{W_1} = \frac{467}{W_1}. \quad (4.15)$$

Конкретно при скорости охлаждения  $W_1 = 16$  К/ч эквивалентная длительность отжига  $\tau_3 = 29$  ч.

По достижении температуры  $T_{к,1}$ , расположенной выше температуры образования флокенов, поковки нагреваются до  $T_0 = 953$  К и выдерживаются в течение времени  $\tau_{и,2}$ , после чего они медленно охлаждаются со скоростью  $W = 10$  К/ч до комнатной температуры. Для второго замедленного охлаждения используем результат уже проведенного расчета:  $\tau_3 = 35,4$  ч, а в сумме 64,6 ч.

Таким образом, используя двукратное охлаждение поковок в термосах, длительность изотермического отжига можно сократить с 70 до 5,4 ч.

#### 4.1.3 Расчет с учетом реального закона охлаждения поковок

До этого момента считалось, что поковки охлаждаются с постоянной скоростью. Разумеется, речь шла о средней в интервале температур ( $T_n \dots T_k$ ) скорости. Действительный закон охлаждения поковок в термосе более сложный [93]:

$$\frac{dT}{d\tau} = -m(T - T_a), \quad (4.16)$$

где  $T_a$  – температура окружающей термос атмосферы;  $T$  – температура металла;  $m$  – теплофизический коэффициент, слабо зависящий от температуры. Так как  $d\tau = -\frac{1}{m} \frac{dT}{(T - T_a)}$ , то время изотермического отжига, эквивалентное в отношении

выделения водорода замедленному охлаждению по закону (4.16), равно:

$$\tau_{\text{э}} = -\frac{D_0}{m \cdot D(T_0)} \int_{T_n}^{T_k} \frac{\exp(-Q/RT)}{T - T_a} dT. \quad (4.17)$$

После введения переменной  $z = \frac{T_n}{T}$  и обозначения  $\beta = \frac{Q}{RT_n}$ ;  $u = \frac{T_n}{T_a}$ , это

выражение примет вид:

$$\tau_{\text{э}} = \frac{T_n \cdot D_0}{m \cdot D(T_n) \cdot T_a} \int_1^{T_n/T_k} \frac{\exp(-\beta z)}{u - z} \cdot \frac{1}{z} dz. \quad (4.18)$$

Интеграл не выражается через элементарные и специальные функции, поэтому значение

$$I = \int_1^{T_n/T_k} \frac{\exp(-\beta z)}{u - z} \cdot \frac{1}{z} dz \quad (4.19)$$

было рассчитано численными методами для  $\beta = 1148/953 = 1.205$ ;  $T_n = 953$  К и  $T_a = 296$  К в зависимости от температуры конца охлаждения поковок в термосе  $T_k$ , результаты расчета представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Расчет значения параметра  $I$  при  $\beta = 1148/953 = 1.205$ ;  $T_n = 953$  К и  $T_a = 296$  К, в зависимости от температуры конца охлаждения поковок  $T_k$

| $T_k, \text{ К}$ | Значение интеграла $I$ |
|------------------|------------------------|
| 473              | 0,0712                 |
| 433              | 0,0775                 |
| 393              | 0,0841                 |
| 373              | 0,0877                 |
| 353              | 0,0916                 |
| 313              | 0,1031                 |
| 303              | 0,1097                 |
| 297              | 0,1227                 |

Последнее значение  $I$  относится к случаю, когда охлаждение в термосе прекращается для температуры поковок на 1 К выше температуры окружающего воздуха.

Параметр  $m$  удобно выразить через  $\bar{W}$  – среднюю скорость охлаждения в интервале  $T_n \dots T_k$ :

$$m = \frac{2\bar{W}}{T_n + T_k - 2T_a}. \quad (4.20)$$

Выражение для  $\tau_3$  тогда примет вид:

$$\tau_3 = \frac{T_n(T_n + T_k - 2T_a)}{2\bar{W} \cdot T_a} \exp(\beta) \cdot I. \quad (4.21)$$

Проведем расчет  $\tau_3$  для тех же условий охлаждения ( $T_n = 953$  К;  $T_k = 297$  К;  $T_a = 296$  К и  $\beta = 1,205$ ), для которых в варианте  $W = \text{const.}$  оказалась справедливой формула (4.11):

$$\tau_3 = \frac{435,6}{\bar{W}}, \text{ ч}, \quad (4.22)$$

то есть эквивалентное время при действии закона охлаждения (4.16) оказывается бóльшим, чем в случае постоянной скорости охлаждения. Этот результат понятен: процесс асимптотического приближения температуры поковки к темпе-

ратуре окружающей среды очень длителен, а диффузия водорода при комнатной температуре проходит довольно энергично. Но если закончить охлаждение поковок в термосе при  $100\text{ }^{\circ}\text{C} = 373\text{ K}$ , то для  $\tau_3$  будет справедливо выражение:

$$\tau_3 = \frac{348}{W}, \text{ ч}, \quad (4.23)$$

практически совпадающее с (4.11). Для температуры окончания охлаждения  $200\text{ }^{\circ}\text{C} = 473\text{ K}$  получим  $\tau_3 = \frac{321,4}{W}$ . Таким образом,  $\tau_3$  существенно зависит как от средней скорости охлаждения в термосе, так и от температуры его окончания.

#### 4.2 Теплообмен при охлаждении поковок в термосе

Эффективное использование термосов для сокращения длительности печного противоблокованного отжига сделало актуальной проблему его полного устранения. В развиваемой технологии сразу же после горячейковки предполагается замедленное охлаждение в термосах без использования изотермического отжига. Однако, согласно нашим расчетам, охлаждение в термосе может дать иммунитет от образования флокенов только поковкам диаметром 200...300 мм. Для поковок диаметром более 300 мм длительность охлаждения в термосе недостаточна для полного выделения водорода из-за относительно высокой скорости охлаждения. В этом случае необходимо либо ввести изотермический отжиг с уменьшенной продолжительностью, либо переходить на охлаждение поковок в ямах или колодцах, где скорость охлаждения существенно ниже. Независимо от конкретной конструкции теплоизолирующего устройства оно должно обеспечить определённую малую скорость охлаждения. Поэтому для решения данной задачи был рассмотрен теплотехнический аспект охлаждения поковок в термосе [114, 115]. С этой целью в кузнечно-прессовом цехе ОАО «Уральская кузница» для проведения эксперимента был подготовлен опытный термос-накопитель (рисунок 4.2).

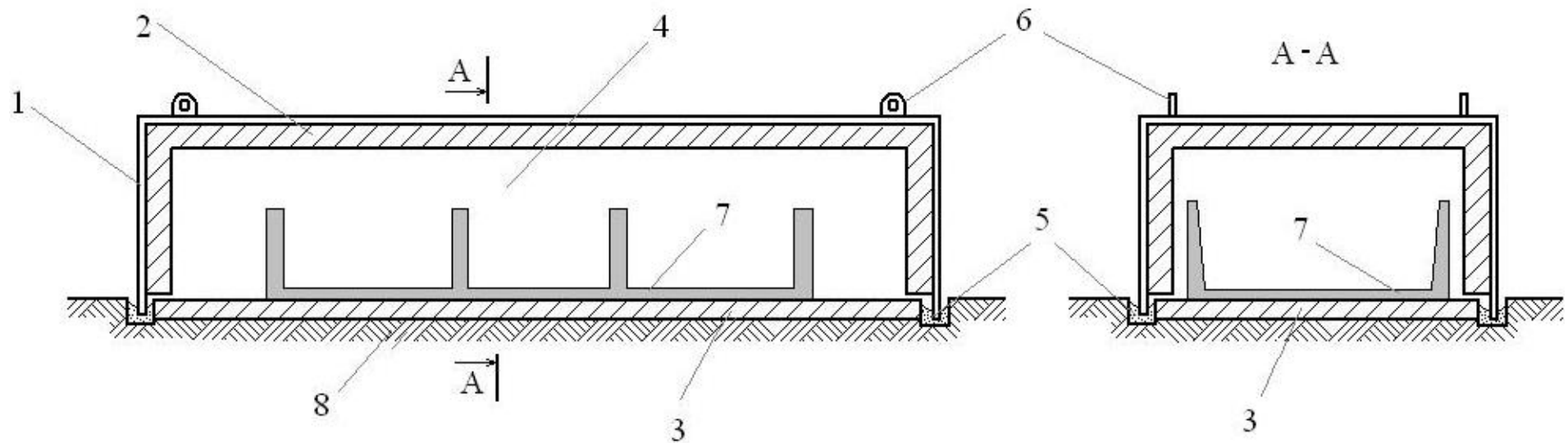


Рисунок 4.2 – Схема экспериментального термоса-накопителя:

1 – стальной корпус; 2 – теплоизолирующий материал, 3 – футерованный под, 4 – рабочее пространство, 5 – песочный затвор, 6 – проушины для захвата и перемещения колпака, 7 – бугели, 8 – фундамент цеха

### 4.2.1 Теплофизический расчет охлаждения поковок в термосе

Будем считать, что поковки перенесены из печи на площадку с теплоизолированным полом, уложены в бугеля и закрываются крышкой. Начинается теплообмен. В силу малой скорости охлаждения вскоре в термосе устанавливается стационарный режим теплообмена [93], при котором потоки тепла от нагретого металла через различные среды равны между собой:

$$Q = Q_1 = Q_2 = Q_3 = Q_4 \quad (4.24)$$

Здесь  $Q_1$  – количество теплоты, переходящее в единицу времени от поковок к воздуху внутри термоса;  $Q_2$  – количество теплоты, передающееся от воздуха к внутренней поверхности крышки;  $Q_3$  реализуется в форме теплопроводности через крышку термоса толщиной  $h$  и, наконец, поток  $Q_4$  отводит тепло от внешней крышки термоса в окружающую атмосферу. Запишем выражения для тепловых потоков:

$$\begin{aligned} Q_1 &= \alpha_1 S_m (T_m - T_\epsilon); & Q_3 &= \frac{\lambda_t}{h} S_t (T_{n,1} - T_{n,2}); \\ Q_2 &= \alpha_2 S_t (T_\epsilon - T_{n,1}); & Q_4 &= \alpha_3 S_t (T_{n,2} - T_a), \end{aligned} \quad (4.25)$$

где  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$  – коэффициенты теплоотдачи на границах металл – воздух, воздух – внутренняя поверхность крышки термоса и наружная крышка – атмосфера цеха соответственно;  $\lambda_t$  – коэффициент теплопроводности теплоизолирующего материала крышки;  $h$  – толщина теплоизолирующего слоя;  $S_m$  и  $S_t$  – площади поверхности раздела металл – воздух и внешней поверхности термоса. Обозначения температур в выражении (4.25) имеют следующий смысл:  $T_m$  – переменная, зависящая от времени температура поверхности металла,  $T_\epsilon$  – температура воздуха внутри термоса,  $T_{n,1}$  и  $T_{n,2}$  – температуры внутренней и наружной поверхностей теплоизолирующей крышки, а  $T_a$  – температура воздуха в цехе.

Поочередно приравнивая потоки, можно последовательно выражать одну температуру через другую. Например, приравняем поток теплоты от поверхности тер-

моса в атмосферу к потоку, переносимому за счет теплопроводности через стенку термоса:

$$\lambda_t S_t \frac{T_{n1} - T_{n2}}{h} = \alpha_3 S_t (T_{n2} - T_a), \quad (4.26)$$

откуда следует связь  $T_{n,1}$  с  $T_{n,2}$  и  $T_a$ :

$$T_{n,1} = T_{n,2} \left(1 + \frac{\alpha_3 h}{\lambda_t}\right) - \frac{\alpha_3 h}{\lambda_t} T_a. \quad (4.27)$$

Продолжая эту цепочку рассуждений, удастся выразить  $T_{n,2}$  через температуру поверхности покровов и записать выражение для теплового потока от металла к атмосфере в форме:

$$Q = \alpha_{эфф} S_t (T_m - T_a), \quad (4.28)$$

очень напоминающей закон охлаждения покровов на воздухе [93, 116], но вместо соответствующего коэффициента теплообмена в формуле стоит эффективный коэффициент теплообмена:

$$\alpha_{эфф} = \frac{1}{\frac{S_t}{S_m} \cdot \frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{1}{\alpha_3} + \frac{h}{\lambda_t}}. \quad (4.29)$$

Как и следовало ожидать, эффективный коэффициент теплообмена зависит от всех теплофизических параметров сред и уменьшается с ростом толщины стенки термоса. Теплоизолирующая стенка опытного термоса изготовлена из муллитокремнеземистого войлока МКРВ-200, для которого  $\lambda = 0,15$  Вт/(м·К) и  $h = 0,2$  м. Площади внешних поверхностей экспериментального термоса и опытной садки металла  $S_t = 93,05$  м<sup>2</sup>,  $S_m = 52,9$  м<sup>2</sup>. Для оценки  $\alpha_{эфф}$  остальные теплофизические характеристики взяты по литературным данным [93, 116, 117]:  $\alpha_1 = 28$  Вт/(м<sup>2</sup>·К),  $\alpha_2 = 23$  Вт/(м<sup>2</sup>·К),  $\alpha_3 = 14$  Вт/(м<sup>2</sup>·К). Найдем:

$$\alpha_{эфф} = \frac{1}{\frac{93,05}{52,9} \cdot \frac{1}{28} + \frac{1}{23} + \frac{1}{14} + \frac{0,2}{0,15}} = 0,66 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2\text{К}}.$$

Сравнивая величины  $\frac{1}{\alpha_i}$  и  $\frac{h_k}{\lambda_k}$ , можно прийти к выводу, что на величину  $\alpha_{эфф}$  основное влияние оказывают теплопроводность через стенку термоса и в гораздо меньшей степени конвективный теплообмен внутри термоса, а также теплообмен внешней поверхности термоса с атмосферой.

Далее рассмотрим закон охлаждения поковок. За время охлаждения  $d\tau$  поковка отдает количество теплоты  $dQ = \alpha_{эфф} S_t (T_m - T_a) d\tau$ , и при этом внутренняя энергия поковок понижается на величину  $C_p M dT_m$  равную количеству отданного поковками тепла, где  $C_p$  – теплоемкость единицы массы,  $M$  – общая масса поковок. Приравняв эти выражения:

$$\alpha_{эфф} (T_m - T_a) S_m d\tau = -C_p M dT_m,$$

получим дифференциальное уравнение охлаждения всей массы поковок:

$$\frac{dT_m}{d\tau} = -\frac{\alpha_{эфф} S_m}{C_p M} (T_m - T_a). \quad (4.30)$$

Его решение имеет вид, типичный для регулярного режима охлаждения:

$$T_m = T_a + (T_n - T_a) \cdot e^{-pt}, \quad (4.31)$$

где  $p = \frac{\alpha_{эфф} S_m}{C_p M}$ ,  $T_n$  – начальная температура металла, выгруженного из печи, перед его помещением в термос, а  $T_a$  – температура атмосферы цеха. М.А. Михеев

отметил, что в выражении для  $p$  следует добавить множитель  $\psi$ , представляющий отношение средней температуры поверхности поковок к средней температуре по объему поковок. Величина  $\psi$  является функцией от критерия Био [93, стр. 161]. При использовании метода расчета нагрева и охлаждения неоднородных, пористых тел Г.П. Иванцова необходимо ввести эквивалентный коэффициент теплопроводности  $\lambda_*$ , вычисляемый по формуле (XII-3) работы [93], в которую входят толщины и коэффициенты теплопроводности твердофазных слоев, а также толщина, коэффициент теплопроводности воздушного промежутка между металлом и крышкой термоса и коэффициента теплообмена  $\alpha_1$ . Расчет усложняется тем, что

даже при плотнейшей укладке поковок между ними сохраняются воздушные промежутки, так что коэффициент теплопроводности металла следует рассчитывать по теории Г.П. Иванцова. Не останавливаясь на деталях расчета, отметим, что окончательная величина критерия  $Bi = \left( \frac{\alpha_{эфф}}{\lambda_э} \right) \cdot H$ , где  $H$  – полувысота термоса ( $H = 1,17$  м), оказалось равной  $(186 / 14,3) \cdot 1,17 = 0,152$  м, откуда на основании графика [93, рисунок 77] значение  $\psi$  принято равным 0,94.

#### 4.2.2 Экспериментальное подтверждение расчетов

Для проверки правильности полученного решения в условиях цеха КПЦ были проведены эксперименты по охлаждению поковок.<sup>6</sup> Для проведения эксперимента был использован опытный термос-накопитель. Схема укладки поковок представлена на рисунке 4.3. В качестве первичных измерительных датчиков при определении температур применялись четыре хромель-алюмелевые термопары с диаметром электродов 3,2 мм, из которых одна фиксировала интересующую нас температуру металла. Компенсационные провода термопар подсоединялись ко вторичному прибору – многоточечному потенциометру типа КСП-4. Исследование было выполнено методом непрерывного термометрирования поверхностной температуры поковок. Средняя масса садки составила 34,28 т. Результаты термометрирования представлены на рисунке 4.4.

Чтобы сравнить экспериментальные результаты с полученным уравнением кривые охлаждения были представлены в координатах минус  $\ln \frac{T_m - T_a}{T_n - T_a}$  – время ( $\tau$ ). Преобразуя уравнение (4.31), найдем:  $pt = -\ln \frac{T_m - T_a}{T_n - T_a}$ .

<sup>6</sup> В экспериментальном исследовании также приняли участие сотрудники ОАО «ЧМК» и ОАО «Уральская кузница»: Т.Л. Баева, А.В. Верещагин, Д.С. Зуев и Х.Ш. Хайруллин. Помощь в разработке методики проведения эксперимента была оказана И.В. Мальцевым и В.С. Смолко.

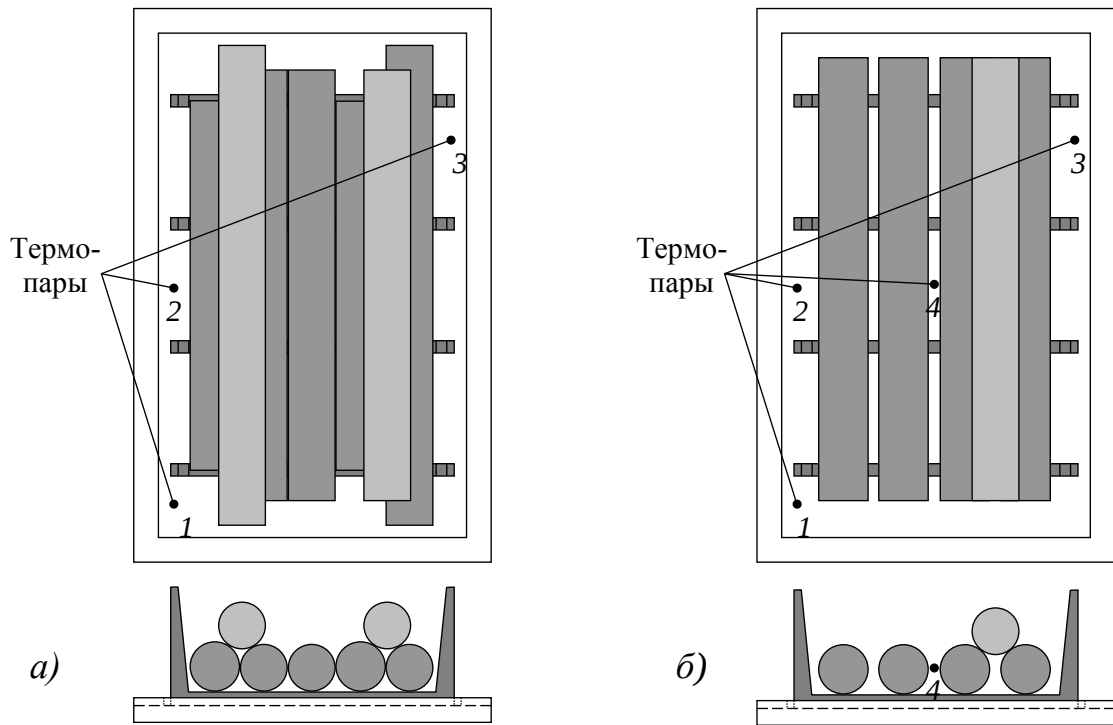


Рисунок 4.3 – Расположение поковок в экспериментальном термосе:

*а* – первый опыт; *б* – второй опыт

В случае существования регулярного режима охлаждения экспериментальные точки должны укладываться на прямую, за исключением начального периода, когда регулярный режим охлаждения ещё не установился.

Как видно из рисунка 4.5, линейная зависимость действительно проявляется, что свидетельствует о справедливости формул (4.30) и (4.31), определяющих дифференциальный и интегральный закон охлаждения поковок. При этом для первого эксперимента  $p_1 = 0,035278$ , а для второго  $p_2 = 0,034529$  1/ч. Значения  $p$  позволяют на основе выражения (4.31) найти экспериментальную величину эффективного коэффициента теплообмена:

$$\alpha_{эфф}^{эксп.} = \frac{p \cdot C_p M}{\psi \cdot S_m}; \quad (4.32a)$$

$$\alpha_{эфф}^{эксп.} = \frac{0,0349 \cdot 600 \cdot 34,28 \cdot 10^3}{0,94 \cdot 52,9 \cdot 3600} = 4,01 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \text{К}}.$$

Оно приблизительно в шесть раз выше, чем расчетное значение. Безусловно, часть тепла теряется при переносе поковок из печи в термос, однако расчет

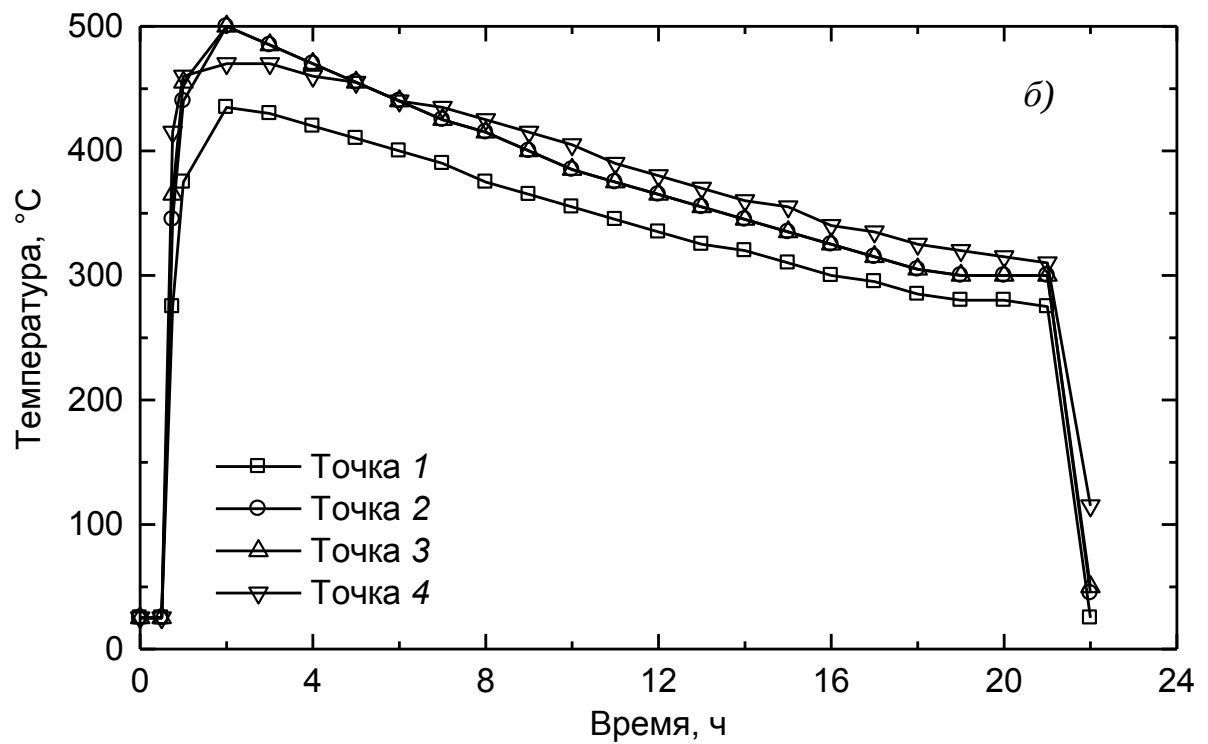
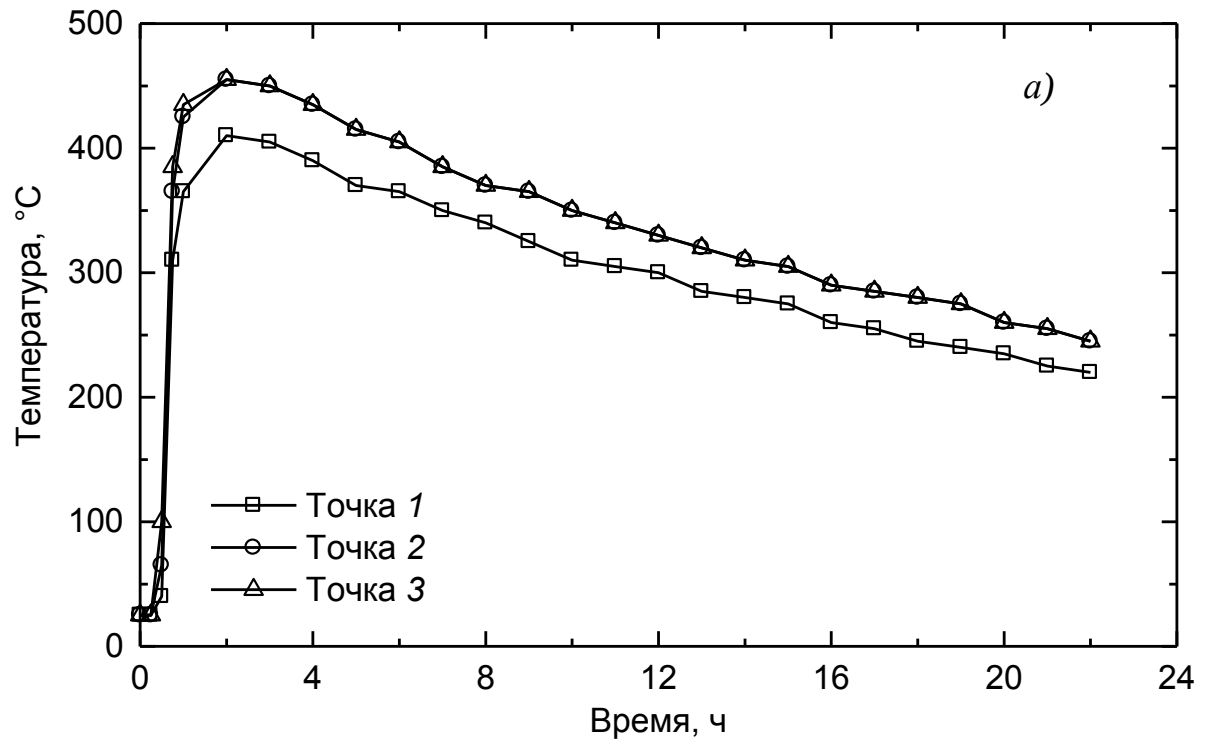


Рисунок 4.4 – Температурное поле в термосе-накопителе во время проведения опытов № 1 (а) и № 2 (б)

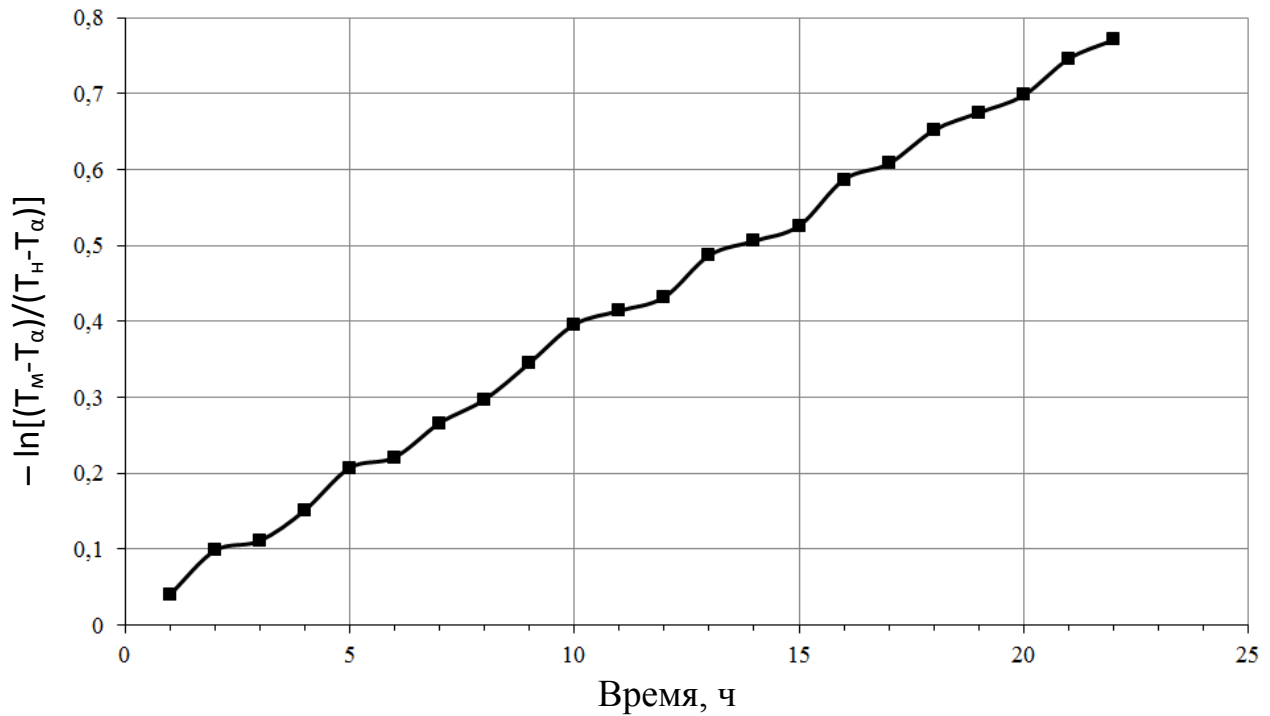


Рисунок 4.5 – Кривая охлаждения поковок, представленная  
в координатах: минус  $\ln \frac{T_m - T_a}{T_n - T_a}$  – время

$\alpha_{\text{эфф}}$  был приведен для той стадии охлаждения, когда поковки уже находились в термосе. Используемая в наших экспериментах конструкция термоса не является идеальной, поэтому возможен и другой путь – создание на основе развитой теории теплообмена термосов такой конструкции, в которых будут до предела уменьшены тепловые потери.

Для этого в пакете конечно-элементного анализа ANSYS была создана модель, аналогичная использованному в опытах термосу-накопителю, и произведен стационарный тепловой расчет. Температура внутренней поверхности термоса была принята за 600 °С, также учитывалась конвективная теплоотдача с поверхности термоса в окружающую среду в зависимости от температуры поверхности термоса. Распределение температурных полей на поверхности, а также по сечению термоса представлено на рисунке 4.6, где видно, что основные тепловые потери идут через несущие стальные поперечники – двутавры, к которым крепятся теплоизолирующий войлок и обшивка термоса. С учетом данного обстоятельства необходимо скорректировать расчет.

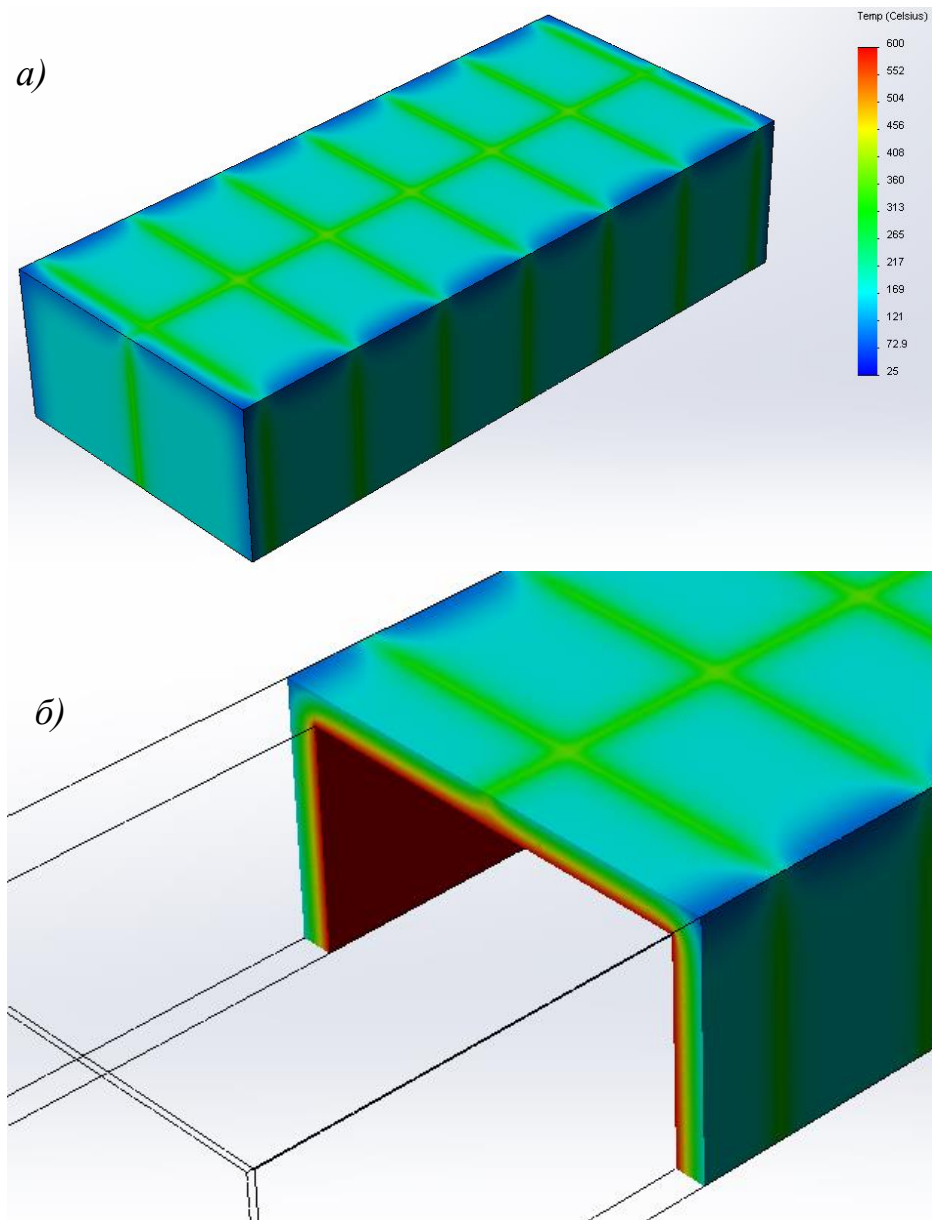


Рисунок 4.6 – Распределение температурных полей в термосе:

*a* – на поверхности; *б* – в сечении термоса

Как известно [116], термическая проводимость стальной стенки равна сумме проводимостей слоев. Поэтому в формуле (4.25) нужно  $\frac{h}{\lambda_t}$  заменить на

$\frac{h}{\lambda_t f_1 + \lambda_d f_2}$ , где  $\lambda_d$  – коэффициент теплопроводности металла;  $f_1$  – доля общей поверхности термоса, занятая теплоизолятором, а  $f_2$  – металлическими двутавра-

ми. В использованной для опытов конструкции  $f_1 = 0,95$ ,  $f_2 = 0,05$ . Приняв для  $\lambda_d$  значение 50 Вт/(м·К) получим:

$$\alpha_{эфф} = \frac{1}{\frac{S_t}{S_m} \cdot \frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{1}{\alpha_3} + \frac{h}{\lambda_t f_1 + \lambda_d f_2}}. \quad (4.326)$$

$$\alpha_{эфф} = \frac{1}{\frac{93,05}{52,9} \cdot \frac{1}{28} + \frac{1}{23} + \frac{1}{14} + \frac{0,2}{0,15 \cdot 0,95 + 50 \cdot 0,05}} = 3,95 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \text{К}}.$$

В этом случае согласие между теоретическим и экспериментальным коэффициентами теплообмена наиболее полное. Перенос тепла от поковок в атмосферу происходит из-за теплопроводности вдоль поперечников двутавров, скрепляющих стенки термоса и удерживающих теплоизолирующий войлок. Следовательно, можно и нужно изменить конструкцию термоса так, чтобы резко уменьшить и эти потери тепла.

#### **4.3 Промышленное опробование и внедрение режимов противофлокеной обработки с использованием термосов-накопителей**

В кузнечно-прессовом цехе на ОАО «Уральская кузница» долгое время использовалась следующая технология противофлокеной обработки: поковки после окончанияковки, в зависимости от марки стали, либо замедленно охлаждаются в печах, либо в течение строго определенного, зависящего от профиля поковок, промежутка времени на воздухе. Далее поковки помещали в печь с температурой 600 °С на накопление. После окончания накопления садки, температура поднимается до  $A_{c1} - (20 \dots 40) \text{ } ^\circ\text{C}$  и происходит длительная изотермическая выдержка, зависящая как от профиля термообрабатываемых поковок, так и от исходного содержания водорода в стали, замеренного системой Гидрис. После окончания выдержки, поковки охлаждаются 2 часа с печью при потушенных горелках, а далее на воздухе. Основной недостаток данной технологии заключается в её высокой

ресурсозатратности. Для поддержания температуры в печи требуется в среднем  $60 \text{ м}^3$  газа в час, а длительные выдержки тормозят производительность кузнечно-прессового цеха, так как зачастую их продолжительность составляет более 100 ч.

При непосредственном участии автора, был запатентован [118] и в кузнечно-прессовом цехе внедрен новый способ противоблокованной термической обработки поковок (рисунок 4.7), включающий в себя несколько вариантов:

1. По первому варианту (рисунок 4.7 а), непосредственно после окончания изотермической выдержки в печи, предложено переносить поковки в предварительно прогретый термос, где поковки будут замедленно охлаждаться со средней скоростью от 10 до 15 °С/ч. Сокращение изотермической выдержки в печи определяется по уравнению (4.10), которое после подстановки в него данных о коэффициенте диффузии и параметрах  $\beta_0$ ,  $\beta_1$  и  $\beta_2$  принимает вид:

$$\Delta \tau_{\text{печ}} = (0,36 \dots 0,37) \frac{T_0}{W_{\Pi}}, \quad (4.33)$$

где  $\Delta \tau_{\text{печ}}$  – эквивалентное время, на которое можно сократить изотермическую выдержку в печи за счет замедленного охлаждения в термосе, ч;  $T_0$  – температура изотермической выдержки поковок в печи;  $W_{\Pi} = 10 \dots 15$  °С/ч – скорость охлаждения поковок в термосе после термообработки в печи. Скорость охлаждения поковок в термосе выше 15 °С/ч не даст достаточного эффекта удаления водорода и значительно снизит время  $\Delta \tau_{\text{печ}}$ , на которое можно сократить изотермическую выдержку в печи; а скорость охлаждения менее 10 °С/ч чрезмерно увеличит продолжительность технологического этапа противоблокованной обработки.

2. По второму варианту (рисунок 4.7 б), для еще большего сокращения изотермической выдержки, предложено непосредственно после окончанияковки переносить поковки в термоса-накопители, где садка охлаждается со средней скоростью от 12 до 17 °С/ч до температуры не ниже 200 и не выше 500 °С. Охлаждение в данный температурный интервал обусловлено тем, что при охлаждении поковок ниже 200 °С повышается опасность образования флокенов, а при температурах выше 500 °С возможно не полное протекание процессов распада аустенита, вследствие чего в стали могут остаться участки нераспавшегося остаточного

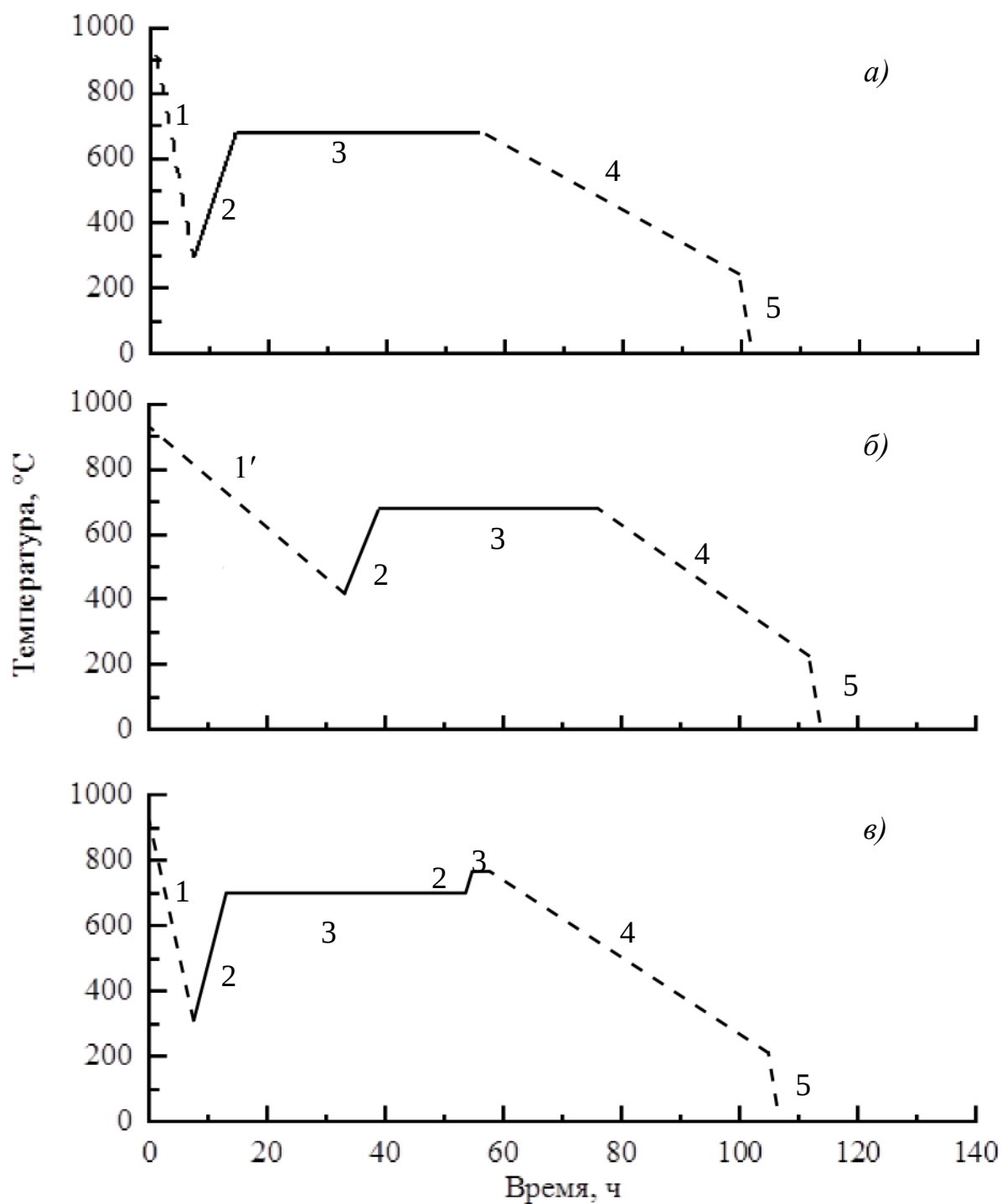


Рисунок 4.7 – Режимы термической противфлокеной обработки с использованием термосов-накопителей

*а* – базовый на ОАО «Уральская кузница»; *б* – режим с охлаждением послековки в термосе; *в* – режим для профилей менее 500 мм.

Стадии обработки: 1 – охлаждение послековки на воздухе;

1' – охлаждение послековки в термосе; 2 – нагрев в печи; 3 – выдержка в печи;

4 – охлаждение в термосе; 5 – охлаждение на воздухе.

Пунктирной линией отмечено нахождение поковки вне печи

аустенита. Так как растворимость водорода в аустените больше чем в феррите, то его последующий распад в дальнейшем может спровоцировать образование флокенов.

Дополнительное сокращение продолжительности изотермической выдержки в печи следует определить на основе уравнения (4.13), причем необходимо учесть, что сначала от температуры  $T_k$  до температуры  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращения ( $T_{пр}$ ) охлаждение поковок происходит в  $\gamma$ -состоянии, а затем в  $\alpha$ -состоянии. После подстановки значений формул (4.14 а-в) уравнение (4.13) приобретает вид:

$$\Delta\tau_k = 0,07 \frac{T_k}{W_k} + 0,28 \frac{T_{пр}}{W_k}, \quad (4.34)$$

где  $\Delta\tau_k$  – эквивалентное время, на которое можно сократить изотермическую выдержку в печи за счет диффузионного удаления водорода в процессе замедленного охлаждения поковок послековки, ч;  $T_k$  – температура концаковки;  $T_{пр}$  – температура  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращения;  $W_k$  – скорость охлаждения поковок послековки;

3. В случае противоблоксной обработки поковок небольшого профиля (< 500 мм) предложено кратковременно увеличить температуру в печи (рисунок 4.7 в) за 15...40 минут до выноса с целью компенсации потерь тепла в процессе переноса садки в термос. Так как снижение температуры поверхности при переносе поковок мелкого сечения составляет 100...150 °С/ч, то для обеспечения начальной температуры поковок в термосе замедленного охлаждения 650...680 °С, температура поковки на выходе из термической печи должна быть 750...830 °С.

Продолжительность перегрева поковок в термической печи до 750...830 °С составляет 15...45 мин. При нагреве менее 15 мин из-за тепловой инерционности системы нагревается поверхность поковки, а ее центральные зоны не успевают прогреться до необходимой температуры. Перегрев поковок в печи дольше 45 мин не рационален, так как с одной стороны увеличивает время задолженности печи, а с другой – имеется опасность появления аустенита в центральных зонах поковки.

Экспериментальную апробацию разработанных режимов проводили в кузнечно-прессовом цехе ОАО «Уральская Кузница» на поковках экспортного ма-

рочного сортамента из углеродистых, средне- и высоколегированных сталей, в том числе и на поковках стали марки 40ХГМ. Всего по плану исследования термообработано по опытным режимам 14 плавов (110 поковок) различных марок сталей диаметром 310...700 мм. Замеры содержания водорода системой «Гидрис» опытных плавов составили от 1,6 до 2,9 ppm. Поковки подвергали противфлокеной обработке с сокращением времени выдержки относительно действующих режимов на рассчитанную величину  $\tau_3$  с последующим переносом на охлаждение в предварительно подогретый (предыдущим металлом) до температуры не ниже 300 °С термос-накопитель. После окончания термообработки был проведен ультразвуковой контроль поковок опытных плавов. Для проведения УЗК использовался дефектоскоп USK 7S и прямой совмещенный преобразователь В2S с частотой ультразвуковых колебаний 2 МГц. Для настройки чувствительности дефектоскопа использовалась накладная шкала типа MAN 222. Шероховатость поверхности не более Rz 80 мкм. В качестве контактной среды использовался водный раствор целлюлозы. Из 110 проконтролированных поковок на 108 – результаты контроля удовлетворительные, на 2 – выявлены сигналы браковочного уровня. Выявленные участки с сигналом браковочного уровня на внутрикомбинатовской комиссии по списанию несоответствующей продукции отнесены к дефекту «корочка». Флокены на травленном макрошлифе и при испытании на закаленный излом обнаружены не были.

Предложенный способ термической обработки защищен патентом РФ №2394921 [118] (см. приложение В) и внедрен в производство (см. приложение Г) на ОАО «Уральская кузница» с суммарным экономическим эффектом 10 млн. 308 тыс. руб. за расчетный 2011 и 2012 год. Доля автора в данном эффекте, в соответствии с соглашением (приложение В), составляет 15% или 1 млн. 546 тыс. руб.

Использование предложенного способа в кузнечно-прессовом цехе ОАО «Уральская кузница» позволило сократить время противфлокеной обработки в среднем на 15 часов в каждой партии-садке, что показало его высокую эффективность в отношении экономии материальных и энергоресурсов и роста производительности труда.

## Выводы по главе 4

1. Развита теория диффузионного выделения водорода в условиях непрерывного замедленного охлаждения, позволяющая рассчитать сокращение длительности печного отжига в зависимости от массы, диаметра и, следовательно, скорости охлаждения в термосах без риска получения брака по флокенам. Решение выполнено в двух вариантах: постоянной скорости охлаждения и охлаждения по экспоненциальному закону (регулярный режим по Кондратьеву).

2. Разработан и опробован в промышленных условиях способ противоблоксной обработки поковок или любых других изделий, обеспечивающий значительную экономию топлива, энергии, повышение эффективности и производительности труда на предприятиях чёрной металлургии и машиностроения. Он заключается в резком сокращении длительности противоблоксного отжига поковок в печи, которое становится возможным благодаря применению последующего медленного внепечного охлаждения поковок в теплоизолированных коробах – термосах.

3. Разработаны теоретические основы двукратного использования охлаждения в термосах (послековки и послеотжига). Этот вариант обеспечивает настолько значительное сокращение длительности печного отжига, что во многих случаях позволяет вообще отказаться от него.

4. Обоснованность и достоверность разрабатываемого метода, помимо ясной физической трактовки и непротиворечивости результатов, подтверждается опытами в производственных условиях ОАО «Уральская кузница», где прошла проверка, а также внедрение разработанного метода со значительным экономическим эффектом.

5. Решена теплофизическая задача об охлаждении нагретых поковок в теплоизолированном коробе (термосе) с учётом теплообмена внутри термоса и через его стенку. Полученное решение позволяет конструировать термосы, обеспечивающие медленное охлаждение в широком интервале скоростей. С помощью опытного термоса проведены эксперименты по охлаждению промышленных по-

ковок, подтвердившие правильность закона охлаждения и экономическую целесообразность применения термосов.

6. Разработан метод расчета времени  $\tau_z$ , на которое можно сократить длительность наиболее энергозатратной операции – изотермического отжига при противоблоксной обработке, за счет использования замедленного охлаждения поковок в термосах, высвобождая при этом нагревательные печи для отжига следующей партии.

## Заключение

В проделанной работе была решена значимая для производства задача – разработан комплекс мероприятий как теоретических, так и практических, направленных на предотвращение образования флокенов в стали. Все задачи исследования были выполнены. Кратко подведем их итоги:

1. В рамках модели ближнего упорядочения рассмотрена растворимость водорода в тройных сплавах Fe–Y–H. Отмечено, что наиболее сильные связи с водородом создают Pd, Ti, V и Si. Влияние Mo, W, Al, Ni, Ge, Cr на растворимость водорода минимальна.

2. Оценки энергии связи атомов водород–легирующий элемент, выполненные на основе эффектов влияния легирующего элемента на коэффициент диффузии водорода, относятся к комнатной температуре, что охватывает температурную область образования флокенов. В районе комнатной температуры, помимо палладия, наиболее сильные связи с водородом создают атомы Zr, Ce, Nb, Ti и Mn. Энергия их связей несколько меньше, чем для Pd, однако введение в сталь циркония в количестве до 2% почти в два раза снижает давление водорода в микропорах.

3. При охлаждении цилиндрических поковок в однофазной  $\alpha$ -области возникают осевые ( $\sigma_z$ ), радиальные ( $\sigma_r$ ) и тангенциальные ( $\sigma_\theta$ ) напряжения. Расчет с учетом релаксации внутренних напряжений показывает, что после окончания охлаждения в поковке сохраняются остаточные напряжения, причем на поверхности они сжимающие, а в центре поковки растягивающие. Наличие на поверхности сжимающих напряжений препятствует образованию флокенов.

4. Расчёты изменения концентрации водорода в поковках в ходе длительного отжига на основе решения дифференциального уравнения диффузии согласуются с опытными результатами в рамках допущения о том, что растворенный водород находится в стали в форме диффузионно-подвижного и захваченного структурными ловушками.

5. Получены экспериментальные данные об интенсивности выделения водорода из предварительно наводороженных образцов при 200–600 °С. Подтверждено, что распад переохлажденного аустенита в стали стимулирует выделение водорода.

6. Решена теплофизическая задача об охлаждении нагретых поковок в теплоизолированном коробе (термосе) с учётом теплообмена внутри термоса и через его стенку. Полученное решение позволяет конструировать термосы, обеспечивающие медленное охлаждение в широком интервале скоростей. С помощью опытного термоса проведены эксперименты по охлаждению промышленных поковок, подтвердившие правильность закона охлаждения и экономическую целесообразность применения термосов.

7. Получено решение диффузионной задачи о выделении водорода в условиях замедленного охлаждения поковок в термосе и предложены формулы для определения степени сокращения длительности изотермического отжига в зависимости от скорости охлаждения поковок. Данный способ противоблоксной обработки позволяет при сохранении качества изделий повысить производительность термических печей и, как следствие, обеспечить рост производства. Способ прошел промышленную проверку на ОАО «Уральская кузница», запатентован (патент РФ № 2394921) и внедрен в производство. Внедрение указанного способа позволило сократить время противоблоксной обработки в среднем на 15 часов в каждой садке. Суммарный экономический эффект от внедрения в 2011 и 2012 году составил более 10 млн. рублей. Доля автора в данном эффекте составляет 15% или 1 млн. 546 тыс. руб.

Разработанный в ходе диссертационного исследования способ термической противоблоксной обработки поковок может применяться на предприятиях черной металлургии и машиностроения. Данный способ подтвердил свою как практическую, так и экономическую целесообразность.

**Библиографический список**

1. Дефекты стальных слитков и проката: Справ, изд. / В.В. Правосудович, В.П. Сокурено, В.Н. Данченко и др. – М.: Интермет Инжиниринг, 2006. – 384 с.
2. Дубовой, В.Я. Флокены в сталях: монография / В.Я. Дубовой. – М.: ГНТИЧЦМ, 1950. – 332 с.
3. Поволоцкий, Д.Я. Водород и флокены в стали / Д.Я. Поволоцкий, А.Н. Морозов. – М.: Metallurgizdat, 1959. – 183 с.
4. Башнин, Ю.А. Термическая обработка крупногабаритных изделий и полуфабрикатов на металлургических заводах / Ю.А. Башнин, В.Н. Цурков, В.М. Коровина. – М.: Metallurgiya, 1985. – 176 с.
5. Штейнберг, С.С. Флокены и причина их образования / С.С. Штейнберг // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1972. – №9. – С. 16-19.
6. Морозов, А.Н. Водород и азот в стали / А.Н. Морозов. – М.: Metallurgiya, 1968. – 283 с.
7. Шаповалов, В.И. Флокены и контроль водорода в стали / В. И. Шаповалов, В. В. Трофименко. – М.: Metallurgiya, 1987. – 160 с.
8. Шаповалов, В. И. Влияние водорода на структуру и свойства железоуглеродистых сплавов / В. И. Шаповалов. – М.: Metallurgiya, 1982. – 232 с.
9. Склюев, П.В. Содержание водорода и флокеночувствительность при изготовлении крупных поковок. Технология тяжелого машиностроения. Сборник статей / П.В. Склюев. – Свердловск: Изд. НИИТЯЖМАШ. – 1961. – С. 36–45.
10. Склюев, П.В. Флокены в стали / П.В. Склюев // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1972. – № 9. – С. 57-60.
11. Склюев, П.В. Термическая обработка крупных поковок / П.В. Склюев. – М.: Машиностроение, 1976. – 48 с.
12. Гельд, П.В. Водород в металлах и сплавах / П.В. Гельд, Р.А. Рябов. – М.: Metallurgiya, 1974. – 272 с.
13. Гельд, П.В. Водород и несовершенства структуры металла / П.В. Гельд, Р.А. Рябов, Е.С. Кодес. – М.: Metallurgiya, 1979. – 219 с.

14. Брайнин, И.Е. О флокенообразовании и влиянии режима обработки на удаление водорода из стали / И.Е. Брайнин // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 1971. – № 1. – С.44-47.

15. Штремель, М.А. Кинетика роста флокенов / М.А. Штреммель, А.А. Князев, А.Г. Либенсон // *Физика металлов и металловедение*. – 1982. – Т.54. – №4. – С.804.

16. Труды Всесоюзного совещания по борьбе с флокенами в стали / под ред. П.Н. Иванова. – М.: Металлургиздат, 1941. – 212 с.

17. Борьба с флокенами в стали. Научно-техническая сессия в Институте металлургии имени А.А. Байкова Академии наук СССР // *Вестник РАН*. – 1954. – Т.24. – №5. – С.70-71.

18. Рябов, Р.А. К вопросу о механизме образования флокенов / Р.А. Рябов, П.В. Гельд // *Металлы*. – 1975. – №6. – С. 114-116.

19. Товпенец, Е. С. Термическая обработка проката и поковок / Е. С. Товпенец. – К. : Гостехиздат УССР, 1962. – 156 с

20. Онищенко, А.К. Флокены - результат локальных цепных взрывов при разветвленной химической реакции окисления (горения) водорода / А.К. Онищенко // *Технология металлов* – №6. – 2007. – С. 12-18.

21. Онищенко, А.К. Теория промышленнойковки стали и сплавов: Монография / А.К. Онищенко, Н.Н. Беклемишев; под ред. А.К. Онищенко. – М.: Спутник+, 2011г. – 245 с.

22. Онищенко, А.К. Единая теория и причины образования флокенов в сталях / А.К. Онищенко // *Кузнечно-штамповочное производство*. – 2007. – N 1. – С. 8-11.

23. Fruehan, R.V. A review of hydrogen flaking and its prevention / R.V. Fruehan // *The 13 th Intemation Forgemasters Meeting, Pusan, Korea, October 12-16, 1997 : Korea Heavy Industries & Construction Co., Ltd. The Korea Institute of Metal & Materials*. – 1997. – V.II. – P.41-55 (цитируется по [22])

24. Флокены в стали (Ответы на анкету по флокенам). / Под общ ред. С.С. Штейнберга. – Свердловск–Москва : Металлургиздат, 1939. – 68 с.

25. Гудремон, Э.А. Специальные стали : кн. в 2-х т. / Э.А. Гудремон. – М.: Металлургия, 1966. – Т. 2. – 540 с.
26. Фоминых, Е.А. Совершенствование технологии производства конструкционной легированной стали для крупных поковок : дисс. ... канд. техн. наук: 05.16.02 / Фоминых Евгений Александрович; Южно-Уральский государственный университет. – Челябинск, 2007. – 179 с.
27. Башнин, Ю.А. Технология термической обработки стали / Ю.А. Башнин, Б.К. Ушаков, А.Г. Секей. – М.: Металлургия, 1986. – 424 с.
28. Термическая обработка в машиностроении. Справочник / под ред. Ю.М. Лахтина, А.Г. Рахштадта. – М.: Машиностроение, 1980. – 783 с
29. Склюев, П.В. Водород и флокены в крупных поковках. Монография / П.В. Склюев. – М.: Машгиз, 1963. – 188 с.
30. Касаткин, Г.Н. Водород в конструкционных сталях / Г.Н. Касаткин. – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. – 336 с.
31. Штремель, М.А.. Температура образования и кинетика роста флокенов в стали 35ХНЗМФА / М.А. Штремель, В.А. Волков, НК Мочалин и др. // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1977. – № 2– С. 114-118.
32. Гольцов, В.А. Зарождение и рост флокенов в стали 35ХГСА / В.А. Гольцов, А.П. Кузин, В.Г. Волынская и др. // Известия вузов. Черная металлургия. – 1982. – № 9 – С. 114-116.
33. Li, P.J. Flakes and hydrogen content in U71Mn heavy rail steel / P.J. Li, A.P. Xian et al. // Acta Metallurgica Sinica in Chinese. – 1992. – № 28 [10]. – A. 445-448.
34. Фоминых, Е.А. Выделение водорода из стали 40ХГМ при комнатной температуре / Е.А. Фоминых, О.К. Токовой, Д.А. Мирзаев и др. // Вест. Ю.-Уральского гос. ун-та. Серия «Металлургия». – 2005. – № 10 – С. 94-98.
35. Лахтин, Ю.М. Термическая обработка в машиностроении: Справочник / Ю.М. Лахтин, А.Г. Рахштадт. – М.: Металлургия, 1980. – 784 с.

36. Louthan, M.R.. Hydrogen Embrittlement of Metals: A Primer for the Failure Analyst / M.R. Louthan [Электронный ресурс]. 2008. URL: <http://sti.srs.gov/fulltext/WSRC-STI-2008-00062.pdf> (Дата обращения: 20.11.2013).

37. Никитин, В.П. Классификация внутренних дефектов поковок по дефектограммам, полученным при УЗК / В.П. Никитин, И.В. Коротышев, В.Н. Артюшов и др. // *Металлург.* – 2008. – № 6. – С. 58-60.

38. Беседин, П.Т. Причины образования флокенов в стали / П.Т. Беседин // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 1959. – № 2 – С. 17-22.

39. Браун, М.П. Пластическая деформация и тепловая обработка крупных изделий из легированных сталей / М.П. Браун, Б.Б. Винокур, Э.И. Мирковский и др. – Москва-Киев : Машгиз, 1961. – 219 с.

40. Архаров, В.И. О влиянии примеси палладия к железу на его проницаемость для водорода / В.И. Архаров, А.А. Кралина // *Физика металлов и металловедение.* – 1959. – Т. 8. – Вып. 1. – С. 45-52.

41. Архаров, В.И. О возможности снижения склонности стали к флокенообразованию посредством малых добавок палладия / В.И. Архаров, А.А. Кралина, Л.И. Кватер, П.В. Склюев // *Известия АН СССР. Металлы.* – 1967. – № 1. – С. 105-111.

42. Архаров, В.И. Влияние малых добавок палладия на водородопроницаемость среднелегированной стали / В.И. Архаров, Т.Т. Мороз, И.А. Новохатский и др. // *Физ.-хим. механика металлов.* – 1971. – Т. 7. – № 6. – С. 51-54.

43. Архаров, В.И. О влиянии палладия на флокеночувствительность стали / В.И. Архаров, Т.Т. Мороз, И.А. Новохатский и др. // *Физ.-хим. механика материалов.* – 1976. – Т. 12. – № 1. – С. 47-51.

44. Левченко, В.П. Влияние микролегирования гидридообразующими элементами на флокеночувствительность стали 34ХНЗМ / В.П. Левченко, В.В. Кубачек, В.А. Гольцов, П.В. Склюев // *Известия вузов. Чёрная металлургия.* – 1975. – № 10. – С. 116-118.

45. Дерябин, А.А. Флокеночувствительность железнодорожных рельсов производства НТМК / *Металловедение и термическая обработка* / А. А. Дерябин,

И. Г. Горшенин, В. В. Матвеев, В. Е. Семенов, В. Ж. Бальян // Сталь. – 2003 . – № 11 . – С. 88-90

46. Вороненко, Б.И. Водород и флокены в стали / Б.И. Вороненко // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1997. – № 11. – С. 12-18.

47. Воробьев, Н.И. Влияние содержания серы и неметаллических включений в стали на флокенообразование в крупных поковках / Н.И. Воробьев, О.К. Токовой, А.В. Мокринский и др. // Известия вузов. Черная металлургия. – 2003. – № 2. – С. 18-20.

48. Воробьев, Н.И. Технология и оборудование для производства крупногабаритных поковок : дис. ... канд. техн. наук : 05.16.02. / Н.И. Воробьев – Челябинск, 2003. – 196 с.

49. Коссовский, Л.Д. Борьба с образованием флокенов в стали : (из опыта работы Челяб. металлург. з-да) / Л.Д. Коссовский, Д.Я. Поволоцкий. – Челябинск : Кн. изд-во, 1957. – 23 с.

50. Пичахчи, И.Д. Условия возникновения флокенов в поковках из хромоникельмолибденовой стали и способ их устранения / И.Д. Пичахчи // Металлург. – 1939. – № 9. – С. 45-54.

51. Астафьев, А.А. Предварительная термическая обработка поковок / А.А. Астафьев // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1978. – №9. – С. 2-6.

52. Сергеева, Т.К. Поведение водорода в стали 38ХНЗМФА при разных схемах противфлокеной термической обработки / Т.К. Сергеева, Ю.А. Башнин, В.М. Иванова и др. // Металлы. – 1996. – № 1. – С. 74-79.

53. Башнин, Ю.А. Термоциклическая обработка крупных поковок. Труды 1-го собрания металлургов России / Ю.А. Башнин, Э.Б. Мерник, В.М. Иванова – Пенза, 1993 – 50 с.

54. Пат. 2384629 Российская Федерация, МПК С21D3/06 (2006.01). Способ противфлокеной термической обработки поковки из стали / А.К. Онищенко – № 2009113900/02; заявл. 15.04.2009; опубл. 20.03.2010, Бюл. № 8. – 8 с.

55. Мерник, Э.Б. Влияние ускоренного охлаждения на флокеночувствительность и механические свойства поковок из стали 38ХНЗМФАШ / Э.Б. Мерник // Известия вузов. Черная металлургия. – 1978. – № 1. – С. 157-160.

56. Товпенец, Е.С. Влияние режима охлаждения крупных поковок на их механические свойства и флокеночувствительность / Е.С. Товпенец // Вестник машиностроения. – № 11. – 1970. – С. 70-72.

57. Мирзаев, Д.А. Образование водород-вакансионных комплексов в альфа-железе / Д.А. Мирзаев, К.Ю. Окишев, А.Д. Шабуров и др. // Физика металлов и металловедение. – 2012. – № 10. – С. 973-976. 58. Мирзаев, Д.А. О равновесной концентрации вакансий в сплавах железа с водородом / Д.А. Мирзаев, А.А. Мирзоев, К.Ю. Окишев, А.Д. Шабуров и др. // Вест. Ю.-Уральского гос. ун-та. Серия «Математика, механика, физика». – 2012. – № 11. – вып. 6. – С. 97-104.

59. Окишев, К.Ю. Теория и моделирование кинетики фазовых превращений и структура фаз в сплавах железа.: автореферат дис. ... докт. физ.-мат. наук / К.Ю. Окишев. – Челябинск, 2013. – 41 с.

60. Штремель, М.А. Кинетика раскрытия внутренней зернограницной трещины водородом / М.А. Штремель, А.А. Князев // Физика металлов и металловедение. – 1986. – Т. 62. – № 4. – С. 645-651.

61. Мирзаев, Д.А. Термодинамический аспект выделения растворенного водорода в микропорах металла / Д.А. Мирзаев, А.А. Мирзоев // Вест. Ю.-Уральского гос. ун-та. Серия «Математика, механика, физика». – 2006. – вып. 7. – № 7. – С. 117-123.

62. Мирзаев, Д.А. Термодинамические аспекты влияния малых добавок палладия на растворимость водорода и флокенообразование в сталях / Д.А. Мирзаев, А.А. Мирзоев, К.Ю. Окишев и др. // Физика металлов и металловедение. – 2009. – т.108. – № 5. – С. 525-533.

63. Мирзаев, Д.А. Термодинамические закономерности образования водородных пор и флокенов в сплавах железа / Д.А. Мирзаев, А.А. Мирзоев, К.Ю. Окишев, А.Д. Шабуров // Теплофизические исследования и измерения в энерго- и ресурсосбережении при контроле и управлении качеством процессов,

продукции и услуг. Материалы Восьмой Международной теплофизической школы, 8-13 октября 2012 г., Таджикистан. – Душанбе-Тамбов. – 2012. – С. 64-67.

64. Мирзаев, Д.А. Термодинамические основы образования флокенов при охлаждении содержащих водород поковок / Д.А. Мирзаев, А.А. Мирзоев, К.Ю. Окишев, А.Д. Шабуров // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стёкол и расплавов: Труды X Российского семинара. – Курган: Изд-во КГУ. – 2010. – С. 75.

65. Даркен, Л.С. Физическая химия металлов / пер. с англ. / Л.С. Даркен, Р.В. Гурри. М.: Metallurgizdat, 1960. – 582 с.

66. Geller, W. Einfluß von Legierungszusätzen auf die Wasserstoffdiffusion im Eisen und Beitrag zum System Eisen-Wasserstoff / W. Geller, Tak-Ho Sun // Archiv für das Eisenhüttenwesen. – 1950. – Jg. 21. – S. 423.

67. Мирзаев, Д.А. Взаимодействие водорода с примесями замещения в альфа-железе / Д.А. Мирзаев, К.Ю. Окишев, А.Д. Шабуров // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. – 2011. – № 1. – С. 39-42.

68. Мирзаев, Д.А. Релаксация ближнего порядка атомов внедрения в сплавах Fe–Pd–H при термических воздействиях / Д.А. Мирзаев, К.Ю. Окишев, А.А. Мирзоев, А.Д. Шабуров // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. – 2012. – № 1 – С. 43-47.

69. Штремель, М.А. Ближний порядок в тройных твёрдых растворах замещения-внедрения / М.А. Штремель, Ю.А. Крупин, Е.Б. Зарецкий // Физика металлов и металловедение. – 1978. – т. 46. – вып. 5 – С. 984-993.

70. Еремина, М.И. Определение содержаний, растворимости и коэффициентов диффузии водорода в металлах методом несущего газа / М.И. Еремина, И.А. Новохатский, Т.Т. Мороз. // Методы определения газов в металлах и сплавах: материалы семинара. – М.: МДНТП им. Ф.Э. Дзержинского, 1971. – С. 58-64.

71. Lee, B.-T. The effect of alloying elements on the hydrogen solubility of ferritic iron at atmospheric hydrogen pressure and elevated temperatures / B.-T. Lee, J.-Y. Lee, S.-H. Hwang // Archiv für das Eisenhüttenwesen. – 1982. – Jg. 53. – Nr. 2. – S. 71-76.

72. Schwarz, W. Löslichkeit und Diffusion von Wasserstoff in Eisenlegierungen / W. Schwarz, H. Zitter // Archiv für das Eisenhüttenwesen. – 1965. – Jg. 36. – H. 5. – S. 343-349.

73. Салий, В.И. Коэффициенты диффузии и растворимости водорода в твёрдых растворах кремния в железе / В.И. Салий, Р.А. Рябов, П.В. Гельд // Физика металлов и металловедение. – 1973. – Т. 35. – № 1. – С. 119-124.

74. Sieverts, A. Das Aufnahmevermögen der Eisen-Molybdän-Legierungen für Wasserstoff und Stickstoff / A. Sieverts, K. Brüning // Archiv für das Eisenhüttenwesen. – 1934. – Jg. 7. – H. 11. – S. 641-645.

75. Житенев, В.И. Коэффициент диффузии и растворимости водорода в твёрдых растворах молибдена в железе / В.И. Житенев, Р.А. Рябов, П.В. Гельд // Физика металлов и металловедение. – 1976. – Т. 41. – Вып. 3. – С. 650-652.

76. Baukloh, W. Die Löslichkeit von Wasserstoff in Eisen-Wolfram-Legierungen / W. Baukloh, K. Gehlen // Archiv für das Eisenhüttenwesen. – 1938. – Jg. 12. – H. 1. – S. 39-40.

77. Житенев, В.И. Диффузия и растворимость водорода в сплавах железа с вольфрамом / В.И. Житенев, Р.А. Рябов, Л.А. Афанасьева // Известия вузов. Физика. – 1976. – Вып. 1. – С. 140-142.

78. Siegelin, W. Löslichkeit von Wasserstoff in Legierungen. III / W. Siegelin, K.H. Lieser, H. Witte // Z. für Elektrochemie. – 1957. – Bd. 61. – Nr. 3. – S. 359-366.

79. Швецов, Н.И. Растворимость водорода в железоникелевых сплавах / Н.И. Швецов, В.П. Левченко, Р.А. Рябов // Физические свойства металлов и сплавов: труды УПИ им. С.М. Кирова. – Свердловск: Изд-во УПИ им. С.М. Кирова. – 1974. – № 231. – С. 140-141.

80. Рябов, Р.А. Зависимость коэффициентов диффузии и проникновения водорода в твёрдых растворах германия в железе от состава раствора и температуры / Р.А. Рябов, В.И. Салий, П.В. Гельд и др. // ФХММ. – 1976. – Т. 12. – № 4. – С. 111-113.

81. Coldwell, D.M. Thermodynamic properties of Fe–Cr–H ternary solid solutions / D.M. Coldwell, R.B. McLellan // *Acta Metallurgica*. – 1975. – V. 23. – No. 1. – P. 57-61.

82. Арчаков, Ю.И. Влияние хрома на растворимость водорода в железе при высоких температурах и давлениях / Ю.И. Арчаков, Т.Н. Ванина // *Журнал прикладной химии*. – 1977. – Т. 50. – № 6. – С. 1209-1212.

83. Oriani, R.A. The Diffusion and Trapping of Hydrogen in Steel / R.A. Oriani // *Acta Met.* – 1970. – v. 18. – No. 1. – P. 147-157.

84. Kim, K.T. Effect of alloying elements on hydrogen diffusivity in  $\alpha$ -iron / K.T. Kim, J.K. Park, J.Y. Lee, S.H. Hwang // *J. Mater. Sci.* – 1981. – v. 16. – P. 2590-2596.

85. Hagi, H. Effect of Substitutional Alloying Elements on Diffusion Coefficient of Hydrogen in  $\alpha$ -Iron / H. Hagi // *Mat. Trans. JIM*. – 1992. – v. 33. – No. 5. P. 472-479.

86. Veniali, F. A study of the diffusion and trapping of hydrogen in Fe–3Cr and Fe–5Cr alloys / F. Veniali, Z. Szklarska-Śmiałowska // *Mat. Chem. and Phys.* – 1986. – v. 15. – No. 6. – P. 545-557.

87. Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys / edited by R.A. Oriani, J.P. Hirth, M. Śmiałowski. – Noyes Publications, 1985. – 271 p.

88. Riecke, E. Einflüsse von Mo, V, Nb, Ti, Zr und deren Karbiden auf die Bindungszustände des Wasserstoffs in Eisen und das Bruchverhalten der Eisenlegierungen / E. Riecke, B. Johnen // *Werkstoffe und Korrosion*. – 1991. – Jg. 42. – Nr. 12. – S. 626-636.

89. Хаги, Х. Влияние легирующих элементов замещения (Al, Si, V, Cr, Mn, Co, Ni, Mo) на коэффициент диффузии водорода в  $\alpha$ -железе / Х. Хаги // *Нихон киндзоку гаккайси*, 1991. – т. 55. – № 12. – С. 1283-1290.

90. Мирзаев, Д.А. Совершенствование режима термической противоблоксной обработки крупных поковок / Д.А. Мирзаев, Н.И. Воробьев, О.К. Токовой и др. // *Сталь*. – 2005. – №10. – С. 89-92.

91. Шабуров, А.Д. Расчет и моделирование охлаждения крупных поковок / А.Д. Шабуров, Д.А. Мирзаев // Вест. Ю.-Уральского гос. ун-та. Серия «Металлургия». – 2011. – № 36. – вып. 17. – С. 66-69.
92. Мирзаев, Д.А. Внутренние напряжения при охлаждении крупных поковок / Д.А. Мирзаев, А.Д. Шабуров // Вест. Ю.-Уральского гос. ун-та. Серия «Металлургия». – 2012. – № 15. – вып. 18. – С. 112-115.
93. Тайц, Н.Ю. Технология нагрева стали / Н.Ю. Тайц. – М.: Металлургиздат, 1962. – 567 с.
94. Самарский, А.А. Теория разностных схем / А.А. Самарский. – М.: Наука, 1977. – 656 с.
95. Марочник сталей и сплавов. 2-е изд., доп. и испр. / А.С. Зубченко, М.М. Колосков, Ю.В. Каширский и др. Под общей ред. А.С. Зубченко – М.: Машиностроение, 2003. – 784 с.
96. Мочалин, Н.К. Строение флокенов в стали 35ХНЗМФА / Н.К. Мочалин, А.С. Кузнецов, М.А. Штремель, В.А. Волков // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 1977. – № 9. – С. 127-131.
97. Склюев, П.В. Зависимость остаточных напряжений от скорости охлаждения после отпуска / П.В. Склюев, Б.Д. Петров // Проблемы металловедения и термообработки – вып.2 – Москва-Свердловск: Машгиз, 1960. – С. 136-142.
98. Тимошенко, С.П. Теория колебаний в инженерном деле. Пер. с англ. / С.П. Тимошенко. Изд.2, стереот., 1932. – 341 с. (цитируется по [93]).
99. Работнов, Ю.Н. Сопротивление материалов / Ю.Н. Работнов. – М.: Физматгиз, 1962. – 456 с.
100. Борздыка, А.М. Релаксация напряжений в металлах и сплавах / А.М. Борздыка, Л.Б. Гецов. – М.: Металлургия, 1978. – 256 с.
101. Брайнин, И.Е. Экспериментальное исследование распределения напряжений в поперечном сечении деформированной изгибом заготовки в связи с образованием флокенов / И.Е. Брайнин, В.А. Харченко, А.И. Кондрашов // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 1958. – № 10. – С. 73-80.

102. Мирзаев, Д.А. Удаление водорода при отжиге поковок. Теория и эксперимент / Д.А. Мирзаев, А.Д. Шабуров, И.В. Мальцев // Вест. Ю.-Уральского гос. ун-та. Серия «Металлургия». – 2011. – № 14. – вып. 16. – С. 61-66.

103. Мирзаев, Д.А. К вопросу об удалении водорода при термической обработке крупных поковок / Д.А. Мирзаев, Н.И. Воробьев, О.К. Токовой, Д.В. Шабуров, Е.А. Фоминых // Металлы. – 2006. – № 1. – С. 44-47.

104. Астафьев, А.А. Диффузия и выделение водорода из стали / А.А. Астафьев // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1991. – № 2. – 1991. – С. 5-8.

105. Симаков, Ю.П. Влияние длительности изотермического отжига на содержание водорода в стали 30ХГСНМА / Ю.П. Симаков, Э.Б. Мерник // Металловедение и металлокерамические материалы: Сб. науч. тр. – № 51. – 1969. – С. 96-100.

106. Шабуров, А.Д. Выделение водорода из стали 40ХГМ при повышенных температурах / А.Д. Шабуров, Д.А. Мирзаев, В.И. Хяккинен // Metallurg. – 2013. – № 10. – С. 67-70.

107. Сафонов, В.Л. Исследование диффузии водорода в армко-железе в интервале температур 0-300 °С и влияние на нее растягивающих напряжений / В.А. Сафонов, Ж. Шен, Ж. Галан, П. Азу, П. Бастьен. // Металлы. – 1977. – №3. – С. 76-82.

108. Мирзаев, Д.А. Термокинетическая диаграмма распада аустенита стали 40ХГМ (AiSi 4140) / Д.А. Мирзаев, Е.А. Фоминых, О.К. Токовой и др. // Вест. Ю.-Уральского гос. ун-та. Серия «Металлургия». – 2006. – №10. – вып. 7. – С. 86-89.

109. Пермитин, В.Е. О перераспределении водорода при гамма-альфа превращении в стали / В.Е. Пермитин, А.Л. Голованов // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1988. – №10. – С. 2-6.

110. Фоминых, Е.А. Выделение водорода из стали 40ХГМ при комнатной температуре / Е.А. Фоминых, О.К. Токовой, Д.А. Мирзаев и др. // Вест. Ю.-Уральского гос. ун-та. Серия «Металлургия». – 2005. – №10. – вып. 6. – С. 94-98.

111. Фоминых, Е.А. Определение коэффициента диффузии водорода в поковках из легированных сталей / Е.А. Фоминых, О.К. Токовой, Н.И. Воробьев и др. // Известия Челябинского научного центра. – 2007. – №4(38). – С. 29-34.

112. Мирзаев, Д.А. Физический аспект сокращения длительности противоблоксированного отжига / Д.А. Мирзаев, А.Д. Шабуров, К.Ю. Окишев и др. // Физика металлов и металловедение. – 2010. – т. 109. – № 6. – С. 639-643.

113. Корн, Г. Справочник по математике для научных сотрудников и инженеров / Г. Корн, Т. Корн. – М.: Наука, 1974. – 832 с.

114. Шабуров, А.Д. Теплофизический закон охлаждения поковок в термосе / А.Д. Шабуров, Д.А. Мирзаев, И.В. Мальцев // Вест. Ю.-Уральского гос. ун-та. Серия «Металлургия». – 2010. – № 13. – вып. 14. – С. 77-80.

115. Шабуров, А.Д. Теплообмен при охлаждении поковок в термосе / А.Д. Шабуров, Д.А. Мирзаев, В.А. Смолко // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. – 2011. – № 2. – С. 65-67.

116. Михеев, М.А. Основы теплопередачи / М.А. Михеев. – М.-Л.: Гос. энерг. издат, 1949. – 395 с.

117. Чиркин, В.С. Теплофизические свойства материалов ядерной техники / В.С. Чиркин. – М.: Атомиздат, 1968 – 484 с.

118. Пат. 2394921 Российская Федерация, МПК C21D 3/06 (2006.01). Способ термической противоблоксированной обработки поковок / В.И. Антонов, А.Д. Шабуров, О.К.Токовой и др. – № 2009113243/02; заявл. 08.04.2009; опубл. 20.07.2010, Бюл. № 20. – 9 с.

## Расчет эффекта выделения водорода

Для расчета эффекта выделения водорода на всех этапах технологической операции была использована методика, приведенная в [9, 26]. При этом за время  $\tau$  принята продолжительность цикла, а за температуру – средняя температура операций. В зависимости от рассматриваемой температуры использовался коэффициент диффузии водорода в  $\alpha$ - или  $\gamma$ -фазе, для которых, по данным Сайкса [9], были приняты следующие значения:

$$D_{\text{H}}^{\alpha\text{-Fe}} = 7,6 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(-\frac{1148}{T}\right), \text{ см}^2/\text{с} = 2,736 \cdot \exp\left(-\frac{1148}{T}\right), \text{ см}^2/\text{ч}, \quad (\text{A.1})$$

$$D_{\text{H}}^{\gamma\text{-Fe}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(-\frac{5978}{T}\right), \text{ см}^2/\text{с} = 0,54 \cdot \exp\left(-\frac{5978}{T}\right), \text{ см}^2/\text{ч}, \quad (\text{A.2})$$

откуда для температуры отжига 670 °С:  $D_{\text{H}}^{\alpha\text{-Fe}} = 0,81$  и  $D_{\text{H}}^{\gamma\text{-Fe}} = 9,53 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{ч}$ . Результаты расчета по всем этапам производства поковок диаметром 450 мм представлены в таблице А.1.

Таблица А.1– эффект выделения водорода на каждой технологической операции производства поковок диаметром 450 мм

| Операция                                                                       | Температура, °С               | Время,<br>ч | $\frac{D_{\text{H}} \tau_i}{R^2}$              |
|--------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------|------------------------------------------------|
| Исходное состояние:<br>слиток 10,4 т, посад в печь<br>при 650 °С; выдержка 3 ч | $\frac{20 + 650}{2} = 335$    | 3           | $\frac{0,414 \cdot 3}{42,2^2} = 0,00069$       |
| Нагрев с 650 °С до 880 °С<br>за 3 часа                                         | $\frac{650 + 880}{2} = 765$   | 3           | $\frac{0,9 \cdot 3}{42,2^2} = 0,0015$          |
| Нагрев с 880 °С до 1220 °С<br>за 10 часов                                      | $\frac{880 + 1220}{2} = 1050$ | 10          | $\frac{0,006 \cdot 2}{42,2^2} = 0,0000066$     |
| Ковка цапфы,<br>осадка до высоты 1550 мм                                       | —                             | —           | —                                              |
| Подогрев до 1220 °С; 2,5 ч                                                     | 1220                          | 1,5         | $\frac{0,0098 \cdot 1,5}{49^2} \pi = 0,000019$ |

Таблица А.1. Продолжение

| Операция                                      | Температура, °С               | Время,<br>ч | $\frac{D_H \tau_i}{R^2}$                      |
|-----------------------------------------------|-------------------------------|-------------|-----------------------------------------------|
| Ковка на квадратное сечение 450 мм            | —                             | —           | —                                             |
| Подогрев до 1220 °С; 2,5 ч                    | 1220                          | 2           | $\frac{0,0098 \cdot 1,5}{42,2^2} = 0,0000083$ |
| Ковка на круглое сечение Ø 450 мм             | —                             | —           | —                                             |
| Охлаждение на воздухе до 650 °С; 4,5 ч        | $\frac{1220 + 650}{2} = 935$  | 4,5         | $\frac{0,0038 \cdot 4,5}{23^2} = 0,000033$    |
| Выдержка при 650 °С; 3 ч                      | 650                           | 3           | $\frac{0,79 \cdot 3}{23^2} = 0,00447$         |
| Охлаждение до 275 °С; 2,5 ч                   | $\frac{650 + 275}{2} = 463$   | 2,5         | $\frac{0,57 \cdot 2,5}{23^2} = 0,00272$       |
| Выдержка при 275 °С; 2 ч                      | 275                           | 2           | $\frac{0,34 \cdot 2}{23^2} = 0,00127$         |
| Нагрев до 910 °С; 6,3 ч                       | $\frac{910 + 275}{2} = 592,5$ | 6,3         | $\frac{0,73 \cdot 6,3}{23^2} = 0,0087$        |
| Выдержка при 910 °С; 8 ч                      | 910                           | 8           | $\frac{0,0035 \cdot 8}{23^2} = 0,000052$      |
| Охлаждение до 700 °С; 5 ч                     | $\frac{910 + 700}{2} = 805$   | 5           | $\frac{0,0021 \cdot 5}{23^2} = 0,00002$       |
| Охлаждение от 700 °С до 275 °С; 10 ч          | $\frac{700 + 275}{2} = 488$   | 10          | $\frac{0,61 \cdot 10}{23^2} = 0,0114$         |
| Выдержка при 275 °С; 2 ч                      | 275                           | 2           | $\frac{0,34 \cdot 2}{23^2} = 0,00127$         |
| Противофлокенный отжиг при 680 °С; $\tau$ , ч | 670                           | $\tau$      | $\frac{D\tau}{R^2}$                           |
| Охлаждение от 680 °С до 200 °С                | $\frac{670 + 200}{2} = 430$   | 6           | $\frac{0,53 \cdot 6}{23^2} = 0,00606$         |
| Итого                                         |                               | 68,8        | $\sum \frac{D_H \tau_i}{R^2} = 0,03822$       |

Суммирование всех параметров отдельных циклов дало величину около 0,038 см<sup>2</sup>/ч, откуда при пересчете на 670 °С следует:

$$\tau_0 = \sum \frac{D\tau_i}{R^2} \bigg/ \frac{D_H^{\alpha-Fe}}{R^2} = 0,03822 \bigg/ \frac{0,81}{23^2} = 25 \text{ ч.} \quad (\text{A.3})$$

Таким образом, воздействие всех этаповковки и термической обработки круглых поковок диаметром 450 мм на удаление водорода эквивалентно 25 часам отжига при 670 °С.

## Результаты ультразвукового контроля

На двух опытных поковках диаметром 380 мм с литерами 4А1 и 7А2 стали марки С45Е (аналог 45Г) производилась опытная работа по регистрации образования флокенов. После проведения ультразвукового контроля (УЗК) специалистами ЦНКМ ОАО «ЧМК» были составлены дефектограммы. Автором была проведена работа по сортировке и анализу дефектограмм. Общая длина дефектограммы принимается за длину поковки. Белым цветом выделены чистые участки, не имеющие замечаний по контролю. Серым и черным цветом выделены участки, на которых регистрировались сигналы браковочного уровня ( $\geq 2$  мм). Над каждым участком указывается его длина в миллиметрах. Под каждым участком про- ставлен его порядковый номер.

Дефектограммы ультразвукового контроля опытных поковок по всем секторам и комментарии к ним представлены в таблицах Б.1 и Б.2.

Таблица Б.1 – Дефектограммы УЗК поковки с литером 4А1, длиной 4,5 м

| Дни<br>контроля   | Дефектограмма УЗК                                                                                      |
|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Первый сектор     |                                                                                                        |
| 1 день            |                                                                                                        |
| с 7 по 31<br>день | Без изменений                                                                                          |
| 42 день           | <p>На 4 участке появился дефект с ЭДО<sup>7</sup> 6 мм на глубине 200 мм, протяженностью 20 мм.</p>    |
| 51 день           | <p>На 11 и 12 участках появились дефекты с ЭДО 2-3 мм на глубине 200-260 мм, протяженностью 35 мм.</p> |

<sup>7</sup> Здесь и далее под ЭДО понимается эквивалентный диаметр отражателя (дефекта), превышающего минимальный уровень регистрации. В данных экспериментах уровень регистрации дефектов – 2 мм и более.

Таблица Б.1. Продолжение

| Дни контроля     | Дефектограмма УЗК                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| с 60 по 154 день | Без изменений                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| Второй сектор    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| 1 день           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| с 7 по 42 день   | Без изменений                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| 51               | <p>На 14 участке появились малочисленные дефекты с ЭДО 2 мм на глубине 100 мм.</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| с 51 по 154 день | Без изменений                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| Третий сектор    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| 1 день           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| с 7 по 31 день   | Без изменений                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| 42 день          | <p>Между 3 и 4 участком увеличилось количество дефектов с малочисленных имеющих ЭДО 2 мм до многочисленных дефектов с ЭДО 3 мм на глубине 220 мм.</p> <p>На 4 участке появился дефект с ЭДО 6 мм на глубине 200 мм.</p> <p>Между 7 и 8 участком увеличилось количество дефектов с малочисленных с ЭДО 1,5-2 мм до многочисленных дефектов с ЭДО 3-3,5 мм на глубине 200 мм.</p> <p>Между 8 и 9 участками, на ранее чистом участке появились замечания на уровне ЭДО 2-4мм на глубине 100 мм.</p> |
| с 42 по 154 день | Без изменений                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |

Таблица Б.2 – Дефектограммы УЗК поковки с литером 7А2, длиной 5 м

| Дни контроля     | Дефектограмма УЗК                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Первый сектор    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| 1 день           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| с 4 по 39 день   | Без изменений                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| 48 день          | <p>На 14 участке (ранее 15) появились замечания на уровне ЭДО 6 мм на глубине 180-200 мм;<br/> Появился участок 18 с ЭДО 3 мм протяженностью 25 мм на глубине 200 мм (ранее был без замечаний);<br/> Появился участок 19 с ЭДО 2-3 мм протяженностью 210 мм на глубине 200 мм (ранее был без замечаний);<br/> Появился точечный дефект ЭДО 2,5 на глубине 160 на расстоянии 390 мм от торца поковки.</p> |
| с 48 по 152 день | Без изменений                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| Второй сектор    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| 1 день           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| с 4 по 28 день   | Без изменений                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| 39 день          | <p>На 7 участке длиной 310 мм появился дефект с ЭДО 7 мм на глубине 180 мм;<br/> Рядом с 15 участком появился участок длиной 70 мм с ЭДО 2 мм на глубине 190 мм (ранее был без замечаний).</p>                                                                                                                                                                                                           |
| с 39 по 152 день | Без изменений                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |

Таблица Б.2. Продолжение

| Дни<br>контроля     | Дефектограмма УЗК                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                     | Третий сектор                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| 1 день              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| с 4 по 39<br>день   | Без изменений                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| 48 день             |  <p>На 6 участке появился дефект с ЭДО 8 мм на глубине 140 мм;<br/> На чистом участке длиной 170 мм появился точечный дефект с ЭДО 2,5 мм на глубине 180 мм;<br/> Появился участок 12 длиной 80 мм с замечаниями ЭДО 2,5-4 мм. Дефекты протяженностью 20 мм (ранее участок был без замечаний);<br/> На 13 участке (ранее 12 участок) появился точечный дефект с ЭДО 2 мм на глубине 120 мм.</p> |
| с 48 по 152<br>день | Без изменений                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |