

УДК 669.187:628.511

## ХАРАКТЕРИСТИКА КОНДЕНСАТА ПРИ ИСПАРЕНИИ ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ В ПЛАЗМЕННО-ДУГОВОЙ ПЕЧИ\*

**Симонян Л.М.<sup>1</sup>**, д.т.н., профессор кафедры «Металлургия стали, новых производственных технологий и защиты металлов» (lmsimonyan@yandex.ru)

**Алпатова А.А.<sup>1</sup>**, к.т.н., старший преподаватель кафедры «Металлургия стали, новых производственных технологий и защиты металлов»

**Бородина Т.И.<sup>2</sup>**, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник научно-исследовательского центра теплофизики экстремальных состояний (НИЦ-1 ТЭС)

<sup>1</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»  
(119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

<sup>2</sup> Объединенный институт высоких температур РАН  
(125412, Россия, Москва, ул. Ижорская, 13, стр. 2)

**Аннотация.** Обнаружены игольчатые образования в конденсате, полученном при нагреве оцинкованной стали в плазменно-дуговой печи постоянного тока с графитовым катодом в атмосфере аргона. Результаты анализа показали, что ведущей фазой в них является оксид цинка ZnO в форме наноигл (игольчатых кристаллов).

**Ключевые слова:** плазменно-дуговая печь, испарение, оцинкованная сталь, конденсат, наноиглы, оксид цинка.

**DOI:** 10.17073/0368-0797-2017-9-766-769

В работе [1] обнаружены игольчатые образования в конденсате (рис. 1), полученном при переплаве оцинкованной стали в плазменно-дуговой печи постоянного тока с графитовым катодом в атмосфере аргона. Однако природа этих образований не была объяснена до конца.

Анализ конденсата с использованием рентгеноспектрального анализа на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6610LV показал, что игольчатые образования имеют толщину менее 500 нм и длину от 1 до 20 мкм (рис. 1) [1]. Результаты рентгеноспектрального анализа приведены на рис. 2. Локальный рентгеноспектральный анализ зоны с наибольшим скоплением игольчатых частиц (выбрана визуально) показал присутствие, % (по массе): 53,1 углерода; 23,2 цинка; 18,9 кислорода и в небольших количествах (4,2) железа.

Присутствие кислорода предполагает, что игольчатые структуры могут быть образованы оксидами, например, ZnO [1]. Примерный фазовый состав, рассчитанный по программе ТЕРРА [1], показал, что кислород преимущественно связан с цинком (ZnO – 32,8 %) и отчасти с железом (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – 10,2 %). Высокое содержание углерода в конденсате (С – 53,1 %) может быть связано с испарением графитового катода и тигля в процессе переплавки оцинкованной стали.

\* В проведении экспериментов принимал участие магистрант кафедры МЗМ НИТУ «МИСиС» Жедаев А.А. Авторы выражают благодарность А. Михалчан за обсуждение полученных результатов и ценные замечания и предложения.

Учитывая высокое содержание углерода в конденсате, в работе [1] первоначально было сделано предположение, что игольчатые структуры образовались в результате конденсации углерода в «нитевидной» форме (по подобию углеродных нановолокон, образующихся при лазерной абляции графита при температурах выше 1000 °С [2]) с последующим осаждением на них паров цинка, который затем окисляется остаточным кислородом.

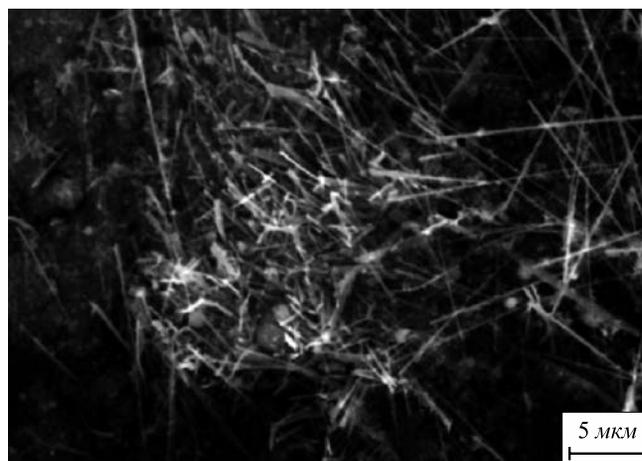


Рис. 1. Микроструктура конденсата:  
 $I = 200 \text{ A}$ ;  $\tau = 120 \text{ c}$ ;  $\times 3000$

Fig. 1. Microstructure of the condensate:  
 $I = 200 \text{ A}$ ;  $\tau = 120 \text{ s}$ ;  $\times 3000$

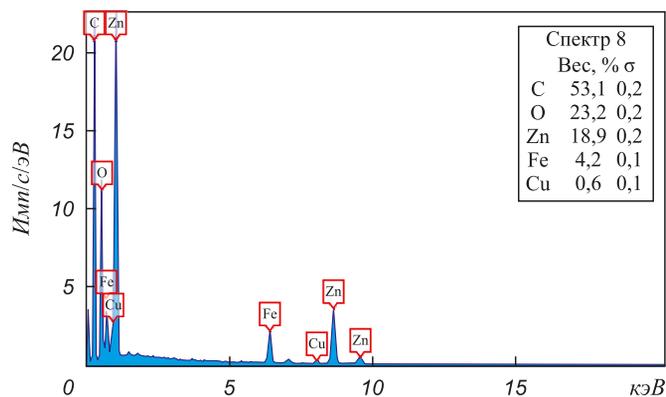


Рис. 2. Результаты рентгеноспектрального анализа

Fig. 2. Results of X-ray spectral analysis

Однако результаты экспериментов свидетельствуют о том, что цинк испаряется в первые 5 – 15 с [1] и, по-видимому, первым осаждается на холодных стенках камеры, в то время, как графит испаряется при достаточном нагреве катода. Кроме того, не совсем понятен источник кислорода и его роль в образовании игольчатых структур, а также природа самих оксидов, особенно оксидов цинка. Предположительно, кислород мог находиться на стенках (подложке) в адсорбированном виде, либо попасть в атмосферу печи вместе с техническим аргоном. Выяснение этих вопросов требовало дальнейших исследований.

Согласно литературным источникам [2 – 6], именно для оксидов цинка, а не для углерода, характерна четкая форма ровных и прямых игольчатых кристаллов. В последнее десятилетие чрезвычайно широкое распространение получили исследования, связанные с получением и применением одномерных наноструктур оксида цинка, в том числе наноигл<sup>1</sup>. Благодаря большому отношению площади поверхности к объему, они демонстрируют высокую чувствительность к поверхностным химическим процессам. Это делает их прекрасным материалом для различных датчиков, сенсоров и электродов [6]. Полупроводниковые нанопроволоки и наноиглы перспективны для создания светоизлучающих и детектирующих устройств [3]. Они могут найти широкое применение как компоненты солнечных элементов. Благодаря малым поперечным размерам, наноиглы, также как и углеродные нанотрубки, могут использоваться для создания холодных эмиттеров электронов. Очень широкая область применения связана с созданием композиционных материалов. Благодаря почти идеальному бездислокационному строению 1D нанокристаллов, в них не реализуются обычные механизмы пластической деформации, и их прочность приближается к теорети-

<sup>1</sup> Одномерные наноструктуры представляют собой кристаллические частицы, поперечные размеры которых составляют от единиц до сотен нанометров, а длина от единиц до сотен микрометров. Часто такие кристаллы называют также вискерами (от английского whisker – «ус»), иногда 1D нанокристаллами.

ческому для данного вещества порогу. Поэтому они в десятки и даже сотни раз прочнее обычных кристаллов, обладают гибкостью, коррозионной стойкостью и кристаллографической анизотропией свойств. В композиционных материалах они могут играть роль не только армирующих, но и тепло- и электропроводящих компонентов [3].

Хотя основная задача в работе [1] не была связана с изучением морфологии и других свойств конденсата, однако полученный результат оказался настолько интересным, что для уточнения состава игольчатой структуры были проведены дополнительные эксперименты в аналогичных условиях (обычно в качестве источника паров цинка используют металлический цинк, либо смесь оксида цинка с углеродом, а не оцинкованную сталь). Исследование фазового состава образцов конденсата, собранного со стенок камеры печи, выполнялось методом рентгеноструктурного анализа на установке ДРОН-2 по стандартной методике. Результаты анализа (рис. 3) показали, что ведущей фазой в них является оксид цинка ZnO. Кроме того, конденсат содержит металлический цинк, фазу со структурой шпинели (в равной степени это могут быть Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ZnO(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)) и в малом количестве графит. Средний размер областей когерентного рассеяния всех фаз, присутствующих в образце, составляет 70 нм.

Многофазность образца не позволяет однозначно определить состав присутствующих в нем игольчатых кристаллов (наноигл), но, исходя из результатов рентгеноструктурного анализа, можно предположить, что они состоят из оксида цинка.

Формирование нанокристаллов оксида цинка может происходить по механизму «самокаталитического» ПЖК (пар-жидкость-кристалл) [4, 5]. Пары цинка охлаждаются в объеме печи, что приводит к их частичной конденсации. В результате в начальной стадии процесса происходит формирование массива нанокристаллов металла достаточно однородных по размеру и равномерно распределенных по поверхности подложки/стенки. При попадании кислорода в зону роста происходит его химическое взаимодействие с жидким цинком. Образовавшийся оксид растворяется в капле цинка с образованием пересыщенного раствора, из которого на границе металл/подложка кристаллизуется твердый ZnO и начинается его направленный рост по мере осаждения паров цинка [3, 4]. Это происходит из-за большой разницы в температурах плавления цинка (419,6 °C) и оксида цинка (1957 ÷ 1975 °C) [7 – 12]. В зависимости от условий проведения процесса, могут реализовываться следующие варианты.

- Скорость роста кристаллов меньше скорости осаждения цинка. При этом размер капель жидкого цинка на торце растущих нанокристаллов будет увеличиваться.
- Скорость роста кристаллов превышает скорость осаждения цинка. В этом случае первичные нанокристаллы

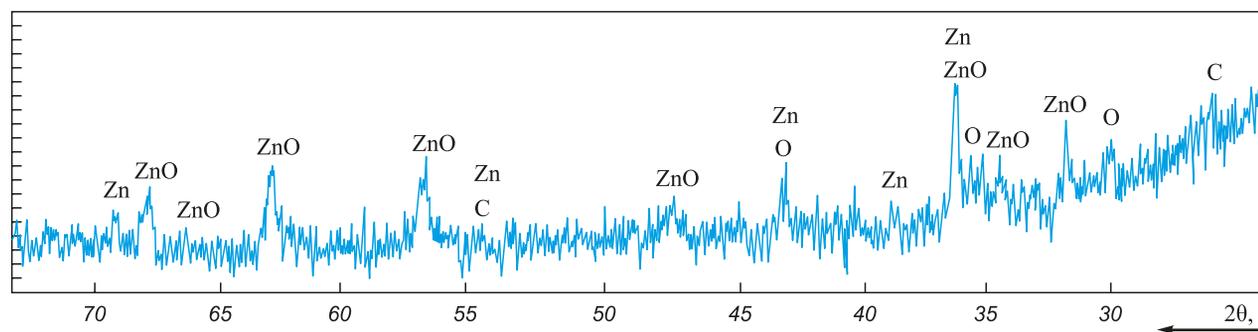


Рис. 3. Рентгеноструктурный анализ конденсата (ДРОН-2 – CuK $\alpha$  излучение)

Fig. 3. X-ray diffraction analysis of the condensate (DRON-2 - CuK $\alpha$  radiation)

цинка будут постепенно исчезать во время процесса, а поперечное сечение постепенно будет уменьшаться (заостряться).

• В идеальном случае скорости роста кристаллов и поступления цинка равны. При этом осуществляется стационарный режим, при котором нанокapли цинка имеют постоянные размеры в течение всего процесса и эффективно выполняют роль жидкой среды в ПЖК процессе.

В соответствии с общими закономерностями ПЖК процесса поперечный размер растущего наностержня (нанокристалла) должен соответствовать диаметру капли цинка на торце [3, 4], а изменение размеров капли приводит к изменению поперечного размера растущего кристалла. Пока нельзя однозначно ответить на вопрос, какой вариант реализуется в условиях плазменного процесса ПЖК, но с большой степенью вероятности можно предположить, что реализуется второй вариант, поскольку процесс не стационарен (максимальное давление паров цинка имеем на начальной стадии, и по мере конденсации цинка оно уменьшается). Об этом свидетельствуют также заостренные концы нанокристаллов.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что конденсат с игольчатой структурой (наноиглы), полученный в условиях плазменно-дугового нагрева оцинкованной стали, с большой долей вероятности состоит из оксида цинка. Обычно ориентированные (выровненные в определенном направлении) игольчатые кристаллы оксида цинка целенаправленно выращивают на подложках при помощи сложных технологических процессов [2 – 7], в то время как хаотически (бесконтрольно) направленные игольчатые структуры могут не представлять особой практической ценности. Можно предположить, что в данных исследованиях игольчатые кристаллы первоначально могли иметь направленную структуру, которая разрушилась при сборе конденсата из печи. Однако интересен и сам

факт формирования наноигл оксида цинка в плазменно-дуговой печи. Исследования авторов показывают, что установка может быть использована для целенаправленного получения игольчатых кристаллов (наноигл) оксида цинка при соответствующем подборе условий процесса.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Алпатов А.А., Симонян Л.М., Исакова Н.Ш. Изучение процесса пылеобразования при дуговом нагреве оцинкованной стали // Изв. вуз. Черная металлургия. 2016. Т. 59. № 5. С. 293 – 299.
2. Suda Y., Tanaka A. A., Okita A. etc. Growth of carbon nanofibers on metal-catalyzed substrates by pulsed laser ablation of graphite // Journal of Physics: Conference Series. 2007. Vol. 59. P. 348 – 353.
3. Редькин А.Н. Контролируемый газофазный синтез наноструктур для наноэлектроники, фотоники и микросистемной техники: Дис... док. физ.-мат. наук. – Черногoловка, 2012 .
4. Багамадова А.М., Атаев Б.М., Мамедов В.В., Омаев А.К. Способ получения нитевидных нанокристаллов оксида цинка // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 1. С. 76 – 81
5. Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. – М.: Наука, 1977. – 300 с.
6. Воробьева Н.А. Нанокристаллический ZnO(M) (M = Ga, In) для газовых сенсоров и прозрачных электродов: Дис. ... канд. хим. наук. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2015.
7. Wriedt H.A. The O–Zn (oxygen-zinc) system // J. Phase Equilib. 1987. Vol. 8. No. 2. P. 166 – 167.
8. Ellmer K., Klein A. ZnO and its applications // Transparent Conductive Zinc Oxide. Basics and Applications in Thin Film Solar Cells. Ellmer K., Klein A., Rech B. eds. Springer Series in Materials Science. 2008. Vol. 104. P. 1 – 33.
9. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3-х томах. Т. 3. Кн. I. / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001. – 872 с.
10. Bunting E.N. Phase equilibria in the system SiO<sub>2</sub>–ZnO // J. Amer. Ceram. Soc. 1930. Vol. 13. P. 5 – 10.
11. Lamoreaux R.H., Hildenbrand D.L., Brewer L. High-temperature vaporization behavior of oxides II. Oxides of Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Zn, Cd and Hg // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1987. Vol. 16. P. 419 – 443.
12. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. – М.: Наука, 1997. – 543 с.

Поступила 30 марта 2017 г.

## CHARACTERISTIC OF THE CONDENSATE DURING EVAPORATION OF GALVANIZED STEEL IN A PLASMA-ARC FURNACE

L.M. Simonyan<sup>1</sup>, A.A. Alpatova<sup>1</sup>, T.I. Borodina<sup>2</sup>

<sup>1</sup> National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS), Moscow, Russia

<sup>2</sup> Joint Institute for High Temperatures (JIHT), RAS, Moscow, Russia

**Abstract.** The needle structures were observed in the condensate obtained by heating the galvanized steel in plasma-arc furnace with graphite cathode in the atmosphere of argon. The research results have shown that the leading phase in this case is zinc oxide ZnO.

**Keywords:** plasma arc furnace, evaporation, condensation, galvanized steel, nano-needles, zinc oxide.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-9-766-769

### REFERENCES

- Alpatova A.A., Simonyan L.M., Isakova N.S. Dust formation in the arc heating of zinc-plated steel. *Steel in Translation*. 2016, vol. 46, no. 5, pp. 303–308.
- Suda Y., Tanaka A. A., Okita A. etc. Growth of carbon nanofibers on metal-catalyzed substrates by pulsed laser ablation of graphite. *Journal of Physics: Conference Series*. 2007, vol. 59, pp. 348–353.
- Red'kin A.N. *Kontroliruemiy gazofaznyy sintez nanostruktur dlya nanoelektroniki, fotoniki i mikrosistemnoi tekhniki: Dis... doktora fiz.-mat. nauk* [Controlled gas-phase synthesis of nanostructures for nanoelectronics, photonics and microsystem technology. Dr. Phys.-Math. Sci. Diss.]. Chernogolovka: 2012. (In Russ.).
- Bagamadova A.M., Ataev B.M., Mamedov V.V., Omaev A.K. Method for manufacturing zinc oxide nanowhisker arrays. *Technical Physics Letters*. 2010, vol. 36, no. 1, pp. 34–36.
- Givargizov E.I. *Rost nitevidnykh i platinchatykh kristallov iz para* [Growth of filamentary and plate crystals from vapor]. Moscow: Nauka, 1977, 300 p. (In Russ.).
- Vorob'eva N.A. *Nanokristallicheskie ZnO(M) (M = Ga, In) dlya gazovykh sensorov i prozrachnykh elektrodov: Dis...kand. khim. nauk* [Nanocrystalline ZnO (M) (M = Ga, In) for gas sensors and transparent electrodes. Cand. Chem. Sci. Diss.]. Moscow: MGU im. M.V. Lomonosova, 2015. (In Russ.).
- Wriedt H.A. The O-Zn (Oxygen-Zinc) System. *J. Phase Equilib.* 1987, vol. 8, no. 2, pp. 166–167.
- Ellmer K., Klein A. ZnO and its applications. In: *Transparent Conductive Zinc Oxide. Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*. Ellmer K., Klein A., Rech B. eds. Springer Series in Materials Science. 2008, vol. 104, pp. 1–33.
- Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskiykh sistem: Spravochnik v 3 t. T. 3, kn. 2* [Phase diagrams of double metal systems: Reference book in 3 vols. Vol. 3, Book 1]. Lyakishev N.P. ed. Moscow: Mashinostroenie, 2001, 872 p. (In Russ.).
- Bunting E.N. Phase equilibria in the system SiO<sub>2</sub>-ZnO. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1930, vol. 13, pp. 5–10.
- Lamoreaux R.H., Hildenbrand D.L., Brewer L. High-temperature vaporization behavior of oxides II. Oxides of Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Ga, In, Ti, Si, Ge, Sn, Pb, Zn, Cd, and Hg. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1987, vol. 16, pp. 419–443.
- Kazenas E.K., Tsvetkov Yu.V. *Isparenie oksidov* [Evaporation of oxides]. Moscow: Nauka, 1997, 543 p. (In Russ.).

**Acknowledgements.** Zhedaev A.A., MA student of MISIS, took part in carrying out the experiments. The authors are grateful to A. Mikhailchyan for a discussion of the obtained results and valuable comments and suggestions.

### Information about the authors:

**L.M. Simonyan**, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection (lmsimonyan@yandex.ru)

**A.A. Alpatova**, Cand. Sci. (Eng.), Senior Lecturer of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection

**T.I. Borodina**, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Research Center for Thermal Physics of Extreme States

Received March 30, 2017

## ИВАН ФИЛИППОВИЧ КУРУНОВ (1939 – 2017)



31 августа после тяжелой болезни скончался наш коллега Иван Филиппович Курунов.

Коллективы кафедры «Энергоэффективные и ресурсосберегающие промышленные технологии» (ЭРПТ) и ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат» (НЛМК) выражают глубокое соболезнование семье Ивана Филипповича, его родным и близким.

И.Ф. Курунов родился в городе Сатка Челябинской области в 1939 г. В 1961 г. закончил Челябинский политехнический институт и два года работал в Челябинском НИИМе. С 1963 по 1966 гг. учился в аспирантуре МИСиС по кафедре руднотермических процессов (РТП) под научным руководством профессора Анатолия Николаевича Похвиснева. В 1966 г. защитил кандидатскую диссертацию, в 1970 г. находился на научной стажировке в Париже в институте ИРСИД у профессора А. Риста. В 2003 г. защитил докторскую диссертацию в форме научного доклада по теме «Разработка ресурсосберегающих технологий доменной плавки на основе ее исследований и математического моделирования». И.Ф. Курунов успешно и творчески работал в Московском институте стали и сплавов ассистентом, старшим преподавателем, доцентом, профессором, читал для студентов специальные курсы лекций по технологии и автоматизации металлургических процессов и производств, осуществлял научное руководство курсовыми, дипломными и аспирантскими работами. Заслуги профессора И.Ф. Курунова в подготовке квалифицированных специалистов для металлургических заводов страны отмечены нагрудным знаком «За отличные успехи в работе в области высшего образования СССР», званием «Почетный работник высшего профессионального образования РФ».

Научная деятельность Ивана Филипповича Курунова в области аглодомного производства была связана с успешным созданием и внедрением таких научных разработок и технологий, как управление тепловым состоянием горна доменной печи; энергосберегающие периодические режимы загрузки доменных печей; вдувание в доменную печь природного газа в смеси с кислородом и экологически чистого водо-угольного топлива, отработанного моторного масла и пороха. Им создана многофункциональная математическая модель доменного процесса; проработана и реализуется новая концепция обращения с отходами на металлургическом предприятии, предусматривающая рециклинг в доменной печи шламов, металлургических пылей, замасленной окалины. И.Ф. Курунов является одним из уникальных представителей плеяды доменщиков, подготовленных в МИСиС.

На НЛМК Иван Филиппович пришел в 2000 г. Сначала работал экспертом в управляющей компании в Москве, а с 2005 г. – главным доменщиком комбината. Он принимал участие в проектировании и строительстве доменной печи «Россиянка» и ряда других значимых объектов НЛМК.

По инициативе и под руководством И.Ф. Курунова разработаны и внедрены технологии, позволившие снизить себестоимость чугуна и экологическую нагрузку доменных цехов комбината. Среди последних реализованных проектов – внедрение технологии вдувания пылеугольного топлива в доменные печи. Сейчас компания приступает к строительству фабрики брикетирования. Это проект, главным идеологом и разработчиком которого был И.Ф. Курунов.

Научная деятельность Ивана Филипповича Курунова оказала значительное влияние на повышение эффек-

тивности первых переделов на предприятиях отечественной металлургии. Он автор четырех монографий, более 270 научных статей, обладатель 120 авторских свидетельств и патентов на изобретения, многократно представлял Россию на международных конгрессах по доменному производству. И.Ф. Курунов является одним из авторов книг: третье издание учебника для вузов «Металлургия чугуна», «Русско-англо-немецко-французский металлургический словарь», монография «Состояние и перспективны бездоменной металлургии железа», членом международного авторского коллектива третьего издания книги «Введение в современный доменный процесс», опубликованной в 2017 г. в Голландии. Он также редактировал перевод на русский язык первого издания, переводил и редактировал второе издание этой книги, которое сейчас используется в качестве учебного пособия для персонала доменного цеха НЛМК. И.Ф. Курунов являлся научным редактором РЖ «Металлургия» академического института ВИНТИ и работал в редакционной коллегии журнала «Металлург». Иван Филиппович по праву находится в списке выдающихся доменщиков XX века. В 2014 г. по данным Российского индекса научного цитирования

(РИНЦ) И.Ф. Курунов вошел в список 100 самых цитируемых российских ученых-металлургов, заняв 65-е место.

Почетные награды И.Ф. Курунова: знак «За отличные успехи в работе в области высшего образования СССР» (1989), медаль «850 лет Москвы» (1997), медаль «Почетный работник высшего профессионального образования РФ» (2000), медаль «За безупречную службу МИСиС I степени» (2005), почетный золотой знак ОАО «НЛМК» I степени (2009).

Ивана Филипповича всегда отличала активная жизненная позиция: он занимался плаванием, увлекался горными лыжами, осуществлял восхождения на Эльбрус – это вызывало у всех чувство искреннего уважения. Интеллектуал, всегда бодрый и подвижный, с крепким рукопожатием и открытой улыбкой – таким он останется в нашей памяти: учитель, коллега, друг, товарищ, настоящий Человек.

*Коллектив кафедры ЭРПТ НИТУ «МИСиС»  
С.В. Филатов, управляющий директор  
ПАО «НЛМК», выпускник кафедры РТП  
НИТУ «МИСиС»*