

УДК 669.162

## ВОЗДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА СОДЕРЖАНИЕ ГАЗОВ В ЧУГУНЕ

*Грачев В.А., член-корреспондент РАН, д.т.н., профессор,  
главный научный сотрудник (grachev@niipe.com)*

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН  
(119991, Россия, Москва, Ленинский пр., 31)

**Аннотация.** Экспериментально установлено влияние электрического поля на содержание газов в чугуне на основе электрохимических исследований в системе жидкий чугун – шлак – газовая фаза. Автором проведены исследования, имеющие своей конечной целью получение экономнолегированного никелем чугуна, не уступающего по своим механическим и эксплуатационным характеристикам чугуну типа «нирезист». С этой целью исследованы аустенитные чугуны, предварительно выплавленные в индукционной печи с электрокорундовой футеровкой. Приготовленные из полученного чугуна специальные образцы были подвергнуты дальнейшей обработке электрическим полем с целью изучения влияния статического электрического поля на фиксацию атомарного азота в сплаве и, в конечном итоге, на структуру металлической матрицы. Как следует из полученных данных, этот эффект можно усилить приложением электрического поля, причем наложение отрицательного заряда на металл оказывается более эффективным, хотя и при аноде – металле происходит некоторое «удержание» азота в чугуне. Это можно объяснить тем, что в первоначальный момент времени между подвижным (свободным) электродом и поверхностью расплава существует стационарное электрическое поле, в котором заряженные частицы неподвижны в данной системе отчета, что фиксируется включенными в схему амперметрами как отсутствие тока. Наложение статического электрического поля способствует удержанию азота в чугуне. При 8 – 9 % Ni, как показали дальнейшие опыты, необходимо приложить значительное напряжение, чтобы это влияние проявилось. Исследования показали, что вопрос о стабилизации аустенита азотом в чугуне не так прост и, видимо, влияние поля при введении азотированного феррохрома сказывается на разложении нитридов, перезарядке ионов азота и неравновесных условиях их диффузии и выхода в газовую фазу. Это подтверждается большим разбросом в анализах азота. Некоторые образцы содержали 0,04 – 0,05 % N (с введением азотированного феррохрома и «минусом» на металле), но большинство анализов показывают более низкие значения. Для литейного производства представляет также интерес раскисление электрохимическими методами таких сплавов, которые трудно раскислить другими методами, например, алюминиевый чугун. Алюминий является активным элементом, который при неблагоприятной раскладке массопотоков нелегко удалить даже кальцием. Это приводит к появлению в металле включений  $Al_2O_3$ , имеющих плотность, близкую к расплаву, что осложняет их коагуляцию и всплывание. Было опробовано двойное раскисление. После выдержки расплава в течение 1 ч его ЭДС «вернулась» почти к исходному состоянию (0,8 В). Дальнейшее раскисление расплава в течение 15 мин снизило его окисленность в 3 раза по сравнению с начальным. Таким образом, в опытах доказана принципиальная возможность раскисления чугуна и целесообразность двойного раскисления. В итоге предложен способ воздействия электрическим полем на содержание газов в чугуне и способ практического применения электрохимического раскисления железоуглеродистых сплавов.

**Ключевые слова:** содержание газов в чугуне, воздействие электрическим полем, электрохимическое раскисление железоуглеродистых сплавов.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-3-246-251

### ВВЕДЕНИЕ

Применение электрического поля при плавке чугуна с целью торможения или ускорения окислительно-восстановительных процессов было предложено автором в 1977 г. Однако этот способ не нашел практического применения, так как не было изучено влияние его на состав металла и не был установлен механизм процесса [1, 2].

Для чугуна изменение содержания азота может иметь существенное значение, так как он является элементом, стабилизирующим карбиды и, в частности, интересным является его применение для стабилизации аустенита в нержавеющей чугуне [3 – 5].

Учитывая сказанное, в Институте физической химии и электрохимии РАН автором проведены исследования, имеющие своей конечной целью получение экономнолегированного никелем чугуна, не уступающего

по своим механическим и эксплуатационным характеристикам чугуну типа «нирезист». Были исследованы аустенитные чугуны, предварительно выплавленные в индукционной печи с электрокорундовой футеровкой. Приготовленные из полученного чугуна специальные образцы подвергались дальнейшей обработке электрическим полем для изучения влияния статического электрического поля на фиксацию атомного азота в сплаве и, в конечном итоге, на структуру металлической матрицы.

С этой целью собиралась ячейка (рис. 1), состоящая из четырех элементов (алундовых трубок с внешним диаметром 14 мм). В своей нижней части элементы ячейки футерованы огнеупорной массой из окиси алюминия и изолированы друг от друга кварцевыми прокладками с целью создания автономности электрического поля в каждом элементе и исключения, таким образом, их взаимного влияния. Создание электростатических по-

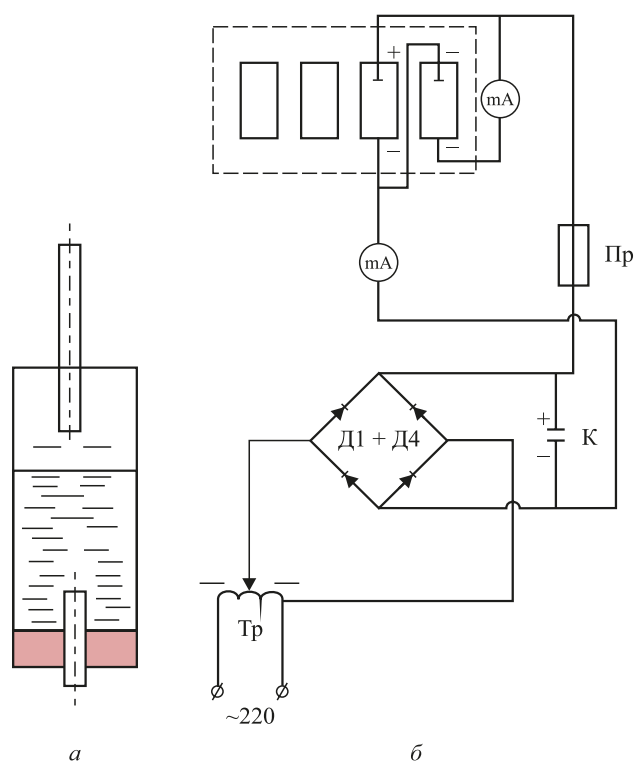


Рис. 1. Ячейка (а) и электрическая схема подключения четырех ячеек (б) для изучения влияния электрического поля на содержание  $N_2$  в чугуна

Fig. 1. The cell (a) and electrical circuit connection diagram for four cells (b) to study the influence of electric field on  $N_2$  content in the cast iron

лей определенной направленности и напряженности осуществлялось с помощью молибденовых электродов диаметром 0,5 мм и блока питания, содержащего регулятор напряжения. Подвод электродов к элементам ячейки осуществлялся также автономно с помощью кварцевых трубок таким образом, чтобы один из них (верхний в каждом элементе) был подвижным, позволяющим создать минимальный зазор между по-

верхностью расплава и самим электродом. Все четыре элемента ячейки содержали навески чугуна исходного состава. Доводка химического состава по хрому и азоту производилась металлическим хромом марки ХО и азотированным феррохромом марки ФХ400НА с содержанием 5,4 % азота. Два элемента ячейки использовались в качестве «свидетелей», один из них имел состав базового чугуна. Второй элемент дополнительно содержал в качестве шихты азотированный феррохром из расчета 0,05 % [N], что имело место и в двух других элементах ячейки, расплав в которых в процессе плавления, выдержки и кристаллизации был подвергнут воздействию электростатического поля противоположной полярности напряжением 240 – 250 В. Все указанные четыре элемента ячейки одновременно находились в высокотемпературной печи марки СУОЛ-0,45·2,5/1,5 М1, работающей в режиме нагрева до 1500 – 1520 °С. Далее производилась выдержка при этой температуре в течение одного часа и охлаждение расплава вместе с печью. Атмосфера аргона изолировала рабочее пространство печи от окружающей среды и исключала, таким образом, ее влияние на результаты эксперимента, предотвращая окисление электродов.

Наложение электрического поля осуществлялось по достижении расплавом температуры перестройки ОЦК-решетки  $\alpha$ -Fe в ГЦК-решетку  $\gamma$ -Fe и электрическое напряжение снималось лишь после полной кристаллизации расплава. О фиксации ионов азота судили косвенно по структуре матрицы с использованием оптического микроскопа МИМ-8М и непосредственно по анализу на  $N_2$ .

Анализ металлической основы экспериментальных чугунов показал (табл. 1) определенное влияние содержания азота на образование открытой  $\gamma$ -области железа.

Рассматривая полученные экспериментальные данные, можно сказать, что подтверждается возможность стабилизации аустенита азотом. Как следует из

Таблица 1

### Влияние электрического поля на структурообразование легированного чугуна

Table 1. Effect of electric field on the alloyed cast iron structuring

Исходные данные		Химический состав, % (вес)								Структура матрицы
индекс плавки	условия опыта	C	Si	Mn	S	P	Ni	Cr	Cu	
043 <sub>1</sub>	Без ввода азотированного FeCr и наложения поля	2,63	1,69	0,74	0,02	0,012	8,90	1,30	5,0	Крупноигльчатый мартенсит
043 <sub>2</sub>	С вводом азотированного FeCr без наложения поля	2,70	1,73	0,74	0,02	0,012	9,00	1,32	5,1	Крупноигльчатый мартенсит + 20 – 30 % аустенита
043 <sub>3</sub>	С вводом азотированного FeCr и наложением «+» на металл	2,60	1,71	0,73	0,02	0,010	8,79	1,40	5,2	Крупноигльчатый мартенсит + 15 – 20 % аустенита
043 <sub>4</sub>	С вводом азотированного FeCr и наложением «-» на металл	2,65	1,70	0,75	0,02	0,013	8,81	1,3	5,1	Крупноигльчатый мартенсит + 60 – 70 % аустенита

полученных данных, этот эффект можно усилить приложением электрического поля, причем наложение отрицательного заряда на металл оказывается более эффективным, хотя и при аноде – металле происходит некоторое «удержание» азота в чугуна. Это можно объяснить тем, что в первоначальный момент времени между подвижным (свободным) электродом и поверхностью расплава существует стационарное электрическое поле, в котором заряженные частицы неподвижны в данной системе отчета, что фиксируется включенными в схему амперметрами как отсутствие тока. При данной схеме подключения разность потенциалов двух произвольных точек расплава равна нулю вследствие того, что омическое сопротивление массы металла достаточно мало и она является эквипотенциальным объемом. Поэтому движение катионов азота ( $N^+$ ) в одном определенном направлении может быть осуществлено лишь под действием внутренних сил. Это имеет место при снижении температуры расплава, когда осуществляется переход железа из парамагнитного состояния в антиферромагнитное, что обусловлено распределением электронов с антипараллельными спинами в  $3d$ -оболочках. Данный процесс сопровождается выделением энергии, превышающей величину, расходуемую на расширение объема при  $\gamma \rightarrow \beta$  ( $\alpha$ )-превращении, и поэтому суммарный тепловой эффект является положительной величиной. Образовавшейся таким образом ОЦК-структуре железа термодинамически невыгодно иметь в своих порах избыток катионов азота, что приводит к выделению части их и последующему всплыванию на поверхность расплава в силу разности удельных весов азота и чугуна, а также воздействия диффузион-

ных сил. Далее, если свободный электрод является анодом, то катионы азота, отталкиваясь от него, стремятся вновь разместиться в кристаллической решетке растворителя, создавая катионное «облако» в расплаве и затрудняя тем самым диффузию оставшихся в октаэдрических порах  $\gamma$ -Fe ионов азота. Исследования по газосодержанию [5 – 16] очень важны для получения качественных сплавов.

Наложение положительного электрического заряда на железоуглеродистый расплав не приводит к желаемому эффекту, поскольку катионы азота при выходе на поверхность раздела металл – газ начинают испытывать воздействие со стороны поля, стремясь преодолеть силы поверхностного натяжения и разрядиться на катоде. При этом происходит увеличение размера  $N^{3+}$  в 16 раз. Учитывая размеры диаметров  $N^{3+}$  и октаэдрической поры ГЦК-решетки  $\gamma$ -Fe, равных соответственно 0,76 и 1,06 Å, можно сделать вывод о невыполнении второго критерия растворимости. Удаление азота также затрудняется, так как он, разряжаясь, имеет большие размеры. Таким образом, наложение статического электрического поля способствует удержанию азота в чугуна. При 8 – 9 % Ni, как показали дальнейшие опыты, необходимо приложить значительное напряжение, чтобы это влияние проявилось. В табл. 2 приведены средние данные по 3 – 5 плавкам каждого состава и по трем образцам из каждой плавки на определение азота. Эти исследования показали, что вопрос о стабилизации аустенита азотом в чугуна не так прост. Видимо, влияние поля при введении азотированного феррохрома сказывается на разложении нитридов, перезарядке ионов азота и неравновесных условиях их диффузии и

Таблица 2

**Влияние введения азотированного феррохрома и электрического поля на содержание азота и структуру никелевого чугуна**

Table 2. Effect of the nitrogenous ferrochrome and electric field on the nitrogen content and nickel cast iron structure

Условия плавки	Содержание никеля, %	Содержание азота, %	Структура, % по площади		
			мартенсит	ледебурит	аустенит
Без поля, без введения азотированного феррохрома	8,1	0,0115	13,00	9,00	72,00
	9,1	0,0058	8,55	–	81,85
С введением азотированного феррохрома, без электрического поля	8,1	0,0186	9,15	5,00	81,85
	9,1	0,0127	–	7,00	87,00
	9,1	0,0140	–	5,48	89,32
С введением азотированного феррохрома, «плюс» на металле, $U = 400$ В	8,1	0,0190	9,80	3,00	87,20
	9,1	0,0176	–	6,20	85,80
То же, «минус» на металле	8,1	0,0190	12,00	5,00	77,00
	9,1	0,0150	–	4,90	87,85
То же, $U = 800$ В, «плюс» на металле	8,1	0,0243	10,35	4,75	79,90
То же, «минус» на металле	8,1	0,0255	11,25	4,35	79,55

выхода в газовую фазу. Это подтверждается большим разбросом в анализах азота. Некоторые образцы содержали 0,04 – 0,05 % N (с введением азотированного феррохрома и «минусом» на металле), но большинство анализов показали более низкие значения. Это подтверждается и последними публикациями по газосодержанию [8 – 15], но приведенные результаты получены впервые.

Высокотемпературные гальванические элементы с твердыми электролитами начали применять для раскисления расплавов и для увеличения их окисленности [2]. Для литейного производства представляет интерес раскисление электрохимическими методами таких сплавов, которые трудно раскислить другими методами, например, алюминиевый чугун. Алюминий является активным элементом, который при неблагоприятной раскладке массопотоков нелегко удалить даже кальцием. Это приводит к появлению в металле включений  $Al_2O_3$ , имеющих плотность, близкую к расплаву, что осложняет их коагуляцию и всплывание.

С целью изучения раскисления чугуна была сконструирована ячейка (рис. 2, а), которая была подклю-

чена в электросхему, показанную на рис. 2, б. В тигле из чистой окиси циркония размещался образец чугуна с высверленными отверстиями для двух колпачков электрохимических ячеек из чистой окиси алюминия и токоподвода к металлу, выполненного из платины. Выбор тигля из  $ZrO_2$ , а колпачков из  $Al_2O_3$ , а не наоборот, объясняется тем, что при первых же опытах в тигле из  $Al_2O_3$  он разложился в связи с резким нарушением равновесия между тиглем и металлом.

Опыты производили в электропечах сопротивления типа СУОЛ 1.1.7/15 МЗ с вертикальным расположением нагревателя. Чугун с 3,5 % С плавил непосредственно в тигле. Колпачки в расплаве были наполнены смесью из 30 % Cr и 70 %  $Cr_2O_3$ . В качестве токоподвода использовали платиновую проволоку толщиной 0,5 мм, изолированную кварцевыми капиллярами. Один из колпачков служил для раскисления, а второй – для измерения активности кислорода в расплаве методом ЭДС. Раскисляющее напряжение 10,5 В получали от стабилизированного выпрямителя. Замеры ЭДС измерительной ячейки осуществляли компенсационным методом с использованием высокоомного потенциостата Р-355. Температуру процесса контролировали термопарами ПП-1 со вторичным прибором ЭПП-09 и поддерживали на уровне  $1450 \pm 10$  °С. Атмосфера в печи окислительная, для предотвращения насыщения ванны металла кислородом с поверхности она была засыпана смесью серебристого графита с 30 % силикокальция. Это позволяло держать расплав в состоянии раскисленности обычными модификаторами.

Ток включали через один час после нагрева ячейки до температуры 1450 °С. Начальный ток при указанных условиях составлял 200 мА. В дальнейшем ток снижался и через 18 мин после начала опыта стабилизировался на значении 42 мА. Кривые изменения ЭДС измерительной ячейки представлены на рис. 3.

Принцип работы электрохимической ячейки для раскисления металла заключается в том, что из-за различия в химических потенциалах кислорода в ванне металла и в электроде сравнения на границах перегородки из твердого электролита возникает разность потенциалов. Приложение к полученному элементу внешнего напряжения, большего по величине, чем ЭДС высокотемпературного элемента, приводит к эффекту уменьшения концентрации кислорода в расплаве.

Из приведенных на рис. 3 данных видно, что по мере пропускания тока через раскисляющую цепь ЭДС в измерительной цепи значительно падает (кривая 2). Поскольку одновременно с электрохимическим раскислением могло протекать раскисление за счет Са, в опытах снималась «фоновая» кривая, т. е. ЭДС ячейки по измерительной цепи без пропускания тока через «раскисляющую цепь».

Установлено, что ЭДС в этом случае колеблется от 0,8 до 0,9 В, что соответствует исходной окисленности расплава. В пределах 15-минутного раскисления

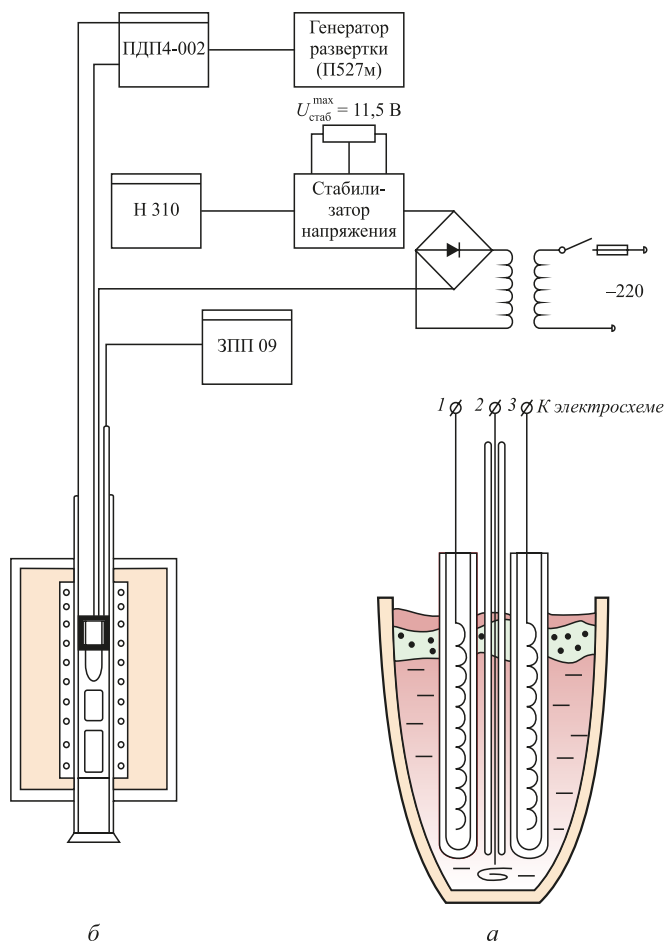


Рис. 2. Схема ячейки для электрохимического раскисления чугуна (а) и электросхема опытной установки (б)

Fig. 2. Scheme of the cell for electrochemical deoxidation of cast iron (а) and electrical circuit diagram of a pilot unit (б)



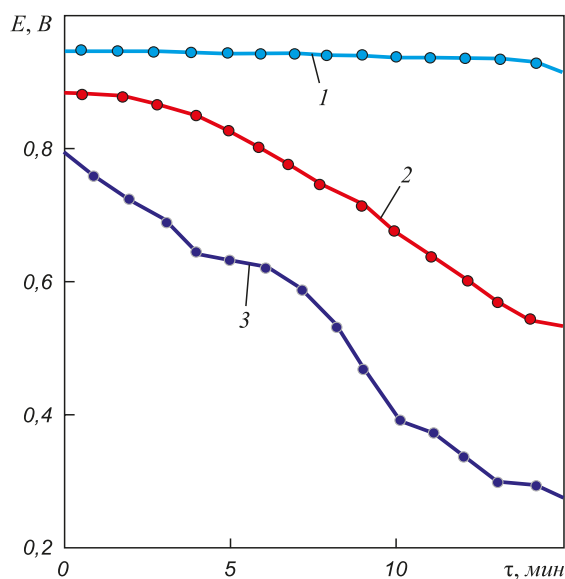


Рис. 3. Изменение окисленности расплава чугуна:  
1 – «фоновая кривая»; 2 – однократное и 3 – двукратное раскисление

Fig. 3. Change of the cast iron melt oxidation:  
1 – initial, 2 – single deoxidation, 3 – double deoxidation

изменение «фоновой» ЭДС показано на рис. 3 кривой 1. Пропускание раскисляющего тока в течение 15 мин (кривая 3) приводит к уменьшению окисленности вдвое. Дальнейшее раскисление малоэффективно. В процессе исследования было опробовано двойное раскисление. После выдержки расплава в течение 1 ч его ЭДС «вернулась» почти к исходному состоянию (0,8 В). Дальнейшее раскисление расплава в течение 15 мин снизило его окисленность в 3 раза по сравнению с начальным (кривая 3). Как известно [9 – 20], газосодержание оказывает серьезное влияние на структурообразование в чугуне.

**Выводы.** В опытах доказана принципиальная возможность раскисления чугуна и целесообразность двойного раскисления, что трудно достигнуть другими методами.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. А. с. 249405. СССР. Способ плавки металла / В.А. Грачев, А.А. Черный и др. Бюл. изобр. 1969. № 25.
2. Грачев В.А. Физико-химические основы плавки чугуна. – М.: Ноосфера, ИФХЭ РАН, 2016. – 238 с.
3. Zhao-cai Wang, Zheng-gen Liu, Jue Tang. Analysis of gas thermodynamic utilization and reaction kinetic mechanism in shaft

- furnace // Journal of Iron and Steel Research, International. 2014. Vol. 2. No. 1. P. 16 – 23.
4. Liang L.K., Che Y.C., Yang H., Li X.W. Metallurgical thermodynamics and kinetics. Northeastern University of Technology Press: Shenyang, 1990. P. 86 – 90.
5. Bonalde A. Henriques A., Manrique M. Kinetic analysis of the iron oxide reduction using hydrogen-carbon monoxide mixtures as reducing agent // ISIJ International. 2005. Vol. 45. No. 9. P. 1255 – 1260.
6. Piotrowski K., Mondal K., Lorethova H. etc. Effect of gas composition on the kinetics of iron oxide reduction in a hydrogen production process // International Journal of Hydrogen Energy. 2005. Vol. 30. No. 15. P. 1543 – 1554.
7. Hu J.G. Development of gas-based shaft furnace direct reduction technology // Proceedings of the 5th Int. Congress on the Science and Technology of Ironmaking. – Shanghai: CSM Press, 2009. P. 1293 – 1296.
8. Liu Y., Zhang Z., Li G. etc. Effect of current on structure and macrosegregation in dual alloy ingot processed by electroslagremelting // Metals. 2017. No. 7(6). P. 185.
9. Huang X., Hu Z., Zhang Y. Effect of small amounts of nitrogen on properties of a Ni-based superalloy // Metallurgical and Materials Transactions A. 1999. Vol. 30. No. 7. P. 1755 – 1761.
10. Fang J. Non-blast furnace ironmaking process and theory. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002. P. 22 – 26.
11. Guo X.L., Yu J.B., Li X. F. etc. Effect of nitrogen content on the microstructure and mechanical properties of a cast nickel-base superalloy // Ironmaking & Steelmaking. 2018. No. 45(3). P. 215 – 223.
12. El-Geassy A.A., Shehata K.A., Ezz S.Y. Mechanism of iron oxide reduction with hydrogen/carbon monoxide mixtures // Trans. International Journal of Hydrogen Energy. 1977. Vol. 17. P. 629.
13. Selan M., Lehrhofer J., Friedrich K. etc. Sponge iron: economic, ecological, technical and process-specific aspects // Journal Power Sources. 1996. Vol. 61. No. 1 – 2. P. 247 – 253.
14. Kopfle J., Hunter R. Direct reduction's role in the world steel industry // Ironmak. Steelmak. 2008. Vol. 35. P. 254 – 259.
15. HYL Technologies Inc., HYL III Status and Trends. Monterrey, Mexico, 2005.
16. Midrex Technologies Inc., 2005 World Direct Reduction Statistics. Charlotte, USA. 2006.
17. Holloway Paul H., Vaidyanathan P.N. Characterization of Metals and Alloys (Materials Characterization Series). Momentum Press, 2009. – 310 p.
18. Hans Conrad. Enhanced phenomena in metals with electric and magnetic fields: I Electric fields // Materials Transactions. 2005. Vol. 46. No. 6. P. 1083 – 1087.
19. Riyadh O. Hussein, Derek O. Northwood. Production of anti-corrosion coatings on light alloys (Al, Mg, Ti) by plasma-electrolytic oxidation (PEO) // Developments in Corrosion Protection. In Tech. 2014. P. 201 – 239.
20. Jun Wang, H. Conrad. Effect of electric field on solute solubility in Al alloys measured by Hardness // Materials Science and Technology. 2012. Vol. 28. No. 9 – 10. P. 1198 – 1201.

Поступила в редакцию 25 января 2017 г.  
После доработки 12 февраля 2018 г.  
Принята к публикации 25 ноября 2018 г.

#### EFFECT OF ELECTRIC FIELD ON GAS CONTENT OF CAST IRON

V.A. Grachev

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS  
(IPCE RAS), Moscow, Russia

**Abstract.** The effect of electric field on the gas content of cast iron has been experimentally established on the basis of electrochemical studies in the system “liquid cast iron – slag – gas phase”. The author has carried out the studies aimed at obtaining cast iron sparingly alloyed with

nickel, equal to Ni-resist cast iron in its mechanical and performance characteristics. For this purpose, austenitic cast irons melted in induction furnace with electrocorundum lining have been studied. Samples prepared from the obtained cast iron have been subjected to further treatment with electric field in order to research the influence of static electric field on fixation of atomic nitrogen in the alloy, and ultimately, on the structure of metal matrix. According to the experimental data, the effect can be enhanced by application of electric field. The application of negative charge to metal appears to be more effective, although, in case of anode metal, certain “capture” of nitrogen in cast iron also occurs. This may be explained by the fact that, at the initial moment of time, there is a stationary electric field between the movable (free) electrode and surface of the melt, where the charged particles are stationary in this reference frame, which is registered as no current by amperemeters integrated in the circuit. The application of static electric field facilitates capture of nitrogen in cast iron. According to further experiments, at 8–9 % of Ni, it is necessary to apply significant voltage for the manifestation of this influence. The studies have shown that the issue of stabilizing austenite with nitrogen in cast iron was not so simple, and, apparently, the influence of the field in case of the introduction of nitrated ferrochrome affected decomposition of nitrides, recharging of nitrogen ions, and non-equilibrium conditions of their diffusion and transition to gaseous phase. It was confirmed by a wide variation of the results of nitrogen analyses. Some samples have shown 0.04–0.05 % of N (with the introduction of nitrated ferrochrome, and a “minus” applied to metal), but most analyses have indicated considerably lower values. For foundry industry, electrochemical deoxidation of alloys that are difficult to deoxidize by other methods, e.g. aluminum cast iron alloy, is of particular interest. Aluminum is an active element, which, in case of unfavorable arrangement of mass flows, is difficult to remove even using calcium. It leads to the emergence of  $Al_2O_3$  inclusions in metal with the density close to melt, which complicates their coagulation and emulsion. A double deoxidation has been tried. After the melt’s exposure lasted for 1 hour, its EMF has almost “returned” to its initial state (0.8 V). The subsequent deoxidation of melt for 15 minutes facilitated three-fold decrease in oxidation degree as compared to the initial one. Thus, the possibility of electrochemical deoxidation of iron-carbon melts and expediency of double deoxidation have been experimentally proved. As a result, the method of applying electric field in order to change the gas content of cast iron, as well as the method of practical application of electrochemical deoxidation of iron-carbon alloys have been suggested.

**Keywords:** gas content of cast iron, electric field application, electrochemical deoxidation, iron-carbon alloy.

**DOI:** 10.17073/0368-0797-2019-3-240-251

## REFERENCES

1. Grachev V.A., Chernyi A.A. etc. *Sposob plavki metalla* [Method of metal smelting]. Certificate of authorship USSR no. 249405. *Byulleten' izobretenii*. 1969, no. 25. (In Russ.).
2. Grachev V.A. *Fiziko-khimicheskie osnovy plavki chuguna* [Physical and chemical basics of cast iron smelting]. Moscow: Noosfera, IFKhE RAN, 2016, 238 p. (In Russ.).
3. Zhao-cai Wang, Zheng-gen Liu, Jue Tang. Analysis of gas thermodynamic utilization and reaction kinetic mechanism in shaft furnace. *Journal of Iron and Steel Research, International*. 2014, vol. 2, no. 1, pp. 16–23.

4. Liang L.K., Che Y.C., Yang H., Li X.W. *Metallurgical thermodynamics and kinetics*. Northeastern University of Technology Press: Shenyang, 1990, pp. 86–90.
5. Bonalde A., Henriques A., Manrique M. Kinetic analysis of the iron oxide reduction using hydrogen-carbon monoxide mixtures as reducing agent. *ISIJ International*. 2005, vol. 45, no. 9, pp. 1255–1260.
6. Piotrowski K., Mondal K., Lorethova H., Stonawski L., Szymański T., Wiltowski T. Effect of gas composition on the kinetics of iron oxide reduction in a hydrogen production process. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2005, vol. 30, no. 15, pp. 1543–1554.
7. Hu J.G. Development of gas-based shaft furnace direct reduction technology. In: *Proceedings of the 5th Int. Congress on the Science and Technology of Ironmaking*. Shanghai: CSM Press, 2009, pp. 1293–1296.
8. Liu Y., Zhang Z., Li G., Wang Q., Wang L., Li B. Effect of current on structure and macrosegregation in dual alloy ingot processed by electrosag remelting. *Metals*. 2017, no. 7(6), p. 185.
9. Huang X., Hu Z., Zhang Y. Effect of small amounts of nitrogen on properties of a Ni-based superalloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1999, vol. 30, no. 7, pp. 1755–1761.
10. Fang J. *Non-blast Furnace Ironmaking Process and Theory*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002, pp. 22–26.
11. Guo X.L., Yu J.B., Li X.F., Hou Y., Ren Z.M. Effect of nitrogen content on the microstructure and mechanical properties of a cast nickel-base superalloy. *Ironmaking & Steelmaking*. 2018, no. 45(3), pp. 215–223.
12. El-Geassy A.A., Shehata K.A., Ezz S.Y. Mechanism of iron oxide reduction with hydrogen/carbon monoxide mixtures. *Trans. International Journal of Hydrogen Energy*. 1977, vol. 17, p. 629.
13. Selan M., Lehrhofer J., Friedrich K., Kordesch K., Simader G. Sponge iron: economic, ecological, technical and process-specific aspects. *Journal Power Sources*. 1996, vol. 61, no. 1-2, pp. 247–253.
14. Kopfle J., Hunter R. Direct reduction’s role in the world steel industry. *Ironmak. Steelmak.* 2008, vol. 35, pp. 254–259.
15. *HYL Technologies Inc., HYL III Status and Trends*. Monterrey, Mexico, 2005.
16. *Midrex Technologies Inc., 2005 World Direct Reduction Statistics*. Charlotte, USA, 2006.
17. Holloway Paul H., Vaidyanathan P.N. *Characterization of Metals and Alloys (Materials Characterization Series)*. Momentum Press, 2009, 310 p.
18. Hans Conrad. Enhanced phenomena in metals with electric and magnetic fields: I Electric fields. *Materials Transactions*. 2005, vol. 46, no. 6, pp. 1083–1087.
19. Riyad O. Hussein, Derek O. Northwood. Production of anti-corrosion coatings on light alloys (Al, Mg, Ti) by plasma-electrolytic oxidation (PEO). In: *Developments in Corrosion Protection. InTech*, 2014, pp. 201–239.
20. Jun Wang, H. Conrad. Effect of electric field on solute solubility in Al alloys measured by Hardness. *Materials Science and Technology*. 2012, vol. 28, no. 9-10, pp. 1198–1201.

## Information about the author:

**V.A. Grachev**, Corresponding Member of Russian Academy of Sciences (RAS), Dr. Sci. (Eng.), Professor, Chief Researcher  
(eco.moskvitina@mail.ru)

Received January 25, 2017  
Revised February 12, 2018  
Accepted November 25, 2018