

2. Проблеми реалізації технічної політики в агропромисловому комплексі / за ред. Я.К. Білоуса. – К.: ННУ “ІАЕ”, 2007. – 215 с.
3. Беликов И.А. Повышение долговечности рабочих органов плуга керамическими материалами: Автореф. дис. канд. техн. наук / И.А. Беликов. – М.: 2002. – 20с.
4. Гончаренко В.В. Восстановление и упрочнение режущей кромки лемеха пайкой металлокерамических пластин / В.В. Гончаренко, А.В. Фебрюков, Ю.А. Кузнецов, М.Г. Дегтярев // Механизация и электрификация сельского хозяйства. – 2006. - №11. – С. 21-22.
5. Верхуша В. Не поспішайте вибракувувати леміш / В. Верхуша, О. Боятян // АПК. Наука, Техника, практика. - №9. – С. 19.

Досліджено вплив умов поліморфного перетворення заліза (0,06% C) на його деформацію в атмосфері водню. Проаналізовано можливі механізми формозміни при динамічній надпластичності
Ключеві слова: водень, поліморфні перетворення, надпластичність

Исследовано влияние условий полиморфного превращения железа (0,06% C) на его деформацию в атмосфере водорода. Проанализированы возможные механизмы формоизменения при динамической сверхпластичности

Ключевые слова: водород, полиморфные превращения, свехпластичность

This article represents the influence of conditions of polymorphic transformation of iron (0,06% C) on the deformation in a hydrogen atmosphere. The mechanisms of dynamic superplasticity were analyzed

Key words: hydrogen, polymorphic transformation, superplasticity

УДК 669.11:620.193.55

ДИНАМИЧЕСКАЯ СВЕХПЛАСТИЧНОСТЬ ЖЕЛЕЗА В АТМОСФЕРЕ ВОДОРОДА

А. В. Толстенко

Кандидат технических наук, доцент
 Кафедра “Физика и материаловедение”
 Днепропетровский государственный аграрный университет
 ул. Ворошилова, 5, г. Днепропетровск, 49000
 E-mail: agrophismat@rambler.ru

1. Введение

Развитие, обобщение и приведение в единую систему различных механизмов динамической сверхпластичности - неперемное условие совершенствования практического применения этого явления.

Одним из первых эффект описал А.Совер [1], для железа, подвергнутого испытанию на кручение в условиях температурного градиента.

Было установлено, что железо при полиморфных $\alpha \leftrightarrow \gamma$ превращениях имеет пластичность, которая превышает пластичность γ -фазы при более высокой температуре.

Термин «свехпластичность» был предложен А.А.Бочваром [2] для обозначения пластичности сплавов Al-Zn в процессе эвтектоидного превращения, которая превышала пластичность исходных компонентов.

В настоящее время установлено, что повышенная деформация наблюдается в ультромелкозернистых

сплавах (структурная сверхпластичность), а также при аллотропических превращениях (динамическая сверхпластичность) металлов и сплавов.

2. Анализ исследований и публикаций

Проанализируем эксперименты, в которых описана динамическая сверхпластичность при термоциклировании вокруг температуры $\alpha \leftrightarrow \gamma$ превращения в железе.

М.Г. Лозинский и И.С.Семенова [3] термоциклировали образцы технически чистого железа при температуре 1073-1273 К. Локальная деформация наблюдалась в тех частях образцов, где проходило $\alpha \leftrightarrow \gamma$ превращение. С увеличением числа термоциклов размер зерна уменьшался. Эффект формоизменения авторы связывали с разрушением межатомных связей при фазовых превращениях, когда атомы совершают переход на новые позиции.

М.Янг и Д.Ратенау [4] изучали динамическую сверхпластичность железа в интервале температур 1143-1203К. Деформация соответствовала сумме деформации $\alpha \rightarrow \gamma$ и $\gamma \rightarrow \alpha$ превращений и являлась линейной функцией внешнего напряжения. Значение деформации образцов без нагрузки показывает, что при $\alpha \rightarrow \gamma$ переходе наблюдается сокращение длины, при $\gamma \rightarrow \alpha$ превращении – удлинение, но в целом процесс обратим. Сокращение длины в момент нагрева устраняется, начиная с $\sigma = 3$ МПа, а при дальнейшем повышении приложенного напряжения, при нагреве, наблюдается прирост удлинения. За каждый цикл происходит прирост деформации, что позволило после большого числа циклов получить значительную деформацию образцов. Предложена следующая модель. В процессе превращения из-за различий удельных объемов α - и γ -железа возникают внутренние напряжения, благодаря которым образцы деформируются в направлении приложенного внешнего напряжения. С появлением внутренних напряжений, связанных с изменением объема в момент превращения, преимущественно деформируется фаза с более низким сопротивлением деформации.

Ф.Клиnard и О.Шерби [5] определяли деформацию образцов железа при полиморфных превращениях и воздействии сжимающих напряжений. Величина напряжений начиналась с 1,37 МПа. Интервал термоциклирования - 1053-1233К. Предложено следующее объяснение результатов. Формоизменение образцов при термоциклировании вызвано трансформационной деформацией, нормальной ползучестью и различием удельных объемов α - и γ -железа. Исключая влияние двух последних составляющих необратимого формоизменения, Ф.Клиnard и О.Шерби установили, что зависимость величины деформации от приложенного напряжения отличается от линейной, при нагреве величина деформации выше. Предложена следующая модель. Объемные изменения во время фазового перехода приводят к образованию вакансий (при нагреве) и перемещению атомов в междоузлия (при охлаждении). Пересыщение точечными дефектами способствует ускоренному перемещению дислокаций.

Г.Гринвуд и Р.Джонсон [6] подтвердили результаты, полученные в работе [4]. Наблюдалась линейная зависимость величины деформации от внешней нагрузки при циклировании у температуры полиморфного превращения.

Предложена модель псевдоползучести. Внешние механические напряжения, которые недостаточны, чтобы вызвать пластическое формоизменение образцов, способны их деформировать, если в образцах возникают внутренние напряжения. Когда внутреннее напряжение достигнет значения предела текучести менее прочной фазы, то это основная причина формоизменения, вызванного этим напряжением. Деформацию можно рассчитать, используя макроскопическую теорию пластичности:

$$\varepsilon \approx \frac{5}{3} \frac{\sigma}{\sigma_t} \frac{\Delta V}{V}, \quad (1)$$

где ε - деформация,
 σ - приложенное напряжение,

σ_t - предел текучести α -железа,

$\frac{\Delta V}{V}$ - изменение удельного объема фаз.

Основной недостаток предложенной модели, что она независима от времени и не может объяснить увеличение скорости ползучести в процессе полиморфного превращения.

В дополнение к этим моделям, Ж.Пуарье [7] предложил микроскопическую модель, в которой учитывается кинетика фазового превращения (образование дислокаций), кинетика деформации (движение дислокаций) и кинетика возврата.

$$\dot{\varepsilon} \approx \frac{\Delta V}{V} \sigma X(1-X), \quad (2)$$

где $X(t)$ – объемная доля дочерней фазы.

Я.Гегузин [8], исследуя карбонильное железо, подтвердил асимметрию ползучести при $\alpha \leftrightarrow \gamma$ превращениях. Интервал термоциклирования составлял 1138-1230 К, величина растягивающего напряжения 0,5-3 МПа. При максимальной нагрузке ползучесть не обнаружена ни в α -, ни в γ -фазе. Величина скорости ползучести при $\gamma \rightarrow \alpha$ превращении превосходит скорость ползучести $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения, так как коэффициент самодиффузии в α -железе при $\alpha \leftrightarrow \gamma$ переходе на два порядка выше коэффициента самодиффузии атомов железа в γ -модификации. Для объяснения динамической пластичности предложена диффузионная модель Эшби, используемая в структурной сверхпластичности.

В.И.Шаповалов и В.Ю.Карпов [9] показали, что $\alpha \leftrightarrow \gamma$ превращение в присутствии водорода приводит к резкому снижению предела текучести карбонильного железа – более, чем на четыре порядка. Минимальное давление водорода было выше 0,02 МПа. Формоизменение образцов происходило после инкубационного периода. Макроскопический механизм аномальной спонтанной деформации связан с газозвтектоидным превращением.

В металле, содержащем растворенный водород, происходит полиморфное превращение, приводящее к образованию кристаллической решетки, растворяющей меньшее количество водорода, остается избыточный водород, который концентрируется вблизи межфазной границы. Скорость формоизменения определяется скоростью движения фронта $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения. Концентрация водорода на фронте превращения c_m определяется скоростью фронта превращения и коэффициентом диффузии водорода в γ -железе D_γ .

$$c_m = c_0 + \left[\frac{\mu v \tau^2 \Delta c_0}{D_\gamma} \right], \quad (3)$$

где c_0 - равновесная концентрация водорода в γ -железе;

μ - безразмерный коэффициент;

τ - время, прошедшее от начала превращения;

Δc_0 - разность между растворимостью водорода в γ - и α -железе;

v - скоростью фронта превращения;

D_γ - коэффициент диффузии водорода в γ - железе.

3. Материалы и методы исследования

Материалом для исследования служило карбонильное железо технической чистоты (0,06%С).

Размер печи выбирали из расчета, что зона термостатирования будет совпадать с рабочей частью образцов. Температурный интервал циклирования: 1120-1220К, скорость нагрева и охлаждения 2 К/с. Опыты проводили в атмосфере аргона и водорода, при давлении 1 МПа.

Изучение влияния растягивающей нагрузки на формоизменение образцов карбонильного железа, за один цикл превращения, проводилось при радиальном и аксиальном градиентах температуры в образцах. Градиент температуры получали, меняя равномерность намотки спирали по длине печи. Величина внешней механической нагрузки задавалась калиброванными грузами (величина до 0,3МПа).

4. Результаты и обсуждение

Рассмотренные работы, в которых содержатся данные о аномальном формоизменении карбонильного железа при полиморфных превращениях, протекающих по нормальному диффузионному механизму, позволили выделить несколько основных моделей процесса динамической сверхпластичности.

Когда микроструктура испытывает анизотропную деформацию, то в материале возникают внутренние напряжения. Эти напряжения могут достигнуть значения предела текучести карбонильного железа, которое ведет себя под действием внешнего механического воздействия, как не обладающее пределом текучести - деформируется при низких напряжениях. Т.е. формоизменение вызывается внутренними напряжениями, а приложенное напряжение направляет деформацию.

Другая точка зрения на механизм динамической сверхпластичности карбонильного железа связана с диффузионными процессами, происходящими на границе $\gamma \rightarrow \alpha$ полиморфного превращения.

Для выявления закономерностей процесса динамической сверхпластичности был проведен ряд экспериментов. При радиальном градиенте температуры в образце (в атмосфере аргона и водорода) величина деформации пропорциональна величине одноосного растягивающего напряжения. При отсутствии внешней нагрузки деформация отсутствует. Существует линейная зависимость между величиной нагрузки и относительной деформацией. Влияние водорода на деформацию не обнаружено.

При аксиальном градиенте температуры в инертной атмосфере, без нагрузки наблюдалась остаточная деформация (до 2% после 100 термоциклов). В атмосфере водорода, при прочих равных условиях, деформация увеличивалась на порядок и не зависела от внешнего механического воздействия.

Исследовалось удлинение образцов карбонильного железа за один цикл $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения без нагрузки. При радиальном градиенте температур деформация за цикл определялась как сумма деформаций при нагреве (сокращение длины при $\alpha \rightarrow \gamma$ превращении) и охлаждении (удлинение при $\gamma \rightarrow \alpha$ превращении). В атмосфере аргона и в водороде деформация обратима.

Подобное поведение характерно в условиях аксиального градиента температуры в образце (инертная атмосфера, отсутствие нагрузки). Замена атмосферы на водород, при прочих равных условиях, не оказывает заметного влияния на деформацию при нагреве. Кривые нагрева-охлаждения обратимы до начала $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения, в момент полиморфного превращения наблюдается необратимая аномальная деформация.

В результате проведенных экспериментов установлено: наблюдаемый эффект спонтанной деформации карбонильного железа в атмосфере водорода имеет место при $\gamma \rightarrow \alpha$ превращении, связан с градиентом температуры в образце и не зависит от прикладываемой внешней механической нагрузки (в области исследуемых величин нагрузок).

Можно предположить, что при нагреве ($\alpha \rightarrow \gamma$ превращение) действуют дислокационные механизмы деформации, вызванные внутренними напряжениями, возникающими при сокращении длины образцов карбонильного железа.

При охлаждении ($\gamma \rightarrow \alpha$ превращение) необходимо учитывать диффузионные процессы на фронте полиморфного превращения. Специальные условия (направленный градиент температуры в образце, присутствие растворенного избыточного водорода) создают эффект аномальной спонтанной деформации, который невозможно объяснить на основе дислокационных механизмов динамической сверхпластичности и диффузионных механизмов структурной сверхпластичности.

5. Выводы

1. Деформацию карбонильного железа при $\alpha \rightarrow \gamma$ превращении можно объяснить дислокационными механизмами динамической сверхпластичности.

2. Деформация карбонильного железа при $\gamma \rightarrow \alpha$ превращении необходимо рассматривать с позиции диффузионных процессов на фронте полиморфного превращения.

Литература

1. Sauveur, A. What is Steel? Another answer [Text] / A.Sauveur //The Iron Age.-1924. - 113. - P. 581-583.
2. Бочвар, А.А. Явление сверхпластичности в сплавах цинка с алюминием [Текст] / А.А. Бочвар, З.А.Свидерская // Известия АН СССР. ОТВ. - 1945. - №9. - С.821-824.

3. Лозинский, М.Г. О поведении чистого и технического железа в процессе деформации при циклических изменениях температуры [Текст] / М.Г.Лозинский, И.С.Семенова, А.Е.Федоровский // Известия АН СССР. Металлургия и топливо. – 1969. - №6. – С.24-36.
4. De Jang, M. Mechanical properties of iron-carbon some iron alloys while undergoing allotropic transformation [Text] / M. De Jang, G.Rathenau // Acta metallurgical. – 1959. – v.7, №4. – P. 246-253.
5. Clinard, F. Strength of iron during allotropic transformation [Text] / F. Clinard, V.Sherby // Acta metallurgical. – 1964. – v.12, №8. – P. 911-919.
6. Greenwood, G. The deformation of metals under small stresses during phase transformation [Text] // Proceeding of Royal Society. – 1965. – v.A286, №1394. – P.403-422.
7. Poirier, J. On transformation plasticity [Text] / J. Poirier // J. Geophys. Res. – 1982. – v.87. – P.6791-6797.
8. Гегузин, Я.Е. Влияние направления превращения на ползучесть поликристаллического железа [Текст] / Я.Е.Гегузин, В.И.Кибец, М.И.Чеканов // ФММ. – 1980. – т.49, вып.5. – С.1088-1092.
9. Шаповалов, В.И. Влияние водорода на структуру и свойства Fe-C сплавов [Текст] / В.И.Шаповалов.- М.: Металлургия, 1982. - 232 с.

У даній роботі розглянуто синтез цеолітних матеріалів на основі золи-виносу Добротвірської ТЕС, гідротермічним методом та методом, який передбачає попереднє сплавлення золи-виносу з кристалічним лугом

Ключові слова: зола-виносу ТЕС, синтез, цеоліт

В данной работе рассмотрен синтез цеолитных материалов на основе золы-уноса Добротворской ТЭС, гидротермическим и методом, который предполагает предварительное сплавление золы-уноса с кристаллической щелочью

Ключевые слова: зола-уноса ТЭС, синтез, цеолит

In this paper we consider the synthesis of zeolite materials based on fly ash Dobrotvor TPP hydrothermal method, and method which involves a preliminary fusion of fly ash with a crystalline alkali

Key words: fly ash of TPP, synthesis, zeolite

УДК 549.67

СИНТЕЗ ТА ХАРАКТЕРИСТИКА ЦЕОЛІТНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ЗОЛИ ВІНОСУ ДОБРОТВІРСЬКОЇ ТЕС

Я.М. Гумницький

Доктор технічних наук, професор*

Контактний тел.: 097-471-63-74

E-mail: jgumnitsky@ukr.net

Г.А. Тижбір

Аспірант*

Контактний тел.: 097-671-93-82

E-mail: tyzhbir2000@yandex.ru

*Кафедра екології та охорони навколишнього середовища

Національний університет «Львівська політехніка»
вул. Степана Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013

1. Вступ

На сучасних теплових електростанціях утворюється від 35 до 200 т відходів на 1кВт-год. електроенергії. Електростанція середньої потужності дає в рік близько 600 тисяч тонн відходів у вигляді золошлакових сумішей, які займають близько 6 га плодоносних земель [1]. На території України накопичено більше 100 млн. т золошлакової техногенної сировини, кількість якої щорічно збільшується більш, ніж на 10 млн. т [2]. Очевидно, що зола виносу створює значне навантаження

на навколишнє середовище і це визначає необхідність розробки ефективних методів її утилізації.

Зола виносу є дешевою альтернативою для заміни активованого вугілля та природних цеолітів, які на даний час широко використовуються як адсорбенти для очищення повітряного та водного середовища від забруднень. Однак, адсорбційна здатність золи виносу сильно залежить від її хімічного складу (який, в свою чергу, залежить від умов утворення вугілля, технології його спалення тощо) і, як правило, є низькою.