

ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 63 Номер 3-4 2020

Фундаментальные проблемы и перспективы использования титанового сырья в России

○ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

РАЗМЕР КАПЕЛЬ МЕТАЛЛА, ОБРАЗОВАННЫХ НА ПУЗЫРЕ ГАЗА-ВОССТАНОВИТЕЛЯ ПРИ БАРБОТАЖЕ ОКСИДНОГО РАСПЛАВА

НАУЧНЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ МЕТОДОМ РЕЗОНАНСНО-ПУЛЬСИРУЮЩЕГО РАФИНИРОВАНИЯ

○ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ РАФИНИРОВАНИЯ ЖИДКОЙ СТАЛИ КОМПЛЕКСНЫМ СПЛАВОМ, СОДЕРЖАЩИМ La-Ce-Al

ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЕ СПЛАВЫ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ СОСТАВОВ ДУПЛЕКСНЫХ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ

○ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

О СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕХОДАХ В СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ РАСПЛАВАХ



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

№ 3-4, 2020

Издается с января 1958 г. ежемесячно

Том 63

ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Главный редактор: ЛЕОНТЬЕВ Л.И.
(Российская Академия Наук, г. Москва)

Заместитель главного редактора: ПРОТОПОПОВ Е.В.
(Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк)

Члены редакционной коллегии:

АЛЕШИН Н.П. (Российская Академия Наук, г. Москва)
АСТАХОВ М.В. (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)
АШИХМИН Г.В. (ОАО «Институт Цветмет-обработка», г. Москва)
БАЙСАНОВ С.О. (Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева, г. Караганда, Республика Казахстан)
БЕЛОВ В.Д. (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)
БРОДОВ А.А., редактор раздела «**Экономическая эффективность металлургического производства**» (ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», г. Москва)
ВОЛЫНКИНА Е.П. (Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк)
ГЛЕЗЕР А.М. (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)
ГОРБАТЮК С.М. (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)
ГРИГОРОВИЧ К.В., редактор раздела «**Металлургические технологии**» (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва)
ГРОМОВ В.Е. (Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк)
ДМИТРИЕВ А.Н. (Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург)
ДУБ А.В. (ЗАО «Наука и инновации», г. Москва)
ЖУЧКОВ В.И. (Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург)
ЗИНГЕР Р.Ф. (Институт Фридриха-Александра, Германия)
ЗИНИГРАД М. (Институт Ариэля, Израиль)
ЗОЛОТУХИН В.И. (Тульский государственный университет, г. Тула)
КОЛМАКОВ А.Г. (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва)

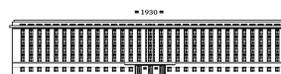
КОЛОКОЛЬЦЕВ В.М. (Магнитогорский государственный технический университет, г. Магнитогорск)
КОСТИНА М.В. (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва)
КОСЫРЕВ К.Л. (АО «НПО «ЦНИИТМаш», г. Москва)
КУРГАНОВА Ю.А. (МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва)
КУРНОСОВ В.В. (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)
ЛИНН Х. (ООО «Линн Хай Терм», Германия)
ЛЫСАК В.И. (Волгоградский государственный технический университет, г. Волгоград)
МЕШАЛКИН В.П. (Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, г. Москва)
МУЛЮКОВ Р.Р. (ФГБУН Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа)
МЫШЛЯЕВ Л.П. (Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк)
НИКУЛИН С.А. (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)
НУРУМГАЛИЕВ А.Х. (Карагандинский государственный индустриальный университет, г. Караганда, Республика Казахстан)
ОСТРОВСКИЙ О.И. (Университет Нового Южного Уэльса, Сидней, Австралия)
ПИЕТРЕЛЛИ ЛОРИС (Итальянское национальное агентство по новым технологиям, энергетике и устойчивому экономическому развитию, Рим, Италия)
ПОДГОРОДЕЦКИЙ Г.С., редактор раздела «**Ресурсосбережение в черной металлургии**» (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)
ПЫШМИНЦЕВ И.Ю., редактор раздела «**Инновации в металлургическом и лабораторном оборудовании, технологиях и материалах**» (Российский научно-исследовательский институт трубной промышленности, г. Челябинск)

РАШЕВ Ц.В., редактор раздела «**Стали особого назначения**» (Академия наук Болгарии, Болгария)
РУДСКОЙ А.И. (Санкт-Петербургский Политехнический Университет Петра Великого, г. Санкт-Петербург)
СИВАК Б.А. (АО АХК «ВНИИМТМАШ», г. Москва)
СИМОНЯН Л.М., редактор раздела «**Экология и рациональное природопользование**» (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)
СМИРНОВ Л.А. (ОАО «Уральский институт металлов», г. Екатеринбург)
СОЛОДОВ С.В., редактор раздела «**Информационные технологии и автоматизация в черной металлургии**» (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)
СПИРИН Н.А. (Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург)
ТАНГ ГУОИ (Институт перспективных материалов университета Циньхуа, г. Шеньжень, Китай)
ТЕМЛЯНЦЕВ М.В. (Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк)
ФИЛОНОВ М.Р., редактор раздела «**Материаловедение**» (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)
ЧУМАНОВ И.В. (Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск)
ШЕШУКОВ О.Ю. (Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург)
ШПАЙДЕЛЬ М.О. (Швейцарская академия материаловедения, Швейцария)
ЮРЬЕВ А.Б. (ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК», г. Новокузнецк)
ЮСУПОВ В.С. (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва)

Учредители:



Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»



Сибирский государственный индустриальный университет

Настоящий номер журнала подготовлен к печати
Национальным исследовательским технологическим университетом «МИСиС»

Адреса редакции:

119991, Москва, Ленинский пр-т, д. 4
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Тел.: (495) 638-44-11, (499) 236-14-27
E-mail: fermet.misis@mail.ru, ferrous@misis.ru
www.fermet.misis.ru

654007, Новокузнецк, 7,
Кемеровской обл., ул. Кирова, д. 42
Сибирский государственный индустриальный университет,
Тел.: (3843) 74-86-28
E-mail: redjivz@sibsiiu.ru

Журнал «Известия ВУЗов. Черная металлургия» по решению ВАК входит в «Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата наук».

Журнал «Известия ВУЗов. Черная металлургия» индексируется в международной базе данных Scopus.

Журнал «Известия ВУЗов. Черная металлургия» зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи и массовых коммуникаций ПИ № ФС77-35456

IZVESTIYA

VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA

IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY

Editor-in-Chief: LEONT'EV L.I.
(Russian Academy of Sciences, Moscow)

Deputy Editor-in-Chief: PROTOPOPOV E.V.
(Siberian State Industrial University, Novokuznetsk)

Editorial Board:

N.P. ALESHIN (Russian Academy of Sciences, Moscow)
G.V. ASHIKHMIN (JSC "Institute
Tsvetmetobrabotka", Moscow)

M.V. ASTAKHOV (National Research Technological
University "MISIS", Moscow)

S.O. BAISANOV (Abishev Chemical-Metallurgical
Institute, Karaganda, Republic of Kazakhstan)

V.D. BELOV (National Research Technological
University "MISIS", Moscow)

A.A. BRODOV, Editor of the section "**Economic efficiency of metallurgical production**" (IP Bardin Central
Research Institute for Ferrous Metallurgy, Moscow)

I.V. CHUMANOV (South Ural State Research
University, Chelyabinsk)

A.N. DMITRIEV (Institute of Metallurgy, Ural
Branch of the Russian Academy of Sciences, Ural Federal
University, Ekaterinburg)

A.V. DUB (JSC "Science and Innovations", Moscow)

M.R. FILONOV, Editor of the section "**Material science**" (National Research Technological University
"MISIS", Moscow)

A.M. GLEZER (National Research Technological
University "MISIS", Moscow)

S.M. GORBATYUK (National Research Technological
University "MISIS", Moscow)

K.V. GRIGOROVICH, Editor of the section "**Metallurgical Technologies**" (Baikov Institute of Metallurgy and
Materials Science of RAS, Moscow)

V.E. GROMOV (Siberian State Industrial University,
Novokuznetsk)

A.G. KOLMAKOV (Baikov Institute of Metallurgy and
Materials Science of RAS, Moscow)

V.M. KOLOKOL'TSEV (Magnitogorsk State Technical
University, Magnitogorsk)

M.V. KOSTINA (Baikov Institute of Metallurgy and
Materials Science of RAS, Moscow)

K.L. KOSYREV (JSC "NPO "TSNIITMash", Moscow)

YU.A. KURGANOVA (Bauman Moscow State
Technical University, Moscow)

V.V. KURNOSOV (National Research Technological
University "MISIS", Moscow)

H. LINN (Linn High Therm GmbH, Hirschbach,
Germany)

V.I. LYSAK (Volgograd State Technical University,
Volgograd)

V.P. MESHALKIN (D.I. Mendeleev Russian Chemical-
Technological University, Moscow)

R.R. MULYUKOV (Institute of Metals Superplasticity
Problems of RAS, Ufa)

L.P. MYSHLYAEV (Siberian State Industrial
University, Novokuznetsk)

S.A. NIKULIN (National Research Technological
University "MISIS", Moscow)

A.KH. NURUMGALIEV (Karaganda State Industrial
University, Karaganda, Republic of Kazakhstan)

O.I. OSTROVSKI (University of New South Wales,
Sidney, Australia)

LORIS PIETRELLI (Italian National Agency for
New Technologies, Energy and Sustainable Economic
Development, Rome, Italy)

G.S. PODGORODETSKII, Editor of the section
"**Resources Saving in Ferrous Metallurgy**" (National
Research Technological University "MISIS", Moscow)

I.YU. PYSHMINTSEV, Editor of the section
"**Innovations in metallurgical industrial and
laboratory equipment, technologies and materials**"
(Russian Research Institute of the Pipe Industry,
Chelyabinsk)

TS.V. RASHEV, Editor of the section "**Superduty steel**"
(Bulgarian Academy of Sciences, Bulgaria)

A.I. RUDSKOI (Peter the Great Saint-Petersburg
Polytechnic University, Saint-Petersburg)

O.YU. SHESHUKOV (Ural Federal University,
Ekaterinburg)

L.M. SIMONYAN, Editor of the section "**Ecology
Rational Use of Natural Resources**" (National Research
Technological University "MISIS", Moscow)

R.F. SINGER (Friedrich-Alexander University, Germany)

B.A. SIVAK (VNIIMETMASH Holding Company,
Moscow)

L.A. SMIRNOV (OJSC "Ural Institute of Metals",
Ekaterinburg)

S.V. SOLODOV, Editor of the section "**Information
Technologies and Automatic Control in Ferrous
Metallurgy**" (National Research Technological University
"MISIS", Moscow)

M. SPEIDEL (Swiss Academy of Materials, Switzerland)

N.A. SPIRIN (Ural Federal University, Ekaterinburg)

TANG GUOI (Institute of Advanced Materials of
Tsinghua University, Shenzhen, China)

M.V. TEMPLYANTSEV (Siberian State Industrial
University, Novokuznetsk)

E.P. VOLYNKINA (Siberian State Industrial
University, Novokuznetsk)

A.B. YUR'EV (OJSC "ZSMK", Novokuznetsk)

V.S. YUSUPOV (Baikov Institute of Metallurgy and
Materials Science of RAS, Moscow)

V.I. ZHUCHKOV (Institute of Metallurgy, Ural
Branch of the Russian Academy of Sciences, Ural Federal
University, Ekaterinburg)

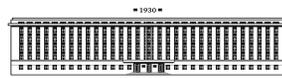
M. ZINIGRAD (Ariel University, Israel)

V.I. ZOLOTUKHIN (Tula State University, Tula)

Founders:



National Research Technological University "MISIS"



Siberian State Industrial University

This issue of the journal was prepared by
National Research Technological University "MISIS"

Editorial Addresses:

119991, Moscow, Leninskii prosp., 4
National Research Technological University "MISIS",
Tel.: +7 (495) 638-44-11, +7 (499) 236-14-27
E-mail: fermet.misis@mail.ru, ferrous@misis.ru
www.fermet.misis.ru

654007, Novokuznetsk, Kemerovo region,
Kirova str., 42
Siberian State Industrial University,
Tel.: +7 (3843) 74-86-28
E-mail: redjizvz@sibsiu.ru

Journal "Izvestiya VUZov. Chernaya Metallurgiya = Izvestiya. Ferrous metallurgy" is included in the "List of the leading peer-reviewed scientific journals and publications, in which should be published major scientific results of dissertations for the degree of doctor and candidate of sciences" by the decision of the Higher Attestation Commission.

The journal "Izvestiya VUZov. Chernaya Metallurgiya = Izvestiya. Ferrous metallurgy" is indexed in Scopus.

Journal "Izvestiya VUZov. Chernaya Metallurgiya = Izvestiya. Ferrous metallurgy" is registered
in Federal Service for Supervision in the Sphere of Mass Communications **PI number FS77-35456**

СОДЕРЖАНИЕ

- Садыхов Г.Б. Фундаментальные проблемы и перспективы использования титанового сырья в России 178

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

- Вусихис А.С., Селиванов Е.Н., Леонтьев Л.И., Ченцов В.П. Размер капель металла, образованных на пузыре газа-восстановителя при барботаже оксидного расплава 195
- Горкуша Д.В., Комолова О.А., Григорович К.В., Алпатов А.В., Арсенкин А.М. Исследование критериальных параметров достижения ВН-эффекта в сверхнизкоуглеродистых сталях для глубокой вытяжки 201
- Жучков В.И., Леонтьев Л.И., Заякин О.В. Использование российского рудного сырья для производства ферросплавов 211
- Лубяной Д.А., Толстикова Ю.А., Маркидонов А.В., Кузин Е.Г., Буймов Д.В. Научные и технологические основы внепечной обработки методом резонансно-пульсирующего рафинирования 218
- Потапова М.В., Бигеев В.А., Харченко А.С., Потапов М.Г., Соколова Е.В. Исследование технологии переработки титаномагнетитовых руд Суоямского месторождения 225

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

- Католиков В.Д., Логачев И.А., Щукина Л.Е., Семин А.Е. Термодинамика растворимости азота в сплавах на базе никеля в условиях плазменно-дугового переплава 231
- Михайлов Г.Г., Макровец Л.А., Самойлова О.В. Термодинамический анализ процессов рафинирования жидкой стали комплексным сплавом, содержащим La–Ce–Al 238
- Ремпель А.А., Гельчинский Б.Р. Высокоэнтропийные сплавы: получение, свойства, практическое применение 248
- Казakov А.А., Житенев А.И., Федоров А.С., Фомина О.В. Прогнозирование перспективных составов дуплексных коррозионностойких сталей 254

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

- Чикова О.А. О структурных переходах в сложнoleгированных расплавах 261

В ПОРЯДКЕ ДИСКУССИИ

- Рошин В.Е., Рошин А.В. Общая электронная теория восстановления (окисления) металлов 271

CONTENTS

- G.B. Sadykhov Fundamental problems and prospects for the use of titanium raw materials in Russia 178

METALLURGICAL TECHNOLOGIES

- A.S. Vusikhis, E.N. Selivanov, L.I. Leont'ev, V.P. Chentsov Size of metal drops formed on a bubble of reducing gas at oxide melt barbotage 195
- D.V. Gorkusha, O.A. Komolova, K.V. Grigorovich, A.V. Alpatov, A.M. Arsenkin Criteria for achieving the BH effect in ultra-low carbon steels for deep drawing 201
- V.I. Zhuchkov, L.I. Leont'ev, O.V. Zayakin Application of Russian ore raw materials to ferroalloys production 211
- D.A. Lubyanoi, Yu.A. Tolstikova, A.V. Markidonov, E.G. Kuzin, D.V. Buimov Scientific and technological bases of ladle processing by resonant-pulsating refining 218
- M.V. Potapova, V.A. Bigeev, A.S. Kharchenko, M.G. Potapov, E.V. Sokolova Refining technology for titanomagnetite ores from Suoyamskoe deposit 225

PHYSICO-CHEMICAL BASICS OF METALLURGICAL PROCESSES

- V.D. Katolikov, I.A. Logachev, L.E. Shchukina, A.E. Semin Thermodynamics of nitrogen solubility in nickel-based alloys at plasma-arc remelting 231
- G.G. Mikhailov, L.A. Makrovets, O.V. Samoilova Thermodynamic analysis of liquid steel refining by complex alloy containing La–Ce–Al 238
- A.A. Rempel', B.R. Gel'chinskii High-entropy alloys: preparation, properties and practical application 248
- A.A. Kazakov, A.I. Zhitenev, A.S. Fedorov, O.V. Fomina Forecasting the perspective compositions of duplex stainless steels 254

MATERIAL SCIENCE

- O.A. Chikova Structural transitions in complexly alloyed melts 261

IN THE ORDER OF DISCUSSION

- V.E. Roshchin, A.V. Roshchin General electron theory of reduction and oxidation of metals 271

В номере опубликованы материалы
**Международной научной конференции
«ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ»**

имени академика А.М. САМАРИНА,
Москва, 25 – 28 ноября 2019 г.

С именем академика Александра Михайловича Самарина связано становление и развитие в нашей стране фундаментальных исследований в области теоретических основ металлургических процессов, широкое внедрение научных исследований в практику металлургических производств. Международная конференция «Физико-химические основы металлургических процессов» имени академика А.М. Самарина, проходившая 25 – 28 ноября 2019 г. в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), отпраздновала свое семидесятилетие. Организаторами конференции выступали: Министерство науки и высшего образования Российской Федерации; Российская академия наук; Научный совет РАН по металлургии и металловедению, ИМЕТ РАН. Председателями организационного комитета конференции были академик К.А. Солнцев, академик Л.И. Леонтьев, член-корреспондент РАН Комлев В.С.; заместителями председателя – академик К.В. Григорович и д.т.н. В.Я. Дашевский; ученым секретарем – к.т.н. О.А. Комолова.

Участники конференции отметили 90-летие со дня рождения выдающегося ученого – металлурга и организатора науки академика Николая Павловича Лякишева, который с 1987 по 2004 гг. работал директором и в последующие годы научным руководителем Института металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, был председателем оргкомитета Самаринской конференции (1991, 2002 гг.) и активным ее участником. До прихода в ИМЕТ РАН Н.П. Лякишев с 1975 по 1987 гг. проработал директором ведущего научно-исследовательского института металлургической отрасли ЦНИИчермет имени И.П. Бардина. В своих трудах он разрабатывал теорию селективного окисления и восстановления оксидов из многокомпонентных систем на основе термодинамики и кинетики углевосстановительных и металлокерамических процессов. К его основным научным достижениям следует отнести: создание серии экономнолегированных хладостойких сталей для магистральных газопроводов северного исполнения и технологические процессы их промышленного производства; внедрение в металлургию процессов прямого



(бездоменного) получения железа и др. Николай Павлович был многогранной личностью, обладал природным умом, огромной работоспособностью, обаянием, удивительными душевными качествами и доброжелательным отношением к людям, был прекрасным руководителем и вызывал искреннее уважение своих коллег.

В рамках тематики конференции работали следующие научные секции: «Физикохимия металлических расплавов», «Процессы производства стали и сплавов», «Процессы производства ферросплавов», «Процессы рафинирования и внепечная обработка расплавов», «Информационные технологии в металлургии», «Новые процессы производства стали и сплавов и аддитивные технологии», «Экологические аспекты металлургического производства и рециклинг материалов». Обширная программа конференции включала девять пленарных докладов, 87 устных и 19 стендовых. Доклады представляли ученые из различных городов Российской Федерации и зарубежья: Москва, Санкт-Петербург, Екатеринбург, Магнитогорск, Череповец, Челябинск, Нижний-Тагил, Выкса, Кулебаки, Прокопьевск, Электросталь, Черноголовка, Златоуст, Глазов, Аша, Томск, Королев, Караганда и т.д. Были представители из большинства ведущих научных организаций и металлургических предприятий нашей страны и зарубежья: ИМЕТ РАН, Института металлургии УрО РАН, ИФТТ РАН, Института струк-

турной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, ГНЦ ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина», АО «НПО "ЦНИИТМАШ"», Химико-металлургического института им. Ж. Абишева (Республика Казахстан), ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», НИТУ «МИСиС», Выксунского филиала НИТУ «МИСиС», Старооскольского технологического института им. А.А. Угарова (филиала НИТУ «МИСиС»), Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова, ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)», ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (Национальный исследовательский университет)» филиала в г. Златоуст, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Томского государственного университета, ФГБОУ ВО «Государственный университет управления», Кузбасского государственного технического университета им. Т.Ф. Горбачева (филиал в г. Прокопьевске), Российского университета дружбы народов, ПАО «Северсталь», ПАО «ЧМК», ПАО «ММК», ПАО «ТМК», АО «Выксунский металлургический завод», ПАО «Ашинский металлургический завод», ПАО «Русполимет», ООО «Гранком», АО «Металлургический завод





"Электросталь"», АО «Чепецкий механический завод», ОАО «Композит», ООО «Группа "Магnezит"», ОАО «УИМ», ООО «ВПО Сталь», МВТ ИНЖИНИРИНГ, АО «ВНИИХТ», ООО НПП Технология, Издательский дом «Руда и Металлы», ИД «Панорама» и т.д.

В вышедшем в 2019 г. сборнике трудов конференции было включено 106 докладов.

Участники конференции поздравили Григоровича Константина Всеволодовича и Ремпеля Андрея Андреевича с избранием в академики РАН.

УДК 553.494

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТИТАНОВОГО СЫРЬЯ В РОССИИ*

Садыхов Г.Б., д.т.н., заведующий лабораторией проблем металлургии комплексных руд
им. академика И.П. Бардина (sadykhov@imet.ac.ru)

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
(119991, Россия, Москва, Ленинский пр. 49)

Аннотация. Приводится детальный анализ результатов исследований по использованию различных видов титанового сырья из месторождений России: коренные (титаномагнетитовые, ильменит-титаномагнетитовые), метаморфизованные (погребенные лейкоксеновые и ильменит-лейкоксеновые песчаники) и комплексные циркон-рутил-ильменитовые россыпи. Все месторождения титана в России отличаются низким качеством руды, не отвечающим по технологическим свойствам требованиям производства пигментного TiO_2 и металлического титана. В коренных месторождениях основными составляющими являются титаномагнетиты, содержащие от 3 до 17 % TiO_2 . Ильменит находится в подчиненном положении. Лейкоксеновые песчаники Ярегского месторождения отличаются высоким содержанием титана (около 10 % TiO_2), но при их обогащении известными методами получают низкокачественные высококремнистые лейкоксеновые концентраты, содержащие 40 – 50 % TiO_2 , с существенными потерями титана. Пижемские ильменит-лейкоксеновые песчаники содержат 3 – 10 % TiO_2 . Основными титаносодержащими фазами являются псевдорутил $Fe_2O_3 \cdot 3TiO_2$ и лейкоксен. Цементирующей связкой зерен в песчаниках является сидерит с магнитными свойствами, что сильно снижает степень раскрытия минералов при дроблении и ухудшает условия обогащения руды в целом. Ильменитоносные россыпи состоят из мелкозернистого вкрапленного ильменита и труднообогатимы. Комплексные циркон-рутил-ильменитовые россыпи заражены хромом и другими нежелательными примесями, что не позволяет существующими методами обогащения получить кондиционный ильменитовый концентрат. Обсуждаются основные проблемы использования труднообогатимых титановых руд всех вышеуказанных типов месторождений и научно-обоснованные пути их решения, которые направлены на получение качественного сырья для производства металлического титана и пигментного TiO_2 с одновременным извлечением других ценных составляющих. Особое внимание уделено исследованиям по использованию массового комплексного сырья – титаномагнетитов, которые выделены в три поэтапных направления, продолжающихся в течение примерно 200 лет – с начала XIX века по настоящее время.

Ключевые слова: труднообогатимое титановое сырье, титаномагнетитовые руды, лейкоксеновые песчаники Ярегского месторождения, ильменит-лейкоксеновые песчаники Пижемского месторождения, циркон-рутил-ильменитовые россыпи, ванадиевый чугунок, гранулированный чугунок, ванадиевый шлак, титановый шлак, искусственный рутил, доменная плавка, электроплавка, восстановительный обжиг, окислительный обжиг шлака, селективное извлечение ванадия, магнитная сепарация, автоклавное выщелачивание.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-3-4-178-194

ВВЕДЕНИЕ

Основным потребителем титанового сырья (около 90 %) является производство пигментного диоксида титана. На долю производства металлического титана приходится около 5 – 7 %, остальное сырье используется для производства ферротитана и изготовления обмазки сварочных электродов. Мировые мощности пигментного TiO_2 составляют примерно 7,5 млн т в год. В России производство пигментного TiO_2 практически отсутствует.

Россия располагает крупными месторождениями титанового сырья [1]. По объему разведанных запасов она занимает ведущее место в мире. Около 55 % утвержденных запасов приходится на коренные месторождения, 40 % – на метаморфизованные, остальное – на россыпные. Коренные месторождения представлены в основном титаномагнетитовыми (Чинейское,

Пудожгорское, Подлысанское месторождения и др.) и ильменит-титаномагнетитовыми (Медведевское, Копанское, Кручининское, Куранахское месторождения и др.) рудными типами [1, 2]. Типичными представителями метаморфизованных титановых месторождений в России являются погребенные лейкоксеновые песчаники Ярегского и ильменит-лейкоксеновые песчаники Пижемского месторождений. К третьей группе относятся ильменитоносные (Тулунское, Николаевское месторождения) и комплексные циркон-рутил-ильменитовые россыпи в Европейской части России (Центральное, Лукояновское, Бешпагирское месторождения) и в Западной Сибири (Туганское, Георгиевское, Тарское и Ордынское месторождения). Однако руды почти всех титановых месторождений России по технологическим свойствам не отвечают требованиям производства пигментного TiO_2 и металлического титана, поэтому лакокрасочная промышленность страны, а также крупное предприятие Березниковский ТМК работают на импортном сырье.

* Работа выполнена по государственному заданию № 075-00746-19-00.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ

ТИТАНОМАГНЕТИТОВ

В коренных титановых месторождениях основным рудным минералом является титаномагнетит, содержащий от 3 до 17 % TiO_2 [1, 2]. Ильменит в таких рудах в основном находится в подчиненном положении, либо практически отсутствует. Поэтому для разработки коренных месторождений на первый план выдвигается решение проблемы использования основных составляющих руд – титаномагнетитов, особенно с высоким содержанием титана.

Исследования по переработке титаномагнетитов продолжаются около двух веков, но проблема их использования в качестве массового комплексного сырья до сих пор не решена. Эти исследования поэтапно можно разделить на три направления:

- первое – с начала XIX в. и до 20-х годов XX в.;
- второе – со второй половины 20-х годов XX в. до настоящего времени;
- третье – с начала 50-х годов XX в. до настоящего времени.

ПЕРВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

ТИТАНОМАГНЕТИТОВ

Первое направление характеризуется использованием титаномагнетитов в небольшом объеме как сырья для производства чугуна в доменных печах [2]. Впервые переработка титаномагнетитовых руд начата в первой половине XIX в. из месторождения Сэнфорд Лейк в США и в Швеции из месторождения Таберг, а в конце XIX в. из месторождения Айрон-Маунтин в США. Было отмечено, что при доменной плавке, наряду с восстановлением железа, получает развитие процесс восстановления TiO_2 до низших оксидов, что повышает тугоплавкость шлаков, снижает их текучесть в области температур доменной плавки и затрудняет ликвацию металлической и шлаковой фаз. В результате снижается эффективность выплавки чугуна. Поэтому титаномагнетиты добавляли в небольшом количестве в доменную шихту на основе чистого железорудного сырья, чтобы шлаки были низкотитанистыми и не затрудняли процесс плавки.

В России в 1897 г. на Видлицком заводе, спроектированном русским металлургом В.Н. Липиным, проводились плавки низкотитанистого (4 – 5 % TiO_2) титаномагнетитового концентрата из месторождения Валимяки [2, 3]. В результате опытных и промышленных испытаний было установлено, что плавка в доменных печах титаномагнетитовых руд хотя и возможна, но при содержании в шлаке более 8 – 10 % TiO_2 вызывает значительные затруднения в работе доменной печи. Тогда была освоена лишь доменная плавка титаномагнетитов на шлаках, содержащих 2 – 8 % TiO_2 .

ВТОРОЕ НАПРАВЛЕНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

ТИТАНОМАГНЕТИТОВ

Второе направление объединяет исследования по использованию титаномагнетитов для извлечения железа и ванадия [2, 4 – 6]. За рубежом велись исследования в разных направлениях, включающих электроплавку титаномагнетитов с получением ванадиевого чугуна, гидрометаллургическое извлечение из них ванадия по схеме «окислительный обжиг с щелочными добавками – водное выщелачивание», обогащение руд с получением ильменитового и титаномагнетитового концентратов и др.

Систематические исследования в этом направлении в России были начаты в 1928 – 1929 гг. Это было связано с острой необходимостью развития тяжелой промышленности в стране, что потребовало создания крупных мощностей по производству качественной стали, легированной ванадием. Для решения этой проблемы в начале 30-х годов XX в. по указу правительства СССР был организован «Титаномагнетитовый трест», который должен был координировать исследования, в частности по доменной плавке титаномагнетитов с получением ванадиевого чугуна, и строительство в кратчайший срок крупного ванадиевого завода на Урале. Исследования по доменной плавке титаномагнетитов проводились в двух направлениях под руководством академиков Э.В. Брицке (рис. 1) и М.А. Павлова (рис. 2) [5, 6].

За одно десятилетие было проведено семь заводских опытных плавков кусинских и первоуральских титаномагнетитов, большое количество лабораторных исследований, направленных на изучение процессов плавки и свойств титанистых шлаков, а также впервые была освоена промышленная плавка титаномагнетитов на титанистых шлаках, содержащих до 10 – 15 % TiO_2 .

В результате исследований по доменной плавке высокотитанистых шихт академиком Э.В. Брицке в Институте прикладной минералогии и металлургии (позже



Рис. 1 Эргард Викторovich Брицке (1877 – 1953)

Fig. 1 Ergard Viktorovich Britske (1877 – 1953)



Рис. 2. Михаил Александрович Павлов (1863 – 1958)

Fig. 2. Mikhail Alexandrovich Pavlov (1863 – 1958)

ВИМС) было предложено применение щелочных соединений для улучшения свойств высокотитанистых силикатных шлаков. В 1931 г. была проведена опытная доменная плавка титаномагнетитовых руд на Верхне-Туринском металлургическом заводе с применением щелочных соединений [5 – 7].

На основе полученных данных в 1932 г. под руководством академика Э.В. Брицке на Нижне-Тагильском металлургическом заводе были проведены промышленные испытания по плавке высокотитанистых титаномагнетитовых руд Кусинского месторождения (52,78 % Fe_{общ}, 12,61 % TiO₂, 0,55 % V₂O₅, 3,70 % SiO₂) и передел полученного ванадиевого чугуна в основных мартеновских печах для получения ванадиевых шлаков по технологии, разработанной советскими учеными Лурье И.Л. (Институт прикладной минералогии и металлургии) и Ходыко А.Д. (Ленинградский Институт металлов) [5 – 7]. Исследования по извлечению ванадия из шлаков с получением ванадата кальция и пентаоксида ванадия, а также по получению феррованадия из ванадата кальция силикотермическим методом проводились в Институте «Гиредмет» под руководством проф. Соболева М.Н. [5].

В 1933 г. был разработан способ доменной плавки титаномагнетитов с использованием в шихте щелочесодержащих горных пород: нефелинового сиенита, миаскита, эгирина и других, в которых щелочные оксиды находятся в нелетучем состоянии в составе алюмосиликатов (способ Э.В. Брицке, К.Х., Тагирова и И.В. Шманенкова) [8, 9].

Для решения основных научно-технических проблем, имеющих народнохозяйственное значение в области металлургии, 29 октября 1938 г. по инициативе И.П. Бардина был создан Институт металлургии (ИМЕТ) АН СССР [10]. С 1938 до 1960 г. директором ИМЕТ АН СССР являлся академик И.П. Бардин (рис. 3). Академик Э.В. Брицке был назначен руководителем отдела физико-химических исследований, а академик А.М. Павлов – руководителем отдела черной



Рис. 3. Иван Павлович Бардин (1883 – 1960)

Fig. 3. Ivan Pavlovich Bardin (1883 – 1960)

металлургии. В это время кандидат технических наук Тагиров Х.К. зачислен в докторантуру Института металлургии.

В 1939 г. разработанный акад. Э.В. Брицке способ плавки титаномагнетитов с добавкой щелочных горных пород был проверен в большом промышленном масштабе в доменной печи № 3 с полезным объемом 257 м³ на Чусовском металлургическом заводе [9]. Полученный ванадиевый чугун имел следующий состав, %: 0,27 – 0,50 Mn; 0,57 – 0,64 V; 0,03 – 0,07 S. Титанистые шлаки содержали, %: 15,1 – 21,9 TiO₂; 25,3 – 28,3 SiO₂; 15,1 – 18,5 Al₂O₃; 26,2 – 31,5 CaO; 1,3 – 2,4 FeO; 1,7 – 2,3 Na₂O и K₂O. За эти работы в 1942 г. академику Брицке Э.В. была присуждена Сталинская премия первой степени.

Чугун перерабатывали в мартеновских печах на сталь с попутным получением ванадиевого шлака. Исследования велись под руководством академика И.П. Бардина и чл.-корр. АН СССР А.М. Самарина. Заводские испытания проводил д.т.н. А.Ю. Поляков. По результатам работ в 1953 г. был выпущен сборник «Комплексное использование пудожгорских титаномагнетитов», а в 1953 г. работа «Новая технология передела ванадистых чугунов» была отмечена премией Президиума АН СССР (Самарин А.М., Поляков А.Ю.). Мартеновские ванадиевые шлаки подвергали химической переработке с получением ванадата кальция и пентаоксида ванадия для производства феррованадия при активном участии А.Ю. Полякова. Результаты этих работ были обобщены в монографии Полякова А.Ю. «Основы металлургии ванадия» (1959 г.) [11].

В 1941 г. правительством СССР были выделены значительные средства для реконструкции Чусовского завода. В 1942 г. по решению Государственного Комитета Обороны для плавки титаномагнетитов приступили к сооружению большой доменной печи объемом 600 м³, которую в 1943 г. принимала правительственная комиссия во главе с академиком И.П. Бардиным. К началу 1945 г. выплавка ванадиевого чугуна на Чусовском

заводе по сравнению с 1940 г. выросла в три раза [12]. За эти работы академику И.П. Бардину в 1942 г. была присуждена Сталинская премия первой степени, а в 1945 г. за выдающиеся заслуги в развитии металлургии в стране – звание Героя Социалистического труда.

В 50-х годах открытие низкотитанистых (2 – 4 % TiO_2) титаномагнетитов Качканарского месторождения отодвинуло практику использования высокотитанистых титаномагнетитов в доменных печах для выплавки ванадиевого чугуна. В 1960 – 1970 гг. на Нижне-Тагильском металлургическом заводе была освоена выплавка ванадиевого чугуна из титаномагнетитов Гусевогорского (Качканарской группы) месторождения [13 – 15].

В 1973 г. ГНИИиПИ металлургической промышленности «Гипросталь» утвердил проектное задание на переработку ванадийсодержащих шлаков на базе гидрометаллургического цеха Новотульского металлургического завода. В 1974 г. в этом цеху под руководством А.И. Манохина и Н.П. Лякишева была реализована разработанная в ЦНИИЧермет д.т.н. Н.П. Слотвинским-Сидак известково-сернокислотная технология извлечения ванадия из конвертерных шлаков [16]. В 1976 г. за промышленную реализацию данной технологии им присуждена Ленинская премия.

Технологические разработки по доменной плавке титаномагнетитов с получением ванадиевого чугуна, по конвертерному переделу ванадиевого чугуна с получением качественного ванадиевого шлака и стали, а так же по переработке ванадиевых шлаков с извлечением ванадия в дальнейшем были усовершенствованы в Уральских научно-исследовательских институтах работами академиков Ватолина Н.А., Смирнова Л.А., Леонтьева Л.И., профессоров Шаврина С.В., Фотиева А.А. и других российских ученых [17 – 25].

Одновременно интенсивные исследования по использованию высокотитанистых титаномагнетитов для производства ванадиевого чугуна проводились за рубежом с применением электроплавки [19, 26 – 28]. По этому способу в 1965 – 1968 гг. компаниями Highveld в Витбанке (ЮАР) на базе титаномагнетитовых руд Бушвельдского комплекса [26, 27] и New Zealand Steel (Новая Зеландия) на основе использования титаномагнетитовых концентратов из прибрежных песков [28] были созданы крупные предприятия по выплавке ванадиевого чугуна и его продувки с получением ванадиевого шлака. В этих технологиях титаномагнетитовый концентрат подвергается предварительному восстановительному обжигу во вращающихся печах, затем флюсовой плавке в руднотермических электропечах. При этом извлечение ванадия в чугун составляет 82 – 84 %.

В 70-х годах XX в. в Китае была освоена доменная плавка высокотитанистых титаномагнетитов и построены крупные металлургические комбинаты по производству ванадия [19]. Первым и самым крупным из них является металлургический комбинат Паньчжихуа, который в 2006 г. произвел около 7,5 млн т стали

и 20,5 тыс. т ванадия. Содержание TiO_2 в отвальных шлаках составляет 22 – 24 %. Однако при этом извлечение ванадия достаточно низкое и не превышает 70 – 75 % [19].

В течение последних 30 лет в Китае производство ванадия из титаномагнетитов с применением доменной плавки интенсивно развивалось. Согласно данным TTP Squared [29], в 2014 г. производство ванадия в мире достигло 91 тыс. т, а в 2016 г. составило 73 тыс. т, из которого около 55,3 % приходится на Китай, 21,0 % – на Россию и 15,8 % – на ЮАР.

Из титаномагнетитов производится примерно 90 % ванадия, из них 71 % пирометаллургическими способами, остальное – гидрометаллургическим способом по схеме «окислительный обжиг концентрата с добавками соды – водное выщелачивание спека». Более 90 % производимого ванадия используется для легирования стали, 5 % – для производства титановых сплавов, 4 % – в химической промышленности и 1 % – в производстве ванадиевых аккумуляторов [29].

Для достижения максимального извлечения ванадия в чугун (от 70 до 80 – 84 %) доменная плавка и электроплавка высокотитанистых титаномагнетитов осуществляются с применением большого количества флюсовых добавок – известняка, доломита и кварцевого песка. Это приводит к существенному снижению содержания титана в шлаке и распределению его между различными фазами, что делает титан трудно извлекаемым. Поэтому все эти промышленные способы переработки титаномагнетитов не предусматривают извлечение титана и он безвозвратно теряется с отвальными шлаками. Только на металлургическом комбинате Паньчжихуа 600 – 700 тыс. т TiO_2 в год отправляют в отвалы в составе шлака (≥ 3 млн т). В ЮАР в отвалах Витбанка накоплено около 50 млн т титанистых шлаков, содержащих до 32 % TiO_2 . Согласно проекту компании Nyanza Light Metals, шлаковые отвалы Витбанка могут обеспечить сырьем новое создаваемое производство пигментного TiO_2 мощностью 50 тыс. т в год в течение 200 лет [30].

ТРЕТЬЕ НАПРАВЛЕНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТИТАНОМАГНЕТИТОВ

В СССР в пятидесятые годы XX в. в связи с интенсивным развитием авиакосмической отрасли и химической промышленности проблема титанового сырья становится особенно актуальной. За рубежом она была решена на основе использования рутиловых и ильменитовых концентратов. К этому времени были открыты россыпные месторождения титана в европейской части России, но руды этих месторождений оказались низкокачественными.

В связи с этим в России основное усилие было направлено на решение проблемы титанового сырья на основе комплексного использования титаномагнетитов.

В 1950 г. под руководством академика Э.В. Брицке в Институте металлургии им. А.А. Байкова АН СССР были проведены исследования по разработке промышленной технологии электроплавки высокотитанистых титаномагнетитовых руд Пудожгорского месторождения [31]. Промышленные испытания проводились на Кузнецком металлургическом комбинате им. И.В. Сталина. Извлечение ванадия из пудожгорского ванадиевого чугуна проводилось на Чусовском металлургическом заводе. Лабораторные испытания по химической переработке титановых шлаков были проведены в ГИПИ-4 (Государственный научно-исследовательский и проектный институт лакокрасочной промышленности) и ВИМСе.

В 1953 г. в ИМЕТ АН СССР была организована лаборатория № 1 под кодовым названием «Сырьё» [31], которая впоследствии получила название «Лаборатория проблем металлургии комплексных руд». Руководителем лаборатории был назначен академик Э.В. Брицке, а в 1954 г. – д.т.н. К.Х. Тагиров. (рис. 4). С этого момента в лаборатории были начаты систематические исследования по электроплавке руд различных месторождений с получением высокотитанистых шлаков и чугуна. В 1957 г. после смерти Х.К. Тагирова заведующим лаборатории стал В.А. Резниченко и начатые исследования продолжались под его руководством.

В 1964 – 1965 гг. в Институте металлургии им. А.А. Байкова были проведены опытно-промышленные испытания двухстадийной плавки ильменитовых концентратов и крупненнне лабораторные испытания бесфлюсовой плавки титаномагнетитовых концентратов на высокопроцентный титановый шлак [32]. Эти исследования показали высокие технико-экономические показатели двухстадийной плавки по схеме «вращающаяся печь – электропечь».

В дальнейших исследованиях по этой схеме была выполнена металлургическая оценка титаномагнетитовых концентратов почти всех месторождений России [2, 32 – 34]. Изучение вскрываемости в серной кис-

лоте и других технологических свойств полученных титановых шлаков проводили в Челябинском филиале Государственного института минеральных пигментов. Исследования показали, что замена ильменитовых концентратов титановыми шлаками имеет важные преимущества. В связи с незначительным содержанием железа в шлаке сокращается удельный расход серной кислоты, исключаются стадии восстановления и кристаллизации железного купороса и в целом упрощается технологическая схема.

Однако титановые шлаки, полученные из титаномагнетитовых концентратов, из-за высокого содержания примесных компонентов, особенно хромоформных (оксидов хрома, ванадия и марганца), и низкого содержания TiO_2 ($\leq 60\%$) не соответствовали требованиям производства пигментного диоксида титана. Помимо этого, при бесфлюсовой плавке титаномагнетитовых концентратов извлечение ванадия в чугун резко снижается (с 80 – 84 до 60 – 65 %), что существенно ухудшает технико-экономические показатели процесса. Для устранения указанных недостатков и решения проблемы использования титаномагнетитов как комплексного железо-титан-ванадиевого сырья требовалась разработка нового подхода, который позволил бы извлекать ванадий из титанистого шлака и получать высокотитановый продукт с высокими технико-экономическими показателями.

В связи с этим в начале 90-х годов в ИМЕТ РАН были начаты многосторонние лабораторные исследования на титаномагнетитовых концентратах разных месторождений России (Хибинское, Чинейское, Куранахское, Большой Сейим, Халактырское, Кокшаровское, Рейдовское и др.), химические составы которых представлены в табл. 1 [35 – 42].

Титаномагнетитовые концентраты подвергали плавке по двухстадийной схеме: восстановительный обжиг концентрата, затем его разделительная плавка с получением металлического продукта, содержащего 0,2 – 0,3 % V, и титанованадиевого шлака, содержащего от 2 до 8 % V_2O_5 . Было изучено распределение ванадия между металлической и шлаковой фазами в зависимости от состава титаномагнетитового концентрата. Исследованы фазовый состав шлаков, межфазное распределение титана, ванадия и других элементов в шлаках, процессы окислительного обжига шлаков с целью перевода ванадия в растворимую форму для последующего селективного его извлечения, автоклавная обработка титансодержащих остатков (после извлечения ванадия) растворами серной и соляной кислот для получения богатых по титану продуктов – синтетического рутила и синтетического анатаза. Было показано, что поведение ванадия при окислительном обжиге определяется фазовым составом шлака и распределением ванадия между этими фазами. Установлены температурные области разрушения ванадийсодержащих фаз с переходом ванадия в растворимую форму при окислительном об-



Рис. 4. Фото 1954 г.: в центре д.т.н. Керим Хасанович Тагиров (1905 – 1956), справа к.т.н. Владлен Алексеевич Резниченко (1924 – 2010)

Fig. 4. Photo, 1954: in the center Kerim Khasanovich Tagirov (Dr. Sci. (Eng.)) (1905 – 1956), on the right Vladlen Alekseevich Reznichenko (Cand. Sci. (Eng.)) (1924 – 2010)

Химические составы титаномагнетитовых концентратов различных месторождений России

Table 1. Chemical compositions of titanomagnetite concentrates of various Russian deposits

Компонент	Содержание компонентов, %						
	Сибирь – зона БАМ			Дальний Восток			Кольский полуостров
	Большой Сейим	Куранахское	Чинейское	Халактырское	Кокша-ровское	Рейдовское	Хибинское
Fe _{общ}	64,50	62,50	55,21	57,00	60,80	59,60	57,90
FeO	28,10	31,76	27,38	32,70	24,91	32,80	37,41
Fe ₂ O ₃	61,30	54,17	48,45	44,60	59,18	48,70	41,13
TiO ₂	3,00	7,45	13,08	10,30	8,30	10,10	16,90
V ₂ O ₅	0,89	1,05	1,34	0,65	0,52	0,45	0,49
SiO ₂	2,12	0,24	2,38	2,63	3,17	3,22	1,61
Al ₂ O ₃	2,60	3,00	4,49	3,25	0,71	0,85	0,32
MgO	1,08	0,74	2,07	4,10	1,05	1,74	0,31
CaO	0,35	0,08	0,31	0,19	1,90	0,90	0,20
MnO	0,04	0,25	0,06	0,42	0,25	0,70	1,42
Cr ₂ O ₃	0,01	0,51	0,03	0,22	0,07	н.о.	0,03
(K,Na) ₂ O	0,40	0,43	0,36	0,53	н.о.	0,46	0,25
P ₂ O ₅	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,20	0,10
S	0,090	0,002	0,060	0,012	0,010	н.о.	0,030
Итого	100,00	99,69	100,02	99,62	100,09	100,12	100,20

жиге шлаков. В результате разработан новый процесс извлечения ванадия из титановых шлаков с высокими показателями.

Исследовано поведение шлаковых фаз при автоклавном выщелачивании с использованием растворов соляной и серной кислот. Разработаны новые процессы получения синтетического рутила, содержащего более 90 % TiO₂, и синтетического анатаза. Первый представляет собой высококачественное сырье для производства титана и пигментного диоксида титана хлорным способом, второй – универсальное титановое сырье как для сернокислотного производства пигментного диоксида, так и для производства тетраоксида титана.

В результате этих исследований титанованадиевые шлаки по технологическим свойствам были разделены на три группы: аносвитовые, аносвит-шпинелидные и шпинелидные. Для каждой группы шлака определены оптимальные условия селективного извлечения ванадия и получения богатого титанового сырья.

Выполненные исследования позволили оценить высокотитанистые титаномагнетиты по новому принципу, что очень важно для предварительного определения качества и технологических свойств титаномагнетитового концентрата для металлургической переработки его в качестве комплексного железо-титан-ванадиевого сырья с высокими технико-экономическими показате-

лями. Научные основы этих разработок в 2000 г. были удостоены Государственной премии России.

В дальнейших исследованиях основной задачей было снижение энергетических затрат при комплексной переработке титаномагнетитов. В 2007 г. в ИМЕТ РАН совместно с Компанией «Ариком» (нынешняя «Петропавловск-Черная металлургия») начаты исследования по разработке новой технологии одностадийного высокотемпературного восстановительного обжига титаномагнетитового концентрата Куранахского месторождения с получением гранулированного ванадиевого чугуна и титанованадиевого шлака, пригодного для дальнейшего селективного извлечения ванадия по схеме «окислительный обжиг – слабокислотное выщелачивание» [42 – 46]. Восстановительный обжиг концентрата проводили на угольной подложке по технологии ITmk3, разработанной японской компанией Kobe Steel [47, 48]. Актуальность этого направления была обоснована ведущей международной компанией НАТСН в Канаде. Исследования при тесном сотрудничестве с японскими специалистами продолжались до 2012 г.

Сущность разработанной технологии заключается в том, что окатыши или брикеты титаномагнетитового концентрата с твердым восстановителем подвергаются твердофазной металлургии в печи с вращаю-

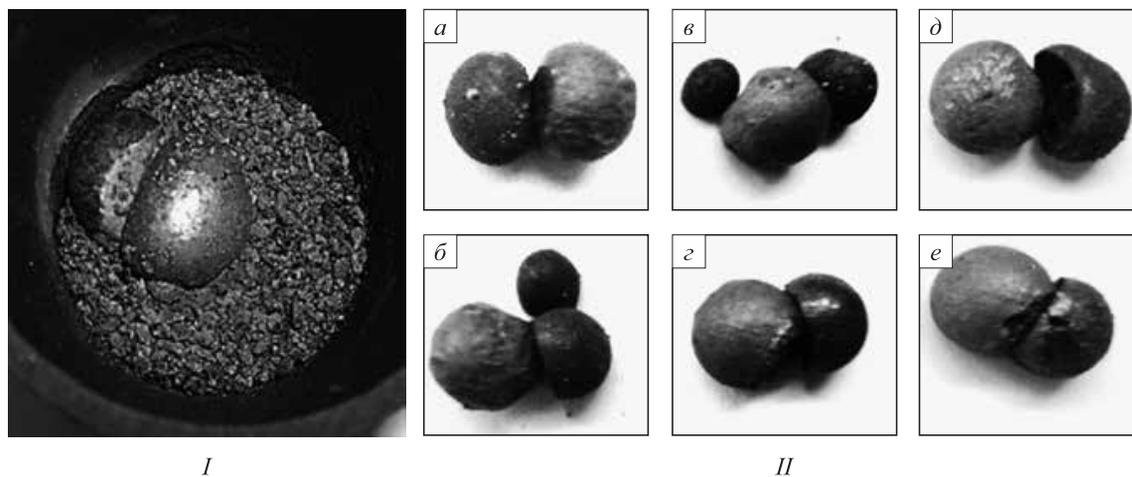


Рис. 5. Общий вид продуктов восстановительного обжига (I, II) титаномagnetитового концентрата при различном расходе твердого восстановителя (19 % (a – з) и 20 % (д, е)) и при разных температурах, °C: a – 1390; б – 1410; в, д – 1425; з, е – 1450. Светло-серые гранулы – металл; темно-серые – шлак

Fig. 5. General view of the products of reduction roasting (I, II) of titanomagnetite concentrate at different consumption of solid reducing agent (19 % (a – z) and 20 % (d, e)) and at different temperatures: a – 1390; б – 1410; в, д – 1425; з, е – 1450 °C. Light gray granules – metal, dark gray granules – slag

щимся подом при повышении температуры с 1000 до 1350 – 1550 °C в течение около 10 мин (без дополнительной выдержки), при которой одновременно с завершением процесса восстановления возникает коагуляция металлических частиц с образованием монолитных чугуновых гранул и титанового шлака. В этих условиях происходит практически полное разделение металлической и шлаковой фаз в виде гранул (рис. 5. I). На рис. (рис. 5. II) представлен общий вид гранул металла и шлака после восстановительного обжига окатышей титаномagnetитового концентрата на угольной подложке при разных температурах в области 1390 – 1450 °C. Из-за небольшой продолжительности процесса существенно уменьшаются энергетические расходы.

В результате установлено (рис. 6), что при осуществлении металлизации концентрата в области низких температур (1390 – 1425 °C) 65 – 70 % ванадия концентрируется в титанованадиевом шлаке, а 30 – 35 % переходит в металл. В этих условиях получается низкокремнистый (0,010 – 0,033 % Si) гранулированный ванадиевый чугун, содержащий 0,20 – 0,25 % V, и титанованадиевый шлак, содержащий 4,0 – 4,5 % V₂O₅. Низкокремнистый ванадиевый чугун может быть успешно использован для производства качественной легированной стали. Повышение температуры процесса приводит к увеличению степени восстановления ванадия. При 1500 – 1570 °C до 80 – 85 % ванадия переходит в чугун, содержание его в чугуне достигает 0,7 – 0,8 %. Содержание V₂O₅ в шлаке снижается до 0,8 – 1,2 %.

Исследован процесс извлечения ванадия из полученных шлаков по схеме «окислительный обжиг – выщелачивание» в области температур 800 – 1200 °C. Установлено, что повышенное содержание FeO

(8,5 – 11 %) в шлаке положительно влияет на извлечение ванадия. Это обусловлено тем, что ванадийсодержащие фазы с повышенным содержанием железа (аносовит и шпинелиды) в окислительных условиях легко разрушаются с высвобождением оксидов ванадия. При низком содержании FeO (5 – 6 %) устойчивость этих фаз возрастает, что отрицательно сказывается на извлечении ванадия (рис. 7). Окисление аносовита $a[(Fe, Ti, V, Cr, Al)_2O_3 \cdot TiO_2] \cdot b[(Fe, Mg)O \cdot 2TiO_2]$ происходит в области 800 – 1000 °C, а шпинелида – в области 1000 – 1200 °C. Лимитирующей стадией процесса образования растворимых ванадатов является окисление ванадийсодержащего шпинелида алюминия

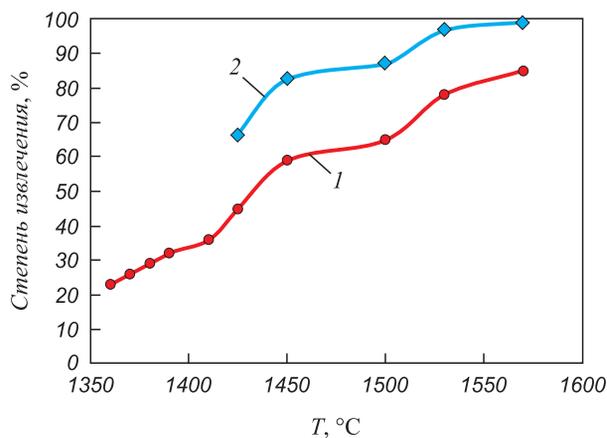


Рис. 6. Влияние температуры металлизации титаномagnetитового концентрата на степень извлечения ванадия (1) и хрома (2) в металлическую фазу

Fig. 6. Influence of metallization temperature of titanomagnetite concentrate on the extraction degree of vanadium (1) and chromium (2) to the metal phase

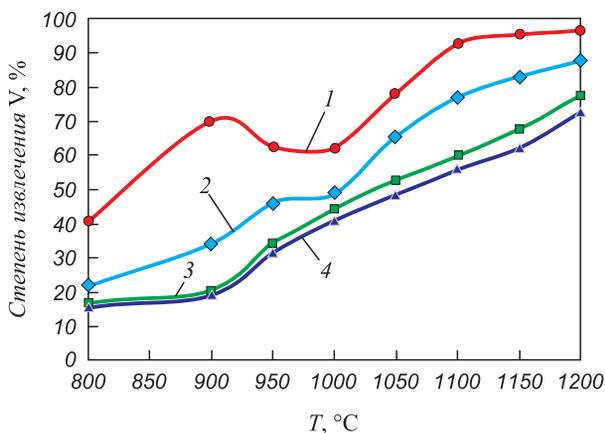


Рис. 7. Температурная зависимость степени извлечения ванадия при окислительном обжиге титанованадиевых шлаков с разным содержанием FeO, %:
1 – 11,1; 2 – 8,3; 3 – 5,8; 4 – 5,0

Fig. 7. Temperature dependence of extraction degree of vanadium during oxidation roasting of titanium-vanadium slag with different FeO content, %:
1 – 11.1; 2 – 8.3; 3 – 5.8; 4 – 5.0

(Fe, Mg)(Al, V)₂O₄ с разрушением его кристаллической решетки. С уменьшением содержания FeO в шпинелиде этот процесс заметно затрудняется.

Таким образом, при осуществлении восстановительного обжига титаномагнетитовых концентратов по технологии ITmk3, наряду со снижением энергетических затрат, становится возможным регулировать распределение ванадия между чугуном и шлаком путем изменения температуры процесса. Это позволяет при низких температурах получить низкокремнистый ванадиевый чугун, а извлечение ванадия из титанованадиевого шлака обеспечивает полноту его сквозного извлечения из титаномагнетитовых концентратов по сравнению с существующими технологиями выплавки ванадиевого

чугуна в доменных печах и руднотермических электропечах. Помимо этого, в разработанном процессе обеспечивается практически полное извлечение титана из титаномагнетитов в виде качественного сырья.

Проводимые в ИМЕТ РАН с конца XX в. по настоящее время фундаментальные исследования на разных типах титаномагнетитовых концентратов позволили разработать научные основы их эффективного комплексного использования как сырья для производства качественной стали и ванадия, а также для производства титана и пигментного диоксида титана хлорным и серноокислотным способами. Это открывает новые перспективы в освоении титаномагнетитовых месторождений России, обладающих огромными запасами железа, титана и ванадия, что очень важно для развития металлургической и химической промышленности страны.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОБОГАЩЕНИЮ ЛЕЙКОКСЕНОВЫХ ПЕСЧАНИКОВ ЯРЕГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Огромные запасы (около 40 %) и высокое содержание титана (8 – 11 % TiO₂) в ярегских песчаниках делают освоение этого месторождения наиболее актуальным и перспективным. Месторождение залегает на глубине 200 – 250 м. Руды труднодоступны для добычи и труднообогащаемы [49]. В 60-х годах XX в. был предложен флотационный метод обогащения песчаников с последующим удалением нефти окислительным обжигом концентрата в области температур 800 – 1000 °С. Получаемый концентрат содержит 45 – 50 % TiO₂ и 40 – 45 % SiO₂ при извлечении титана 75 – 80 % [50]. В концентрате половина кварца находится в зернах лейкоксона, другая половина – в виде самостоятельных зерен. Зерна лейкоксона имеют сагенитовую структуру, в которых рутил находится в тесном срастании с мелкодисперсным кварцем (рис. 8). Из-за высокого содержания

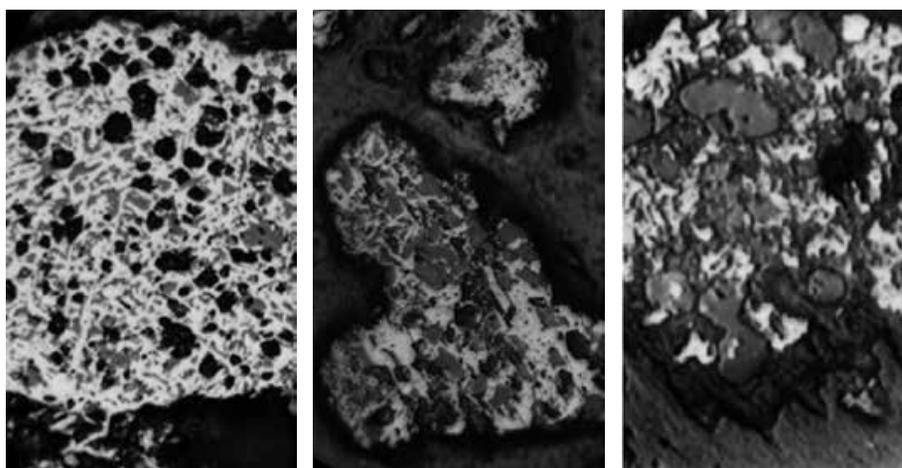


Рис. 8. Микроструктуры зерен лейкоксона Ярегского месторождения: светлое – рутил, серое – кварц

Fig. 8. Microstructures of leucoxene grains of the Yarega deposit: light – rutile, gray – quartz

ния кремнезема концентрат не может быть использован как сырье для производства титанового пигмента и металлического титана.

Для повышения содержания TiO_2 в концентрате по ранее разработанному проекту предлагалось применение автоклавного выщелачивания его едким натром (200 г/л NaOH) при 190 – 200 °С. При этом содержание TiO_2 в выщелоченном концентрате достигает 80 – 82 %, но оно может быть повышено до 90 %, если удалить шлам и провести дополнительную кислотную обработку. Высокая стоимость операций обогащения песчаников при низком извлечении титана, а также возникающие при этом экологические вопросы являются главными сдерживающими факторами разработки этого месторождения по описанной схеме.

Одновременно были разработаны и предложены многие технологические решения по использованию лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения. Интенсивные научно-исследовательские работы проводились в ИМЕТ РАН (под руководством проф. В.А. Резниченко и акад. Ю.В. Цветкова), в УрО ИМЕТ РАН (под руководством акад. Н.А. Ватолина, акад. Л.И. Леонтьева и проф. С.В. Шаврина), в ИХТТ УрО РАН (под руководством акад. Г.П. Швейкина) и в других научных организациях. Из них наиболее интересным и близким к практической реализации является разработанный в УрО ИМЕТ РАН и в Челябинском филиале НИПРОИНС способ высокотемпературного (1300 – 1350 °С) восстановительного обжига лейкоксенового концентрата с целью перевода рутила в легко растворимую в серной кислоте титансодержащую фазу – аносовит (Ti_3O_5) [51]. После обжига концентрат предлагается перерабатывать на пигментный диоксид титана сульфатным способом.

Несмотря на многочисленные исследования в различных направлениях, проблема использования лейкоксеновых руд Ярегского месторождения в качестве титанового сырья в настоящее время остается нерешенной. Учитывая особую актуальность проблемы, в ИМЕТ РАН с 2001 по 2015 г. проводились многосторонние фундаментальные исследования по обогащению лейкоксеновых песчаников Ярегского месторождения [52 – 57]. Было показано, что получение из лейкоксеновых руд качественного титанового сырья с минимальными потерями титана возможно только при выполнении следующих двух основных условий:

- повышение контрастности физических свойств лейкоксена и кварца, необходимое для их эффективного разделения при обогащении;
- глубокое обескремнивание лейкоксенового концентрата химическими способами.

Для обеспечения первого условия был разработан процесс магнетизирующего обжига черного рудного концентрата с последующей магнитной сепарацией и получением титанового концентрата, содержащего 63 – 65 % TiO_2 и 25 – 30 % SiO_2 [53]. Для реализации

второго условия предлагается новый процесс автоклавного выщелачивания титанового концентрата известковым молоком с получением искусственного рутила, содержащего 90 – 94 % TiO_2 и 1,5 – 2,5 % SiO_2 , и игольчатого волластонита [54, 55]. Положительное решение этих основных условий позволило разработать принципиально новую, экологически чистую и замкнутую по жидким стокам технологическую схему комплексной переработки нефтеносных лейкоксеновых песчаников с получением искусственного рутила, игольчатого волластонита и извлечением редких элементов [56]. Технологическая схема включает следующие основные операции: дробление (разрыхление) нефтеносной руды, предварительное извлечение нефти из руды, гравитационное обогащение очищенной от нефти руды с получением черного лейкоксенового концентрата, магнетизирующий обжиг черного лейкоксенового концентрата с последующей магнитной сепарацией для удаления из концентрата свободного кварца и глубокое обескремнивание титанового концентрата в автоклаве известковым молоком.

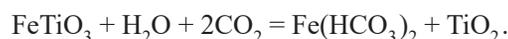
ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОБОГАЩЕНИЮ

ИЛЬМЕНИТ-ЛЕЙКОКСЕНОВЫХ ПЕСЧАНИКОВ ПИЖЕМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

По данным геологоразведки, Пижемское месторождение является крупнейшим титановым месторождением в России. Содержание TiO_2 в песчаниках колеблется от 3 до 10 %. Республика Коми и Компания «РУСТИТАН» на базе Пижемского месторождения планируют строительство инновационного горно-металлургического комплекса по добыче и переработке руды. Песчаники имеют сложный минеральный состав и труднообогатимы. Основными титансодержащими фазами являются псевдорутит $Fe_2O_3 \cdot 3TiO_2$ и лейкоксен, которые образовались в результате выветривания ильменита $FeTiO_3$. Побочными продуктами этого процесса являются сидерит $FeCO_3$, гетит $FeO(OH)$ и гематит Fe_2O_3 . В песчаниках присутствуют в значительном количестве глинистые минералы – мусковит и каолинит, в небольшом количестве цирконий в виде циркона, ниобий и редкоземельные металлы [49, 58 – 60].

В 2019 г. в ИМЕТ РАН совместно с Компанией РУС-ТИТАН начаты исследования по разработке новой технологии комплексной переработки ильменит-лейкоксеновых руд с получением качественного титанового сырья и извлечением редких и редкоземельных элементов.

В результате изучения вещественного состава различных рудных проб выявлено, что выветривание ильменита происходило в гидротермальных условиях с участием водной среды и углекислого газа по реакции



Образующийся растворимый гидрокарбонат железа в составе воды фильтровался через песок в нижние слои. Часть его окислялась кислородом с выделением гетита, а другая часть разлагалась с выделением сидерита по реакциям



В верхних слоях месторождения в сероцветных песчаниках содержание сидерита и гетита незначительное, но с увеличением глубины залегания руд оно увеличивается. Поэтому эти минералы концентрируются в нижних слоях месторождения, где формировались красноцветные песчаники.

В песчаниках образование сидерита происходило в тонких гидротермальных прожилках, где он присутствует в качестве цементирующей связки зерен минералов (рис. 9). В этих участках сидерит в виде налета, сростков или включений в меньшей или большей степени пропитывает все остальные минералы. Он обладает более сильными магнитными свойствами, чем продукты изменения ильменита.

Помимо этого, внутри зерен псевдорутила и лейкоксена присутствует в большом количестве (от 15 до 40 %) кварц в виде включений (рис. 10), что делает невозможным получение качественных титановых концентратов физическими методами обогащения.

Фундаментальные исследования показали, что для получения качественного титанового сырья из песча-

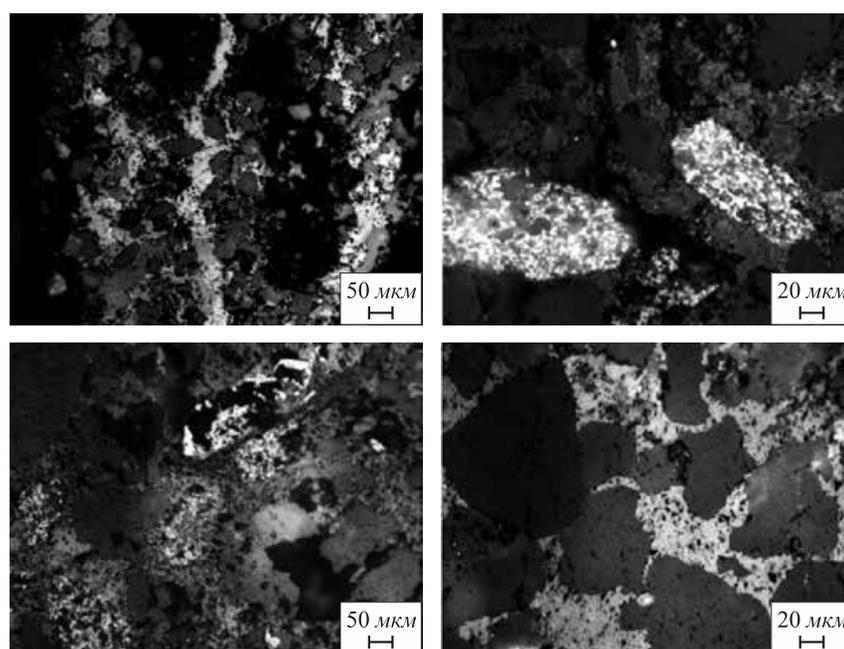


Рис. 9. Микроструктура песчаников с цементирующей связкой из сидерита: белое – лейкоксен и псевдорутил; светло-серое – сидерит; темно-серое – кварц

Fig. 9. Microstructures of sandstones with a cementing binder of siderite: white – leucoxene and pseudo-rutile, light gray – siderite, dark gray – quartz

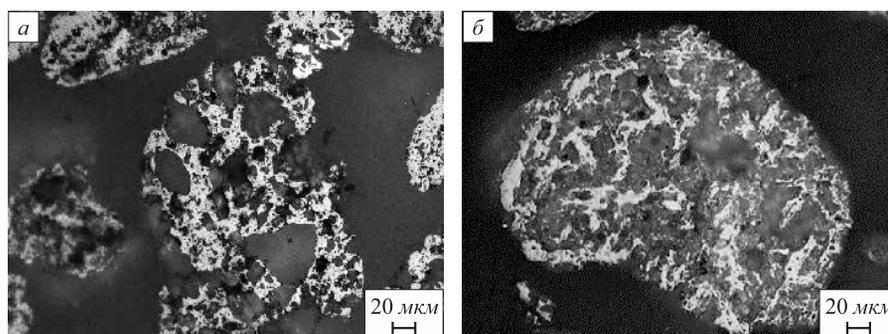


Рис. 10. Микроструктура зерен псевдорутила (а) и лейкоксена (б) в пижемских песчаниках: светлое – псевдорутил и рутил; серые включения – кварц

Fig. 10. Microstructures of grains of pseudorutile (a) and leucoxene (b) in Pizhemsкое sandstones: light – pseudo-rutile and rutile, gray – quartz

ников необходимо поочередно решить следующие основные задачи: удаление из руды сидерита; выделение из руды псевдуртила с применением магнитной сепарации; выделение лейкоксена из кварцевых хвостов и глубокое обескремнивание псевдуртилового и лейкоксенового концентратов.

Для решения этих задач были выполнены поисковые и фундаментальные работы. В результате определены следующие основные направления исследований по разработке технологических процессов обогащения ильменит-лейкоксеновых песчаников Пижемского месторождения:

- мокрая дезинтеграция песчаников для максимального раскрытия минералов с минимальными потерями титана в составе тонких фракций;
- выделение псевдуртила и сидерита из обесшламленных песков с применением магнитной сепарации (при этом лейкоксен остается в немагнитной фракции);
- очистка магнитной фракции от сидерита и других примесей с получением псевдуртилового концентрата;
- первичное гравитационное обогащение кварцевых хвостов (немагнитной фракции) для удаления части свободного кварца и концентрирования лейкоксена;
- магнетирующий обжиг черного лейкоксенового концентрата с последующей магнитной сепарацией для получения лейкоксенового концентрата;

– автоклавное выщелачивание псевдуртилового и лейкоксенового концентратов известковым молоком с получением качественного титанового сырья и попутно игольчатого волластонита;

– выделение из кварцевых хвостов циркона с применением гравитационных методов обогащения с последующей его очисткой на электростатическом сепараторе.

В результате исследований была предложена предварительная принципиальная технологическая схема обогащения песчаников, которая позволит получить следующие продукты (рис. 11):

- пористый искусственный рутил, содержащий 90 – 92 % TiO_2 , 2,5 – 3,0 % SiO_2 ;
- пористый псевдуртиловый концентрат, содержащий 65 – 67 % TiO_2 , 27 % Fe_2O_3 , 2,5 – 3 % SiO_2 ;
- игольчатый волластонит;
- цирконовый концентрат;
- концентрат редкоземельных металлов;
- чистый оксид железа (98 – 99 % Fe_2O_3);
- кварцевый песок.

ПОЛОЖЕНИЕ С РОССЫПНЫМИ МЕСТОРОЖДЕНИЯМИ

ТИТАНА

Ильменитоносные песчаники состоят из тонкозернистого вкрапленного ильменита и труднообогатимы,

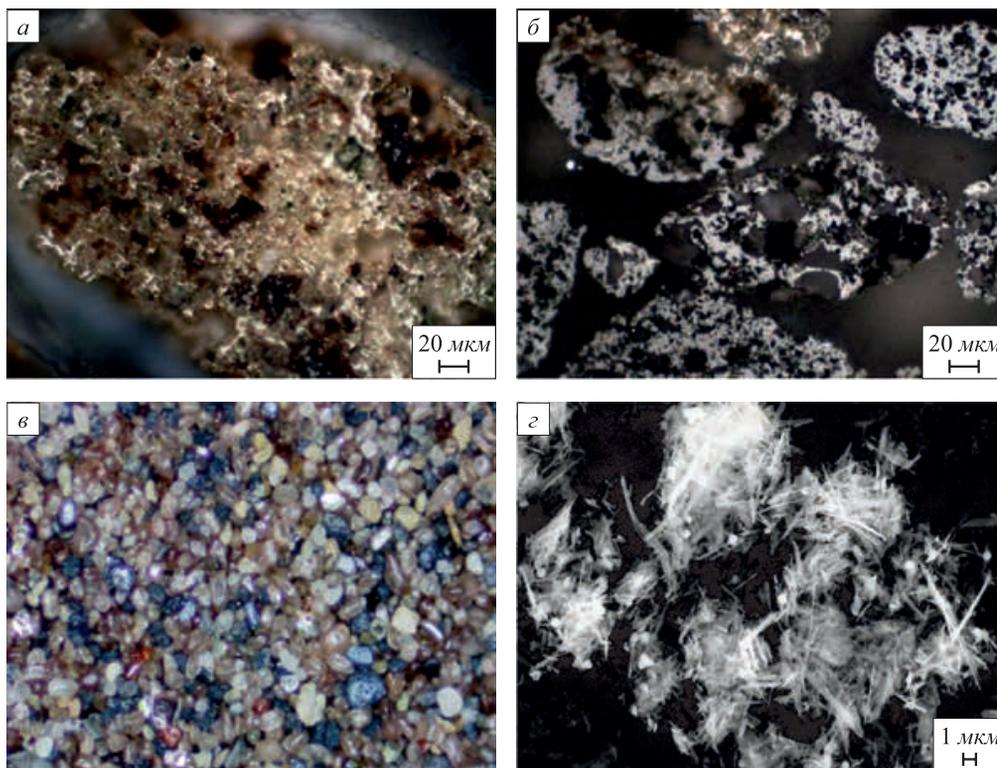


Рис. 11. Продукты обогащения ильменит-лейкоксеновых песчаников Пижемского месторождения: а – искусственный рутил; б – псевдуртил; в – цирконовый концентрат; г – игольчатый волластонит

Fig. 11. Dressing products of ilmenite-leucoxene sandstones of the Pizhemsкое deposit: а – synthetic rutile, б – pseudorutile, в – zircon concentrate, г – needle wollastonite

Химический состав минеральных фаз ИХГ концентрата Лукояновского месторождения

Table 2. Chemical compositions of mineral phases of ICH - concentrate of the Lukoyanovskoye deposit

Минеральная фаза	Содержание компонентов, %						
	FeO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO
Ильменит	47,64	45,96	0,01	0,35	–	4,15	0,54
	40,68	52,85	0,10	0,02	–	0,03	3,92
	35,55	57,65	0,02	0,07	–	0,08	6,53
	35,45	53,59	–	–	–	–	10,96
	17,67	53,76	–	–	–	–	28,59
Хромит	24,93	0,41	59,97	5,0	–	7,13	0,73
	22,17	0,16	27,05	37,48	–	11,46	0,18
	18,7	0,45	45,99	23,96	–	12,12	0,41
Гематит	–	0,06	0,25	0,05	97,78	–	–
	–	0,77	0,17	0,01	99,68	–	0,06
	–	9,49	0,14	0,13	89,07	0,01	0,07
	–	17,50	–	–	82,49	–	–
	–	25,43	–	–	74,60	–	–

поэтому их обогащение с получением ильменитового концентрата сопряжено с большими потерями титана [1]. Реальные перспективы использования могут иметь комплексные циркон-рутил-ильменитовые россыпи. Однако руды этих месторождений заражены хромом и другими нежелательными примесями, что не позволяет существующими методами обогащения получить кондиционный ильменитовый концентрат.

Одним из крупных месторождений является Лукояновские циркон-рутил-ильменитовые россыпи в Нижегородской области. При обогащении песков этого месторождения получают качественные цирконный и рутиловый концентраты и коллективный ильменит-хромит-гематитовый (ИХГ) концентрат. Последний содержит в среднем 30 % TiO₂, 5 – 10 % Cr₂O₃ и 30 – 50 % Fe₂O₃ [1]. Выход ИХГ концентрата составляет около 80 % от тяжелой фракции. Химический состав минеральных фаз концентрата приведен в табл. 2. В концентрате хром находится в виде алюмохромита (Mg, Fe)(Cr, Al, Fe)₂O₄. Известные физические методы обогащения не позволяют разделить ильменит и алюмохромит из-за близости их физических свойств. Поэтому в течение многих лет попытки освоения этого месторождения не дали положительных результатов.

В 2009 г. Урановый холдинг «Атомредметзолото» Росатома объявил о желании приступить к освоению Лукояновского месторождения для обеспечения потребностей атомной промышленности сырьем для производства титана и циркония. Однако из-за отсутствия эффективного метода выделения качественного ильменитового концентрата работы не продолжились. В связи с этим необходима разработка нового подхода,

включающего предварительную операцию повышения контрастности между физическими свойствами ильменита и алюмохромита.

В ИМЕТ РАН проводились поисковые исследования по обогащению комплексного ильменит-хромит-гематитового концентрата [61]. Показано, что получение качественного титанового сырья становится возможным, если концентрат предварительно подвергается восстановительному обжигу в определенных условиях, а затем удаляется хром магнитной сепарацией. Изменение содержания Cr₂O₃ в магнитной фракции восстановленного при разных температурах ИХГ концентрата представлено на рис. 12. В табл. 3 приведены химические

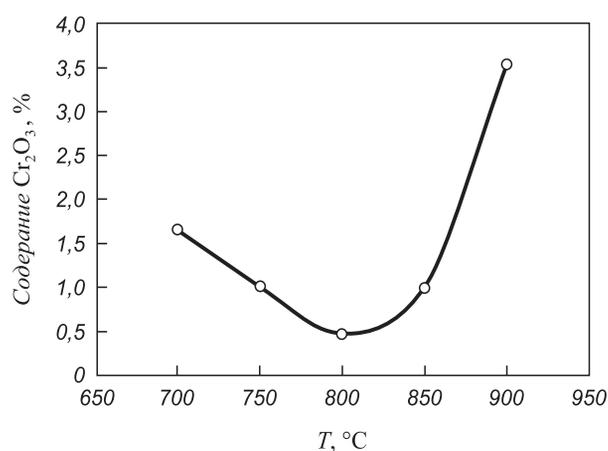


Рис. 12. Зависимость содержания оксида хрома в магнитной фракции от температуры восстановительного обжига

Fig. 12. Dependence of the content of chromium oxide in magnetic fraction on the temperature of reduction roasting

Таблица 3

Химические составы продуктов, полученных в оптимальных условиях обогащения ИХГ концентрата

Table 3. Chemical compositions of the products obtained under optimal conditions for dressing of ICH concentrate

Продукт обогащения	Содержание компонентов, %								
	TiO ₂	Fe _{общ}	FeO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	V ₂ O ₅	SiO ₂
Магнитная фракция	41,95	51,31	Н.о.	0,47	2,1	1,3	1,65	0,35	0,87
Немагнитная фракция	3,70	Н.о.	22,06	39,19	21,5	9,5	Н.о.	Н.о.	4,55

Таблица 4

Химический состав титанового шлака, полученного из железотитанового концентрата

Table 4. Chemical composition of titanium slag obtained from ferrotitanium concentrate

Содержание компонентов, %									
TiO _{2общ}	TiO ₂	Ti ₂ O ₃	FeO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	V ₂ O ₅	SiO ₂
85,9	58,1	25,0	4,1	0,49	4,26	2,58	2,37	0,41	1,43

составы конечных титан- и хромсодержащих продуктов обогащения.

Магнитная фракция, полученная в оптимальных условиях, представляет собой железо-титановый концентрат и состоит, в основном, из рутила и металлического железа. Немагнитная фракция представляет собой алюмо-хромитовый концентрат. Железо-титановый концентрат можно перерабатывать химическим способом на синтетический рутил или подвергать электроплавке в руднотермических печах с получением богатого титанового шлака (табл. 4). Оба продукта могут быть успешно использованы как качественное сырье для производства пигментного диоксида титана или металлического титана по хлорной технологии.

Выводы

Таким образом, выполненные в ИМЕТ РАН фундаментальные исследования на разных видах рудного титанового сырья позволили определить их технологические свойства, выбрать и детально исследовать эффективные направления комплексного использования труднообогатимых руд титановых месторождений России. На основании этих исследований были разработаны процессы комплексной переработки титаномагнетитовых концентратов с высоким содержанием титана, нефтеносных лейкоксеновых, ильменит-лейкосеновых песчаников и хромсодержащих циркон-рутил-ильменитовых россыпей с получением качественного титанового сырья для производства металлического титана и пигментного TiO₂ при извлечении других ценных составляющих.

Результаты этих исследований могут внести существенный вклад в выбор и предварительную оценку эффективности освоения того или иного титанового мес-

торождения страны, а также создают благоприятные предпосылки для определения наиболее перспективного направления комплексной переработки труднообогатимых руд выбранного месторождения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Тигунов Л.П., Быховский Л.З., Зубков Л.Б. Титановые руды России: состояние и перспективы освоения. – М.: ВИМС, 2005. – 104 с.
2. Резниченко В.А., Шабалин Л.И. Титаномагнетиты. Месторождения, металлургия, химическая технология. – М.: Наука, 1986. – 294 с.
3. Липин В.Н. Металлургия чугуна, железа и стали. Т. 1. – М.: Химтехиздат, 1925. – 1009 с.
4. Шманенков И.В. Плавка уральских титаномагнетитов. – М.; Л.: Цветметиздат СССР, 1932. – 84 с.
5. Соболев М.Н. Извлечение ванадия и титана из уральских титаномагнетитов. – М.; Л.: ОНТИ НКТП СССР, 1936. – 316 с.
6. Брицке Э.В., Шманенков И.В., Тагиров Х.К. Проблема титаномагнетитовых руд блестяще разрешена // Новая техника (Приложение к газете «За индустриализацию»). 1931. № 24 (74).
7. Лурье И.Л., Тагиров Х.К., Шманенков И.В. Титаномагнетиты на службу качественной металлургии // Труды Института прикладной минералогии. 1934. – 28 с.
8. Брицке Э.В., Тагиров Х.К., Шманенков И.В. Проблема плавки высокотитанистых шихт в доменных печах // Доклады Академии наук СССР. 1940. Т. XXIX. № 8 – 9. С. 588.
9. Брицке Э.В., Тагиров Х.К., Шманенков И.В. Доменная плавка титаномагнетитов с применением в шихте нефелиновых сиенитов // Известия АН СССР. Отделение технических наук. 1941. № 2. С. 9 – 18.
10. Лякишев Н.П. И.П. Бардин и металлургическая наука // Институту металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН 60 лет: Сб. тр. – М.: Элиз, 1998. С. 3 – 19.
11. Поляков А.Ю. Основы металлургии ванадия. – М.: Metallurgizdat, 1959. – 140 с.
12. Чусовской металлургический завод / А.А. Каменских, А.А. Карпов, А.М. Седых, С.В. Устьянцев. – Екатеринбург: Старт, 1998. – 256 с.

13. Качканарский ванадий / А.Ф. Захаров, Н.А. Вечер, А.Н. Леконцев и др. – Свердловск: Средне-Уральское книжное изд-во, 1964. – 304 с.
14. Титаномагнетиты и металлургия Урала / Ф.М. Елюхин, В.И. Довгопол, А.А. Медведев, А.К. Рябов. – Свердловск: Средне-Уральское книжное изд-во, 1982. – 144 с.
15. Ванадий в черной металлургии / Н.П. Лякишев, Н.П. Слотвинский-Сидак, Ю.Л. Плинер, С.И. Лаппо. – М.: Металлургиздат, 1983. – 192 с.
16. Слотвинский-Сидак Н.П. Извлечение ванадия из железованадиевых концентратов и конверторных шлаков: Дис. ... д-ра тех. наук. – М., 1973. – 213 с.
17. Шаврин С.В. Новые варианты металлургической схемы переработки титаномагнетитов. – В кн.: И.П. Бардин и развитие металлургии в СССР. – М.: Наука, 1976. С. 371 – 379.
18. Пирометаллургическая переработка комплексных руд / Л.И. Лентьев, Н.А. Ватолин, С.В. Шаврин, Н.С. Шумаков. – М.: Металлургия, 1997. – 432 с.
19. Дерябин Ю.А., Смирнов Л.А., Дерябин А.А. Перспективы переработки чинейских титаномагнетитов. – Екатеринбург: Сред.-Урал. кн. изд-во, 1999. – 368 с.
20. Смирнов Л.А., Дерябин Ю.А., Шаврин С.В. Металлургическая переработка ванадийсодержащих титаномагнетитов. – Челябинск: Металлургия, Челябинское отделение, 1990. – 256 с.
21. Производство и использование ванадиевых шлаков / Л.А. Смирнов, Ю.А. Дерябин, А.А. Филиппенков и др. – М.: Металлургия, 1985. – 125 с.
22. Ванадиевые шлаки / Н.А. Ватолин, Ю.А. Дерябин, Л.А. Смирнов и др. – М.: Металлургия, 1985. – 125 с.
23. Окисление ванадиевых шлаков / Н.А. Ватолин, Н.Г. Молева, П.И. Волкова, Т.В. Сапожникова. – М.: Наука, 1978. – 153 с.
24. Фотиев А.А., Слободин Б.В., Ходос М.Я. Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства. – М.: Наука, 1988. – 272 с.
25. Фотиев А.А., Волков В.Л., Капусткин В.К. Оксидные ванадиевые бронзы. – М.: Наука, 1978. – 176 с.
26. Rohmann B., Raper A.G. Recovery of vanadium from hot metal using the shaking ladle process: a preliminary report // Iron and Steel Inst. 1970. Vol. 208. P. 336 – 341.
27. Rohmann B. Vanadium in South Africa (Metal Review Series no. 2) // J. S. Afr. Inst. Min. Metall. 1985. Vol. 85. P. 141 – 150.
28. New Zealand Steel. The History of Ironsand. Available at URL: <https://www.nzsteel.co.nz/new-zealand-steel/the-story-of-steel/the-history-of-ironsand>. (Accessed: 24.01.20).
29. Ferro-Alloy Resources Limited. Vanadium market. Available at URL: <http://www.ferro-alloy.com/ru/vanadium/vanadium-market-overview/>. (Accessed 24.01.20).
30. Mining Review Africa. Nyanza Light Metals' plant to provide titanium dioxide pigment to Africa. Available at URL: <https://www.miningreview.com/speciality-minerals/nyanza-light-metals-plant-to-provide-titanium-dioxide-pigment-to-africa/>. (Accessed 24.01.20).
31. Исследование электроплавки титаномагнетитов / Х.К. Тагиров, В.А. Резниченко, А.В. Руднева, Т.П. Уколова. – М.: Изд-во АН СССР, 1954. – 156 с.
32. Резниченко В.А. Электротермия титановых руд. – М.: Наука, 1969. – 208 с.
33. Электрометаллургия и химия титана / В.А. Резниченко, В.С. Устинов, И.А. Карязин, А.Н. Петрунько. – М.: Наука, 1982. – 278 с.
34. Химическая технология титана / В.А. Резниченко, В.С. Устинов, И.А. Карязин, Ф.Б. Халимов. – М.: Наука, 1983. – 246 с.
35. Садыхов Г.Б. Разработка научных основ и технологии комплексного использования титаномагнетитов с высоким содержанием диоксида титана: Дис. ... д-ра техн. наук. – М., 2001. – 313 с.
36. Садыхов Г.Б., Резниченко В.А., Карязин И.А., Наумова Л.О. О научных основах комплексного использования титаномагнетитов // Металлы. 1993. № 1. С. 53 – 56.
37. Резниченко В.А., Садыхов Г.Б., Карязин И.А. Титаномагнетиты – сырье для новой модели производства // Металлы. 1997. № 6. С. 3 – 7.
38. Садыхов Г.Б., Резниченко В.А., Карязин И.А., Наумова Л.О. Особенности процессов окисления ванадийсодержащих титановых шлаков // Металлы. 1998. №1. С. 17 – 24.
39. Садыхов Г.Б., Резниченко В.А., Карязин И.А., Наумова Л.О. Поведение оксидных фаз при автоклавном кислотном разложении титанатных продуктов // Металлы. 1998. № 4. С. 17 – 21.
40. Садыхов Г.Б., Карязин И.А. Исследование титанованадиевых шлаков процесса прямого получения железа из титаномагнетитовых концентратов // Металлы. 2007. № 6. С. 3 – 12.
41. Садыхов Г.Б. Исследование процессов окисления титанованадиевых шлаков с участием Na_2O и их влияние на поведение ванадия // Металлы. 2008. № 6. С. 1 – 13.
42. Садыхов Г.Б. Новые подходы к решению проблем использования комплексного титанового и других видов труднообогатимого сырья России // Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН 75 лет: Сб. тр. – М.: Интерконтакт Наука, 2013. С. 37 – 59.
43. Пат. 2399680 RU. Способ металлзации титаномагнетитовых концентратов с получением железных гранул и титанованадиевого шлага / Ю.В. Макаров, Г.Б. Садыхов, Г.Г. Самойлова, В.Г. Мизин; заявл. 04.09.2008; опубл. 20.09.2010. Бюл. № 26.
44. Пат. 2365649 RU. Способ извлечения ванадия из титанованадиевых шлаков / Ю.В. Макаров, Г.Б. Садыхов, Г.Г. Самойлова, В.Г. Мизин; заявл. 30.04.2008; опубл. 27.08.2009. Бюл. № 24.
45. Садыхов Г.Б., Гончаров К.В., Олюнина Т.В., Гончаренко Т.В. Особенности фазового состава ванадийсодержащих титановых шлаков от восстановительной плавки титаномагнетитового концентрата Куранахского месторождения // Металлы. 2010. № 4. С. 3 – 10.
46. Садыхов Г.Б., Гончаров К.В., Гончаренко Т.В., Олюнина Т.В. Особенности фазовых превращений при окислении кальцийсодержащих титанованадиевых шлаков и их влияние на образование ванадатов кальция // Металлы. 2013. № 2. С. 3 – 11.
47. Kobayashi I., Tanigaki Y., Uragami A. A new process to produce iron directly from fine ore and coal // Kobe Steel, Iron and Steelmaker. 2001. Vol. 28. No. 9. P. 19 – 22.
48. Kikuchi S., Ito Sh., Kobayashi I. etc. ITmk3® Process // KOBELCO Technology Review. 2010. No. 29. P. 77 – 84.
49. Игнатъев В.Д., Бурцев И.Н. Лейкоксен Тимана: Минералогия и проблемы технологии. – СПб.: Наука, 1997. – 215 с.
50. Авджиев Г.Р., Коржаков В.В. Ярегское месторождение – крупная и перспективная сырьевая база развития титановых производств в России // Народное хозяйство Республики Коми. 1993. Т. 2. № 1. С. 77 – 83.
51. Пирометаллургическая переработка комплексных руд / Л.И. Лентьев, Н.А. Ватолин, С.В. Шаврин, Н.С. Шумаков. – М.: Металлургия, 1997. – 432 с.
52. Садыхов Г.Б., Резниченко В.А., Заблоцкая Ю.В. и др. Нефтеносные титановые пески ярегского месторождения – решение проблемы титанового сырья в России // Титан. 2006. № 1 (18). С. 12 – 19.
53. Анисонян К.Г., Садыхов Г.Б., Олюнина Т.В. и др. Исследование процесса магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата // Металлы. 2011. № 4. С. 62 – 66.
54. Заблоцкая Ю.В., Садыхов Г.Б., Гончаренко Т.В. и др. Особенности процессов автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата с участием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ // Металлы. 2011. № 6. С. 9 – 15.
55. Садыхов Г.Б., Заблоцкая Ю.В., Анисонян К.Г. и др. Получение игольчатого волластонита при каталитическом автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата известковым молоком // Перспективные материалы. 2015. № 1. С. 65 – 72.
56. Садыхов Г.Б., Заблоцкая Ю.В., Анисонян К. Г., Олюнина Т.В. О комплексном использовании лейкоксеновых руд ярегского месторождения с получением синтетических рутила и волластонита и попутным извлечением редких и редкоземельных элементов // Металлы. 2016. № 6. С. 3 – 10.

57. Садыхов Г.Б., Заблочкая Ю.В., Анисонян К.Г. и др. Получение высококачественного титанового сырья из лейкоксеновых концентратов Ярегского месторождения // *Металлы*. 2018. № 6. С. 3 – 8.
58. Макеев А.Б., Дудар В.А., Самарова Г.С. и др. Пижемское титановое месторождение (Средний Тиман): аспекты геологического строения и освоения // *Рудник будущего*. 2012. № 1(9). С. 16 – 24.
59. Макеев А.Б. Типоморфные особенности минералов титановых руд Пижемского месторождения // *Минералогия*. 2016. № 1. С. 24 – 49.
60. Понарядов А.В. Минералого-технологические особенности ильменит-лейкоксеновых руд Пижемского месторождения, Средний Тиман // *Вестник ИГ КОМИ НЦ УрО РАН*. № 1. С. 29 – 36.
61. Морозов А.А., Садыхов Г.Б., Олюнина Т.В. и др. Физико-химические основы переработки ильменит-хромит-гематитового концентрата // *Технология металлов*. 2012. № 11. С. 3 – 7.

Поступила в редакцию 22 января 2020 г.
После доработки 6 февраля 2020 г.
Принята к публикации 3 марта 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. Vol. 63. No. 3-4, pp. 178–194.

FUNDAMENTAL PROBLEMS AND PROSPECTS FOR THE USE OF TITANIUM RAW MATERIALS IN RUSSIA

G.B. Sadykhov

Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Moscow, Russia

Abstract. The article provides a detailed analysis of research results on the use of various types of titanium raw materials from Russian deposits: primary (titanomagnetite, ilmenite-titanomagnetite), metamorphosed (buried leucoxene and ilmenite-leucoxene sandstones) and complex zircon-rutile-ilmenite placers. All titanium deposits in Russia are characterized by low ore quality, which does not meet technological requirements for the production of pigment TiO_2 and metallic titanium. Main deposits are based on titanomagnetites containing from 3 to 17 % of TiO_2 . Ilmenite is in a subordinate position. Leucoxene sandstones of the Yarega deposit have high titanium content (about 10 % TiO_2). But when they are dressed by known methods, low-quality high-silicon leucoxene concentrates are obtained containing 40 – 50 % TiO_2 with significant titanium losses. Ilmenite-leucoxene sandstones of the Pizhenskoe deposit contain 3 – 10 % of TiO_2 . The main titanium-containing phases are pseudorutile $Fe_2O_3 \cdot 3TiO_2$ and leucoxene. The cementing binder of grains in sandstones is siderite with magnetic properties, which greatly reduces the degree of minerals disclosure during crushing and worsens the conditions for ore dressing in general. Ilmenite-bearing placers consist of fine-grained disseminated ilmenite and are difficult to concentrate. Complex zircon-rutile-ilmenite placers are infected with chromium and other undesirable impurities, which do not allow existing dressing methods to obtain a conditioned ilmenite concentrate. The main problems of using hard-to-concentrate titanium ores of all the above types of deposits and scientifically based ways to solve them are discussed. It is aimed at obtaining high-quality raw materials for the production of titanium metal and pigment TiO_2 with the simultaneous extraction of other valuable components. Particular attention is devoted to studies on the use of mass complex raw materials – titanomagnetites, which are allocated in three phased directions, lasting for about 200 years – from the beginning of the XIX century to the present.

Keywords: refractory titanium raw materials, titanomagnetite ores, leucoxene sandstones of the Yarega deposit, ilmenite-leucoxene sandstones of the Pizhenskoe deposit, zircon-rutile-ilmenite placers, vanadium cast iron, granular cast iron, vanadium slag, titanium slag, synthetic rutile, blast-furnace smelting, electric melting, reduction roasting, oxidation slag roasting, selective vanadium recovery, magnetic separation, autoclave leaching.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-3-4-178-194

REFERENCES

1. Tiginov L.P., Bykhovskii L.Z., Zubkov L.B. *Titanovyie rudy Rossii: sostoyaniye i perspektivy osvoeniya* [Titanium ores of Russia: state and prospects]. Moscow: VIMS, 2005, 104 p. (In Russ.).
2. Reznichenko V.A., Shabalin L.I. *Titanomagnetity. Mestorozhdeniya, metallurgiya, khimicheskaya tekhnologiya* [Titanomagnetites. Deposits, metallurgy, chemical technology]. Moscow: Nauka, 1986, 294 p. (In Russ.).
3. Lipin V.N. *Metallurgiya chuguna, zheleza i stali. T. 1.* [Metallurgy of cast iron, iron and steel]. Moscow: Khimtekhnizdat, 1925, 1009 p. (In Russ.).
4. Shmanenkov I.V. *Plavka ural'skikh titanomagnetitov* [Smelting of the Ural titanomagnetites]. Moscow; Leningrad: Tsvetmetizdat SSSR, 1932, 84 p. (In Russ.).
5. Sobolev M.N. *Izvlecheniye vanadiya i titana iz ural'skikh titanomagnetitov* [Extraction of vanadium and titanium from Ural titanomagnetites]. Moscow; Leningrad: ONTI NKTP SSSR, 1936, 316 p. (In Russ.).
6. Britske E.V., Shmanenkov I.V., Tagirov Kh.K. The problem of titanomagnetite ores is brilliantly resolved. In: *Novaya tekhnika (Prilozheniye k gazete "Za industrializatsiyu")* [New technics (Supplement to the newspaper "For Industrialization")]. 1931, no. 24. (In Russ.).
7. Lur'e I.L., Tagirov K.Kh., Shmanenkov I.V. Titanomagnetites for the service of high-quality metallurgy. In: *Trudy Instituta prikladnoi mineralogii* [Proc. of the Institute of applied mineralogy]. 1934, p. 28. (In Russ.).
8. Britske E.V., Tagirov Kh.K., Shmanenkov I.V. Problem of melting high-titanium charge in blast furnaces. *Doklady AN SSSR*. 1940, vol. 29, no. 8–9, p. 588. (In Russ.).
9. Britske E.V., Tagirov Kh.K., Shmanenkov I.V. Blast furnace smelting of titanomagnetites using nepheline syenites in charge. *Izvestiya AN SSSR. Otdeleniye tekhnicheskikh nauk*. 1941, no. 2, pp. 9–18. (In Russ.).
10. Lyakishev N.P. I.P. Bardin and metallurgical science. In: *Institutu metallurgii i materialovedeniya im. A.A. Baikova RAN 60 let* [To the 60th Anniversary of the Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS]. 1998, pp. 3–19. (In Russ.).
11. Polyakov A.Yu. *Osnovy metallurgii vanadiya* [Basics of vanadium metallurgy]. Moscow: Metallurgizdat, 1959, 140 p. (In Russ.).
12. Kamenskikh A.A., Karpov A.A., Sedykh A.M., Ust'yantsev S.V. *Chusovskoi metallurgicheskii zavod* [Chusovskoi metallurgical plant]. Ekaterinburg: Start, 1998, 256 p. (In Russ.).
13. Zakharov A.F., Vechev N.A., Lekontsev A.N., Rudnitskii P.M., Tsimbalenko L.N., Tsukernik Z.G. *Kachkanarskii vanadii* [Kachkanar vanadium]. Sverdlovsk: Sredne-Ural'skoe knizhnoye izd-vo, 1964, 304 p. (In Russ.).
14. Elyukhin F.M., Dovgopol V.I., Medvedev A.A., Ryabov A.K. *Titanomagnetity i metallurgiya Urala* [Titanomagnetites and metallurgy of the Ural]. Sverdlovsk: Sredne-Ural'skoe knizhnoye izd-vo, 1982, 144 p. (In Russ.).
15. Lyakishev N.P., Slotvinskii-Sidak N.P., Pliner Yu.L., Lappo S.I. *Vanadii v chernoi metallurgii* [Vanadium in ferrous metallurgy]. Moscow: Metallurgizdat, 1983, 192 p. (In Russ.).

16. Slotvinskii-Sidak N.P. *Izlechenie vanadiya iz zhelezovanadievyykh kontsentratsionnykh i konvertornykh shlakov: dis. ... d-ra tekhn. nauk* [Extraction of vanadium from ferrovanadium concentrates and converter slags: Dr. Tech. Sci. Diss.]. Moscow: 1973, 213 p. (In Russ.).
17. Shavrin S.V. New variants of the metallurgical scheme for titanomagnetites processing. In: *I.P. Bardin i razvitie metallurgii v SSSR* [I.P. Bardin and the development of metallurgy in the USSR]. Moscow: Nauka, 1976, pp. 371-379. (In Russ.).
18. Leont'ev L.I., Vatolin N.A., Shavrin S.V., Shumakov N.S. *Pirometallurgicheskaya pererabotka kompleksnykh rud* [Pyrometallurgical processing of complex ores]. Moscow: Metallurgiya, 1997, 432 p. (In Russ.).
19. Deryabin Yu.A., Smirnov L.A., Deryabin A.A. *Perspektivy pererabotki chineiskikh titanomagnetitov* [Prospects for processing Chinese titanomagnetites]. Ekaterinburg: Sred.-Ural. kn. izd-vo, 1999, 368 p. (In Russ.).
20. Smirnov L.A., Deryabin Yu.A., Shavrin S.V. *Metallurgicheskaya pererabotka vanadiisoderzhashchikh titanomagnetitov* [Metallurgical processing of vanadium-containing titanomagnetites]. Chelyabinsk: Metallurgiya, Chelyabinskoe otdelenie, 1990, 256 p. (In Russ.).
21. Smirnov L.A., Deryabin Yu.A., Filippenkov A.A. etc. *Proizvodstvo i ispol'zovanie vanadievyykh shlakov* [Production and use of vanadium slags]. Moscow: Metallurgiya, 1985, 125 p. (In Russ.).
22. Vatolin H.A., Deryabin Yu.A., Smirnov L.A., Volkova P.I., Moleva N.G. *Vanadievye shlaki* [Vanadium slags]. Moscow: Metallurgiya, 1985, 125 p. (In Russ.).
23. Vatolin N.A., Moleva N.G., Volkova P.I., Sapozhnikova T.V. *Okislennie vanadievyykh shlakov* [Oxidation of vanadium slags]. Moscow: Nauka, 1978, 153 p. (In Russ.).
24. Fotiev A.A., Slobodin B.V., Khodos M.Ya. *Vanadaty. Sostav, sintez, struktura, svoystva* [Vanadates. Composition, synthesis, structure, properties]. Moscow: Nauka, 1988, 272 p. (In Russ.).
25. Fotiev A.A., Volkov V.L., Kapustkin V.K. *Oksidnye vanadievye bronzy* [Vanadium oxide bronze]. Moscow: Nauka, 1978, 176 p. (In Russ.).
26. Rohmann B., Raper A.G. Recovery of vanadium from hot metal using the shaking ladle process: a preliminary report. *Iron and Steel Inst.* 1970, vol. 208, pp. 336-341.
27. Rohmann B. Vanadium in South Africa (Metal Review Series no. 2). *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.* 1985, vol. 85, pp. 141-150.
28. *New Zealand Steel. The History of Ironsand*. Available at URL: <https://www.nzsteel.co.nz/new-zealand-steel/the-story-of-steel/the-history-of-ironsand>. (Accessed 24.01.20).
29. *Ferro-Alloy Resources Limited. Vanadium market*. Available at URL: <http://www.ferro-alloy.com/ru/vanadium/vanadium-market-overview/>. (Accessed 24.01.20).
30. *Mining Review Africa. Nyanza Light Metals' plant to provide titanium dioxide pigment to Africa*. Available at URL: <https://www.miningreview.com/speciality-minerals/nyanza-light-metals-plant-to-provide-titanium-dioxide-pigment-to-africa/>. (Accessed 24.01.20).
31. Tagirov Kh.K., Reznichenko V.A., Rudneva A.V., Ukolova T.P. *Issledovanie elektrolavki titanomagnetitov* [Research of titanomagnetites electric smelting]. Moscow: Izd-vo AN SSSR, 1954, 156 p. (In Russ.).
32. Reznichenko V.A. *Elektrotermiya titanovykh rud* [Electrothermancy of titanium ores]. Moscow: Nauka, 1969, 208 p. (In Russ.).
33. Reznichenko V.A., Ustinov V.S., Karyazin I.A., Petrun'ko A.N. *Elektrometallurgiya i khimiya titana* [Electrometallurgy and chemistry of titanium]. Moscow: Nauka, 1982, 278 p. (In Russ.).
34. Reznichenko V.A., Ustinov V.S., Karyazin I.A., Khalimov F.B. *Khimicheskaya tekhnologiya titana* [Chemical technology of titanium]. Moscow: Nauka, 1983, 246 p. (In Russ.).
35. Sadykhov G.B. *Razrabotka nauchnykh osnov i tekhnologii kompleksnogo ispol'zovaniya titanomagnetitov s vysokim soderzhaniiem dioksida titana: dis. ... d-ra tekhn. nauk* [Development of scientific basis and technology of complex use of titanomagnetites with high TiO₂ content: Dr. Tech. Sci. Diss.]. Moscow: 2001, 313 p. (In Russ.).
36. Sadykhov G.B., Reznichenko V.A., Karyazin I.A., Naumova L.O. Scientific bases of complex use of titaniferous magnetite. *Izvestiya Akademii nauk SSSR. Metall.* 1993, no. 1, pp. 53-56. (In Russ.).
37. Reznichenko V.A., Sadykhov G.B., Karyazin I.A. Titanomagnetites: Raw materials for a new model of production. *Russian Metallurgy (Metally)*. 1997, no. 6, pp. 1-5.
38. Sadykhov G.B., Reznichenko V.A., Karyazin I.A., Naumova L.O. Oxidation of vanadium-bearing titanate slag. *Russian Metallurgy (Metally)*. 1998, no. 1, pp. 18-26.
39. Sadykhov G.B., Reznichenko V.A., Karyazin I.A., Naumova L.O. Behavior of oxide phases in the autoclave acidic decomposition of titanate products. *Russian Metallurgy (Metally)*. 1998, no. 4, pp. 21-28.
40. Sadykhov G.B., Karyazin I.A. Titanium-vanadium slags produced upon the direct reduction of iron from titanomagnetite concentrates. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2007, vol. 2007, no. 6, pp. 447-454.
41. Sadykhov G.B. Oxidation of titanium-vanadium slags with the participation of Na₂O and its effect on the behavior of vanadium. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2008, vol. 2008, no. 6, pp. 449-458.
42. Sadykhov G.B. New approaches to usage of complex titanium and other types of refractory raw materials in Russia. In: *Institutu metallurgii i materialovedeniya im. A.A. Baikova RAN 75 let: sb.tr.* [To the 75th Anniversary of Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS]. Moscow: Interkontakt Nauka, 2013, pp. 37-59. (In Russ.).
43. Makarov Yu.V., Sadykhov G.B., Samoilova G.G., Mizin V.G. *Sposob metallizatsii titanomagnetitovykh kontsentratsionnykh s polucheniem zheleznykh granul i titanovanadievogo shlaka* [The method of metallization of titanomagnetite concentrates with production of iron granules and titanium-vanadium slags]. Patent RF no. 2399680. MPK C21B13/08. *Bulleten' izobretenii*. 2010, no. 26. (In Russ.).
44. Makarov Yu.V., Sadykhov G.B., Samoilova G.G., Mizin V.G. *Sposob izlecheniya vanadiya iz titanovanadievyykh shlakov* [The method of extraction of vanadium from titanium-vanadium slags]. Patent RF no. 2365649. MPK C22B34/22. *Bulleten' izobretenii*. 2009, no. 24. (In Russ.).
45. Sadykhov G.B., Goncharov K.V., Olyunina T.V., Goncharenko T.V. Phase composition of the vanadium-containing titanium slags forming upon the reduction smelting of the titanomagnetite concentrate from the Kuranakhs deposit. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2010, vol. 2010, no. 7, pp. 581-587.
46. Sadykhov G.B., Goncharov K.V., Goncharenko T.V., Olyunina T.V. Phase transformations during the oxidation of calcium-containing titanium-vanadium slags and their influence on the formation of calcium vanadates. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2013, vol. 2013, no. 3, pp. 161-168.
47. Kobayashi I., Tanigaki Y., Uragami A. A new process to produce iron directly from fine ore and coal. *Kobe Steel, Iron and Steelmaker*. 2001, vol. 28, no. 9, pp. 19-22.
48. Kikuchi S., Ito Sh., Kobayashi I., Tsuge O., Tokuda K. ITmk3[®] Process. *KOBELCO Technology Review*. 2010, no. 29, pp. 77-84.
49. Ignat'ev V.D., Burtsev I.N. *Leikoksen Timana: Mineralogiya i problema tekhnologii* [Timan leucoxene: Mineralogy and technology issues]. St. Petersburg: Nauka, 1997, 215 p. (In Russ.).
50. Avdzhiyev G.R., Korzhakov V.V. Yaregskoe deposit – a large and promising raw material base for the development of titanium production in Russia. *Narodnoe khozyaistvo Respubliki Komi*. 1993, vol. 2, no. 1, pp. 77-83. (In Russ.).
51. Leont'ev L.I., Vatolin N.A., Shavrin S.V., Shumakov N.S. *Pirometallurgicheskaya pererabotka kompleksnykh rud* [Pyrometallurgical processing of complex ores]. Moscow: Metallurgiya, 1997, 432 p. (In Russ.).
52. Sadykhov G.B., Reznichenko V.A., Zablotskaya Yu.V., Olyunina T.V., Kiryushkina N.Yu., Anisonyan K.G., Kop'ev D.Yu., Zeleznova I.M. Oil-bearing titanium sands of the Yaregskoe deposit – a solution to the problem of raw materials in Russia. *Titan*. 2006, vol. 18, no. 1, pp. 12-19. (In Russ.).
53. Anisonyan K.G., Sadykhov G.B., Olyunina T.V., Goncharenko T.V., Leont'ev L.I. Investigation of the process of magnetizing roasting of leucoxene concentrate. *Metally*. 2011, no. 4, pp. 62-66. (In Russ.).

54. Anisonyan K.G., Sadykhov G.B., Olyunina T.V., Goncharenko T.V., Leont'ev L.I. Pressure leaching of leucoxene concentrate using $\text{Ca}(\text{OH})_2$. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2011, vol. 2011, no. 11, pp. 1030–1034.
55. Sadykhov G.B., Zablotskaya Yu.V., Anisonyan K.G., Kop'ev D.Yu., Olyunina T.V., Goncharenko T.V. Production of needle wollastonite by catalytic autoclave leaching of leucoxene concentrate with lime milk. *Perspektivnye materialy*. 2015, no. 1, pp. 65–72. (In Russ.).
56. Sadykhov G.B., Zablotskaya Yu.V., Anisonyan K. G., Olyunina T.V. Combined use of the leucoxene ores of the Yarega deposit with the formation of synthetic rutile and wollastonite and the recovery of rare and rare-earth elements. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2016, vol. 2016, no. 11, pp. 1005–1011.
57. Sadykhov G.B., Zablotskaya Yu.V., Anisonyan K.G., Kop'ev D.Yu., Olyunina T.V. Extraction of high-quality titanium raw materials from leucoxene concentrates of the Yarega deposit. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2018, vol. 2018, no. 11, pp. 1015–1019.
58. Makeev A.B, Dudar V.A., Samarova G.S., Bykhovskii L.Z., Tiginov L.P. Pizhenskoe titanium deposit (Middle Timan): aspects of geological structure and exploration. *Rudnik budushchego*. 2012, no. 1, pp. 16–24. (In Russ.).
59. Makeev A.B. Typomorphic features of minerals of titanium ores of the Pizhenskoe deposit. *Mineralogiya*. 2016, no. 1, pp. 24–49. (In Russ.).
60. Ponaryadov A.V. Mineralogical and technological features of ilmenite-leucoxene ores of the Pizhenskoe deposit, Middle Timan. *Vestnik IG KOMI NTs UrO RAN*. 2017, no. 1, pp. 29–36. (In Russ.).
61. Morozov A.A., Sadykhov G.B., Olyunina T.V., Goncharenko T.V., Zelenova I.M. Physical and chemical bases of processing ilmenite–chromite–hematite concentrate. *Tekhnologiya metallov*. 2012, no. 11, pp. 3–7. (In Russ.).
- Funding.** The work was performed according to state assignment No. 075-00746-19-00.
- Information about the author:**
- G.B. Sadykhov**, Dr. Sci. (Eng.), Head of the Bardin Laboratory of Metallurgy of Complex Ores (sadykhov@imet.ac.ru)

Received January 22, 2020

Revised February 6, 2020

Accepted March 3, 2020

УДК 532.529:532.6:544.3

РАЗМЕР КАПЕЛЬ МЕТАЛЛА, ОБРАЗОВАННЫХ НА ПУЗЫРЕ ГАЗА-ВОССТАНОВИТЕЛЯ ПРИ БАРБОТАЖЕ ОКСИДНОГО РАСПЛАВА *

Вусихис А.С.¹, к.т.н., старший научный сотрудник (vas58@mail.ru)

Селиванов Е.Н.¹, д.т.н., заведующий лабораторией туromеталлургии цветных металлов

Леонтьев Л.И.^{1,2,3}, академик РАН, советник, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник

Ченцов В.П.¹, к.т.н., старший научный сотрудник

¹ Институт металлургии УрО РАН

(620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101)

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

(119049, Россия, Москва, Ленинский проспект, 4)

³ Президиум РАН

(119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, 32а)

Аннотация. Для оценки размера капель, образованных на отдельных пузырях газа-восстановителя в ходе барботажа оксидного расплава, использована модель формирования металлической фазы, включающая следующие стадии: образование пузырей при вдувании газа в расплав; восстановление металла на поверхности пузырей и концентрация его в виде капель в кормовой части. Представлены уравнения, позволяющие оценить предельные размеры пузыря газа (R_n^{kp}) и капли (r_k^{kp}), движущихся в оксидном расплаве без дробления. Используя определенные методом лежащей капли плотность (ρ , кг/м³) и поверхностное натяжение (σ , мДж/м²) расплавов В₂О₃-СаО и В₂О₃-СаО-CuO в интервале температур 1373 – 1673 К, описываемые уравнениями $\sigma_1 = 87,0 + 0,242T$, $\rho_1 = 3,26 \cdot 10^3 - 0,91T$, $\sigma_2 = 10,8 + 0,178T$, $\rho_2 = 3,19 \cdot 10^3 - 0,70T$ соответственно, рассчитаны критические размеры газового пузыря (R_n^{kp}), движущегося в оксидном расплаве без дробления. В расплаве В₂О₃-СаО-CuO в зависимости от температуры критический радиус пузыря меняется от 0,047 до 0,053 м, а для системы В₂О₃-СаО эти значения составляют 0,06 – 0,081 м. Используя методику, позволяющую с помощью расчетов термодинамического равновесия описать особенности барботажа оксидного расплава различными восстановительными газами, определено изменение содержания оксидов меди в расплаве В₂О₃-СаО-CuO в зависимости от количества введенного СО при различных температурах. На основании полученных данных рассчитано количество меди, образующееся при взаимодействии Cu₂O в расплаве с единичным пузырем СО в зависимости от содержания оксида меди и количества СО в пузыре. Корреляционные зависимости размера капель от содержания Cu₂O в расплаве (C_{Cu_2O} , %), температуры (T , К) и количества СО в пузыре (n_{CO} , моль) получены методами статистической обработки данных.

Ключевые слова: металлическая фаза, оксидный расплав, газ-восстановитель, барботажи, газовый пузырь, капля металла, критические размеры, поверхностные свойства.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-3-4-195-200

Барботажные процессы, в основе которых лежит продувка металлического или оксидного расплава различными газами, широко распространены в черной и цветной металлургии [1 – 6]. К настоящему времени опубликовано большое количество работ, посвященных этому вопросу, в частности, изучению взаимодействия оксидного расплава с газом-восстановителем [7 – 12]. В ряде из них определена эффективность извлечения металлов, восстанавливаемых из оксидных расплавов, в самостоятельную фазу [7, 10, 11] в зависимости от состава применяемого газа, его расхода, режима подачи и температуры. Другие работы направлены на изучение кинетических особенностей восстановления [13, 14]. Ряд технологических процессов производства и рафинирования цветных металлов требует наведения шлаков с низкой температурой плавления. В этом направлении и представляет интерес использование боратных

флюсов, обеспечивающих формирование легкоплавких шлаков с требуемыми физико-химическими свойствами.

При барботаже оксидного расплава газом-восстановителем на поверхности образующихся и всплывающих пузырей протекают реакции взаимодействия [15] и формируется металлическая фаза. В зависимости от температуры она представлена конгломератом твердых ультрадисперсных частиц, либо каплей расплавленного металла. Газовый пузырь, увлекая металлическую каплю, поднимается вверх и, достигнув поверхности расплава, разрушается. Капля металла остается на поверхности и лишь в случае достижения определенной массы, когда сила тяжести превышает сумму сил гидростатического выталкивания и поверхностного натяжения, опускается вниз. С этим сопряжено накопление мелкодисперсных капель металла на поверхности шлака. Процесс формирования металлической фазы при барботаже газом-восстановителем многокомпонентно-

* Работа выполнена при поддержке РФФИ по проекту № 18-29-24093мк.

го оксидного расплава описан в работе [15]. По мнению авторов, он включает следующие стадии:

- образование пузырей при вдувании газа в расплав;
- восстановление металла на границе раздела газ – расплав;
- формирование капель металла;
- движение системы «газовый пузырь – капля металла» в направлении, определяемом соотношением действующих гравитационных сил;
- перенос металлических капель на поверхность, их коаллесценцию и оседание после достижения размеров, обеспечивающих превышение силы тяжести над суммой сил гидростатического выталкивания и поверхностного натяжения.

Для описания процесса использованы уравнения [16], позволяющие оценить размеры газового пузыря и металлической капли, движущихся в оксидном расплаве без дробления, направление их совместного движения, скорости всплывания, осаждения, а также условия разделения. Максимальный радиус пузыря ($R_n^{кр}$), всплывающего в расплаве без дробления, определен по уравнению

$$R_n^{кр} = \left(\frac{3}{k_f} \right)^{\frac{1}{3}} \sigma_2 w_n^{-2} \rho_r^{-\frac{1}{3}} \rho_2^{-\frac{2}{3}}, \quad (1)$$

где w_n – скорость подъема пузыря (м/с); k_f – коэффициент сопротивления; ρ_2, ρ_r – плотность оксидного расплава и газа соответственно (кг/м³); σ_2 – поверхностное натяжение оксидного расплава (мДж/м²).

Принимая k_f близким единице и $w_n = \sqrt[4]{\frac{4g\sigma}{k_f\rho_2}}$, получим

$$R_n^{кр} = 0,72 \sigma_2^{\frac{1}{2}} \rho_2^{-\frac{1}{6}} \rho_r^{-\frac{1}{3}} g^{-\frac{1}{2}}. \quad (2)$$

Максимальный радиус капель металла ($r_k^{кр}$), находящихся в шлаке без дробления, определен по уравнению

$$r_k^{кр} = 0,9 k_f^{\frac{1}{2}} \sigma_{12}^{\frac{1}{2}} \rho_2^{\frac{2}{3}} \rho_1^{-\frac{1}{3}} (\rho_1 - \rho_2)^{-\frac{5}{6}} g^{-\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

где σ_{12} – межфазное натяжение между оксидным расплавом и металлом, (мДж/м²), ρ_1 – плотность металла, кг/м³.

С учетом полученных данных выявлены условия всплывания системы «газовый пузырь – капля металла» от их размеров. Газовая флотация частиц металла в оксидном расплаве происходит, если сила тяжести капли (F_k) меньше подъемной силы пузыря (F_n) т.е. ($F_k < F_n$), при этом

$$\frac{r_k}{R_n} < \left(\frac{\rho_2}{\rho_1 - \rho_2} \right)^{\frac{1}{3}} [16].$$

Результаты, представленные в работе [17], показали, что при радиусе капли $r_k = 2,4 \cdot 10^{-3}$ м и ее силе тяжести

$3,1 \cdot 10^{-4}$ Н отрыв капли металла от пузыря невозможен в условиях реализации процесса в пирометаллургических агрегатах. При значениях R_n и r_k меньше критических, компоненты системы «пузырь СО – капля металла» в оксидном расплаве не разделяются и всплывают до поверхности, где происходит разрушение газового пузыря и капля металла остается на поверхности. Сила сцепления капли с пузырем существенно превышает силу тяжести капель, поэтому система «пузырь – капля металла» стабильна при всех рассмотренных соотношениях их размеров.

В литературе известны попытки использования бор-содержащих материалов в качестве рафинирующих флюсов в медеплавильном производстве [18]. Однако физико-химическое обоснование предлагаемых параметров процесса практически не представлено, что не позволяет выявить значимые причинно-следственные связи и рекомендовать технологию к промышленному освоению. Для развития представлений о свойствах расплавов $B_2O_3 - CaO - CuO$ и пояснения особенностей массообмена в ходе их барботажа газом-восстановителем, проведены экспериментальные и теоретические исследования по формированию капель металла и их перемещению за счет гравитационных сил, проанализировано влияние температуры и текущего содержания оксидов на размер формируемых в ходе восстановления монооксидом углерода капель металла.

Для расчета критического размера газового пузыря, всплывающего в расплаве, определены плотность (ρ) и поверхностное натяжения (σ) расплавов $B_2O_3 - CaO$ и $B_2O_3 - CaO - CuO$ в интервале температур 1373 – 1673 К. Для экспериментов использован метод лежащей капли [19, 20], позволяющий проводить измерение с ошибкой до 5 %. В качестве исходных взяты образцы с соотношением B_2O_3 / CaO , равным трем, и содержанием $CuO - 3$ %. Температурные зависимости ρ и σ для расплавов $B_2O_3 - CaO$ и $B_2O_3 - CaO - CuO$ представлены в виде уравнений

$$\sigma = \sigma_0 + \left(\frac{d\sigma}{dT} \right) T; \quad (4)$$

$$\rho = \rho_0 + \left(\frac{d\rho}{dT} \right) T. \quad (5)$$

Результаты измерений (таблица и рис. 1) показали, что поверхностное натяжение расплавов с температурой увеличивается, а плотность уменьшается. Наличие оксида меди увеличивает плотность и снижает поверхностное натяжение.

Подставляя полученные данные в уравнение (2), определены критические размеры газовых пузырей, движущихся в рассматриваемых расплавах без разрушения (рис. 2). В расплаве $B_2O_3 - CaO - CuO$ критический радиус пузыря в зависимости от температуры меняется от 0,047 до 0,053 м, в то время как для системы

Температурные коэффициенты уравнений (4) и (5) для плотности и поверхностного натяжения расплавов

Temperature coefficients of equations (4) and (5) for density and surface tension of the melts

Расплав	$d\rho/dT$, кг/(м ³ ·К)	$\rho_0 \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	r^2	$d\sigma/dT$, мДж/(м ² ·К)	σ_0 , мДж/м ²	r^2
B ₂ O ₃ -CaO	-0,91	3,26	0,943	0,242	87,0	0,923
B ₂ O ₃ -CaO-CuO	-0,70	3,19	0,998	0,178	10,8	0,949

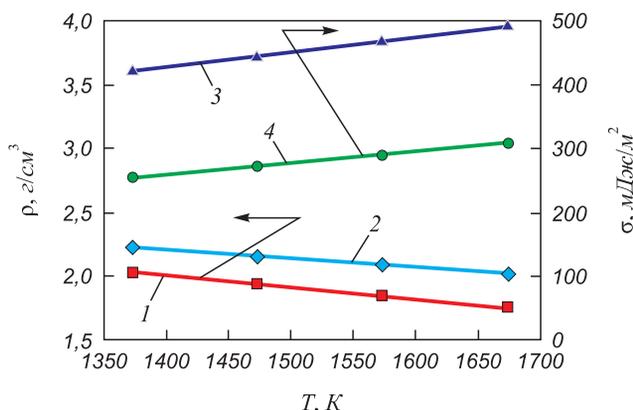


Рис. 1. Изменение плотности (1, 2) и поверхностного натяжения (3, 4) расплавов B₂O₃-CaO (1, 3) и B₂O₃-CaO-CuO (2, 4) с температурой

Fig. 1. Change in density (1, 2) and surface tension (3, 4) of B₂O₃-CaO (1, 3) and B₂O₃-CaO-CuO melts (2, 4)

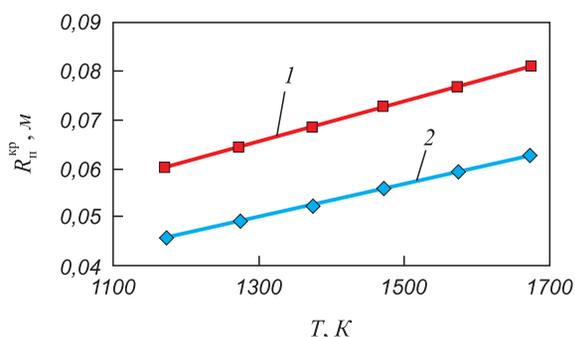


Рис. 2. Изменение критического радиуса пузыря от температуры в расплавах B₂O₃-CaO (1) и B₂O₃-CaO-CuO (2)

Fig. 2. Change of the bubble critical radius as a function of temperature in B₂O₃-CaO (1) and B₂O₃-CaO-CuO melts (2)

B₂O₃-CaO эти значения составляют 0,060 – 0,081 м. Из этого следует, что добавка CuO в расплав B₂O₃-CaO ведет к снижению значения R_{кр}.

Состав газа в отдельном пузыре достигает равновесия с оксидами при достаточной продолжительности его нахождения в расплаве. Достижение равновесия в системе жидкость – газ связано с высотой расплава и интенсивностью его перемешивания. Известна методика, позволяющая с использованием методов термодинамического моделирования описать особенности барботажа оксидного расплава различными восстановителями [21]. Расчеты по этой методике позволили

определить изменение содержания оксидов меди в расплаве B₂O₃-CaO-CuO в зависимости от количества введенного СО при различных температурах (рис. 3). Как следует из полученных данных, первоначально восстановитель (СО) расходуется на перевод оксида меди из двух- в одновалентное состояние расплава. Образование металлической меди имеет место при введении в систему более 5 дм³/кг СО. Для полного перевода меди в металлическое состояние требуется 12 – 15 дм³/кг СО в зависимости от температуры расплава.

Образование металлической меди начинается после того, как завершится переход CuO в Cu₂O (рис. 3).

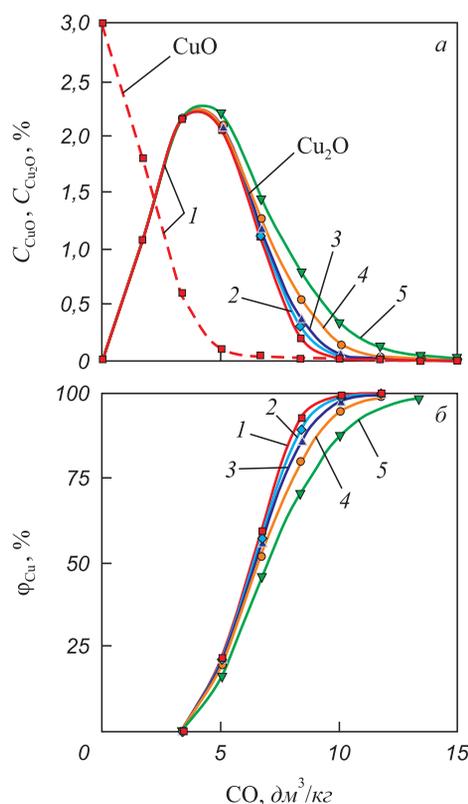


Рис. 3. Изменение содержания оксидов меди (C_{CuO} и C_{Cu₂O}) в расплаве B₂O₃-CaO-CuO (а) и степени перехода меди в металлическую фазу (φ_{Cu}) (б) в зависимости от количества СО при температурах, К:

1 – 1273; 2 – 1373; 3 – 1473; 4 – 1573; 5 – 1673

Fig. 3. Change of copper oxides content (C_{CuO} and C_{Cu₂O}) in the B₂O₃-CaO-CuO melt and degree of copper transition to the metal phase (φ_{Cu}) depending on the amount of CO, at K: 1 – 1273; 2 – 1373; 3 – 1473; 4 – 1573; 5 – 1673

Масса меди, выделившейся в результате взаимодействия Cu_2O с монооксидом углерода, находящемся в единичном газовом пузыре, зависит содержания Cu_2O в оксидном расплаве, количества CO в единичной порции и температуры. Для расчета размера образующейся капли меди количество CO в единичном пузыре (n_{CO}) подобрано таким образом, чтобы размер пузырей CO (R_{II}) не превышал критический в выбранном интервале температур (рис. 4). При расчетах учитывали температурную зависимость плотности меди [22]:

$$\rho_{\text{Cu}} = 7,91 - 0,00077(T - 1356), \text{ г/см}^3. \quad (6)$$

Размеры капли оценивали при изменении содержания Cu_2O в расплаве от 2,7 до 0,2 % в интервале температур 1373 – 1673 К (рис. 5).

Изменение радиуса капли (r_{Cu} , см) в зависимости от $C_{\text{Cu}_2\text{O}}$ (%), T (К) и n_{CO} (моль) описано уравнением ($r^2 - 0,910$)

$$R_{\text{Cu}} = -0,084 + 0,0087C_{\text{Cu}_2\text{O}} + 0,0021 \ln C_{\text{Cu}_2\text{O}} - 0,0022C_{\text{Cu}_2\text{O}}^2 + 7,37n_{\text{CO}} - 35,29n_{\text{CO}}^2 + 1,26 \cdot 10^{-4}T - 4,79 \cdot 10^{-8}T^2. \quad (7)$$

Как показали расчеты, размер капель определяется количеством введенного монооксида углерода и степенью его участия в реакции восстановления меди. На этот показатель влияют температура и содержание оксида меди в шлаке. При низких температурах и относительно высоких содержаниях Cu_2O (более 1 %) доля CO_2 в равновесном газе меняется мало (рис. 6), поэтому размеры капли близки между собой. С повышением температуры и уменьшением содержания Cu_2O размер капель металла уменьшается интенсивнее.

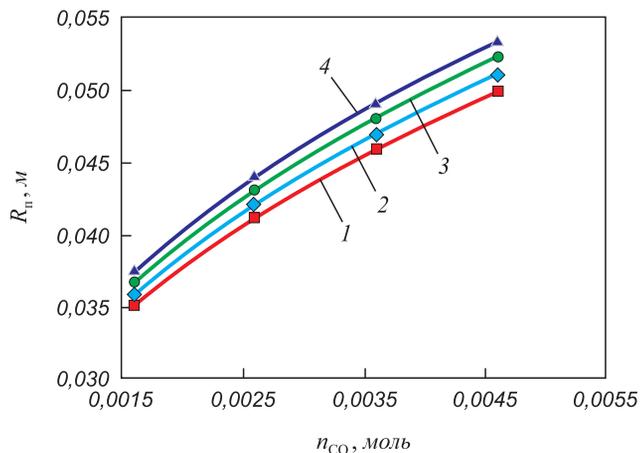


Рис. 4. Изменение размера пузыря от количества находящегося в нем CO (n_{CO}) и температуры, К: 1 – 1373; 2 – 1473; 3 – 1573; 4 – 1673

Fig. 4. Change of the bubble size from the amount of CO (n_{CO}) in it and from the temperature, К: 1 – 1373; 2 – 1473; 3 – 1573; 4 – 1673

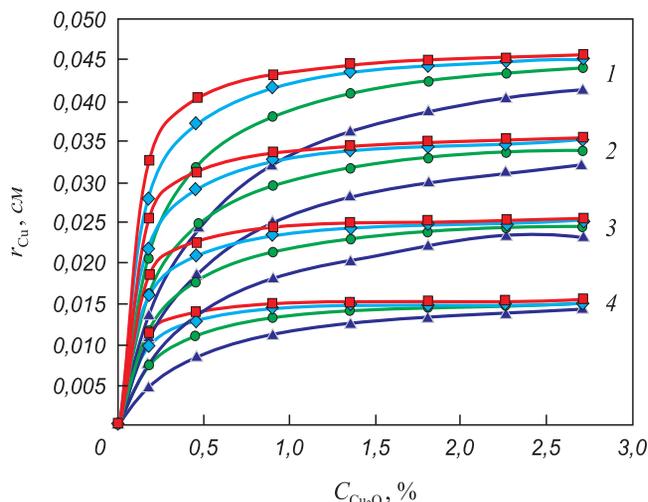


Рис. 5. Радиус капли меди (r_{Cu} , см), восстановленной единичным пузырем CO (n_{CO} , моль: 1 – 0,00465; 2 – 0,00365; 3 – 0,00265; 4 – 0,00165), в зависимости от содержания Cu_2O ($C_{\text{Cu}_2\text{O}}$, %) в расплаве и температуры, К: 1 – 1373; 2 – 1473; 3 – 1573; 4 – 1673

Fig. 5. Radius of a drop of copper (r_{Cu} , cm) reduced by a single CO bubble (n_{CO} , mol: 1 – 0.00465, 2 – 0.00365, 3 – 0.00265, 4 – 0.00165), depending on Cu_2O ($C_{\text{Cu}_2\text{O}}$, %) content in the melt and on the temperature (T , K): 1 – 1373; 2 – 1473; 3 – 1573; 4 – 1673

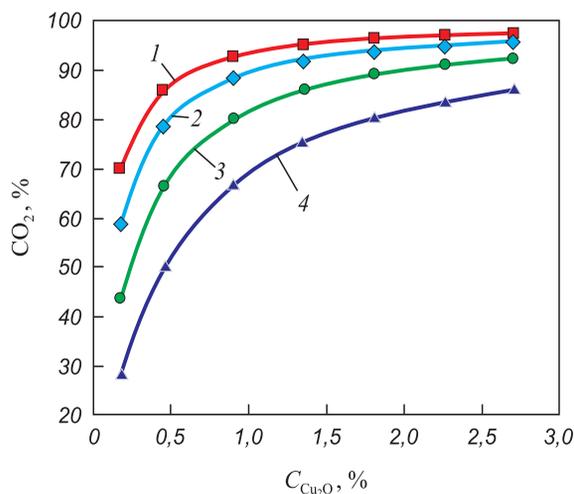


Рис. 6. Влияние содержания Cu_2O в оксидном расплаве и температуры на долю CO_2 в конечном пузыре, К: 1 – 1373; 2 – 1473; 3 – 1573; 4 – 1673

Fig. 6. Effect of the Cu_2O content in the oxide melt and of temperature on the proportion of CO_2 in final bubble, К: 1 – 1373; 2 – 1473; 3 – 1573; 4 – 1673

Выводы. Таким образом, для системы $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{SiO}$ установлены требуемое количество восстановителя (CO) для перевода меди в металл, а также критические размеры пузыря газа и капли металла, движущихся в расплаве. Оценено влияние температуры, содержания Cu_2O в расплаве и объема единичного пузыря CO на размеры формируемой капли. Показано, что металл, восстанавливаемый газовым пузырем, не разрушаю-

щимся при движении в оксидном расплаве, будет флоатироваться на его поверхность в виде капель.

Данные сведения полезны для обоснования процессов рафинирования металлов боратными флюсами и переработки образованного оксидного расплава (шлака) в частях флюсового, температурного и барботажного режимов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ванюков А.В., Быстров В.П., Васкевич А.Д. и др. Плавка в жидкой ванне. – М.: Metallurgy, 1986. – 259 с.
2. Schlesinger M.E., King M.J., Sole K.C., Davenport W.G. Extractive Metallurgy of Copper. 5th Ed. Elsevier, 2011. – 481 p.
3. Vignes A. Extractive Metallurgy 3: Processing Operations and Routes. ISTE Ltd, John Wiley & Sons, Inc., 2011. – 352 p.
4. Bakker M.L., Nikolic S., Mackey P.J. ISASMELT TSL – Applications for nickel // An International Journal Devoted to Innovation and Developments in Mineral Processing and Extractive Metallurgy. 2011. Vol. 24. No. 7. P. 610 – 619.
5. Bakker M.L., Nikolic S., Burrows A.S., Alvear G.R.F. ISACONVERTTM – continuous converting of nickel/PGM mattes // J. S. Afr. Inst. Mining and Met. 2011. Vol. 111. No. 10. P. 285 – 294.
6. Romenets V.A. Romelt process // ISM (Iron Steelmaker). 1995. Vol. 22. No. 1. P. 37 – 41.
7. Комков А.А., Баранова Н.В., Быстрое В.П. Исследование восстановительного обеднения высокоокисленных шлаков в условиях барботажа // Цветные металлы. 1994. № 12. С. 26 – 30.
8. Крашенинников М.В., Маршук Л.А., Леонтьев Л.И. Селективное восстановление никеля из оксидного расплава // Расплавы. 1998. № 4. С. 45 – 48.
9. Фомичев В.Б., Князев М.В., Рюмин А.А. и др. Исследование процесса обеднения шлаков продувкой их газовыми смесями с различным парциальным давлением кислорода // Цветные металлы. 2002. № 9. С. 32 – 36.
10. Комков А.А., Камкин Р.И. Поведение меди и примесей при продувке медеплавильных шлаков газовой смесью CO–CO₂ // Цветные металлы. 2011. № 6. С. 26 – 31.
11. Комков А.А., Камкин Р.И. О механизме восстановления оксидов при продувке медеплавильных шлаков газовыми смесями CO–CO₂ // Изв. вуз. Цветная металлургия. 2019. № 6. С. 13 – 22.
12. Yusupkhodjaev A.A., Khojiev Sh.T., Berdiyarov B.T. etc. Technology of processing slags of copper production using local secondary technogenic formations // International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering (IJTEEE). 2019. Vol. 9. No. 11. P. 5461 – 5472.
13. Махмадияров Т.М., Деев В.И., Худяков И.Ф. Кинетика восстановления окиси меди окисью углерода из силикатных расплавов // Изв. АН СССР. Металлы. 1974. № 4. С. 34 – 37.
14. Красиков С.А., Лямкин С.А. Кинетика восстановления меди из расплавленного шлака монооксидом углерода // Цветные металлы. 1994. № 7. С. 19 – 21.
15. Вусихис А.С., Дмитриев А.Н., Леонтьев Л.И., Шаврин С.В. Кинетика восстановления оксидов металлов из расплава газом-восстановителем в барботируемом слое // Материаловедение. 2002. № 10. С. 30 – 34.
16. Вусихис А.С., Леонтьев Л.И., Ченцов В.П. и др. Формирование металлической фазы при барботаже газом-восстановителем многокомпонентного оксидного расплава. Сообщение 1. Теоретические основы процесса // Изв. вуз. Черная металлургия. 2016. Т. 59. № 9. С. 639 – 644.
17. Вусихис А.С., Леонтьев Л.И., Ченцов В.П. и др. Формирование металлической фазы при барботаже газом-восстановителем многокомпонентного оксидного расплава. Сообщение 3. Разделение ферроникеля и оксидного расплава // Изв. вуз. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 12. С. 960 – 965.
18. Белоусов А.А., Селиванов Е.Н., Бедяев В.В., Литовских С.Н. Применение боросодержащих флюсов для повышения качества черновой меди // Цветная металлургия. 2003. № 10. С. 13 – 17.
19. Chentsov V.P., Shevchenko V.G., Mozgovoï A.G., Pokrasin M.A. Density and surface tension of heavy liquid-metal coolants: Gallium and Indium // Inorganic Materials: Applied Research. 2011. Vol. 2. No. 5. P. 468 – 473.
20. Вусихис А.С., Леонтьев Л.И., Ченцов В.П. и др. Формирование металлической фазы при барботаже газом-восстановителем многокомпонентного оксидного расплава. Сообщение 2. Плотность и поверхностные свойства // Изв. вуз. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 1. С. 48 – 54.
21. Вусихис А.С., Леонтьев Л.И., Селиванов Е.Н., Ченцов В.П. Моделирование процесса газового восстановления металлов из многокомпонентного оксидного расплава в барботируемом слое // Бултеровские сообщения. 2018. Т. 55. № 7. С. 58 – 63.
22. Арсентьев П.П., Коледов Л.А. Металлические расплавы и их свойства. – М.: Металлургия, 1976. – 376 с.

Поступила в редакцию 12 февраля 2020 г.
После доработки 26 февраля 2020 г.
Принята к публикации 3 марта 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. VOL. 63. NO. 3-4, pp. 195–200.

SIZE OF METAL DROPS FORMED ON A BUBBLE OF REDUCING GAS AT OXIDE MELT BARBOTAGE

A.S. Vusikhis¹, E.N. Selivanov¹, L.I. Leont'ev^{1,2,3},
V.P. Chentsov¹

¹Institute of Metallurgy of the UB RAS, Ekaterinburg, Russia

²National University of Science and Technology "MISIS" (MISIS), Moscow, Russia

³Scientific Council on Metallurgy and Metal Science of Russian Academy of Sciences (Department of Chemistry and Material Sciences), Moscow, Russia

Abstract. To estimate the size of the drops formed on individual bubbles of the reducing gas during the oxide melt barbotage, a metal phase formation model was used. This model includes the following stages: formation of bubbles upon injection of gas into the melt; metal recovery on the bubbles surface and its concentration in the form of drops in stern. Equations are presented that make it possible to estimate the

limiting sizes of a gas bubble (R_n^{sp}) and drops (r_n^{sp}) moving in oxide melt without crushing. Using the densities (ρ , kg/m³) and surface tension (σ , mJ/m²) of B₂O₃–CaO (1) and B₂O₃–CaO–CuO (2) melts in the temperature range of 1373 – 1673 K, described by the equations $\sigma_1 = 87,0 + 0,242T$, $\rho_1 = 3,26 \cdot 10^{-3} - 0,91T$, $\sigma_2 = 10,8 + 0,178T$, $\rho_2 = 3,19 \cdot 10^{-3} - 0,70T$, respectively, the critical dimensions of a gas bubble (R_n^{sp}) moving in an oxide melt without crushing were calculated. In B₂O₃–CaO–CuO melt, critical radius of the bubble varies from 0.047 to 0.053 m depending on temperature, and for the B₂O₃–CaO system these values are 0.06 – 0.081 m. Using a technique with thermodynamic equilibrium calculations that allows to describe the features of oxide melt barbotage by various reducing gases, we determined the change of the copper oxides content in B₂O₃–CaO–CuO melt depending on the amount of CO introduced at different temperatures. Based on the obtained data, the amount of copper formed during the interaction of Cu₂O in the melt with a single CO bubble was

calculated depending on the content of copper oxide and the amount of CO in the bubble. The correlation dependences of the drop size on the content of Cu_2O in the melt ($C_{\text{Cu}_2\text{O}}$, %), temperature (T , K) and the amount of CO in the bubble (n_{CO} , mol) were obtained by statistical data processing methods.

Keywords: metal phase, oxide melt, reducing gas, barbotage, gas bubble, metal drop, critical size, surface properties.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-3-4-195-200

REFERENCES

- Vanyukov A.B., Bystrov V.P., Vaskevich A.D. etc. *Plavka v zhidkoi vanne* [Melting in liquid bath]. Moscow: Metallurgiya, 1986, 259 p. (In Russ.).
- Schlesinger M.E., King M.J., Sole K.C., Davenport W.G. *Extractive Metallurgy of Copper*. 5th Ed. Elsevier, 2011, 481 p.
- Vignes A. *Extractive Metallurgy 3: Processing Operations and Routes*. ISTE Ltd, John Wiley & Sons, Inc., 2011, 352 p.
- Bakker M.L., Nikolic S., Mackey P.J. ISASMELT TSL – Applications for nickel. *An International Journal Devoted to Innovation and Developments in Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. 2011, vol. 24, no. 7, pp. 610–619.
- Bakker M.L., Nikolic S., Burrows A.S., Alvear G.R.F. ISACONVERTTM – continuous converting of nickel/PGM mattes. *J. S. Afr. Inst. Mining and Met.* 2011, vol. 111, no. 10, pp. 285–294.
- Romenets V.A. Romelt process. *ISM (Iron Steelmaker)*. 1995, vol. 22, no. 1, pp. 37–41.
- Komkov A.A., Baranova N.V., Bystroe V.P. Reductive depletion of highly oxidized slags during barbotage. *Tsvetnye metally*. 1994, no. 12, pp. 26–30. (In Russ.).
- Krashennikov M.V., Marshuk L.A., Leont'ev L.I. Selective reduction of nickel from oxide melt. *Raspilav*. 1998, no. 4, pp. 45–48. (In Russ.).
- Fomichev V.B., Knyazev M.V., Ryumin A.A., Tsemekhman L.Sh., Ryabko A.G., Pavlinova L.A., Tsymbulov L.B. Study of slag depletion process with blowing by gas mixes having different partial oxygen pressure. *Tsvetnye metally*. 2002, no. 9, pp. 32–36. (In Russ.).
- Komkov A.A., Kamkin R.I. Behavior of copper and impurities when blowing copper smelting slag with a CO-CO_2 gas mixture. *Tsvetnye metally*. 2011, no. 6, pp. 26–31. (In Russ.).
- Komkov A.A., Kamkin R.N. On the mechanism of oxides reduction when blowing copper smelting slag with CO-CO_2 gas mixtures. *Izv. vuz. Tsvetnaya metallurgiya*. 2019, no. 6, pp. 13–22. (In Russ.).
- Yusupkhodjaev A.A., Khojiev Sh.T., Berdiyarov B.T., Yavkochiva D.O., Ismailov J.B. Technology of processing slags of copper production using local secondary technogenic formations. *Int. Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering (IJITEE)*. 2019, vol. 9, no. 11, pp. 5461–5472.
- Makhmadiyarov T.M., Deev V.I., Khudyakov I.F. Kinetics of copper oxide reduction by carbon monoxide from silicate melts. *Izv. AN SSSR. Metall*. 1974, no. 4, pp. 34–37. (In Russ.).
- Krasikov S.A., Lyamkin S.A. Kinetics of copper reduction from molten slag by carbon monoxide. *Tsvetnye metally*. 1994, no. 7, pp. 19–21. (In Russ.).
- Vusikhis A.S., Dmitriev A.N., Leont'ev L.I., Shavrin S.V. Kinetics of metal oxides reduction from the melt by reducing gas in barbotage layer. *Materialovedenie*. 2002, no. 10, pp. 30–34. (In Russ.).
- Vusikhis A.S., Leont'ev L.I., Chentsov V.P., Kudinov D.Z., Selivanov E.N. Formation of metallic phase by passing gaseous reducing agent through multicomponent oxide melt. Part 1. Theoretical principles. *Steel in Translation*. 2016, vol. 46, no. 9, pp. 629–632.
- Vusikhis A.S., Leont'ev L.I., Chentsov V.P., Kudinov D.Z., Selivanov E.N. Formation of metallic phase by passing gaseous reducing agent through multicomponent oxide melt. Part 3. Separation of ferromagnetic and oxide melt. Theoretical principles. *Steel in Translation*. 2017, vol. 47, no. 12, pp. 772–776.
- Belousov A.A., Selivanov E.N., Bedyayev V.V., Litovskikh S.N. The use of boron fluxes to improve the quality of blister copper. *Tsvetnaya metallurgiya*. 2003, no. 10, pp. 13–17. (In Russ.).
- Chentsov V.P., Shevchenko V.G., Mozgowski A.G., Pokrasin M.A. Density and surface tension of heavy liquid-metal coolants: Gallium and Indium. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2011, vol. 2, no. 5, pp. 468–473.
- Vusikhis A.S., Leont'ev L.I., Chentsov V.P., Kudinov D.Z., Selivanov E.N. Formation of metallic phase by passing gaseous reducing agent through multicomponent oxide melt. Part 2. Density and surface properties. *Steel in Translation*. 2017, vol. 47, no. 1, pp. 21–25.
- Vusikhis A.S., Leont'ev L.I., Selivanov E.N., Chentsov V.P. Modeling of metals gas reduction of from multi-component oxide melt in barbotage layer. *Butlerovskie soobshcheniya*. 2018, vol. 55, no. 7, pp. 58–63. (In Russ.).
- Arsent'ev P.P., Koledov L.A. *Metallicheskie raspilavy i ikh svoystva* [Metal melts and their properties]. Moscow: Metallurgiya, 1976, 376 p. (In Russ.).

Funding. The work was financially supported by the RFBR under the project No.18-29-24093mk.

Information about the authors:

A.S. Vusikhis, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher (vas58@mail.ru)
E.N. Selivanov, Dr. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory of Pyrometallurgy of Nonferrous Metals
L.I. Leont'ev, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Academician, Adviser of the Russian Academy of Sciences, Chief Researcher
V.P. Chentsov, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher

Received February 12, 2020

Revised February 26, 2020

Accepted March 3, 2020

УДК 669.18

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИТЕРИАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ДОСТИЖЕНИЯ ВН ЭФФЕКТА В СВЕРХНИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЯХ ДЛЯ ГЛУБОКОЙ ВЫТЯЖКИ*

*Горкуша Д.В.¹, инженер-исследователь лаборатории диагностики
материалов (gorkushadmitry@gmail.com)*

*Комолова О.А.^{1,2}, к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории диагностики
материалов (o.a.komolova@gmail.com)*

*Григорович К.В.^{1,2}, академик РАН, д.т.н., профессор, заведующий лабораторией
диагностики материалов*

Алпатов А.В.^{1,2}, к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории диагностики материалов
Арсенкин А.М.³, к.т.н., заместитель заведующего лабораторией материаловедения и сварки

¹ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
(119991, Россия, Москва, Ленинский пр., 49)

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
(119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

³ ООО «ТМК НТЦ»
(143026, Россия, Москва, Инновационный центр Сколково, ул. Нобеля, 7)

Аннотация. В работе исследовались ключевые технологические параметры стабильного получения стального листа марок IF с ВН-эффектом. Описаны особенности сверхнизкоуглеродистых IF сталей и IF сталей с ВН-эффектом, схема процесса упрочнения IF-ВН стали при горячей сушке кузова автомобиля после покраски. Приведены данные по химическому составу IF и IF-ВН сталей, производимых на зарубежных и отечественных предприятиях. Разобраны причины проявления такого дефекта стального листа, как полосы скольжения, возникающие при появлении площадки текучести на диаграмме растяжения стальных образцов. Приведено и разобрано требование по «сроку годности», предъявляемое к маркам стали IF-ВН. Показана формула расчета содержания углерода эффективного в стали на основе содержания общего углерода, ниобия, титана и азота. Приведен диапазон углерода эффективного в стали для достижения оптимальной величины ВН-эффекта на основе ранее опубликованных работ. Для условий отечественного предприятия проанализированы результаты промышленных плавов и даны рекомендации по таким критериям, как диапазон оптимального содержания углерода, рекомендуемые максимальные концентрации углерода и азота в стали, величина ВН-эффекта, гарантирующие высокий выход годного при производстве стального листа IF-ВН. Проведены расчеты различных вариантов микролегирования IF-ВН стали титаном и ниобием. Сформулированы критерии, позволяющие стабильно получать заданную величину ВН эффекта в холоднокатаных сверхнизкоуглеродистых сталях. Предложена двухэтапная схема микролегирования титаном и ниобием. Показано влияние размера зерен в листовой стали на наличие и величину ВН-эффекта и наличие/отсутствие площадки текучести на диаграмме растяжения в листовом металле в исходном состоянии.

Ключевые слова: марки стали IF и IF-ВН, достижение ВН-эффекта, углерод эффективный, концентрации углерода и азота в IF и IF-ВН сталях, микролегирование IF-ВН сталей.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-3-4-201-210

ВВЕДЕНИЕ

Автопроизводители при выборе материалов для производства деталей кузова автомобиля основываются на характеристиках, гарантирующих безопасность эксплуатации автомобилей, таких как уровень прочности и пластичности, свариваемость, себестоимость [1, 2]. Например, для производства внешних деталей кузова автомобиля требуется очень хорошая пластичность и поэтому используются IF стали (InterstitialFree – стали без свободных атомов внедрения), которые являются сверхнизкоуглеродистыми (содержание углерода

в стали менее 30 ppm). IF стали характеризуются высокой пластичностью и равномерным удлинением при штамповке. Сталь класса IF-ВН позволяет повышать прочность изготовленных из нее деталей за счет искусственного старения стали [3, 4]. Аббревиатура ВН расшифровывается как bake hardening – эффект упрочнения стали при горячей сушке кузова автомобиля после покраски. Для проявления эффекта упрочнения стали при сушке химический состав регулируется таким образом, чтобы в стали оставалось 15 – 25 ppm углерода эффективного ($C_{эфф}$) [5, 6]. Углерод эффективный – это свободный углерод в матрице α -Fe, превышающий предел растворимости углерода для данной (комнатной) температуры.

* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-29-24146 мк.

Во время штамповки детали, изготовленные из IF-BH стали, подвергаются значительной деформации, что может привести к образованию дефектов, например полос скольжения (линий Людерса-Чернова) и площадки текучести на диаграмме растяжения. В местах с данными дефектами на поверхности нанесенное покрытие легко отслаивается и металл корродирует. Причиной появления данных дефектов является повышение концентрации атомов углерода и азота вокруг линий дислокаций – образование атмосфер Котрелла, тормозящих скольжение дислокаций, что приводит к процессу естественного старения (при комнатной температуре) стали и снижению ее пластичности [7].

Одним из основных требований, предъявляемых к маркам стали IF-BH, является их «срок годности». Сталь не должна подвергаться старению и ухудшать свои свойства при транспортировке и хранении до конечного использования. Для автопроизводителей минимальный «срок годности» составляет не менее трех месяцев. Данным параметром можно управлять, контролируя концентрацию атомов внедрения – углерода и азота. Сталь IF-BH должна содержать строго заданное содержание углерода, чтобы ВН-эффект проявлялся на определенном этапе технологического производства, а именно при горячей сушке лакокрасочных покрытий на готовых деталях кузова автомобиля.

Повышение прочности за счет упрочнения стальных деталей при сушке позволяет производителям использовать более тонкий стальной лист при производстве автомобильных кузовов без понижения уровня безопасности для водителя и пассажиров, что приводит к снижению массы всего автомобиля и уменьшению выбросов CO при его эксплуатации за счет сокращения расхода топлива [8].

Содержание $C_{эфф}$ имеет ключевое значение при достижении ВН-эффекта, схема процесса упрочнения IF-BH стали показана на рис. 1.

Фазовый состав металла стального листа IF-BH стали после холодной прокатки представляет собой твердый раствор углерода в α -Fe. В процессе холодной деформации в металле образуются дислокации, при этом за счет механического упрочнения повышается предел прочности. После нанесения лакокрасочных покрытий на готовой корпус автомобиля следует этап горячей сушки лакокрасочных покрытий в печи с температурой около 200 °С. В результате диффузии атомы углерода, находящиеся в твердом растворе α -Fe, закрепляются на дислокациях. За счет этого процесса искусственного старения предел прочности стальных деталей может увеличиться еще на 30 – 60 МПа [2, 9 – 11].

Содержание $C_{эфф}$ в стали обычно рассчитывают по формуле [9]

$$C_{эфф} = \left(C_{общ} - \frac{12}{93} [Nb] - \frac{12}{48} [Ti] + \frac{12}{14} [N] \right) \cdot 10^4, \quad (1)$$

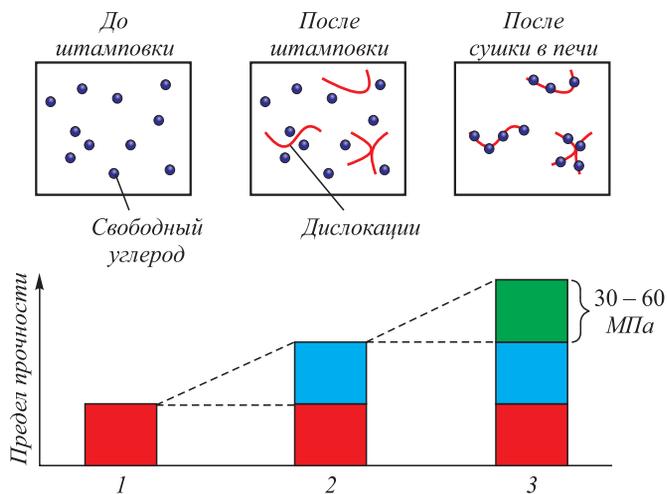


Рис. 1. Схема процесса упрочнения IF-BH стали

Fig. 1. Diagram of the hardening process of IF-BH steel

где $C_{эфф}$ – углерод эффективный, ppm; $C_{общ}$ – общее содержание углерода в стали, % (по массе); [Nb] – содержание ниобия в стали, % (по массе); [Ti] – содержание титана в стали, % (по массе); [N] – содержание азота в стали, % (по массе).

В ряде работ показано, что содержание углерода эффективного в твердом растворе α -Fe, находящегося в диапазоне от 12 до 25 ppm, дает оптимальный ВН-эффект при сушке и позволяет избежать процесса старения при комнатной температуре в течение «срока годности» [5, 6, 9].

В табл. 1 приведены данные по химическому составу элементов, влияющих на $C_{эфф}$ в IF и IF-BH стали, производимой на зарубежных предприятиях [10, 12 – 17]. Можно видеть, что общее содержание углерода и азота в сталях не превышает 40 ppm каждого для IF-BH и IF сталей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Отобранные по ходу производства на отечественном металлургическом предприятии образцы IF-BH стали исследовали для определения химического состава на атомно-эмиссионном спектрометре тлеющего разряда GDS 850A фирмы LECO, методика – ГОСТ Р54153 [18]. Определение содержания газообразующих элементов (углерода и азота) проводили на газоанализаторах фирмы LECO CS-400 и TC-600 (табл. 2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из сравнения данных табл. 1 и 2 и ранее опубликованных работ [19 – 24] видно, что содержание углерода и азота в отечественных сталях класса IF и IF-BH выше, чем в зарубежных образцах.

В работе проведен анализ влияния $C_{эфф}$ на величину ВН-эффекта и наличие площадки текучести для

Химический состав IF и IF-BH стали, основанный на информации из различных источников

Table 1. Chemical composition of IF and IF-BH steels based on information from various sources

C, ppm	Si, ppm	Mn, ppm	S, ppm	Al, ppm	N, ppm	Ti, ppm	Nb, ppm	IF-BH/IF	Источник
20	50	н/д	80	350	23	600	н/д	IF-BH	[10]
14 – 18	600	1400 – 1500	100	270	15	10	10 – 120	IF-BH	[12]
19 – 39	н/д	н/д	н/д	н/д	31 – 39	90 – 18	11 – 200	IF-BH	[13]
20	н/д	6000	130	390	11	20	80	IF-BH	[14]
32	н/д	3900	70	н/д	24	400	10	IF	[15]
27	80	н/д	70	н/д	н/д	400	н/д	IF	[16]
20	100	1700	800	410	27	720	н/д	IF	[17]

Средний химический состав проб металла с разливки, ppm

Table 2. Average chemical composition of the samples of metal from casting

C	Si	Mn	S	Al	N	Ti	Nb
45 ± 6	178 ± 70	5520 ± 900	68,8 ± 16	495 ± 60	48 ± 6	179 ± 30	172 ± 20

холоднокатаного и отожженного листа в исходном состоянии. Для диапазона $C_{эфф}$ 7 – 20 ppm величина ВН-эффекта изменялась в пределах 30 – 53 МПа. В данном диапазоне изменения $C_{эфф}$ наблюдали увеличение ВН-эффекта на 1 МПа при увеличении $C_{эфф}$ на 1 ppm. При величине $C_{эфф}$ более 23 – 37 ppm вероятность наличия площадки текучести в исходном состоянии составляла более 60 %, а увеличение ВН-эффекта практически не

наблюдалось. Полученные в работе результаты хорошо согласуются с ранее опубликованными данными других исследователей [11].

Проанализирован выход годных рулонов холоднокатаной стали в зависимости от величины полученного ВН-эффекта (рис. 3). При величине ВН-эффекта в 30 – 40 МПа площадку текучести наблюдали менее, чем в 5 % случаев. С увеличением ВН-эффекта вероят-

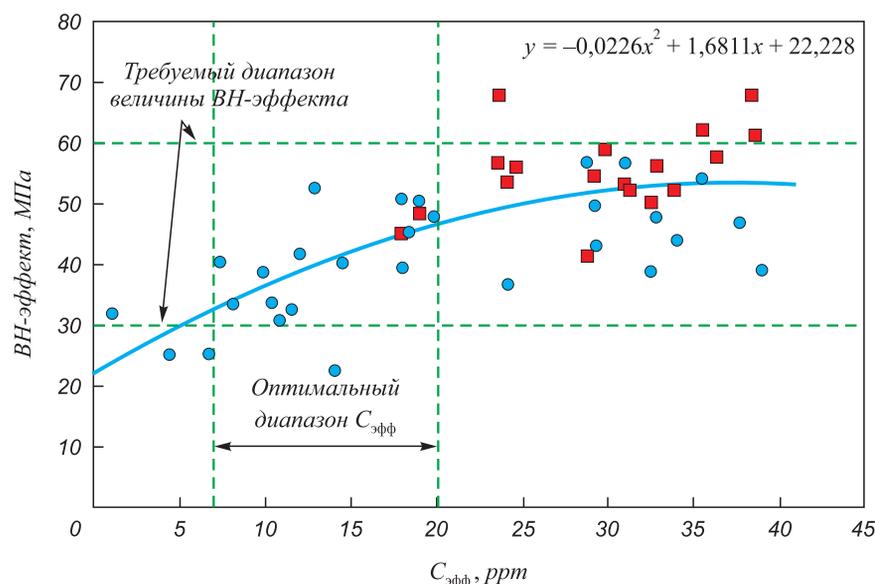


Рис. 2. Зависимость величины ВН-эффекта от $C_{эфф}$ в листе:
 ● – без площадки текучести; ■ – с площадкой текучести

Fig. 2. Dependence of the BH effect value on effective carbon in the steel sheet:
 ● – without yield plateau; ■ – with yield plateau

ность наличия площадки текучести возрастает: при величине ВН-эффекта 40 – 50 МПа вероятность наличия площадки текучести более 25 %; при величине ВН-эффекта 50 – 60 МПа вероятность наличия площадки текучести составляет 45 %, при величине ВН-эффекта более 60 МПа вероятность наличия площадки текучести равна 75 % (рис. 3).

Проанализирована вероятность появления площадки текучести в сталях IF-VH в зависимости от общего содержания углерода и азота в металле. Исследовали образцы, отобранные из слэбов. Диапазон содержания углерода в образцах составлял от 0,0033 до 0,006 %, азота от 0,0032 до 0,0066 %. Было замечено, что при содержании углерода менее 0,0042 ± 0,0002 % и азота менее 0,0043 ± 0,0002 % площадка текучести не появлялась (рис. 4).

В образцах стали с площадкой текучести наблюдали минимальное содержание суммарного углерода и азота ≥ 86 ppm. При суммарном содержании углерода и азота менее 80 ppm в слэбе отмечали отсутствие площадки текучести в листовой стали. Таким образом, для обеспечения отсутствия площадки текучести в холоднокатаном листе IF-VH стали необходимо выполнение четырех условий по содержанию углерода и азота на пробе в слэбе:

- содержание углерода в металле менее 40 ± 2 ppm;
- содержание азота в металле менее 40 ± 2 ppm;
- суммарное содержание углерода и азота менее 80 ppm;
- содержание углерода эффективного в диапазоне 7 – 20 ppm.

Условие по суммарному содержанию углерода и азота не более 80 ppm было выполнено менее, чем для 30 % образцов, отобранных от слэбов/рулонов из проанализированных промышленных плавок.

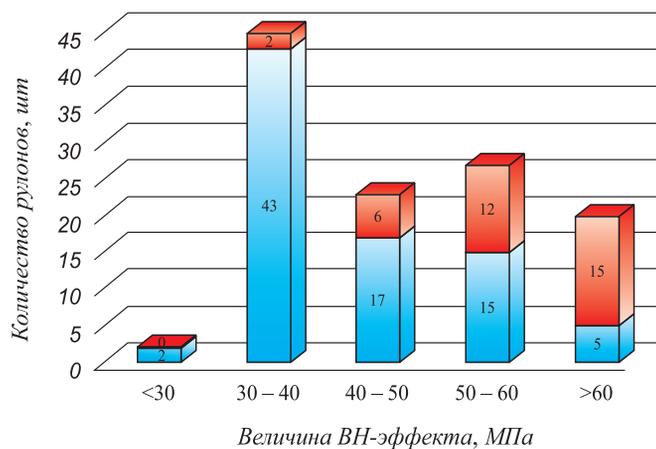


Рис. 3. Количество годных рулонов в зависимости от попадания в диапазоны по величине ВН-эффекта:

■ – есть площадка текучести; ■ – нет площадки текучести

Fig. 3. The number of suitable rolls (metal yield), depending on falling into the ranges of the BH-effect value :

■ – with yield plateau; ■ – without yield plateau

При помощи моделирования равновесного фазового состава в программе ThermoCalc проанализированы различные варианты легирования стали. Для расчетов использовали усредненный химический состав проб, приведенный в табл. 2.

Классической схемой легирования стали IF-VH является использование титана и ниобия [25, 26]. Результаты моделирования в программе ThermoCalc равновесного фазового состава стали приведены в табл. 3.

Как следует из табл. 3, ввод Ti и Nb позволяет связать весь азот в карбонитриды титана и нитриды алюминия. Показано отсутствие свободного углерода в составе феррита. Наличие фазы $Me_{23}C_6$ с температурой образования 150 °С говорит о том, что ниже данной температуры углерод находится в связанном виде, а выше данной температуры соединение диссоциирует. Поэтому содержащийся в $Me_{23}C_6$ углерод можно рассматривать как углерод эффективный, растворенный в феррите при температуре выше 150 °С.

Количество углерода в фазе $Me_{23}C_6$ в стали 10 ppm. Расчетное значение $C_{эфф}$ по формуле (1) при этом составляет 19 ppm, что обеспечивает требуемый ВН-эффект без наличия старения при комнатной температуре. Были рассмотрены другие системы микролегирования,

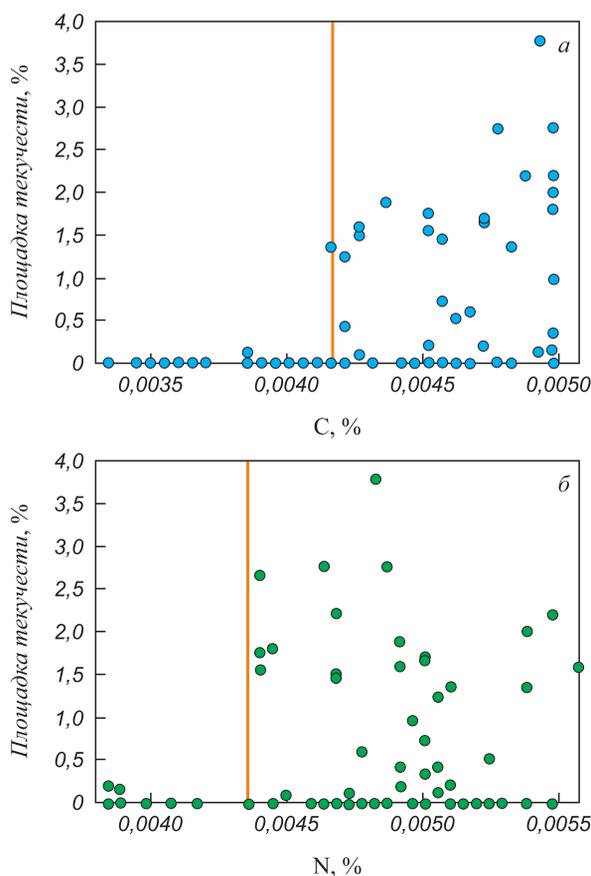


Рис. 4. Зависимость величины площадки текучести от содержания углерода (а) и азота (б)

Fig. 4. Dependence of the yield plateau value on the content of carbon (a) and nitrogen (б)

Равновесный фазовый состав стали с ВН-эффектом при микролегировании Ti и Nb

Table 3. Equilibrium phase composition of the steel with BN effect at microalloying with Ti and Nb

Фаза	Количество, г	Химический состав фазы, массовая доля, %							
		Fe	C	N	Mn	Al	Ti	Nb	S
BCC	55,7500	0,99480	–	–	0,0047	0,00047	–	–	–
TiCN	0,0120	–	0,068	0,149	–	–	0,782	–	–
NbC	0,0108	–	0,108	–	–	–	0,011	0,880	–
MnS	0,0106	–	–	–	0,6310	–	–	–	0,369
$Me_{23}C_6$	0,0098	0,00008	0,054	–	0,9460	–	–	–	–
AlN	0,0021	–	–	0,342	–	0,65800	–	–	–

обеспечивающие получение 10 ppm углерода в фазе $Me_{23}C_6$.

Поскольку титан может одновременно связывать и азот и углерод, рассмотрим легирование только титаном. В табл. 4 приведен равновесный фазовый состав стали с ВН-эффектом при легировании только титаном.

Как следует из табл. 4, отказ от легирования ниобием при неизменном содержании титана (0,0179 %) приводит

к увеличению количества свободного углерода в фазе $Me_{23}C_6$. На рис. 5, а приведена зависимость содержания массовой доли фазы $Me_{23}C_6$ от количества титана.

Моделирование также показывает способность алюминия связывать азот в нитриды, поэтому возможно легирование только алюминием и ниобием – без титана. В табл. 5 приведен равновесный фазовый состав стали с ВН-эффектом при легировании только ниобием.

Равновесный фазовый состав стали с ВН-эффектом при микролегировании только титаном

Table 4. Equilibrium phase composition of the steel with BN effect at microalloying only with titanium

Фаза	Количество, г	Химический состав фазы, массовая доля, %							
		Fe	C	N	Mn	Al	Ti	Nb	S
BCC	55,7400	0,99520	–	–	0,0044	0,00047	–	–	–
TiCN	0,0120	–	0,069	0,148	–	–	0,783	–	–
MnS	0,0106	–	–	–	0,6310	–	–	–	0,369
$Me_{23}C_6$	0,0310	0,00008	0,054	–	0,9460	–	–	–	–
AlN	0,0021	–	–	0,342	–	0,65800	–	–	–

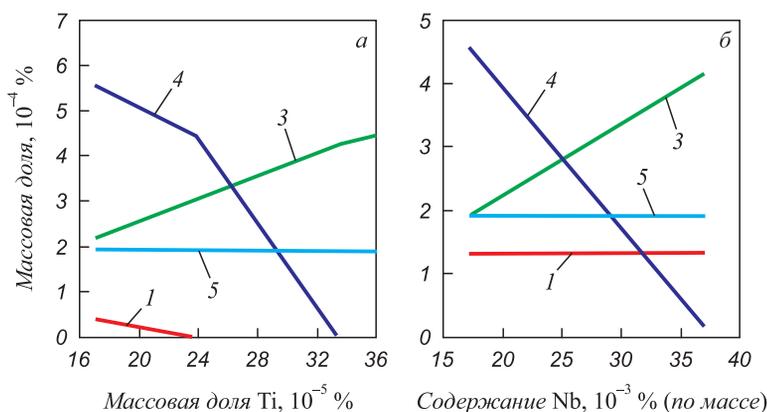


Рис. 5. Зависимость массовой доли фаз: 1 – AlN; 2 – TiCN; 3 – $Me_{23}C_6$; 4 – MnS от содержания титана (а) и ниобия (б)

Fig. 5. Dependence of the mass fraction of phases: 1 – AlN; 2 – TiCN; 3 – $Me_{23}C_6$; 4 – MnS on the content of titanium (а) and niobium (б)

Как следует из табл. 5, отказ от легирования титаном при неизменном содержании ниобия (0,0172 %) приводит к увеличению количества свободного углерода в фазе $Me_{23}C_6$, а весь азот при этом связан в нитрид алюминия. На рис. 5, б приведена массовая доля фазы $Me_{23}C_6$ от содержания ниобия.

Как видно из рис. 5, а, для получения 10 ppm свободного углерода (массовая доля фазы $Me_{23}C_6 \approx 1,75 \cdot 10^{-4}$) необходимо легирование титаном в количестве 0,030 %. При такой схеме титан свяжет весь азот и обеспечит необходимое для ВН-эффекта содержание свободного углерода.

Из рис. 5, б видно, что для получения 10 ppm свободного углерода (массовая доля фазы $Me_{23}C_6 \approx 1,75 \cdot 10^{-4}$) необходимо легирование ниобием в количестве примерно 0,037 %. При такой схеме алюминий свяжет весь азот, а ниобий обеспечит необходимое для ВН-эффекта содержание свободного углерода.

Легирование IF и IF-VN сталей титаном и ниобием является наиболее предпочтительным вариантом по сравнению с легированием только титаном или только ниобием. Избыток содержания титана в стали может привести к образованию такого дефекта, как полосы Людерса-Чернова (следы в виде тонких темных линий, появляющиеся на полированной или шлифованной поверхности стального образца при достижении предела текучести в процессе холодной пластической деформации). При легировании стали титаном не должно оставаться избытка титана в твердом растворе. Титан необходим в данной стали для полного связывания азота, и управление ВН-эффектом должно происходить только за счет свободного углерода в стали. Для полной стабилизации азота титаном необходимо ввести в сталь следующее количество титана:

$$[Ti] = 3,42[N]. \quad (2)$$

Далее, после расчета необходимого содержания титана, вводят ниобий по расчету, преобразовав формулу (1) таким образом, чтобы можно было посчи-

тать содержание необходимого ниобия в зависимости от требуемого $C_{эфф}$:

$$[Nb] = \left(C_{общ} - \frac{C_{эфф}}{10^4} \right) \cdot 7,75, \quad (3)$$

где $C_{эфф}$ – задаваемый параметр необходимого в стали углерода эффективного.

При действующей технологии производства IF-VN стали (содержание углерода 45 ± 6 ppm и азота 48 ± 6 ppm) для достижения ВН-эффекта требуется 160 – 180 ppm Ti и 170 – 190 ppm Nb из расчета $C_{эфф}$, равного 20 ppm. Снизив содержание углерода и азота в стали до рекомендуемых значений 42 ± 2 ppm для получения $C_{эфф}$, равного 20 ppm, необходимо уже менее 140 ppm Ti и около 155 ppm Nb. При достижении значений углерода и азота менее 30 ppm каждого, как в зарубежных аналогах (см. табл. 1), для получения $C_{эфф}$, равного 20 ppm, необходимо менее 100 ppm Ti и менее 80 ppm Nb.

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ РАЗМЕРА ЗЕРНА НА НАЛИЧИЕ ПЛОЩАДКИ ТЕКУЧЕСТИ

В работе исследовали три типа образцов металлопроката с целью определения влияния размера зерна на механические свойства:

- с площадкой текучести (брак);
- с отсутствием площадки текучести и отсутствием ВН эффекта (брак);
- с наличием ВН-эффекта и отсутствием площадки текучести.

Всего проанализировано по два образца в семи партиях рулонов холоднокатаной IF-VN стали. Из них в четырех партиях наблюдалась площадка текучести, на одной партии отсутствовала площадка текучести и ВН-эффект и на двух партиях наблюдался ВН-эффект и отсутствовала площадка текучести.

Изображения микроструктуры для трех типичных образцов приведены на рис. 6. Можно видеть, что все

Таблица 5

Равновесный фазовый состав стали с ВН-эффектом при микролегировании только ниобием

Table 5. Equilibrium phase composition of the steel with VN effect at microalloying only with niobium

Фаза	Количество, г	Химический состав фазы, массовая доля, %							
		Fe	C	N	Mn	Al	Ti	Nb	S
BCC	55,7400	0,99510	–	–	0,0045	0,00041	–	–	–
NbC	0,0106	–	0,107	–	–	–	–	0,893	–
MnS	0,0106	–	–	–	0,6310	–	–	–	0,369
$Me_{23}C_6$	0,0255	0,00008	0,054	–	0,9460	–	–	–	–
AlN	0,0073	–	–	0,342	–	0,65800	–	–	–

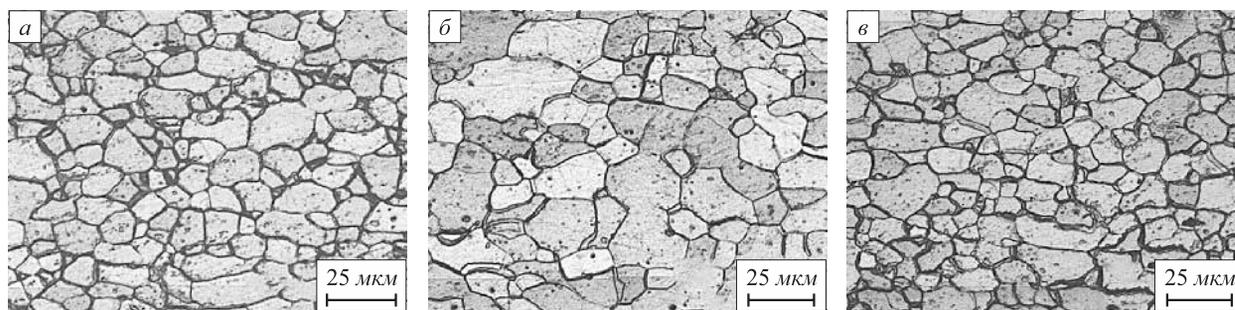


Рис. 6. Микроструктура образцов, $\times 200$: образец с площадкой текучести (а); образец с отсутствием площадки текучести и отсутствием ВН эффекта (б); образец с наличием ВН эффекта и отсутствием площадки текучести (в)

Fig. 6. Microstructure of the samples, $\times 200$: a sample with a yield plateau (a); a sample without yield plateau and without BH effect (b); a sample with BH effect and without yield plateau (v)

образцы имеют рекристаллизованную структуру с преимущественно равноосными зёрнами.

Для определения размера зерна при помощи программы Thixomet были сняты панорамные снимки всех образцов при увеличении 200 во всю толщину листа поперек направления прокатки. На них методом секущих определены средний размер зерна и его балл по ASTM E112. На рис. 7 приведен пример определения среднего размера зерна методом секущих. На изображение панорамного снимка накладывается изображение трех concentрических окружностей, в ручном режиме отмечаются точки пересечения concentрических окружностей и границ зёрен. В каждом образце измерено более 200 зёрен.

Табл. 6 показывает результаты измерения размера зёрен методом секущих.

Средний диаметр зерна в семи партиях составляет 8,2 – 9,9 мкм ($G_{10} - 11$ по ASTM E112), за исключением образцов с отсутствием площадки текучести и ВН-эффекта, в которых средний диаметр зерна больше и составляет 12,8 мкм (G_9 по ASTM E112).

В пределах партии размер зерна различается незначительно, что свидетельствует о стабильности технологического процесса прокатки.

Как видно из результатов (см. табл. 6), отсутствует взаимосвязь наличия/отсутствия площадки текучести и размера зерна для сталей с наличием ВН-эффекта,

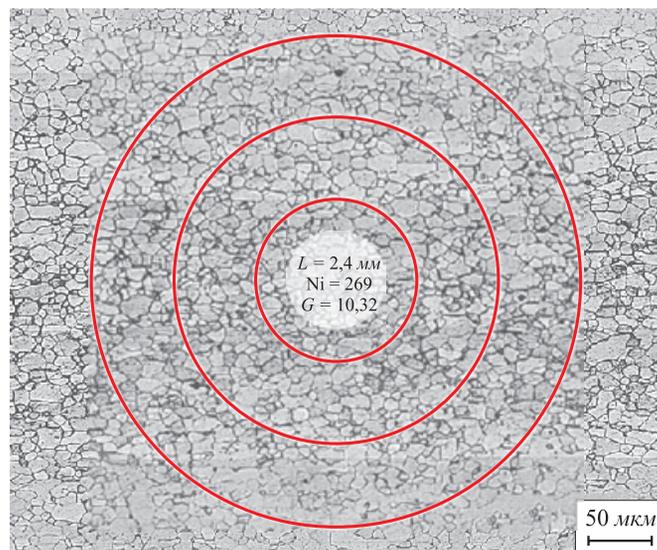


Рис. 7. Пример измерения размера зерна методом секущих

Fig. 7. Example of measuring the grain size by secant method

Т а б л и ц а 6

Размер зёрен, содержание углерода и азота, углерода эффективного, наличие/отсутствие площадки текучести и ВН-эффекта в образцах холоднокатаного оцинкованного металлопроката IF-ВН стали

Table 6. Grain size, carbon and nitrogen content, effective carbon, presence/absence of yield plateau and BH-effect in the samples of cold-rolled galvanized IF-BH steel

Образец	Количество измеренных зёрен, шт.	Средний диаметр зерна, мкм	Балл (номер) зерна G по ASTM E112	[C], ppm	[N], ppm	$C_{эфф}$, ppm	Наличие/отсутствие площадки текучести и ВН-эффекта
а	315	$8,7 \pm 0,4$	10,42	50 ± 4	61 ± 4	35,9	Площадка текучести
б	241	$12,9 \pm 0,4$	9,27	44 ± 3	36 ± 1	-3,0	Нет площадки текучести, нет ВН-эффекта
в	294	$9,9 \pm 0,5$	10,02	50 ± 2	46 ± 1	15,4	Есть ВН-эффект, нет площадки текучести

а для образцов с отсутствием площадки текучести и отсутствием ВН-эффекта размер зерна больше, чем в других партиях.

Выводы

Показано, что ключевым параметром достижения ВН-эффекта в стали является диапазон значений $C_{эфф}$ в слябе от 7 до 20 ppm. Образцы, отобранные от рулонов, прокатанных из слябов с указанными значениями $C_{эфф}$, обладают величиной ВН-эффекта не ниже 30 МПа. При этом выход годного по отсутствию площадки текучести составляет более 90 % рулонов.

Показано, что при общем содержании углерода в стали менее 40 ± 2 ppm и азота менее 40 ± 2 ppm, площадка текучести не наблюдается. При этом величина ВН-эффекта в рулонах, прокатанных из данных слябов, удовлетворяет диапазону 30 – 60 МПа.

Более 95 % образцов, отобранных из рулонов холоднокатаной стали с величиной ВН-эффекта в диапазоне от 30 до 40 МПа, не имеют площадки текучести. Достижение величины ВН-эффекта в данном диапазоне позволяет иметь максимальный выход годного по условию отсутствия площадки текучести.

Проанализированы различные варианты микролегирования IF-ВН стали. Показано, что микролегирование IF-ВН сталей титаном и ниобием является наиболее предпочтительным вариантом легирования. Предложена двухэтапная схема микролегирования, где на первом этапе должна происходить полная стабилизация азота титаном, а заданная величина $C_{эфф}$ управляется вводом необходимого количества ниобия.

Проанализировано влияние размера зерна на механические свойства. Показано отсутствие взаимосвязи уровня механических свойств и размера зерна для сталей с наличием ВН-эффекта. Получено, что для образцов с отсутствием площадки текучести и отсутствием ВН-эффекта средний размер зерен больше, чем для образцов с ВН-эффектом.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Carlsson B. Choice of tool materials for punching and forming of extra- and ultra-high strength steel sheet // 3rd Int. Conf. and Exhibition on Design and Production of Dies and Molds and 7th Int. Symp. on Advances in Abrasive Technology, Bursa, Turkey, June 17 – 19, 2004. 2004. P. 253 – 256.
- Takahashi M. Development of high strength steels for automobiles // Nippon Steel Technical Report. July 2003. No. 88. P. 2 – 7.
- Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение. – М.: Машиностроение, 1990. – 528 с.
- Лейрих И.В., Смирнов А.Н., Писмарев К.Е. Тенденции развития и применения листовых сталей в автомобилестроении // Донецкий национальный технический университет. Наукові праці. «Металургія». 2007. Випуск 9(122). С.12 – 18.
- Leslie W.C. The Physical Metallurgy of Steels. New York: McGraw Hill Book Company, 1981. – 396 p.
- Hutchinson W.B., Nilson K.I., Hirsch J. Metallurgy of vacuum degassed products. Warrendale, PA: TMS, 1990. P. 109 – 126.
- Ballarin V., Soler M., Perlade A. etc. Mechanisms and modeling of bake-hardening steels: Part I. Uniaxial Tension // Metallurgical and Materials Transactions A. June 2009. Vol. 40a. P. 1367 – 1374.
- Gillespie Th. Fundamentals of Vehicle Dynamic. SAE International, 1999.
- Tian P., Bai R. G., Zhang X.L. etc. Influencing factors of Nb–Ti treated ULC-BHsteels bake hardening property // International Conference on Artificial Intelligence and Industrial Engineering (AIIIE 2015). P. 597 – 600.
- Mohrbacher H. Niobium Based Metallurgical Concepts and Strategies for the Production of IF-HS and IF-BH Steel Grades. URL: <http://www.niobelcon.com/NiobelCon/resources/Niobium-Based-Metallurgical-Concepts-and-Strategies-for-the-Production-of-IF-HS-and-IF-BH-Steel-Grades.pdf> (дата обращения: 02.02.2020).
- Van Snick A., Lips K., Vandeputte S. etc. Modern LC and ULC sheet steels for cold forming: processing and properties // Conference Proceedings. Vol. II (ed. W. Bleck). Institute of Ferrous Metallurgy, Aachen, Germany, 1998. P. 413 – 424.
- Taeg-Woo Lee, Sung-II. Kim, Moon-Hi Hong etc. Microstructural characterization and thermodynamic analysis of precipitates in ultra-low-carbon bake hardened steel // Journal of Alloys and Compounds. 2014. Vol. 582. P. 428 – 436.
- Tian P., Cui Y., Bai R.G. etc. Influencing factors of Nb–Ti treated ULC-BH steels' bake hardening property // Int. Conf. on Artificial Intelligence and Industrial Engineering (AIIIE 2015) / P. 597 – 600.
- Vasil'ev A.A., Kuzmin N.L., Chelnokov V.A., Lee H.-C. Special features of strain aging of sheet automobile IFBH steel // Metal Science and Heat Treatment. 2007. Vol. 49. No. 1 – 2. P. 32 – 38.
- Ghosh P., Ghosh C., Ray R.K., Bhattacharjee D. Precipitation behavior and texture formation at different stages of processing in an interstitial free high strength steel // Scripta Materialia. 2008. Vol. 59. P. 276 – 278.
- Paul Surajit Kumar, Raj Abhishek, Biswas P. etc. Tensile flow behavior of ultra low carbon, low carbon and micro alloyed steel sheets for auto application under low to intermediate strain rate // Materials and Design. 2014. Vol. 57. P. 211 – 217.
- Seong-Hee Lee, Yoshihiro Saito, Kyung-Tae Park, Hyuk Shin. Microstructures and mechanical properties of ultra low carbon IF steel processed by accumulative roll bonding process // Materials Transactions. 2002. Vol. 43. No. 9. P. 2320 – 2325.
- ГОСТ Р 54153-2010 Сталь. Метод атомно-эмиссионного спектрального анализа.
- Горкуша Д.В., Комолова О.А., Григорович К.В. Анализ причин повышенного содержания углерода и азота в стали класса IF для условий ОАО «ММК» // Теория и технология металлургического производства. 2015. № 1 (16). С. 60 – 64.
- Такеша Х. Результаты исследований листовой IF-стали // Современные достижения в металлургии и технологии производства сталей для автомобильной промышленности. Междунар. семинар 17 – 18 февраля 2004 г., Москва, 2004. С. 46 – 48, 52 – 56.
- Зинько Б.Ф., Степанова А.А., Изотов А.В. Особенности технологии выплавки IF-стали со сверхнизким содержанием примесей // Современные достижения в металлургии и технологии производства сталей для автомобильной промышленности. Междунар. семинар 17 – 18 февраля 2004 г., Москва, 2004. С. 57 – 59, 63 – 64.
- Бигеев В.А., Николаев А.О. Особенности производства особонизкоуглеродистых автокузовных сталей на установке циркуляционного вакуумирования в ККЦ ОАО «ММК» // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. 2012. Т. 1. № 70. С. 130 – 135.
- Пат. 2681961 РФ. Способ производства особонизкоуглеродистой стали / С.В. Никонов, Р.Р. Адигамов, А.В. Краснов и др.; заявка № 2018117989 от 15.05.2018.
- Горкуша Д.В., Григорович К.В., Карасев А.В., Комолова О.А. Изменение содержания различных типов неметаллических включений в процессе внепечной обработки низкоуглеродистой стали класса IF // Изв. вуз. Черная металлургия. 2019. Том 62. № 5. С. 345 – 352.

25. Chen Ji-ping, Kang Yong-lin, Hao Ying-min etc. Microstructure and properties of Ti and Ti+Nb ultra-low-carbon bake hardened steels // *Journal of Iron and Steel Research, International*. 2009. Vol. 16. No. 6. P. 33 – 40.
26. Quanshe Sun, Weizhong Jiang. The match between drawability and enamelability of cold-rolled ultra low carbon sheet steels // XXI

International Enamellers Congress. 18 – 22 May 2008, Shanghai – China. P. 53 – 65.

Поступила в редакцию 5 февраля 2020 г.

После доработки 6 февраля 2020 г.

Принята к публикации 3 марта 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. VOL. 63. NO. 3-4, pp. 201–210.

CRITERIA FOR ACHIEVING THE BH EFFECT IN ULTRA-LOW CARBON STEELS FOR DEEP DRAWING

D.V. Gorkusha¹, O.A. Komolova^{1,2}, K.V. Grigorovich^{1,2},
A.V. Alpatov^{1,2}, A.M. Arsenkin³

¹ Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Moscow, Russia

² National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS), Moscow, Russia

³ LLC “TMK STC”, Moscow, Russia

Abstract. The authors have investigated key technological parameters of stable production of IF steel sheet with BH-effect. The features of ultralow carbon IF steels and IF steels with BH effect are described. Scheme of IF-BH steel hardening during hot drying of the car body after painting is considered. Data on the chemical composition of IF and IF-BH steels produced at Russian and worldwide enterprises are presented. The authors have analyzed the reasons of appearance of such a defect in the steel sheet as slip bands that arise when the yield area appears on the tensile diagram of steel samples. The requirement on the “shelf life” presented to the IF-BH steel grades is given and disassembled. The article considers the formula for calculating effective carbon content in steel based on the total carbon content in steel, niobium, titanium and nitrogen. The range of carbon effective in steel is given to achieve the optimal value of the BH effect based on previously published works. The results of industrial IF-BH steel production have been analyzed for the conditions of Russian enterprise and recommendations were given on criteria such as the optimum carbon content range in solid solution, the recommended maximum total concentrations of carbon and nitrogen in steel, and the BH effect value guaranteeing a high yield of IF-BH steel sheet in the production. Calculations of various options of microalloying by titanium and niobium for IF-BH steel were done. Criteria are formulated that allow stably obtaining a given value of the BH effect in cold-rolled ultra-low-carbon steels. A two-stage scheme for microalloying by titanium and niobium is proposed. The influence of grain size in sheet steel on the presence and value of the BH effect is described as well as on the presence/absence of a yield plateau on the tensile diagram in the sheet metal in the initial state.

Keywords: IF steel, IF-BH steel, BH-effect, effective carbon content, concentrations of carbon and nitrogen in IF and IF-BH steels, microalloying of IF-BH steels.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-3-4-201-210

REFERENCES

- Carlsson B. Choice of tool materials for punching and forming of extra- and ultra-high strength steel sheet. In: *3rd Int. Conf. and Exhibition on Design and Production of Dies and Molds and 7th Int. Symp. on Advances in Abrasive Technology, Bursa, Turkey, June 17-19, 2004*. 2004, pp. 253–256.
- Takahashi M. Development of high strength steels for automobiles. *Nippon Steel Technical Report*. 2003, no. 88, pp. 2–7.
- Lakhtin Yu.M., Leont'eva V.P. *Materialovedenie* [Materials science]. Moscow: Mashinostroenie, 1990, 528 p. (In Russ.).
- Leirikh I.V., Smirnov A.N., Pismarev K.E. Trends in the development and use of sheet steel in automobile industry. *Donets'kii natsional'nii tekhnichnii universitet. Naukovi pratsi. Metalurgiya*. 2007, vol. 122, no. 9, pp. 12–18. (In Russ.).
- Leslie W.C. *The Physical Metallurgy of Steels*. New York: McGraw Hill Book Company, 1981, 396 p.
- Hutchinson W.B., Nilson K.I., Hirsch J. *Metallurgy of Vacuum Degassed Products*. Warrendale, PA: TMS, 1990, pp. 109–126.
- Ballarin V., Soler M., Perlade A., Lemoine X., Forest S. Mechanisms and modeling of bake-hardening steels: Part I. Uniaxial Tension. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2009, vol. 40a, pp. 1367–1374.
- Gillespie Th. *Fundamentals of Vehicle Dynamic*. SAE International, 1999.
- Tian P., Bai R.G., Zhang X.L., Gao H., Cui Y., Zhong Z.Y. Influencing factors of Nb–Ti treated ULC-BH steels bake hardening property. In: *Int. Conf. on Artificial Intelligence and Industrial Engineering (AIIE 2015)*. 2015, pp. 597–600.
- Mohrbacher H. *Niobium Based Metallurgical Concepts and Strategies for the Production of IF-HS and IF-BH Steel Grades*. Available at URL: <http://www.niobelcon.com/NiobelCon/resources/Niobium-Based-Metallurgical-Concepts-and-Strategies-for-the-Production-of-IF-HS-and-IF-BH-Steel-Grades.pdf> (Accessed 02.02.2020).
- Van Snick A., Lips K., Vandeputte S., De Cooman B.C., Dilewijns J. Modern LC and ULC sheet steels for cold forming: processing and properties. In: *Conference Proceedings*. Vol. II. Bleck W. ed. Aachen, Germany: Institute of Ferrous Metallurgy, 1998, pp. 413–424.
- Taeg-Woo Lee, Sung-Il. Kim, Moon-Hi Hong, Won-Yong Kim, Young-Gyu Yoo, Sung-Hwan Lim. Microstructural characterization and thermodynamic analysis of precipitates in ultra-low-carbon bake hardened steel. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014, vol. 582, pp. 428–436.
- Tian P., Cui Y., Bai R.G., Zhang X.L., Gao H., Zhong Z.Y. Influencing factors of Nb–Ti treated ULC-BH steels' bake hardening property. In: *Int. Conf. on Artificial Intelligence and Industrial Engineering (AIIE 2015)*, pp. 597–600.
- Vasil'ev A.A., Kuzmin N.L., Chelnokov V.A., Lee H.-C. Special features of strain aging of sheet automobile IFBH steel. *Metal Science and Heat Treatment*. 2007, vol. 49, no. 1-2, pp. 32–38.
- Ghosh P., Ghosh C., Ray R.K., Bhattacharjee D. Precipitation behavior and texture formation at different stages of processing in an interstitial free high strength steel. *Scripta Materialia*. 2008, vol. 59, pp. 276–278.
- Paul Surajit Kumar, Raj Abhishek, Biswas P., Manikandan G., Verma R.K. Tensile flow behavior of ultra low carbon, low carbon and micro alloyed steel sheets for auto application under low to intermediate strain rate. *Materials and Design*. 2014, vol. 57, pp. 211–217.
- Seong-Hee Lee, Yoshihiro Saito, Kyung-Tae Park and Hyuk Shin. Microstructures and mechanical properties of ultra low carbon IF steel processed by accumulative roll bonding process. *Materials Transactions*. 2002, vol. 43, no. 9, pp. 2320–2325.
- GOST R 54153-2010 *Stal'. Metod atomno-emissionnogo spektrol'nogo analiza* [Steel. Atomic emission spectral analysis method]. (In Russ.).
- Gorkusha D.V., Komolova O.A., Grigorovich K.V. Analysis of causes of high carbon and nitrogen in IF steel for the conditions of

- Magnitogorsk Iron & Steel Works. *Teoriya i tekhnologiya metallurgicheskogo proizvodstva*. 2015, no. 1(16), pp. 60–64. (In Russ.).
20. Takeshi H. Sheet IF steel. In: *Sovremennye dostizheniya v metallurgii i tekhnologii proizvodstva staley dlya avtomobil'noi promyshlennosti. Mezhdunar. seminar 17-18 fevralya 2004 g., Moskva* [Modern Advances in Metallurgy and Steel Production for the Automotive Industry. Int. Seminar, February 17-18, 2004, Moscow], pp. 46–48, 52–56. (In Russ.).
 21. Zin'ko B.F., Stepanova A.A., Izotov A.V. Technological features of smelting of IF steel with ultra-low impurity content. In: *Sovremennye dostizheniya v metallurgii i tekhnologii proizvodstva staley dlya avtomobil'noi promyshlennosti. Mezhdunar. seminar 17-18 fevralya 2004 g., Moskva* [Modern Advances in Metallurgy and Steel Production for the Automotive Industry. Int. Seminar, February 17-18, 2004, Moscow], pp. 57–59, 63–64. (In Russ.).
 22. Bigeev V.A., Nikolaev A.O. Production of extra-low-carbon car body steels in RH-degasser at the BOF shop of Magnitogorsk Iron & Steel Works. *Aktual'nye problemy sovremennoi nauki, tekhniki i obrazovaniya*. 2012, vol. 1, no. 70, pp. 130–135. (In Russ.).
 23. Nikonov S.V., Adigamov R.R., Krasnov A.V., Shvetsov A.A., Bikin K.B., Zubov A.V. *Sposob proizvodstva osobonizkouglerodistoi stali* [Method of extra-low-carbon steel production]. Patent RF no. 2681961. Publ. 05.27.2014. (In Russ.).
 24. Gorkusha D.V., Grigorovich K.V., Karasev A.V., Komolova O.A. Content modification of different types of non-metallic inclusions during low-carbon IF steel ladle treatment. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019, vol. 62, no. 5, pp. 345–352. (In Russ.).
 25. Chen Ji-ping, Kang Yong-lin, Hao Ying-min, Liu Guang-ming, Xiong Ai-ming. Microstructure and properties of Ti and Ti+Nb ultra-low-carbon bake hardened steels. *Journal of Iron and Steel Research, Int.* 2009, vol. 166, no. 6, pp. 33–40.
 26. Quanshe Sun, Weizhong Jiang. The match between drawability and enamellability of cold-rolled ultra low carbon sheet steels. In: *XXI Int. Enamellers Congress. 18-22 May 2008 Shanghai, China*, pp. 53–65.
- Funding.** The work was financially supported by the RFBR in the framework of scientific project No. 18-29-24146 mk.
- Information about the authors:**
- D.V. Gorkusha**, Research Engineer of the Laboratory of Materials Diagnostics (gorkushadmi try@gmail.com)
- O.A. Komolova**, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of Materials Diagnostics (o.a.komolova@gmail.com)
- K.V. Grigorovich**, Academician, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Laboratory of Materials Diagnostics
- A.V. Alpatov**, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of Materials Diagnostics
- A.M. Arsenkin**, Cand. Sci. (Eng.), Deputy Head of the Laboratory “Materials Science and Welding”

Received February 5, 2020

Revised February 6, 2020

Accepted March 3, 2020

удк 669.168

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РОССИЙСКОГО РУДНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРОСПЛАВОВ*

Жучков В.И.¹, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник
Леонтьев Л.И.^{1,2,3}, академик РАН, советник, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник
Заякин О.В.¹, д.т.н., главный научный сотрудник (zferro@mail.ru)

¹Институт металлургии УрО РАН
(620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101)

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
(119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

³Президиум РАН
(119991, Россия, Москва, Ленинский пр., 32а)

Аннотация. Основной проблемой ферросплавного производства России является обеспеченность рудным сырьем. Только немногие виды сплавов выпускаются на отечественных заводах из собственного сырья (ферросилиций, ванадиевые сплавы). Основное количество ферросплавов либо завозится из-за рубежа, либо выплавляется из импортного сырья. В России сложилась применительно к ферросплавному производству сложная ситуация: сырьевая импортная зависимость производства при наличии собственной крупной, хотя и не вполне качественной, в соответствии с мировыми стандартами, минерально-сырьевой базы. Одной из главных причин такого положения (помимо организационных и финансовых) является устоявшийся консервативный подход к технологии выплавки ферросплавов с применением однотипного рудного сырья и получением стандартной гостированной продукции. Отечественное ферросплавное сырье, как правило, отличается невысоким качеством. В нем низкое содержание ведущих элементов (марганцевые, хромовые руды), высокое содержание фосфора (марганцевые, ниобиевые руды), серы (марганцевые руды). Это требует проведения комплекса физико-химических исследований и создания ряда новых альтернативных технологий. Показано, что из нетрадиционного отечественного рудного сырья на основе глубоких физико-химических и технологических изысканий реально создавать новые процессы и комбинации разных видов ферросплавов, не уступающих по своим технико-экономическим показателям продукции, полученной из импортных материалов. Для успешного решения проблемы обеспечения ферросплавной отрасли промышленности отечественным рудным сырьем необходимо объединить изыскания ученых, геологов, обогатителей и металлургов.

Ключевые слова: рудное сырье, ферросплав, сталь, металлургия, физико-химические характеристики, технология, селективное восстановление.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-3-4-211-217

Ферросплавное производство является важнейшей отраслью металлургии, существенно влияющей на ее развитие, поскольку обработка жидкого металла ферросплавами остается одним из основных методов воздействия на качество и свойства стали, чугуна и цветных сплавов [1 – 3].

Объемы выплавляемой стали и некоторых сплавов определяют масштабы выплавки ферросплавов [4 – 6].

Ужесточение требований к качеству стали приводит к увеличению выпуска легированных марок, а, следовательно, повышению удельного расхода ферросплавов. Средний мировой расход всех ферросплавов на единицу стали в 2001 г. составил 22,5 кг/т стали, в 2012 г. – 27,1 кг/т, а в 2015 г. ~ 30 кг/т.

В настоящее время в мире производится около 40 млн т различных ферросплавов, в России ~ 2 млн т.

Структура производства ферросплавов в мире и России различна (рис. 1). Мировая структура производства

ферросплавов за последние десятилетия не претерпела существенных изменений и соответствует их мировому потреблению. В мире на первом месте по объемам производства находятся марганцевые сплавы. Потребление ферросплавов в отдельных странах сбалансировано их

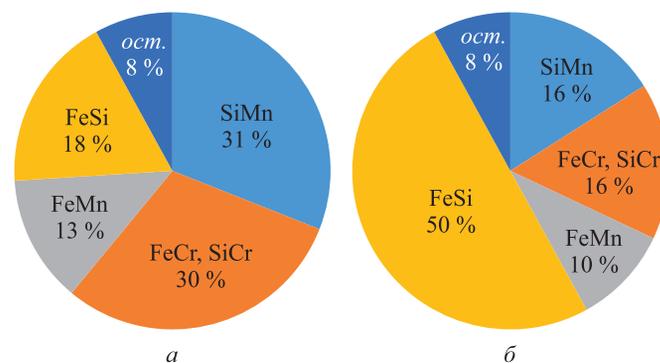


Рис. 1. Структура производства ферросплавов в мире (а) и России (б)

* Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН в рамках Программы фундаментальных исследований государственных академий.

экспортом и импортом, а производство зависит в основном от имеющейся минерально-сырьевой базы [7, 8].

Структура производства ферросплавов в РФ также предопределена запасами отечественного сырья. Больше всего в стране выпускается кремниевых сплавов, не имеющих ограничений в сырьевой базе (49,4 %), затем марганцевых (25,8 %) и хромовых (16,4 %) ферросплавов. Остальные ферросплавы составляют 8,4 % производства [9].

Кроме ферросплавов «большой» группы (марганцевые, хромовые, кремниевые), имеются ферросплавы «малой» группы, к которым относятся ванадиевые, ниобиевые, молибденовые, титановые и др.

Основной проблемой ферросплавного производства России является обеспеченность рудным сырьем. Только немногие виды сплавов выпускаются на отечественных заводах из собственного сырья (ферросилиций, ванадиевые сплавы). Основное количество ферросплавов либо завозится из-за рубежа, либо выплавляется из импортного сырья.

Потребность в марганцевых ферросплавах сталеплавильщиков РФ в объеме ~650 тыс. т удовлетворяется примерно наполовину за счет импортных ферро- и силикомарганца, а остальное выплавляется в России из зарубежного сырья (ЮАР, Казахстан, Габон). В то же время на территории России имеются запасы марганцевых руд, составляющие по категориям $A + B + C_1 + C_2$ около 290 млн т, а прогнозные ресурсы более 1 млрд т.

Крупнейшим в России месторождением марганцевых руд является Усинское (Кемеровская обл.), а также Порожинское (Красноярский край), Парнокское (Республика Коми), Североуральское (Свердловская обл.). В Республике Саха обнаружены богатые (40 – 50 % Mn) сульфидные марганцевые руды [10]. Несмотря на то, что отечественные марганцевые руды в основном бедные и высокофосфористые, многочисленные лабораторные и промышленные исследования указывают на возможность их широкого использования для получения разных видов ферросплавов [11 – 13].

В отличие от марганцевых сплавов, Россия полностью обеспечивает себя хромовыми ферросплавами, полученными из зарубежного и российского сырья. Добыча хромовой руды в России находится на уровне 400 тыс. т в год при содержании Cr_2O_3 в концентрате 37 – 39 %. Балансовые запасы ($A + B + C_1 + C_2$) составляют 51,2 млн т, прогнозные ресурсы – более 540 млн т. Добыча руды осуществляется в настоящее время на месторождениях Сарановское (Урал, Пермская обл.) и Центральное («Полярный Урал», хромитоносный массив Рай-Из Ямало-Ненецкого АО).

Российский импорт хромовых концентратов колеблется в разные годы от 640 до 1110 тыс. т в год, из которых основная доля (94 %) приходится на поставки из Казахстана.

Отечественные хромовые руды беднее импортных (38 – 39 % против >45 % Cr_2O_3), но дешевле и могут

быть использованы в более значительных объемах. Руды разных месторождений отличаются по химическому, фазовому, гранулометрическому составу и требуют индивидуального технологического подхода при их использовании [14].

Производство ферросплавов «малой» группы также характеризуется наличием собственного рудного сырья и не удовлетворяющими собственную потребность объемами выплавки ферросплавов (с Nb, Mo, W и др.) [15, 16].

Так, по данным работы [15], в Иркутской области разведан крупный район месторождений ниобия (Белозиминское, Большетагнинское, Зашихинское и др.), в Читинской области – Катугинское, в Красноярском крае – Татарское, Чуктугонское и др. Все месторождения отличаются друг от друга вещественным составом, в который входят пирохлор, апатит, монацит, вермикулит и другие минералы.

Разведан ряд месторождений молибдена. В республике Бурятия – Орехитканское и Мало-Ойногорское, в Читинской области – Бугдаинское, в Курганской – Коклановское и др.

Практически все эти месторождения не осваиваются. В России сложилась применительно к ферросплавному производству «парадоксальная ситуация: сырьевая импортная зависимость производства при наличии собственной крупной, хотя и не вполне качественной, в соответствии с мировыми стандартами, минерально-сырьевой базы» [16].

Одной из главных причин такого положения (помимо организационных и финансовых) является устоявшийся консервативный подход к технологии выплавки ферросплавов с применением однотипного рудного сырья и получением стандартной гостированной продукции.

Отечественное ферросплавное сырье, как правило, отличается низким качеством. В нем небольшое содержание ведущих элементов (марганцевые, хромовые руды), высокое содержание фосфора (марганцевые, ниобиевые руды) и серы (марганцевые руды). Это требует проведения комплекса физико-химических исследований и создания ряда новых альтернативных технологий.

Вместе с разработкой технологии, необходимо проводить научные исследования по изучению влияния на потребительские свойства ферросплавов их состава. Это связано с тем, что химический состав руд большинства новых месторождений не может обеспечить получение стандартных по всем элементам ферросплавов.

Ряд комплексных исследований по использованию нестандартного отечественного сырья был проведен в Институте металлургии УрО РАН [17, 18].

На основании проведенных исследований металлургических характеристик бедных хроморудных материалов, физико-химических свойств получаемых из них сплавов и промышленных научно-исследовательских работ сформулированы четыре основных направления,

которые позволяют ввести в эксплуатацию ряд известных, но не используемых (либо слабо используемых) ранее месторождений бедных хромовых руд.

- Селективное восстановление компонентов руды с разделением на металлический полупродукт с пониженным содержанием хрома (~20 %), пригодный для выплавки коррозионностойких марок сталей, и оксидный продукт с повышенным содержанием Cr_2O_3 , пригодный для выплавки высокосортных марок феррохрома.

- Рациональная подшихтовка бедных отечественных хромовых руд к богатым импортным с производством стандартных марок феррохрома [19].

- Получение новых сплавов, в том числе товарного высокоуглеродистого феррохрома с пониженным содержанием хрома, углерода, повышенным содержанием кремния и комплексных ферросплавов.

- Получение передельных сортов ферро- и силикохрома и их использование при выплавке рафинированных сортов феррохрома.

Все представленные направления исследованы и в различной степени доведены до промышленного опробования и внедрения [20].

Для получения и применения новых ферросплавов необходимо знать их служебные характеристики [21]. Изменять и совершенствовать характеристики сплавов следует на основе изучения их свойств, влияющих на степень усвоения ведущих компонентов сплавов.

Проведены исследования физико-химических характеристик хромовых ферросплавов и разработаны рациональные композиции их составов.

Полученные данные показали, что феррохром с повышенным содержанием кремния и пониженным содержанием хрома, а также комплексные сплавы с марганцем, получение которых возможно из бедного отечественного сырья, характеризуются более благоприятными физико-химическими свойствами по сравнению с традиционным высокопроцентным (~65 % Cr) феррохромом марки ФХ850 с точки зрения их применения для обработки стали. Повышение содержания кремния в высокоуглеродистом феррохроме до 10 % приводит, как показали лабораторные эксперименты, к увеличению степени усвоения хрома в сталь на 11 %. Помимо того, стандартный феррохром содержит менее 1 % кремния и используется только для легирования стали хромом. Предлагаемые сплавы могут содержать до 10 % Si и применяться не только для легирования, но и для частичного раскисления стали.

Перспективы использования бедного российско-го марганцевого рудного сырья во многом связаны с изучением возможности успешного применения ферро- и силикомарганца с пониженным содержанием марганца (40 – 55 %) и разработкой методов снижения в марганцевых ферросплавах фосфора. Подшихтовка бедной марганцевой руды к богатой также требует обоснованного научного подхода к выбору оптималь-

ного соотношения этих двух компонентов сырья с учетом составов образующихся оксидных и металлических расплавов (основности, вязкости, коэффициента распределения марганца), содержания фосфора в сплаве и т.д.

Значительные минерально-технологические отличия имеют российские источники сырья для получения сплавов ниобия.

По данным работы [16] перспективные промышленные источники этого сырья можно разделить на три группы.

- Объекты ускоренного освоения. К ним относятся: Татарское месторождение (Красноярский край), представленное промышленными минералами – пироксеном, апатитом и вермикулитом; Салланлатва (Мурманская обл.), минералы – луешит, барит.

- Объекты комплексного промышленного освоения с попутным пироксеном – Катугинское месторождение (Читинская область), минералы: гагаринит, пироксен, колумбит, циркон, криолит.

- Объекты суперкрупные и крупные с ведущей пироксеновой специализацией и природнолегированными Fe–Nb рудами. К ним относятся месторождения: Томторское (Саха-Якутия), минералы – пироксен, монацит, крандаллит и др.; Большетагнинское (Иркутская обл.), минералы – пироксен, апатит; Белозиминское (Иркутская обл.), минералы – пироксен, апатит, колумбит, монацит.

Содержание Nb_2O_5 в рудах колеблется от 0,1 до 1 %, в них имеется также разное количество фосфора, тория и других элементов.

При обогащении руд этих месторождений получают концентраты разного состава, содержащие от 15 – 25 до 40 – 50 % Nb_2O_5 и до 10 – 15 % P.

В связи с этим возникают сложные задачи по разработке для каждого вида рудного сырья эффективных процессов получения ниобиевых ферросплавов приемлемого для сталеплавателей состава.

Примером комплексного решения такой задачи стала переработка пироксен-апатитовых концентратов, полученных из руд самого крупного в России (40 % запасов страны) Белозиминского месторождения. Руды этого месторождения содержат 0,54 % Nb_2O_5 , 12 – 14 % P_2O_5 , U + Th ~ 0,026 %. Схема обогащения этих руд предусматривает получение черного (10 – 20 % Nb_2O_5 , 8 – 18 % P_2O_5 , 15 – 25 % Fe) и кондиционного (~30 % Nb_2O_5 , 1 – 4 % P_2O_5 , ≤20 % Fe) концентратов. На всех стадиях обогащения дефосфорации до требуемых кондиций не происходит.

Задачей исследований, проведенных в ИМЕТ УрО РАН¹, являлась разработка физико-химических основ и технологии процесса получения ниобиевых ферросплавов рационального состава с глубокой дефосфорацией.

¹ В работе принимал участие Ю.Б. Мальцев.

На основании проведенных исследований был сделан вывод о том, что для получения комплексных ниобийсодержащих сплавов с глубокой дефосфорацией можно применять все три основных метода восстановления: карбо-, алюмо- и силикотермию. Карботермия дает возможность:

- вести плавки в мощных руднотермических печах;
- производить при получении высококремнистого сплава (до 25 – 35 % Si) глубокую дефосфорацию, не получая в сплаве тугоплавких карбидов ниобия;
- иметь достаточно высокую степень извлечения ниобия;
- проводить пироселекцию.

Алюминотермия наиболее пригодна для получения сплавов со значительным содержанием алюминия, позволяет достигать высокого извлечения ниобия и использовать самые дешевые и простые плавильные агрегаты (при внепечном процессе). Силикотермия может применяться при получении высококремнистых сплавов периодическим процессом с наведением шлаков любого состава и основности, что позволяет проводить глубокую дефосфорацию.

Дефосфорацию различных типов концентратов Белозиминского месторождения выполняли методами пироселекции, возгонки и переводом фосфора в высокоактивный шлак.

Процесс пироселекции опробовали в лабораторных и полупромышленных условиях для двух видов концентратов, в качестве восстановителей применялись углерод, кремний и алюминий. Во всех случаях с увеличением восстановителя от 50 до 175 % от стехиометрически необходимого количества на полное восстановление P и Fe в шлаке снижалось содержание P_2O_5 (на 80 – 90 %)

и незначительно Nb_2O_3 (до 5 %). На рис. 2 показаны результаты экспериментов, проведенных в лабораторной печи при 1450 °С (восстановитель – чугуны).

В целом эксперименты показали, что селективное восстановление фосфора из черновых концентратов можно производить до необходимых значений только при частичном переводе ниобия в металл или производить только частичную (на 40 – 60 %) дефосфорацию шлака при $Nb/P = 4 – 10$. В то же время селективное восстановление черновых концентратов можно рекомендовать для следующих целей:

- частичной дефосфорации сырья;
- обогащения сырья за счет удаления железа и фосфора;
- окускования сырья (получения кускового шлака).

Лабораторные опыты по удалению фосфора из сплавов системы Fe–Si–Nb–P в газовую фазу показали, что содержание кремния в сплаве значительно влияет на возгонку фосфора. Можно полагать, что при невысоких содержаниях кремния в расплаве (10 и 20 %) фосфор и железо образуют микрогруппировки, структура которых соответствует соединениям Fe_2P и FeP_2 . При этом концентрация фосфора на поверхности расплава и его переход в газовую фазу незначительны. С увеличением содержания кремния до 30 – 40 % количество комплексов со структурой ближнего порядка фосфидов железа снижается, а со структурой FeSi увеличивается. Вследствие указанной перестройки структуры расплава увеличивается активность фосфора, что приводит к резкому увеличению его испарения.

На рост активности фосфора и интенсификацию его возгонки влияет повышение температуры. Особенно резко возрастает количество испаряющегося фосфора при температурах более 1600 °С.

Проведенные полупромышленные плавки непрерывным бесшлаковым процессом на шихте, состоящей из кварцита, кокса и ниобиевого концентрата подтвердили, что при получении ферросиликониобия происходит улучшение дефосфорации металла с увеличением содержания в нем кремния (рис. 3). Плавка должна проводиться в герметичной рудовосстановительной электропечи с улавливанием возгоняемого фосфора.

Установлено, что дефосфорация путем ассимиляции фосфора высокоосновными шлаками успешно производится для систем Fe–Si–P (Si > 25 %), Fe–Al–P (Al > 28 %) и Fe–Si–Al–P ($\sum Al + Si > 30\%$) при кратности шлака 4,0 – 4,4, основности >1,5 и температуре 1700 – 1800 °С. В системе Fe–Si–P дефосфорация носит смешанный характер – часть фосфора ассимилируется шлаком, а часть барботирует через шлак и испаряется из-за опережения скорости накопления фосфора на границе металл – шлак над скоростью его взаимодействия со шлаковой фазой. Показано, что скорость возгонки фосфора тем меньше, чем выше активность CaO в шлаке и кратность (высота слоя) шлака. В системе

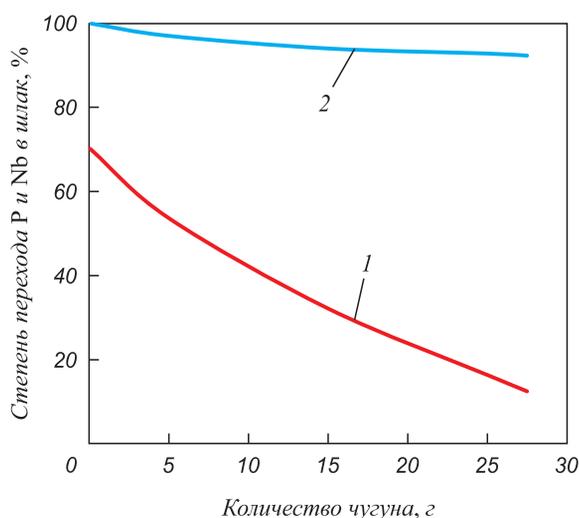


Рис. 2. Степень перехода фосфора (1) и ниобия (2) в шлак в зависимости от количества восстановителя (чугуна) в шихте при 1450 °С

Fig. 2. Degree of transition of phosphorus (1) and niobium (2) to slag depending on the amount of reducing agent (cast iron) in the charge at 1450 °С

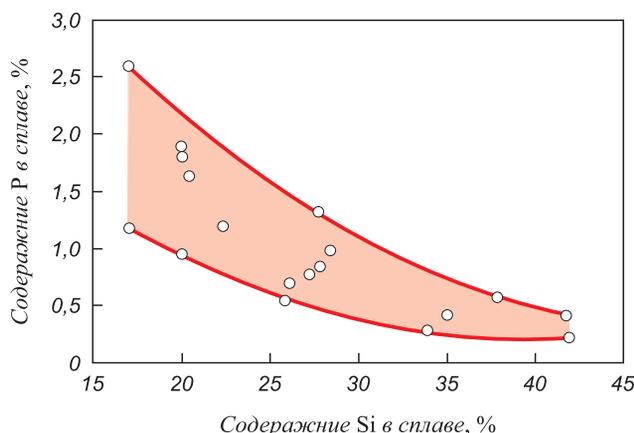


Рис. 3. Зависимость содержания фосфора от количества кремния в сплаве

Fig. 3. Dependence of phosphorus content on the amount of silicon in the alloy

Fe–Al–P переход фосфора в газовую фазу незначителен (3 – 6 %).

Ниобийсодержащие ферросплавы, предназначенные для микролегирования стали (основная масса этих сплавов) целесообразно получать с пониженной концентрацией ниобия (10 – 30 %), содержанием $\Sigma\text{Al} + \text{Si} = 30 - 40\%$ и отношением $\text{Nb}/\text{P} > 20$. Для определения рационального для сталеплавильщиков состава сплавов с ниобием для системы сплавов Fe–Si–Al–Nb были изучены температуры плавления, плотность, окисляемость и время плавления. Показано, что наиболее высокие служебные характеристики имеют комплексные ниобиевые сплавы с 15 – 20 % Nb; Fe–Si–Nb с 30 – 40 % Si; Fe–Al–Nb с 20 – 30 % Al; Fe–Si–Al–Nb с $\text{Al} + \text{Si} \sim 30\%$ при 15 – 22 % Al. Температура начала кристаллизации этих сплавов составляет 1200 – 1400 °C, плотность – 6200 – 6850 кг/м³. Их окисление происходит с меньшей скоростью, чем сплавов Fe–Nb, они обладают повышенным тепловым эффектом взаимодействия со сталью и высокой скоростью плавления. На рис. 4 приведена зависимость свойств ферросплавов от содержания в них ниобия и кремния.

В результате проведенных исследований разработаны основы технологии получения комплексных ниобиевых сплавов с алюминием и кремнием из высокофосфористого сырья с низким остаточным содержанием фосфора (0,05 – 0,50 %) при высоком извлечении ниобия (90 – 98 %). Показано, что сплавы требуемого состава можно получать из сырья с большим диапазоном концентрации ниобия и фосфора карбо-, силико- и алюминотермическим способами с удалением фосфора пироселекцией, возгонкой и ассимиляцией шлаком. Разработанные методы мало чувствительны к колебаниям химического состава сырья и количеству восстановителя (алюминия, кремния).

Выводы. Показано, что из нетрадиционного отечественного рудного сырья на основе глубоких физи-

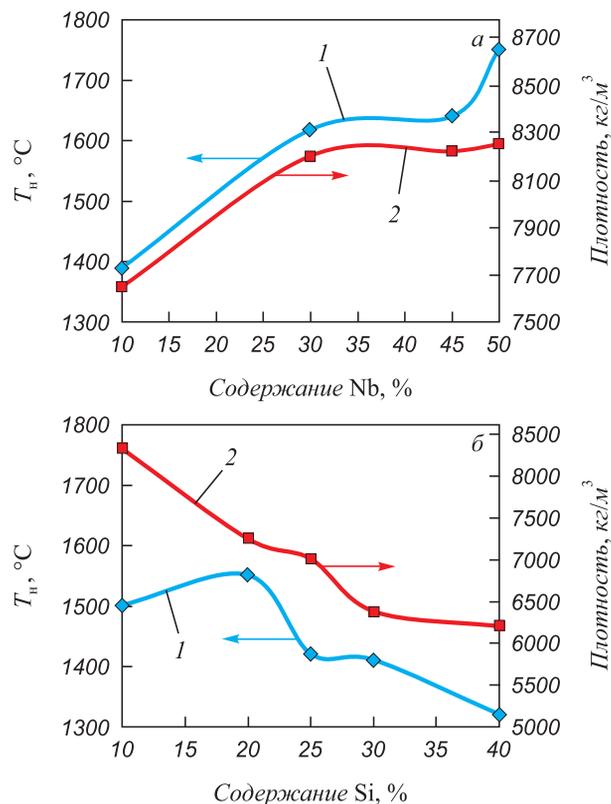


Рис. 4. Температура начала кристаллизации (1) и плотность (2) ниобиевых ферросплавов: а – системы Fe–Nb; б – системы Fe–Nb–Si (Fe/Nb = 3)

Fig. 4. Temperatures of crystallization onset (1) and densities (2) of niobium ferroalloys: а – Fe–Nb system; б – Fe–Nb–Si system (Fe/Nb = 3)

ко-химических и технологических изысканий реально создавать новые процессы и комбинации разных видов ферросплавов, не уступающих по своим технико-экономическим показателям продукции, полученной из импортных материалов.

Для успешного решения проблемы обеспечения ферросплавной отрасли промышленности отечественным рудным сырьем необходимо объединить изыскания ученых, геологов, обогатителей и металлургов, создавая комплексные коллективы и государственные проекты под руководством Российской академии наук и Министерства природных ресурсов РФ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Мухатдинов Н.Х., Бродов А.А., Косырев К.А. Стратегия развития черной металлургии России на период 2014-2020 гг. и на перспективу до 2030 г. // Сб. тр. XIII Междунар. конгр. сталеплавильщиков. – М.: ОАО «Северский трубный завод», 2014. С. 18 – 22.
2. Pariser H.H., Backeberg N.R., Masson O.C.M., Bedder J.C.M. Changing nickel and chromium stainless steel markets // INFACON XV: Int. Ferro-Alloys Congress, Edited by R.T. Jones & P. den Hoed. 2018. URL: <https://www.pyrometallurgy.co.za/InfaconXV/0001-Pariser.pdf>.
3. Pariser H.H., Pariser G.C. Changes in the ferrochrome and ferromanganese markets // Proc. of the 12th Int. Ferroalloy Congress.

- URL: <https://www.pyrometallurgy.co.za/InfaconXII/Pariser-Plenary.pdf>.
4. Зиновьева Н.Г. Статистика // Черная металлургия. Бюл. ин-та «Черметинформация». 2018. № 3. С. 122 – 125.
 5. Землянская Л., Касаткин Д. Обзор рынка черной металлургии // Deloitte. URL: https://ru.investinrussia.com/data/file/Iron_and_steel_industry_report_2018_ru.pdf.
 6. Holappa L., Louhenkilpi S. On the role of ferroalloys in steelmaking // The Efficient Technologies in ferroalloy industry. INFACON. – Karaganda: «P.Dipner», 2013. P. 1083 – 1090.
 7. Боярк Г.Ю., Хатьков В.Ю. Товарные потоки ферросплавов в России // Черные металлы. 2018. № 3. С. 60 – 63.
 8. Ходина М.А. Российский рынок марганцевой продукции // Разведка и охрана недр. 2017. № 2. С. 42 – 48.
 9. Рынок ферросплавов в 2017-2018 г.: производство в России // Metall Research. Металлургические исследования. URL: http://www.metallresearch.ru/ferroalloys_market_2017-2018.html.
 10. Жучков В.И., Смирнов Л.А., Зайко В.П., Воронов Ю.И. Технология марганцевых ферросплавов. Ч.1. Высокоуглеродистый ферромарганец. – Екатеринбург: УрО РАН, 2007. – 412 с.
 11. Dashevskiy V.Ya., Kanevskiy A.G. Thermodynamical aspects of decarburization of manganese melts // Proc. of the 12th Int. Ferroalloy Congress. V. I. Helsinki, Finland: Outotec Oyj, 2010. P. 589 – 599.
 12. Yessengaliyev D., Baisanov S., Issagulov A. etc. Thermodynamic diagram analysis (TDA) of MnO–CaO–Al₂O₃–SiO₂ and phase composition of slag in refined ferromanganese production // Metallurgija. 2019. No. 3 – 4 (58). P. 291 – 294.
 13. Yessengaliyev D.A., Baisanov S.O., Isagulov A.Z. etc. Application of the aluminosilicon manganese to obtain refined grades of ferromanganese // Theoretical and Practical Conf. with Int. Participation and School for Young Scientists “FERROALLOYS: Development Prospects of Metallurgy and Machine Building based on Completed Research and Development”. KnEMaterials Science, 2019. С. 154 – 158.
 14. Гасик М.И., Гладких В.А., Жданов А.В. и др. Расчетное определение ценности марганцевородного сырья // Электromеталлургия. 2009. № 1. С. 32 – 34.
 15. Машковцев Г.А. Минерально-сырьевое обеспечение ферросплавного производства России // Тр. конф. «Перспективы развития металлургии и машиностроения»: ФЕРРОСПЛАВЫ. – Екатеринбург: Изд-во «АльфаПринт», 2018. С. 30 – 35.
 16. Мелентьев Г.Б. Перспективы обеспечения собственным редкометальным сырьем и развития производств феррониобия в России // Тр. конф. «Перспективы развития металлургии и машиностроения»: ФЕРРОСПЛАВЫ. – Екатеринбург: Изд-во «АльфаПринт», 2018. С. 36 – 45.
 17. Заякин О.В., Жучков В.И., Лозовая Е.Ю. Время плавления никельсодержащих ферросплавов в стали // Изв. вуз. Черная металлургия. 2007. № 5. С. 13 – 16.
 18. Жучков В.И., Заякин О.В., Леонтьев Л.И. и др. Основные направления переработки бедного отечественного хромородного сырья // Электromеталлургия. 2008. № 5. С. 18 – 21.
 19. Есенжулов А.Б., Островский Я.И., Афанасьев В.И. и др. Использование российского хромородного сырья при выплавке высокоуглеродистого феррохрома в ОАО «СЗФ» // Сталь. 2008. № 4. С. 32 – 36.
 20. Заякин О.В., Жучков В.И., Леонтьев Л.И. Структура ванны электропечи при производстве высокоуглеродистого феррохрома // Металлург. 2018. № 6. С. 14 – 19.
 21. Спанов С.С., Жунусов А.К., Толымбекова Л.Б. Опытнo-промышленная выплавка стали с применением ферросиликоалюминия в ТОО “KSP STEEL” // Металлург. 2016. № 11. С. 43 – 47.

Поступила в редакцию 2 марта 2020 г.
После доработки 3 марта 2020 г.
Принята к публикации 3 марта 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. VOL. 63. NO. 3-4, pp. 211–217.

APPLICATION OF RUSSIAN ORE RAW MATERIALS TO FERROALLOYS PRODUCTION

V.I. Zhuchkov¹, L.I. Leont'ev^{1,2,3}, O.V. Zayakin¹

¹Institute of Metallurgy of the UB RAS, Ekaterinburg, Russia

²National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS), Moscow, Russia

³Scientific Council on Metallurgy and Metal Science of Russian Academy of Sciences (Department of Chemistry and Material Sciences), Moscow, Russia

Abstract. The main problem of ferroalloy production in Russia is the availability of ore raw materials in domestic factories. Only a few types of alloys are produced from our own raw materials (such as ferrosilicon and vanadium alloys). Most ferroalloys are either imported from abroad or smelted from imported raw materials. The difficult situation in domestic ferroalloy production is associated with raw material import dependence. Despite the presence of its own large mineral resources base, although not quite high-quality in accordance with world standards. Domestic ferroalloy raw materials have a low content of leading elements (manganese, chromium ores), a high content of phosphorus (manganese, niobium ores) and sulfur (manganese ores). This requires a conduction of physical and chemical studies and the creation of a number of new alternative technologies. The work shows that it is possible to create new processes and combinations of different types of ferroalloys from non-traditional domestic ore raw materials based on deep physicochemical and technological studies. They are not inferior in terms of their technical and economic indicators of products obtained from imported materials. To successfully solve the problem of providing the ferroalloy industry with domestic ore raw materials, it

is necessary to combine the research of geology, enrichment and metallurgy.

Keywords: ore raw materials, ferroalloy, steel, metallurgy, physicochemical characteristics, technology, selective reduction.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-3-4-211-217

REFERENCES

1. Mukhatdinov N.Kh., Brodov A.A., Kosyrev K.A. Development strategy for Russian ferrous metallurgy for 2014-2020 and for the future until 2030. In: *Sb. tr. XIII Mezhdunar. kongr. staleplavil'shchikov* [Proc. of XII Int. Congress of Steelmakers]. Moscow: Severskii trubnyi zavod, 2014, pp. 18-22. (In Russ.).
2. Pariser H.H., Backeberg N.R., Masson O.C.M., Bedder J.C.M. Changing nickel and chromium stainless steel markets. In: *INFACON XV: Int. Ferro-Alloys Congress, Edited by R.T. Jones & P. den Hoed*. 2018. Available at URL: <https://www.pyrometallurgy.co.za/InfaconXV/0001-Pariser.pdf>.
3. Pariser H.H., Pariser G.C. Changes in the ferrochrome and ferro-nickel markets. In: *Proc. of the 12th Int. Ferroalloy Congress*. Available at URL: <https://www.pyrometallurgy.co.za/InfaconXII/Pariser-Plenary.pdf>.
4. Zinov'eva N.G. Statistics. *Chernaya metallurgiya. Byul. in-ta "Chermetinformatsiya"*. 2018, no. 3, pp. 122–125. (In Russ.).
5. Zemlyanskaya L., Kasatkin D. *An overview of ferrous metallurgy market*. Deloitte. Available at URL: https://ru.investinrussia.com/data/file/Iron_and_steel_industry_report_2018_ru.pdf (In Russ.).

6. Holappa L., Louhenkilpi S. On the role of ferroalloys in steelmaking. In: *The Efficient Technologies in ferroalloy industry. INFACON*. Karaganda: P.Dipner, 2013, pp. 1083–1090.
 7. Boyarko G.Yu., Khat'kov V.Yu. Commercial streams of ferroalloys in Russia. *Chernye metally*. 2018, no. 3, pp. 60–63. (In Russ.).
 8. Khodina M.A. Russian market of manganese products. *Razvedka i okhrana nedr*. 2017, no. 2, pp. 42–48. (In Russ.).
 9. Ferroalloy market in 2017-2018: Production in Russia. *Metal Research*. Available at URL: http://www.metalresearch.ru/ferroalloys_market_2017-2018.html (In Russ.).
 10. Zhuchkov V.I., Smirnov L.A., Zaiko V.P., Voronov Yu.I. *Tekhnologiya margantsevykh ferrosplavov. Ch. 1. Vysokouglerodisty ferromarganets* [Technology of manganese ferroalloys. Part 1. High-carbon ferromanganese]. Ekaterinburg: UrO RAN, 2007, 412 p. (In Russ.).
 11. Dashevskiy V.Ya., Kanevskiy A.G. Thermodynamical aspects of decarburization of manganese melts. *Proc. of the 12th Int. Ferroalloy Congress. V. I. Helsinki, Finland: Outotec Oyj*, 2010, pp. 589–599.
 12. Yessengaliyev D., Baisanov S., Issagulov A. etc. Thermodynamic diagram analysis (TDA) of MnO–CaO–Al₂O₃–SiO₂ and phase composition of slag in refined ferromanganese production. *Metallurgiya*. 2019, vol. 58, no. 3–4, pp. 291–294.
 13. Yessengaliyev D.A., Baisanov S.O., Isagulov A.Z. etc. Application of the aluminosilicon manganese to obtain refined grades of ferromanganese. *Theoretical and Practical Conf. with Int. Participation and School for Young Scientists "FERROALLOYS: Development Prospects of Metallurgy and Machine Building based on Completed Research and Development"*. KnE Materials Science, 2019, pp. 154–158.
 14. Gasik M.I., Gladkikh V.A., Zhdanov A.V. etc. Calculation of the value of manganese ore raw materials. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2009, vol. 2009, no. 8, pp. 756–758.
 15. Mashkovtsev G.A. Mineral resources for Russian ferroalloy production. In: *Trudy konf. "Perspektivy razvitiya metallurgii i mashinostroeniya": FERROSPLAVY* [Proc. of the Conf. "Development prospects for Metallurgy and Machine Building": FERROALLOYS]. Ekaterinburg: Al'faPrint, 2018, pp. 30–35. (In Russ.).
 16. Melent'ev G.B. Prospects for providing own rare-metal raw materials and development of ferroniobium production in Russia. In: *Trudy konf. "Perspektivy razvitiya metallurgii i mashinostroeniya": FERROSPLAVY* [Proc. of the Conf. "Development prospects for Metallurgy and Machine Building": FERROALLOYS]. Ekaterinburg: Al'faPrint, 2018, pp. 36–45. (In Russ.).
 17. Zayakin O.V., Zhuchkov V.I., Lozovaya E.Yu. Melting time of nickel-bearing ferroalloys in steel. *Steel in Translation*. 2007, vol. 37, no. 5, pp. 416–418.
 18. Zhuchkov V.I., Zayakin O.V., Leont'ev L.I. etc. Main trends in the processing of poor chrome ore raw materials. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2008, vol. 2008, no. 8, pp. 709–712.
 19. Esenzhulov A.B., Ostrovskii Ya.I., Afanas'ev V.I. etc. Russian chromium ore in smelting high-carbon ferrochrome at OAO SZF. *Steel in Translation*. 2008, vol. 38, no. 4, pp. 315–317.
 20. Zayakin O.V., Zhuchkov V.I., Leont'ev L.I. Electric furnace bath structure during high-chromium ferrochrome production. *Metallurgist*. 2018, vol. 62, no. 5–6, pp. 493–500.
 21. Spanov S.S., Zhunusov A.K., Tolymbekova L.B. Steel pilot melting at LLP "KSP STEEL" using Ferro-Silica-Aluminum. *Mettallurgist*. 2017, vol. 60, no. 11–12, pp. 1149–1154.
- Funding.** The work was performed according to the state task to the Institute of Metallurgy of the UB RAS within the framework of the program of fundamental research for state academies.
- Information about the authors:**
- V.I. Zhuchkov, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Chief Researcher*
L.I. Leont'ev, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Academician, Adviser of the Russian Academy of Sciences, Chief Researcher
O.V. Zayakin, Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher (zferro@mail.ru)

Received March 2, 2020

Revised March 3, 2020

Accepted March 3, 2020

УДК 669.184

НАУЧНЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ МЕТОДОМ РЕЗОНАНСНО-ПУЛЬСИРУЮЩЕГО РАФИНИРОВАНИЯ

Лубяной Д.А.¹, к.т.н., доцент кафедры экономики и управления (lubjanoy@yandex.ru)

Толстикова Ю.А.², инженер

Маркидонов А.В.^{2,3}, д.ф.-м.н., доцент

Кузин Е.Г.¹, доцент кафедры механики и машиностроения

Буймов Д.В.⁴, ведущий инженер-технолог сталеплавильного производства

¹ Филиал Кузбасского государственного технического университета имени Т.Ф. Горбачева в г. Прокопьевске

(653033, Россия, Прокопьевск, Кемеровская обл., ул. Ноградская, 19а)

² Новокузнецкий институт (филиал) Кемеровского государственного университета

(654041, Россия, Новокузнецк, Кемеровская обл., ул. Циолковского, 23)

³ Сибирский государственный индустриальный университет

(654007, Россия, Новокузнецк, Кемеровская обл., ул. Кирова, 42)

⁴ ОАО «ЕВРАЗ - Объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат»

(654042, Россия, Новокузнецк, Кемеровская обл., Космическое шоссе, 16)

Аннотация. В настоящее время все более широкое распространение для рафинирования чугуна и стали получает технология резонансно-пульсирующего рафинирования металла. В работе освещены этапы разработки резонансно-пульсирующего рафинирования для повышения качества изделий, представлены результаты физического и математического моделирования рафинирования металла азотом и аргоном. Установлено, что физическое моделирование дает хорошую качественную картину процессов продувки металла в ковше фурмами различной конструкции. Математическое моделирование позволяет количественно рассчитать оптимальные параметры продувки аргоном и азотом в ковшах различной емкости в зависимости от их размеров, диаметра фурмы и пульсатора. Проведена оценка влияния данного типа продувки металла на газосодержание, микроструктуру чугуна, его механические свойства, а также эксплуатационные свойства полученных изделий. Установлено, что прочностные свойства чугуна возросли с 91 – 105 до 130 – 170 МПа, твердость увеличилась с 137 – 150 до 163 – 182 НВ, плотность – с 6890 – 6900 до 7000 – 7200 Кг/м³. Кроме того, необходимо отметить, что применение представленной в работе технологии позволяет значительно снизить вредное влияние фосфора. Эксплуатационная стойкость изделий из доменного чугуна достигла лучших отечественных и зарубежных показателей. Данная технология эффективно показала себя и при непрерывной разливке стали на сортовой МНЛЗ. Разработанные технологии позволили при внедрении достичь наилучших показателей в отрасли с минимальными затратами. Необходимо отметить простоту внедрения данной технологии на существующих агрегатах внепечной обработки стали и на машинах непрерывной разливки стали. Разработанные технологии можно широко использовать в литейных, электросталеплавильных и кислородно-конвертерных цехах.

Ключевые слова: резонансно-пульсирующее рафинирование, фурма для продувки, примесь, расплав, температура, давление, теплота, энтальпия.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-3-4-218-224

В последние годы на АО «Евраз ЗСМК» получило широкое развитие технология резонансно-пульсирующего рафинирования [1]. Эта технология позволила соединить в себе комплекс технологий, включающей пульсационную, ультразвуковую обработку с продувкой расплава инертным газом. Для отработки технологии использовали как физическое и математическое моделирование, методы промышленного эксперимента, так и современное диагностическое оборудование. Для сопоставления режимов продувки фурмами различных типов провели физическое моделирование процессов продувки. Установка для физического моделирования состояла из прозрачного сосуда, имитирующего чугуно-разливочный 10-т ковш в масштабе 1:5. Воздух на установку подавали из сетевого воздухопровода централь-

ной заводской лаборатории. Расход воздуха определяли расходомером РМО 63 ГУЗ и варьировали в пределах 0,012 – 0,680 м³/ч. Моделирующие жидкости – воду (металл) и вакуумное масло (шлак) продували воздухом через фурму с цилиндрическим и серповидным соплами, а также через фурму с цилиндрическим газодинамическим пульсатором конструкции, представленной на рис. 1 [1].

Продувка металла фурмой с газодинамическим пульсатором, как показало проведенное физическое моделирование, отличается особым характером истечения газа в жидкость. Отмечено, что глубина внедрения струи газа значительно меньше, чем при продувке серповидной фурмой (высокоскоростная продувка), но больше, чем при продувке через цилиндрические сопла. Объ-

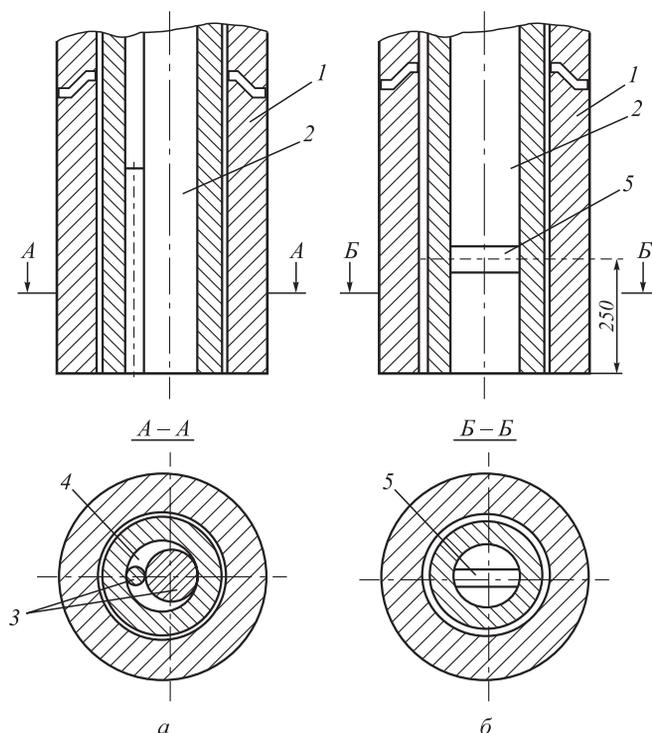


Рис. 1. Схема фурм с серповидным соплом (а) и соплом с цилиндрическим пульсатором (б):

- 1 – огнеупорная труба; 2 – стальная труба для подачи газа;
- 3 – фурменный наконечник со стержнем; 4 – серповидная щель;
- 5 – цилиндрический пульсатор

Fig. 1. Scheme of tuyeres with a sickle-shaped nozzle (a) and a nozzle with a cylindrical pulsator (b):

- 1 – refractory pipe; 2 – steel pipe for gas supply; 3 – tuyere tip with a rod;
- 4 – sickle-shaped gap; 5 – cylindrical pulsator

ясняется это тем, что при продувке в пульсирующем режиме колебания возникают благодаря пульсатору, установленному в фурме, который уменьшает проходное сечение фурмы и, тем самым, увеличивает скорость истечения газа. Однако эта скорость меньше, чем при продувке серповидной фурмой. Исследования показали, что при одинаковом расходе газа и глубине погружения фурмы диаметр зоны барботажа различен при продувке серповидной фурмой и фурмой с газодинамическим пульсатором [1]. Однако при высокоскоростной продувке и продувке пульсирующим потоком есть значительные различия, вызванные, в основном, видом истечения газа в жидкость и способом образования мелкодисперсной газовой фазы. Высокоскоростная струя, как показали результаты моделирования, вследствие большой кинетической энергии оказывает наиболее сильное динамическое воздействие на жидкость, что ведет к интенсивному перемешиванию металла и шлака и затягиванию частиц шлака в объем металла. В реальном ковше это приводит к вторичному окислению металла окислами шлака.

При продувке металла соплом в виде полой трубы также наблюдается затягивание частиц шлака в металл.

Объясняется это тем, что при прорывах через слой шлака крупных пузырей, наблюдаемых только при данной фурме, на слой шлака в месте прорыва оказывается локальное динамическое воздействие и частицы шлака только в этой зоне погружаются в металл. Для фурмы с соплом с цилиндрическим пульсатором характерно минимальное погружение частиц шлака в объем металла. На взгляд авторов, это вызвано следующим. Интенсификатором перемешивания в данном случае является не только струя газа на срезе фурмы, как при высокоскоростной продувке, а и сама фурма, собственная частота колебания которой, как будет показано ниже, стремится к собственной частоте колебания металла в ковше. Кроме того, частота схода вихрей с цилиндрического пульсатора, расположенного в самой фурме, также стремится к совпадению с собственной частотой колебания металла в ковше. Характер взаимодействия газа с жидкостью, как свидетельствуют исследования авторов, также принципиально иной. Ввиду этого, влияние данной продувки на металл более «объемно» вследствие того, что динамическое воздействие на металл с использованием эффекта резонанса передается от всей поверхности фурмы, погруженной в металл. Таким образом, как показало физическое моделирование, пульсирующая продувка имеет значительные преимущества не только по сравнению с продувкой через полое цилиндрическое сопло, но и по сравнению с высокоскоростной продувкой через серповидное сопло (резонансно-пульсирующее рафинирование). Однако физическое моделирование, как показывают и литературные данные, позволяет выявить закономерности в основном только на качественном уровне [1]. Для того, чтобы более точно подойти к разработке конструкций дутьевых устройств в ковшах различной емкости для обработки чугуна и стали, было необходимо разработать методы расчета для продувки чугуна через фурмы данной конструкции. Оптимизация этих дутьевых устройств может быть осуществлена с применением методов математического моделирования [1]. Интенсификация процесса перемешивания значительно увеличивается при наложении низкочастотных колебаний на металл путем подачи пульсирующего дутья, в спектре колебаний которого имеется низкочастотная составляющая, совпадающая с собственной частотой колебаний жидкости в самом ковше. Собственную частоту колебаний жидкости в цилиндре (ковше) высотой h и радиусом горизонтального основания r определяли по формуле

$$\omega_{mn}^2 = g\alpha_{mn}th(\alpha_{mn}h) \tag{1}$$

или

$$\omega_{mn}^2 = \eta_{mn}th\left(\eta_{mn}\frac{h}{r}\right), \tag{2}$$

где $\omega_{mn} = 2\pi f_{mn}$ – циклическая частота собственных колебаний, c^{-1} ; $\eta_{mn} = \alpha_{mn}r$ – корни первой производ-

ной функции Бесселя; α_{mn} – собственные числа задачи о главных колебаниях жидкости; g – ускорение свободного падения; $th(\alpha_{mn}h) = thx = e^x - \frac{e^{-x}}{e^x} + e^{-x}$ – гиперболический тангенс аргумента.

Тогда

$$f_{mn} = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{2}{D} g \eta_{mn} th \left(2\eta_{mn} \frac{h}{D} \right) \right]^{1/2} \quad (3)$$

После определения собственной частоты колебаний металла в ковше с жидким металлом разработали конструкцию дутьевого устройства, генерирующего низкочастотную составляющую. В качестве источника колебаний использовали газодинамические цилиндрические пульсаторы. Сущность их работы состоит в следующем: в потоке газа находится плохо обтекаемое тело, например цилиндр, за ним образуется вихревой след, причем вихри сбегают с определенной периодичностью, зависящей от формы и размеров конструкции, а также от скорости потока. Отмечено, при обтекании цилиндра образуется вихревая дорожка Кармана. Направление вихрей попеременно меняется, угловая частота отделения вихрей определяется по формуле

$$w = \frac{0,22v}{2\pi K} \quad (4)$$

где v – скорость потока газа, м/с; $K = 0,016$ м – диаметр цилиндра в сопле фурмы; 0,22 – число Струхала.

Тогда скорость потока v будет определяться по формуле

$$v = \frac{4\pi^2 fK}{0,22} \quad (5)$$

а расход вдуваемого газа V , м³/ч, по уравнению

$$V = v(S_1 - S_2)3600, \quad (6)$$

где v – скорость потока газа, м/с; S_1 – площадь сечения сопла фурмы, м²; S_2 – площадь сечения пульсатора, м².

Решая совместно уравнения (1) – (6), определяют оптимальные параметры продувки (V_{01} – расход газа для соответствующей частоты) для соответствующих параметров ковша (где D – диаметр ковша, h – высота ковша) от размеров пульсатора.

Математическая модель по управлению режимами выпечной обработки металла методом резонансно-пульсирующего рафинирования представлена на рис. 2.

Математическая модель реализована в среде Excel. Подставив в математическую модель реальные размеры 60- и 10-т ковшей, получили результаты, представленные в табл. 1, 2.

Данные параметры продувки, определенные с помощью математического моделирования, включены в действующую в цехе технологическую инструкцию. Применяя математическое моделирование, разработали конструкции дутьевых устройств для продувки чугуна азотом или аргоном.

Продувка расплава в ковше происходит через погружаемые фурмы аргоном или азотом. За основу была взята обычная фурма «ложный стопор». Фурма представляет собой стальную толстостенную трубу длиной

Таблица 1

Параметры продувки (диаметр пульсатора 16 мм)

Table 1. Blowing parameters (pulsator diameter – 16 mm)

Ковш	D	h	f_{01}	f_{11}	f_{21}	V_{01}	V_{11}	V_{21}
60 т	2,45	2,50	0,611	0,787	0,882	7,746	9,981	11,179
10 т	1,30	1,35	0,839	1,080	1,210	10,634	13,701	15,347
Малый	1,00	1,00	0,956	1,232	1,380	12,123	15,622	17,498
Конвертерный	3,00	3,00	0,552	0,771	0,797	6,999	9,019	10,103

Таблица 2

Параметры продувки (диаметр пульсатора 20 мм)

Table 2. Blowing parameters (pulsator diameter – 20 mm)

Ковш	D	h	f_{01}	f_{11}	f_{21}	V_{01}	V_{11}	V_{21}
60 т	2,45	2,50	0,611	0,787	0,882	8,072	10,401	11,651
10 т	1,30	1,35	0,839	1,080	1,210	11,082	14,279	15,994
Малый	1,00	1,00	0,956	1,232	1,380	12,634	16,28	18,236
Конвертерный	3,00	3,00	0,552	0,711	0,797	7,294	9,399	10,529

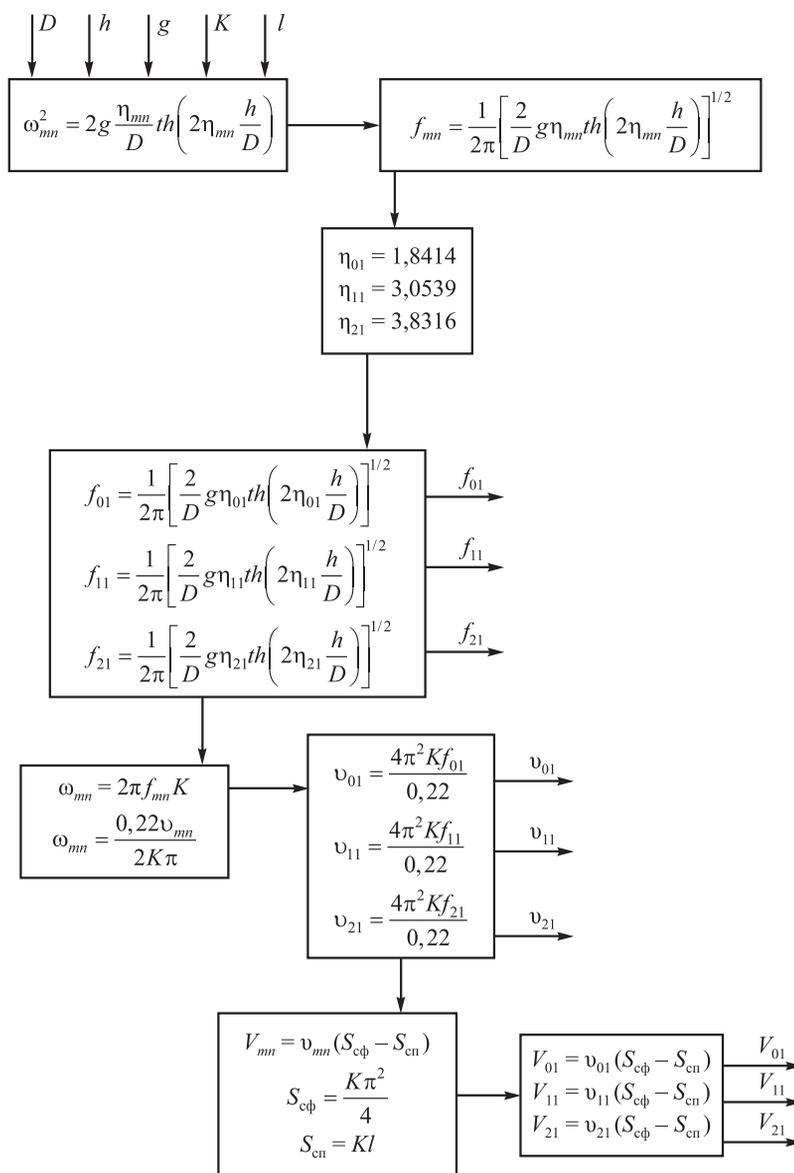


Рис. 2. Математическая модель резонансно-пульсирующего рафинирования доменного чугуна

Fig. 2. Mathematical model of resonant-pulsating refining of blast furnace cast iron

около трех метров, футерованную стопорными огнеупорными кольцами.

Применение фурмы с серповидным соплом (см. рис. 1, а) и пульсатором (см. рис. 1, б), как показали исследования на ковшах малой и средней емкости, при продувке чугуна с одинаковым расходом газа и глубиной погружения приводят к образованию в расплаве областей, насыщенных мелкими газовыми пузырями. При этом на поверхности металла не образуется крупных выплесков и бурунов. Однако сравнительный анализ влияния конструкции вышеуказанных фурм на процессы, происходящие в расплаве при продувке, как показало физическое моделирование и промышленные эксперименты, указывает на некоторые различия. Продувка фурмой с серповидным соплом (высокоскоростная продувка) характеризуется, как было выявлено на физическом моделировании, более сильным внедрени-

ем струи газа в слой жидкости. При этом наблюдается более сильное перемешивание жидкости в объеме ковша, а также в области раздела металл – шлак, что приводит к затягиванию частиц шлака в металл, способствуя протеканию окислительно-восстановительных реакций в системе металл – шлак.

Продувка расплава чугуна через фурмы с наконечником с цилиндрическим пульсатором (см. рис. 1, б) обладает другим характером истечения газа, отличающимся от высокоскоростной продувки через серповидную фурму. Глубина внедрения данной струи газа в металл значительно меньше, чем при продувке серповидной фурмой. Наличие пульсатора не приводит к значительному увеличению скорости истечения газа и внедрению струи газа в жидкость на более значительную глубину, однако способствует получению высокодисперсной газовой фазы в виде пузырьков.

При погружении самой фурмы в расплав она служит мощным вибратором для самого ковша с металлом.

Расчет дутьевых параметров продувки промышленных фурм по модели (см. рис. 2) проводили, исходя из необходимости получения в потоке низкочастотной составляющей, совпадающей с собственной частотой колебания ковша. Анализируя частотные характеристики, полученные в эксперименте с применением промышленной установки и использованием импульсного прецизионного шумометра RFG00017, пришли к выводу, что наибольший уровень звукового давления приходится на частоты 63 – 250 Гц, что соответствует расходу газа 8 – 30 м³/ч и минимальному размеру неразрушившегося газового ядра. На практике это подтверждается отсутствием «пробойных режимов» и ярко выраженного пятна бурления в ковше, что свидетельствует об оптимальности заданных дутьевых режимов и с точки зрения подавления вторичного окисления металла. Представляет несомненный интерес оценить влияние данного типа продувки на газосодержание, микроструктуру чугуна, его механические свойства и эксплуатационные свойства изделий из него. В настоящее время в металлургии стоит задача находить способы снижения в металле или нейтрализации вредного влияния фосфора [2 – 16]. Необходимо отметить, что применение представленной в работе технологии позволяет значительно снизить вредное влияние фосфора [17 – 20].

Выводы. Установлено, что прочностные свойства чугуна возросли с 91 – 105 до 130 – 170 МПа, твердость увеличилась с 137 – 150 до 163 – 182 НВ, плотность – с 6890 – 6900 до 7000 – 7200 Кг/м³. Кроме того, необходимо отметить, что применение представленной в работе технологии позволяет значительно снизить вредное влияние фосфора. Эксплуатационная стойкость изделий из чугуна [21 – 25] достигла лучших отечественных и зарубежных показателей [1]. Данная технология эффективно показала себя и при непрерывной разливке стали на сортовой МНЛЗ. Разработанные технологии позволили при внедрении достичь наилучших показателей в отрасли с минимальными затратами. Необходимо отметить простоту внедрения данной технологии на существующих агрегатах внепечной обработки стали и на машинах непрерывной разливки стали. Разработанные технологии можно широко использовать в литейных, электросталеплавильных и кислородно-конвертерных цехах.

Многолетний опыт использования данной технологии на АО «Евраз ЗСМК» показал ее эффективность.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лубяной Д.А., Переходов В.Г., Фойгт Д.Б., Буймов Д.В. Опыт применения резонансно-пульсирующего рафинирования в АО «ЕВРАЗ ЗСМК» // Черные металлы. 2019. № 6. С. 9 – 14.
2. Дауд А.Д., Семин А.Е., Котельников Г.И., Щукина Л.Е. Дефосфорация хромистых расплавов с использованием оксидов редкоземельных металлов // Изв. вуз. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 1. С. 54 – 59.
3. Робей Р., Уайтхед М. Внедоменная обработка чугуна с учетом конкретных производственных условий // МРТ. Металлургическое производство и технология металлургических процессов. 2014. № 1. С. 16 – 24.
4. Георгадзе А.Г., Гернер В.И., Елашвили М.И. и др. Условия дефосфорации жидкого металла в разливочном ковше // Литье и металлургия. 2012. № 3(67). С. 117 – 119.
5. Levada A.G., Makarov D.N., Zakharov V.B. etc. Phosphorus removal from high-phosphorus hot metal in the converter // Steel in Translation. 2008. Vol. 38. No. 3. P. 228 – 230.
6. Бабенко А.А. Термодинамика и макрокинетика дефосфорации металла на заключительных стадиях окислительного рафинирования фосфористых чугунов // Изв. вуз. Черная металлургия. 2011. № 12. С. 33 – 35.
7. Краснянская И.А., Подгородецкий Г.С. Экспериментальное изучение механизма удаления фосфора из оксидных расплавов системы CaO – SiO₂ – MgO – Al₂O₃ – P₂O₅ в газовую фазу // Изв. вуз. Черная металлургия. 2014. № 5. С. 41 – 46.
8. Грошкова А.Л., Полулях Л.А., Травянов А.Я. и др. Распределение фосфора между фазами при выплавке высокоуглеродистого ферромарганца в доменной печи // Изв. вуз. Черная металлургия. 2007. № 11. С. 12 – 16.
9. Laukart V.E., Chukvulebe B.O., Dobromilov A.A. etc. Converter processing of high-phosphorus hot metal for continuous casting // Steel in Translation. 2007. Vol. 37. No. 8. P. 690 – 692.
10. Мухтар А.А., Мухамбекова М.К., Макашев А.С. и др. Термомагнитное обогащение и дефосфорация бурожелезняковых руд и концентратов // Изв. вуз. Черная металлургия. 2018. Т. 61. № 9. С. 708 – 713.
11. Aizatulov R.S., Pak Y.A., Sokolov V.V. etc. Conversion of high-phosphorus low-silicon pig iron with scrap preheating in oxygen converters // Metallurgist. 2001. Vol. 45. No. 3 – 4. P. 109 – 112.
12. Aizatulov R.S., Pak Y.A., Sokolov V.V. etc. Use of low-silicon high-phosphorus pig iron in converter steelmaking // Metallurgist. 2001. Vol. 45. No. 1. P. 20 – 22.
13. Chernousov P.I., Golubev O.V., Petelin A.L. Phosphorus, lead, and arsenic in blast-furnace smelting // Metallurgist. 2001. Vol. 45. No. 4. P. 44 – 49.
14. Goritskii V.M. On a Possible mechanism of the influence of phosphorus on the resistance of structural steels to brittle fracture // Metal Science and Heat Treatment. 2001. Vol. 43. No. 3 – 4. P. 120 – 123.
15. Sidorov V.V., Rigin V.E., Min P.G. etc. Effect of phosphorus and silicon on structure and properties of highly refractory cast alloys and development of effective methods for eliminating their unfavorable effect // Metal Science and Heat Treatment. 2015. Vol. 57. No. 5 – 6. P. 364 – 368.
16. Dub V.S., Dub A.V., Makarycheva E.V. Role of impurity and process elements in the formation of structure and properties of structural steels // Metal Science and Heat Treatment. 2006. Vol. 48. No. 7. P. 279 – 286.
17. Лубяной Д.А., Софрошенков А.Ф., Синявский И.А. и др. Технология нейтрализации вредного влияния фосфора в чугуне термостойких отливок // Изв. вуз. Черная металлургия. 1999. № 10. С. 47 – 50.
18. Lubyanoi D.A., Gorkavenko V.V., Makarov E.S. etc. Phosphorous cast iron for heat-resistant castings // Metal Science and Heat Treatment. 2002. Vol. 44. P. 452 – 453.
19. Andreev V.V., Lubyanoi D.A., Samsonov Y.N. etc. Development of extra-furnace treatment technology for blast-furnace iron in order to manufacture replacement metallurgical equipment with improved operating life // Metallurgist. 2014. Vol. 58. P. 492 – 495.
20. Valeev D., Zinovveev D., Kondratiev A. etc. Reductive smelting of neutralized red mud for iron recovery and produced pig iron for heat-resistant castings // Metals. 2020. Vol. 10. Article 32.

21. Kurylo P. Modernization and optimization of phosphoric cast iron casting // *Metals*. 2019. Vol. 9. No. 10. Article 1060.
22. Cai Q., Wei B. Recent development of ductile cast iron production technology in China // *China Foundry*. 2008. Vol. 5. No. 2. P. 82 – 91.
23. Manning C.P., Fruehan R.J. Emerging technologies for iron and steelmaking // *The Member Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*. 2001. Vol. 53. No. 10. P. 20 – 23.
24. Olawale J.O., Ibitoye S.A., Oluwasegun K.M. Processing techniques and productions of ductile iron: A review // *International Journal of Scientific & Engineering Research*. 2016. Vol. 7. No. 9. P. 397 – 423.
25. Tiedje N.S. Solidification, processing and properties of ductile cast iron // *Materials Science and Technology*. 2010. Vol. 26. No. 5. P. 505 – 514.

Поступила в редакцию 5 марта 2020 г.
 После доработки 5 марта 2020 г.
 Принята к публикации 12 марта 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. VOL. 63. NO. 3-4, pp. 218–224.

SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL BASES OF LADLE PROCESSING BY RESONANT-PULSATING REFINING

**D.A. Lubyanoi¹, Yu.A. Tolstikova², A.V. Markidonov^{2,3},
 E.G. Kuzin¹, D.V. Buimov⁴**

¹ Prokopyevsk Branch of the Kuzbass State Technical University named after T.F. Gorbachev, Prokopyevsk, Kemerovo Region, Russia

² Novokuznetsk Branch of Kemerovo State University, Novokuznetsk, Kemerovo Region, Russia

³ Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Kemerovo Region, Russia

⁴ JSC “EVRAZ - Joint West Siberian Metallurgical Plant”, Novokuznetsk, Kemerovo Region, Russia

Abstract. Currently, the technology of resonant-pulsating metal refining (RPR) becomes more widely used for refining cast iron and steel. The paper highlights the stages of development of resonant-pulsating refining to improve the quality of products and presents the results of physical and mathematical modeling of metal refining with nitrogen and argon. It is established that physical modeling gives a good qualitative picture of the processes of metal blowing in the ladle by tuyeres of various designs. Mathematical modeling allows us to quantify the optimal parameters of blowing with argon and nitrogen in ladles of different capacities, depending on the ladle size and on diameters of tuyere and pulsator. The influence of this type of metal blowing on gas content, microstructure of cast iron, its mechanical and performance properties of products made of it was evaluated. It was found that the strength properties of cast iron increased from 91 – 105 to 130 – 170 MPa, the hardness increased from 137 – 150 to 163 – 182 HB, and the density also increased from 6890 – 6900 to 7000 – 7200 Kg/m³. In addition, it should be noted that the use of the presented technology can significantly reduce the harmful effects of phosphorus. The operational stability of products made of blast-furnace cast iron has reached the best domestic and foreign indicators. This technology has also proved to be effective in continuous casting of steel on high-grade casters. It made it possible to achieve the best performance in the industry with minimal costs during implementation. The developed technology is easy to implement on existing steel non-furnace processing units and on continuous steel casting machines. It can be widely used in foundries, electric steelmaking and oxygen-converter shops.

Keywords: resonant-pulsating refining, lance blowing, impurity, melt, temperature, pressure, heat, enthalpy.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-3-4-218-224

REFERENCES

1. Lubyanoi D.A., Perekhodov V.G., Foigt D.B., Buimov D.V. Experience with the use of resonant-pulsating refining at JSC “EVRAZ ZSMK”. *Chernye metally*. 2019, no. 6, pp. 9–14. (In Russ.).
2. Daud A.D., Semin A.E., Kotel'nikov G.I., Shchukina L.E. Dephosphorization of high-chromium steels by using rare earth oxides. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017, vol. 60, no. 1, pp. 54–59. (In Russ.).
3. Robei R., Uaitkhed M. Ladle cast iron processing tailored to specific production conditions. *MRT. Metallurgicheskoe proizvodstvo i tekhnologiya metallurgicheskikh protsessov*. 2014, no. 1, pp. 16–24. (In Russ.).
4. Georgadze A.G., Gerner V.I., Elashvili M.I. etc. Conditions of liquid metal dephosphorization in a casting ladle. *Lit'ye i metallurgiya*. 2012, no. 3(67), pp. 117–119. (In Russ.).
5. Levada A.G., Makarov D.N., Zakharov V.B. etc. Phosphorus removal from high-phosphorus hot metal in the converter. *Steel in Translation*. 2008, vol. 38, no. 3, pp. 228–230.
6. Babenko A.A. Thermodynamics and macrokinetics of the metal dephosphorization in the final stages of oxidizing refining of phosphorus cast iron. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2011, no. 12, pp. 33–35. (In Russ.).
7. Krasnyanskaya I.A., Podgorodetskii G.S. Experimental investigation of phosphorus behaviour in CaO – SiO₂ – MgO – Al₂O₃ – P₂O₅ oxide system. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2014, no. 5, pp. 41–46. (In Russ.).
8. Groshkova A.L., Polulyakh L.A., Travyanov A.Y., Dashevskii V.Ya., Yusfin Yu.S. Phosphorus distribution between phases at smelting of high-carbon ferromanganese in a blast furnace. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2007, no. 11, pp. 12–16. (In Russ.).
9. Laukart V.E., Chukvulebe B.O., Dobromilov A.A. etc. Converter processing of high-phosphorus hot metal for continuous casting. *Steel in Translation*. 2007, vol. 37, no. 8, pp. 690–692.
10. Mukhtar A.A., Mukhymbekova M.K., Makashev A.S., Savin V.N. Thermomagnetic concentration and dephosphorizing of brown clay iron ore and concentrates. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2018, vol. 61, no. 9, pp. 708–713. (In Russ.).
11. Aizatulov R.S., Pak Y.A., Sokolov V.V. etc. Conversion of high-phosphorus low-silicon pig iron with scrap preheating in oxygen converters. *Metallurgist*. 2001, vol. 45, no. 3-4, pp. 109–112.
12. Aizatulov R.S., Pak Y.A., Sokolov V.V. etc. Use of low-silicon high-phosphorus pig iron in converter steelmaking. *Metallurgist*. 2001, vol. 45, no. 1, pp. 20–22.
13. Chernousov P.I., Golubev O.V., Petelin A.L. Phosphorus, lead, and arsenic in blast-furnace smelting. *Metallurgist*. 2001, vol. 45, no. 4, pp. 44–49.
14. Goritskii V.M. On a possible mechanism of the influence of phosphorus on the resistance of structural steels to brittle fracture. *Metal Science and Heat Treatment*. 2001, vol. 43, no. 3-4, pp. 120–123.
15. Sidorov V.V., Rigin V.E., Min P.G. etc. Effect of phosphorus and silicon on structure and properties of highly refractory cast alloys and development of effective methods for eliminating their unfavorable effect. *Metal Science and Heat Treatment*. 2015, vol. 57, no. 5-6, pp. 364–368.
16. Dub V.S., Dub A.V., Makarycheva E.V. Role of impurity and process elements in the formation of structure and properties of structural steels. *Metal Science and Heat Treatment*. 2006, vol. 48, no. 7, pp. 279–286.
17. Lubyanoi D.A., Sofroshenkov A.F., Sinyavskii I.A., Makarov E.S., Gorkavenko V.V. Technology of neutralizing the harmful effect of

- phosphorus in cast iron of heat-resistant castings. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1999, no. 10, pp. 47–50. (In Russ.).
18. Lubyanoi D.A., Gorkavenko V.V., Makarov E.S., Kaminskaya I.A., Frolov A.G., Yakovenko N.A. Phosphorous cast iron for heat-resistant castings. *Metal Science and Heat Treatment*. 2002, vol. 44, pp. 452–453.
 19. Andreev V.V., Lubyanoi D.A., Samsonov Y.N., Kaminskaya I.A., Lubyanyaya S.V. Development of extra-furnace treatment technology for blast-furnace iron in order to manufacture replacement metallurgical equipment with improved operating life. *Metallurgist*. 2014, vol. 58, pp. 492–495.
 20. Valeev D., Zinoveev D., Kondratiev A., Lubyanoi D., Pankratov D. Reductive smelting of neutralized red mud for iron recovery and produced pig iron for heat-resistant castings. *Metals*. 2020, vol. 10, article 32.
 21. Kurylo P. Modernization and optimization of phosphoric cast iron casting. *Metals*. 2019, vol. 9, no. 10, article 1060.
 22. Cai Q., Wei B. Recent development of ductile cast iron production technology in China. *China Foundry*. 2008, vol. 5, no. 2, pp. 82–91.
 23. Manning C.P., Fruehan R.J. Emerging technologies for iron and steelmaking. *The Member Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*. 2001, vol. 53, pp. 20–23.
 24. Olawale J.O., Ibitoye S.A., Oluwasegun K.M. Processing techniques and productions of ductile iron: A review. *International Journal of Scientific & Engineering Research*. 2016, vol. 7, no. 9, pp. 397–423.
 25. Tiedje N.S. Solidification, processing and properties of ductile cast iron. *Materials Science and Technology*. 2010, vol. 26, no. 5, pp. 505–514.
- Information about the authors:**
- D.A. Lubyanoi**, *Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair of Economics and Management* (lubyanoi@yandex.ru)
- Yu.A. Tolstikova**, *Engineer*
- A.V. Markidonov**, *Dr. Sci. (Phys.-math), Assist. Professor*
- E.G. Kuzin**, *Assist. Professor of the Chair of Mechanics and Mechanical Engineering*
- D.V. Buimov**, *Leading Engineer-Technologist of Steelmaking Shop*
- Received March 5, 2020
Revised March 5, 2020
Accepted March 12, 2020

УДК 553.494.311

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ТИТАНОМАГНЕТИТОВЫХ РУД СУРОЯМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Потапова М.В., к.т.н., доцент кафедры металлургии и химических технологий (marina_potapova8@mail.ru)

Бигеев В.А., д.т.н., профессор кафедры металлургии и химических технологий (v.bigeev11@yandex.ru)

Харченко А.С., к.т.н., заведующий кафедрой металлургии и химических технологий (as.mgtu@mail.ru)

Потапов М.Г., к.т.н., доцент кафедры металлургии и химических технологий

Соколова Е.В., аспирант кафедры металлургии и химических технологий (katish_moon@mail.ru)

Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова
(455000, Россия, Челябинская обл., Магнитогорск, пр. Ленина, 38)

Аннотация. Разведанные запасы титаномагнетитовых руд Суоямского месторождения в Челябинской области составляют 11 млрд т. Для их добычи и переработки актуально строительство нового металлургического предприятия. Наиболее перспективной схемой получения металла на планируемом производстве является традиционная, состоящая из следующих этапов: добычи руды, ее обогащения, производства из концентратов агломерата и окатышей, выплавки чугуна в доменных печах и получения стали в кислородном конвертере. Для установления основных технологических параметров нового производства в лабораторных условиях Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова изучены процессы выплавки чугуна из агломерата, полученного из титаномагнетитовых руд Суоямского месторождения и его последующей деванадации с получением ванадиевого шлака, пригодного для производства феррованадия. Отработана технология выплавки чугуна из агломерата, полученного из концентрата Суоямского месторождения, и последующей его деванадации с получением двух продуктов – перedefельного чугуна и ванадиевого шлака. Установлено, что при выплавке чугуна целесообразно получение ванадия в нем не менее 0,22 %. Найдены зависимости основного показателя эффективности деванадации – содержания оксида ванадия в шлаке от концентрации ванадия в чугуне и количества шлака. Подтверждена принципиальная возможность проведения деванадации экспериментального Суоямского чугуна с получением ванадиевого шлака, содержащего до 12 % V_2O_5 с применением в качестве окислителя воздушного дутья.

Ключевые слова: титаномагнетитовая руда, Суоямское месторождение, агломерат, химический состав, чугун, деванадация, ванадиевый шлак.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-3-4-225-230

ВВЕДЕНИЕ

Ванадий является одним из наиболее ценных легирующих элементов. Вопрос его влияния на свойства стали получил широкое освещение в работах многих авторов [1 – 7]. Свойства стали улучшаются уже при небольших концентрациях ванадия (0,01 – 0,05 %).

Известно, что главным источником ванадия для черной металлургии являются комплексные железные титаномагнетитовые руды [8 – 13]. В Российской Федерации месторождения ванадийсодержащих магнетитовых руд – Качканарское, Медведевское, Холинское находятся на Среднем Урале [14 – 16]. В относительной близости от Качканарского находится другое крупное месторождение ванадийсодержащего титаномагнетита – Суоямское (11 млрд т), освоение которого может еще больше расширить отечественное ванадиевое производство. Однако освоение этого месторождения потребует строительства не только карьера и обогати-

тельной фабрики, но и нового металлургического завода, который позволил бы получать ванадиевые шлаки. Таким образом, проблему Суоямского месторождения в будущем следует решать комплексно и вместе со строительством рудника и обогатительной фабрики создавать металлургический комбинат, производящий ванадийсодержащие шлаки.

Для определения основных технологических параметров нового производства на базе МГТУ были изучены процессы выплавки чугуна из агломерата, полученного из титаномагнетитовых руд Суоямского месторождения и его дальнейшей деванадации с получением ванадиевого шлака, пригодного для производства феррованадия.

ОПИСАНИЕ МЕТОДА ИССЛЕДОВАНИЯ

На первом этапе исследований Суоямскую руду подвергли обогащению: одной стадии сухой и двум

стадиям мокрой магнитной сепарации. Химический состав полученного агломерата приведен в табл. 1.

При проведении лабораторных экспериментов на следующем этапе ставилась задача выплавить ванадиевый чугун, пригодный для дальнейшей деванадации в достаточном количестве (не менее 3 – 5 кг). Исследование процесса восстановления Сураямского агломерата заключалось в его моделировании в лабораторной индукционной печи ИСТ-006.

В лабораторных условиях удалось не только получить ванадиевый чугун, но и осуществить его деванадацию. Процесс окисления ванадия вели в шамотном тигле, помещенном в индукционной печи ИСТ-0.002. В качестве окислителя использовалось воздушное дутье.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчет процесса восстановления Сураямского агломерата был выполнен для следующих условий: в качестве восстановителя принимался коксик производства ПАО «ММК» (84,15 % С; 0,3 % S; 0,35 % H₂O; 12,49 % зола, 3,02 % летучие), в качестве флюса использовалась известь Агаповского месторождения. Расчет процесса восстановления велся на 100 кг агломерата.

Расчетный химический состав и количество чугуна и шлака приведены в табл. 2.

На этапе лабораторных исследований для получения достаточного количества чугуна было проведено пять

плавов. Температура процесса достигала 1500 °С. Расход агломерата на плавку составлял 1500 – 1750 г, коксика – 500 – 750 г, извести – 80 – 200 г. В каждой плавке получали в среднем от 1000 до 1150 г чугуна и от 450 до 950 г шлака. Химический состав чугуна и шлака опытных плавов представлен в табл. 3, 4.

С помощью математического моделирования были определены основные параметры деванадации чугуна. Важнейшим параметром является количество образующегося шлака, которое определяли по формуле [17, 18]

$$g_{\text{шл}} = \frac{100(1,62 + 1,78[V]_{\text{чуг}})}{100 - (\text{FeO})_{\text{общ}}} \quad (1)$$

Эта зависимость графически представлена на рис. 1.

Другой ключевой параметр деванадации, содержание пентоксида ванадия в шлаке (V₂O₅), может быть определен из выражения [11,12]

$$(V_2O_5)_k = \frac{[V]_{\text{чуг}} - [V]_{\text{кон}}}{0,56 \cdot 10^{-2} g_{\text{шл}}} \quad (2)$$

Графически последняя зависимость для остаточной концентрации ванадия в полупродукте [V]_к = 0,035 % (среднее значение для условий ККЦ «ЕВРАЗ-НТМК») приведена на рис. 2.

В литейной лаборатории МГТУ им Г.И. Носова деванадацию чугуна проводили и следующим образом: в индукционную печь поместили 920 г опытного ва-

Таблица 1

Химический состав агломерата, полученного из концентрата опытной партии руды Сураямского месторождения, %

Table 1. Chemical composition of the sinter obtained from the concentrate of Suroyamskoe deposit, %

Fe (Fe ₃ O ₄)	CaO	SiO ₂	MgO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	V ₂ O ₅
62,6 (86,50)	2,36	4,51	2,22	1,90	1,11	0,19	0,24

Таблица 2

Расчетный состав и количество чугуна и шлака

Table 2. Calculated composition and quantity of the pig iron and slag

Чугун											
Единица измерения	C	Fe	Mn	Si	P	S	V	Ti	Итого		
кг	2,369	56,374	0,088	0,223	0,002	0,038	0,121	0,114	59,214		
%	4,000	95,203	0,149	0,377	0,003	0,064	0,204	0,193	100,000		
Шлак											
Единица измерения	Fe ₃ O ₄ + Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	P ₂ O ₅	S	TiO ₂	V ₂ O ₅	Итого
кг	8,95	4,30	1,27	4,76	2,24	0,76	0	1,67	1,71	0,02	25,68
%	34,85	16,76	4,93	18,54	8,71	2,96	0	6,51	6,66	0,09	100,00

Химический состав чугуна опытных плавков, % (по массе)

Table 3. Chemical composition of the pig iron after experimental melts, % (mass.)

Номер плавки	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	Ti	V
1	He опр.	0,43	0,290	0,022	0,018	0,06	0,055	0,050	0,023	0,36	0,135
2	He опр.	0,84	0,190	0,023	0,001	0,17	0,070	0,009	0,001	0,53	0,190
3	4,89	0,34	0,175	0,028	0,003	0,16	0,075	0,089	0,002	0,28	0,255
4	He опр.	0,28	0,440	0,030	0,017	0,13	0,072	0,013	0,041	0,41	0,330
5	He опр.	0,26	0,425	0,029	0,014	0,12	0,065	0,011	0,016	0,39	0,325

Химический состав шлака опытных плавков, % (по массе)

Table 4. Chemical composition of the experimental slags, % (mass.)

Номер плавки	CaO	SiO ₂	Fe _{общ}	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	S	V ₂ O ₅	MnO	K ₂ O	Cr ₂ O ₃
1	49,4	19,40	18,59	9,12	2,18	2,11	0,27	0,44	0,36	0,07	0,12
2	53,3	22,30	5,83	7,47	3,23	2,55	0,41	0,36	0,22	0,17	0,17
3	13,2	28,20	4,03	7,57	5,70	5,89	0,38	0,21	0,09	0,03	0,08
4	51,3	27,38	2,49	6,49	5,61	3,38	0,28	0,09	0,06	–	0,10
5	56,7	24,72	3,84	9,98	7,26	6,33	0,65	0,10	0,12	–	0,13

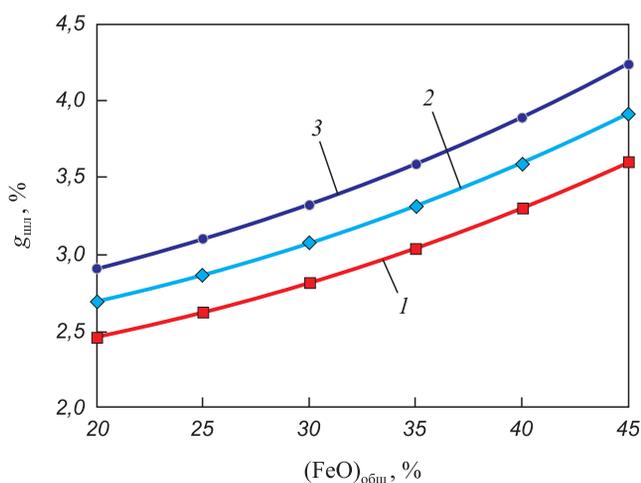


Рис. 1. Зависимость количества ванадиевого шлака $g_{\text{шл}}$ от содержания в нем оксидов железа $(\text{FeO})_{\text{общ}}$ и концентрации ванадия в чугуна $[\text{V}]_{\text{чуг}}$, %:
1 – 0,2; 2 – 0,3; 3 – 0,4

Fig. 1. Dependence of the vanadium slag g_{slag} amount on the ferrum oxides content $(\text{FeO})_{\text{total}}$ in it and concentration of vanadium in the pig iron $[\text{V}]_{\text{чуг}}$, %:
1 – 0.2; 2 – 0.3; 3 – 0.4

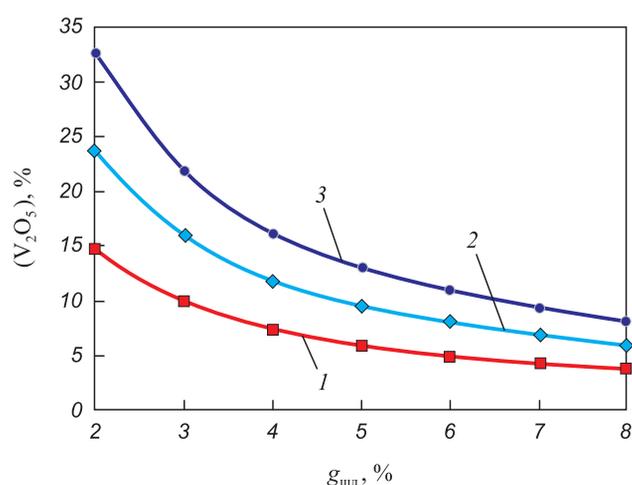


Рис. 2. Зависимость содержания оксида ванадия в шлаке $(\text{V}_2\text{O}_5)_к$ от количества шлака $g_{\text{шл}}$ и концентрации ванадия в чугуна $[\text{V}]_{\text{чуг}}$, %:
1 – 0,2; 2 – 0,3; 3 – 0,4

Fig. 2. Dependence of content of the vanadium oxide in the slag $(\text{V}_2\text{O}_5)_к$ on the slag amount g_{slag} and concentration of vanadium in the pig iron $[\text{V}]_{\text{чуг}}$, %:
1 – 0.2; 2 – 0.3; 3 – 0.4

надиевого чугуна. Воздушное дутье подавалось через кварцевую трубку, к которой была прикреплена термопара. Интенсивность дутья составляла 150 л/мин, время продувки 7 мин. Дополнительно для обеспечения опти-

мальной температуры процесса (не выше 1400 °С) во время продувки в тигель подавались сурьямские окатыши (около 20 г). Масса металла-полупродукта на выходе составила 826 г, шлака – 42 г.

Химический состав ванадиевого шлака после лабораторной деванадации, % (по массе)

Table 5. Chemical composition of vanadium slag after laboratory devanadation, % (mass.)

Fe _{общ}	SiO ₂	V ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MgO	MnO	MoO ₃	Cr ₂ O ₃	K ₂ O	Nb ₂ O ₅
31,2	21,6	13,7	4,02	4,21	3,58	2,88	2,26	0,57	0,46	0,17	0,07

Химический состав полупродукта после деванадации, % (по массе)

Table 6. Chemical composition of the semi-product after devanadation, % (mass.)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	Ti	V
3,8	0,003	0,010	0,023	0,020	0,018	0,065	0,016	0,002	0,001	0,017

Химический состав ванадиевого шлака и полупродукта самой успешной плавки приведен в табл. 5, 6.

После того, как весь опытный ванадиевый шлак объединили, усредненное содержание V₂O₅ в нем составило 8,76 %. Затем методом кислотного выщелачивания, идентичным технологии, реализуемой на ПАО «Ванадий» [19, 20], была получена техническая пятиокись ванадия (V₂O₅ = 90,16 %).

Выводы

По результатам проведенных исследований отработана технология выплавки чугуна из агломерата, полученного из концентрата Сураямского месторождения, и последующая его деванадация с получением двух продуктов: передельного чугуна и ванадиевого шлака.

Получены количественные характеристики конвертерного процесса деванадации, приведены зависимости основного показателя эффективности деванадации – содержания оксида ванадия в шлаке от таких параметров, как концентрация ванадия в чугуне и количество шлака.

Установлено, что при выплавке чугуна обеспечивается содержание ванадия в нем не менее 0,22 %. Это позволяет получить ванадиевый шлак, содержащий до 12 % V₂O₅. Из такого шлака методом кислотного выщелачивания может быть получена техническая пятиокись ванадия с содержанием V₂O₅ более 90 %.

Полученные результаты могут служить убедительным подтверждением целесообразности вовлечения титаномагнетитовых руд Сураямского месторождения в промышленную переработку.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ростокер У. *Металлургия ванадия / Пер. с англ.* – М.: Изд-во иностр. лит., 1959. – 194 с.
2. Ефимов Ю.В., Барон В.В., Савицкий Е.М. *Ванадий и его сплавы.* – М.: Наука, 1969. – 254 с.

3. Ванадий в черной металлургии / Н.П.Лякишев, Н.П. Слотвинский-Сидак, Ю.Л. Плинер и др. – М.: Металлургия, 1983. – 192 с.
4. Garcia-Mateo C., Morales-Rivas L., Caballero F.G. etc. Vanadium effect on a medium carbon forging steel // *Metals*. 2016. Vol. 6. No. 6. P. 130.
5. Pham M.K., Nguyen D.N., Hoang A.T. Influence of vanadium content on the microstructure and mechanical properties of high-manganese steel // *International Journal of Mechanical and Mechanics Engineering*. 2018. Vol. 18. No. 2. P. 141 – 147.
6. Gwon H., Kim J.-K., Shin S. etc. The effect of vanadium microalloying on the microstructure and the tensile behavior of TWIP steel // *Materials Science and Engineering: A*. 2017. Vol. 696. P. 416 – 428.
7. Sourmail T., Garcia-Mateo C., Caballero F.G. etc. The influence of vanadium on ferrite and bainite formation in a medium carbon steel // *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. 2017. Vol. 48. No. 9. P. 3985 – 3996.
8. Chen S.Y., Chu M.S. A new process for the recovery of iron, vanadium, and titanium from vanadium titanomagnetite // *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 2014. Vol. 114. No. 6. P. 481 – 487.
9. Chen D., Zhao H., Hu G. etc. An extraction process to recover vanadium from low-grade vanadium-bearing titanomagnetite // *Journal of Hazardous Materials*. 2015. Vol. 294. P. 35 – 40.
10. Zhang Y.M., Wang L.N., Chen D.S. etc. A method for recovery of iron, titanium, and vanadium from vanadium bearing titanomagnetite // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2018. Vol. 25. No. 2. P. 131 – 144.
11. Gilligan R., Nikoloski A.N. The extraction of vanadium from titanomagnetites and other sources // *Minerals Engineering*. 2020. Vol. 146. P. 106.
12. Zhao L., Wang L., Qi T. etc. A novel method of extract iron, titanium, vanadium and chromium from high-chromium vanadium-bearing titanomagnetite concentrates // *Hydrometallurgy*. 2014. Vol. 149. P. 106 – 109.
13. Chen D., Zhao L., Liu Y. etc. A novel process for recovery of iron, titanium, and vanadium from titanomagnetite concentrates: NaOH molten salt roasting and water leaching process // *Journal of Hazardous Materials*. 2013. Vol. 244 – 245. P. 588 – 595.
14. Аликберов В.М., Ходина М.А., Чеботарева О.С. Состояние проблемы освоения и пути развития сырьевой базы черных металлов // *Минеральные ресурсы России. Экономика и управление*. 2017. № 4. С. 4 – 10.
15. Быховский Л.З., Пахомов Ф.П., Турлова М.А. Комплексные руды титаномагнетитовых месторождений России – крупная

- минерально-сырьевая база черной металлургии // Разведка и охрана недр. 2007. № 6. С. 20 – 23.
16. Ершова Е.В., Зублюк Е.В., Криштопа О.А. и др. Минерально-сырьевая база черных и легирующих металлов в России // Разведка и охрана недр. 2016. № 9. С. 88 – 95.
 17. Бигеев А.М., Колесников Ю.А. Основы математического описания и расчета кислородно-конвертерных процессов. – М.: Металлургия, 1970. – 229 с.
 18. Бигеев В.А., Носов С.К. Новые процессы производства и использования ванадиевых шлаков. – Магнитогорск: МГТУ им. Г.И. Носова, 2000. – 106 с.
 19. Фофанов А.А., Новоселов А.М., Сухов Л.Л. Производство ванадиевой продукции в ОАО «Ванадий-Тула» // Металлург. 2005. № S1. С. 47 – 50.
 20. Пат. 2677197 РФ. МПК C22C 33/04. Способ получения феррованадия // А.С. Шаповалов, А.В. Полищук, Д.П. Черных и др.; заявл. 05.04.2019; опубл. 15.01.2019, Бюл. изобр. № 2.

Поступила в редакцию 26 февраля 2020 г.

После доработки 25 марта 2020 г.

Принята к публикации 27 марта 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. VOL. 63. No. 3-4, pp. 225–230.

REFINING TECHNOLOGY FOR TITANOMAGNETITE ORES FROM SUROYAMSKOE DEPOSIT

M.V. Potapova, V.A. Bigeev, A.S. Kharchenko, M.G. Potapov, E.V. Sokolova

Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Chelyabinsk Region, Russia

Abstract. Explored reserves of titanomagnetite ores of Suroyamskoe deposit in Chelyabinsk region is equaled to 11 billion tons. Construction of a new metallurgical enterprise may be relevant for their production and processing. The most promising is the traditional scheme of metal production: ore mining, its crushing and enrichment, production of agglomerate and pellets from concentrates, smelting of pig iron in blast furnaces and steel production in oxygen converters. To establish basic technological parameters of the new production scheme, pig iron smelting from sinter obtained from titanomagnetite ores of Suroyamskoye deposit and its further devanadation (to produce vanadium slag suitable for the production of ferrovanadium) were studied in laboratory conditions of Nosov Magnitogorsk State Technical University. At the initial stage, a calculation was carried out, than experiments in laboratory conditions were made. As a result, the technology was developed for smelting pig iron from sinter obtained from concentrate of Suroyamskoe deposit and its subsequent devanadation to produce two products: pig iron and vanadium slag. It has been established that it is advisable to obtain vanadium in it at least of 0.22 % when smelting pig iron. Dependences of the main indicator of devanadation efficiency – the content of vanadium oxide in slag – on the concentration of vanadium in pig iron and the amount of slag were found. The fundamental possibility of de-exploitation of experimental Suroyamskii pig iron was confirmed with the production of vanadium slag containing up to 12 % V_2O_5 with the use of air blast as an oxidizing agent.

Keywords: titanomagnetite ore, Suroyamskoe deposit, sinter, chemical composition, iron, devanadation, vanadium slag.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-3-4-225-230

REFERENCES

1. Rostoker William. *The metallurgy of vanadium*. Chicago, 1958. (Russ. ed.: Rostoker W. *Metallurgiya vanadiya*. Moscow: Izd. inostr. lit., 1959, 194 p.)
2. Efimov Yu.V., Baron V.V., Savitskii E.M. *Vanadii i ego splavy* [Vanadium and its alloys]. Moscow: Nauka, 1969, 254 p. (In Russ.)
3. Lyakishev N.P., Slotvinskii-Sidak N.P., Pliner Yu.L. etc. *Vanadii v chernoi metallurgii* [Vanadium in ferrous metallurgy]. Moscow: Metallurgiya, 1983, 192 p. (In Russ.)
4. Garcia-Mateo C., Morales-Rivas L., Caballero F.G., Milbourn D., Sourmail T. Vanadium effect on a medium carbon forging steel. *Metals*. 2016, vol. 6, no. 6, pp. 130–132.
5. Pham M.K., Nguyen D.N., Hoang A.T. Influence of vanadium content on the microstructure and mechanical properties of high-manganese steel. *International Journal of Mechanical and Mechanics Engineering*. 2018, vol. 18, no. 2, pp. 141–147.
6. Gwon H., Kim J.-K., Shin S., Cho L., De Cooman B.C. The effect of vanadium micro-alloying on the microstructure and the tensile behavior of TWIP steel. *Materials Science and Engineering: A*. 2017, vol. 696, pp. 416–428.
7. Sourmail T., Garcia-Mateo C., Caballero F.G., Cazottes S., Epicier T., Danoix F., Milbourn D. The influence of vanadium on ferrite and bainite formation in a medium carbon steel. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. 2017, vol. 48, no. 9, pp. 3985–3996.
8. Chen S.Y., Chu M.S. A new process for the recovery of iron, vanadium, and titanium from vanadium titanomagnetite. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 2014, vol. 114, no. 6, pp. 481–487.
9. Chen D., Zhao H., Hu G., Qi T., Yu H., Zhang G., Wang L., Wang W. An extraction process to recover vanadium from low-grade vanadium-bearing titanomagnetite. *Journal of Hazardous Materials*. 2015, vol. 294, pp. 35–40.
10. Zhang Y.M., Wang L.N., Chen D.S., Wang W.J., Liu Y.H., Zhao H.X., Qi T. A method for recovery of iron, titanium, and vanadium from vanadium bearing titanomagnetite. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2018, vol. 25, no. 2, pp. 131–144.
11. Gilligan R., Nikoloski A.N. The extraction of vanadium from titanomagnetites and other sources. *Minerals Engineering*. 2020, vol. 146, pp. 106.
12. Zhao L., Wang L., Qi T., Chen D., Zhao H., Liu Y. A novel method of extract iron, titanium, vanadium, and chromium from high-chromium vanadium-bearing titanomagnetite concentrates. *Hydrometallurgy*. 2014, vol. 149, pp. 106–109.
13. Chen D., Zhao L., Liu Y., Qi T., Wang J., Wang L. A novel process for recovery of iron, titanium, and vanadium from titanomagnetite concentrates: NaOH molten salt roasting and water leaching process. *Journal of Hazardous Materials*. 2013, vol. 244–245, pp. 588–595.
14. Alikberov V.M., Khodina M.A., Chebotareva O.S. Exploration and ways of developing the raw material base of ferrous metals. *Mineral'nye resursy Rossii. Ekonomika i upravlenie*. 2017, no. 4, pp. 4–10. (In Russ.)
15. Bykhovskii L.Z., Pakhomov F.P., Turlova M.A. Complex ores of titanomagnetite deposits in Russia - a large mineral resource base of ferrous metallurgy. *Razvedka i okhrana neдр*. 2007, no. 6, pp. 20–23. (In Russ.)
16. Ershova E.V., Zublyuk E.V., Krishtopa O.A., Lapteva A.M., Remizova L.I., Rudnev A.V. Mineral resources base of ferrous and alloying metals in Russia. *Razvedka i okhrana neдр*. 2016, no. 9, pp. 88–95. (In Russ.)
17. Bigeev A.M., Kolesnikov Yu.A. *Osnovy matematicheskogo opisanija i rascheta kislorodno-konverternykh protsessov* [Fundamentals of mathematical description and calculation of oxygen-converter processes]. Moscow: Metallurgiya, 1970, 229 p. (In Russ.)
18. Bigeev V.A., Nosov S.K. *Novye protsessy proizvodstva i ispol'zovaniya vanadievnykh shlakov: monografiya* [New processes for the production and use of vanadium slag: Monograph]. Magnitogorsk: MG TU im. G.I. Nosova, 2000, 106 p. (In Russ.)

19. Fofanov A.A., Novoselov A.M., Sukhov L.L. Production of vanadium products at OJSC Vanadium-Tula. *Metallurg.* 2005, no. S1, pp. 47–50. (In Russ.).
20. Shapovalov A.S., Polishchuk A.V., Chernykh D.P., Il'inskikh A.A., Taldykin M.N. *Sposob polucheniya ferrovaniadiya* [The method of ferrovanadium production]. Patent RF no. 2677197, MPK S21S 33/04. *Bulleten' izobretenii.* 2019, no. 2. (In Russ.).

Information about the authors:

M.V. Potapova, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair "Metallurgy and Chemical Engineering"
(marina_potapova8@mail.ru)

V.A. Bigeev, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair "Metallurgy and Chemical Engineering" (v.bigeev11@yandex.ru)

A.S. Kharchenko, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair "Metallurgy and Chemical Engineering" (as.mgtu@mail.ru)

M.G. Potapov, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair "Metallurgy and Chemical Engineering"

E.V. Sokolova, Postgraduate of the Chair "Metallurgy and Chemical Engineering" (katish_moon@mail.ru)

Received February 26, 2020

Revised March 25, 2020

Accepted March 27, 2020

УДК 544-971: 669.187.58

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРИМОСТИ АЗОТА В СПЛАВАХ НА БАЗЕ НИКЕЛЯ В УСЛОВИЯХ ПЛАЗМЕННО-ДУГОВОГО ПЕРЕПЛАВА

*Католиков В.Д.¹, аспирант кафедры металлургии стали, новых производственных технологий
и защиты металлов (vdkatolikov@yandex.ru)*

*Логачев И.А.², к.т.н., заместитель начальника отделения «Металлические материалы
и металлургические технологии» (ivan@logachev.biz)*

Щукина Л.Е.³, к.т.н., главный специалист по макропрогнозированию (ludmilashchukina@yandex.ru)

*Семин А.Е.¹, д.т.н., профессор кафедры металлургии стали, новых производственных технологий
и защиты металлов (asemin2007@yandex.ru)*

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

²АО «Композит»
(141070, Россия, Московская обл., Королев, ул. Пионерская, 4)

³АО «ОМК»
(15184, Россия, Москва, Озерковская набережная, 28, стр. 2)

Аннотация. Жаропрочные сплавы на базе никеля нашли широкое применение в отечественном авиастроении, ракетостроении и приборостроении. Повышение основных механических и эксплуатационных характеристик металла достигается, в основном, за счет легирования основы различными элементами, такими как рений, рутений, гафний и др. Однако повышения эксплуатационных свойств можно также добиться за счет азотирования металла, в результате которого образуются твердые растворы внедрения (мелкодисперсные нитриды), повышающие прочность сплава. Работа посвящена изучению процесса азотирования сложнолегированных сплавов на никелевой основе. Рассматриваются различные варианты взаимодействия азота с расплавом в условиях проведения открытой плавки и при обработке низкотемпературной азотсодержащей плазмой. Применение плазменно-дугового переплава позволяет получать в плазменном факеле различные формы газа в виде атомов, ионов и молекул. Первые две формы намного активнее молекулярного азота, что приводит к получению в сплаве сверхравновесных концентраций. Проведен термодинамический анализ растворимости азота в расплаве на базе никеля при проведении открытой плавки и в условиях плазменно-дугового переплава. Рассчитана растворимость азота в модельном сплаве ЭП741НП в зависимости от парциального давления азота над поверхностью расплава и в плазмообразующем газе. Показано, что обработка расплава азотсодержащей плазмой позволяет получить в сплаве более высокое содержание азота. Проведена оценка температуры металла в зоне контакта с плазменной дугой с использованием методики, согласно которой испарение компонентов расплава с площади пятна дуги происходит при достижении точки кипения металла.

Ключевые слова: азот, плазменно-дуговой переплав, никелевые расплавы, термодинамический анализ.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-3-4-231-237

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на никелевой основе широко используются для изготовления деталей ответственного назначения, применяемых в различных отраслях промышленности [1]. Особое место в этом рейтинге занимают жаропрочные сплавы на никелевой основе, которые чаще всего используют в качестве лопаток для газотурбинных двигателей. Одним из таких является наиболее распространенный гранульный сплав ЭП741НП [2], химический состав которого представлен в табл. 1. Данный сплав выбран в качестве модельного для дальнейших исследований.

Гранулы сплава получают на установке центробежного плазменного распыления (УЦР) как на отечественных, так и зарубежных предприятиях [3]. Заготовкой для распыления служит электрод, полученный мето-

дом переплава на установках вакуумной индукционной печи (ВИП) и вакуумно-дугового переплава (ВДП) [2]. Повышение механических и эксплуатационных свойств данных сплавов на базе никеля достигается за счет легирования различными элементами, а также микролегированием редкоземельными металлами [4 – 6]. Вместе с тем, повышения механических свойств можно также добиться за счет азотирования [7, 8]. Азотирование данных сплавов можно производить путем химико-термической обработки (ХТО) [7 – 9], а также на установках спецэлектрометаллургии, в частности с применением плазменно-дугового переплава (ПДП) за счет азотсодержащей плазмы [10, 11]. Азотированием сплавов на основе никеля и железа занимались как отечественные [12, 13], так и зарубежные исследователи [3, 14, 15]. Ими показано положительное влияние азота как легирующего элемента. Однако, как показы-

Таблица 1

**Химический состав сплава ЭП741НП,
ГОСТ 52802-2007, % (по массе)**

Table 1. Chemical composition of EP741NP alloy, % (mass.)
GOST 52802-2007

Элемент	ГОСТ	Расчетный
Ni	Осн.	56,36
C	0,02 – 0,06	0,04
Cr	8,0 – 10,0	9,00
Ti	1,6 – 2,0	1,80
Al	4,8 – 5,3	5,00
Mo	3,5 – 4,2	3,40
Nb	2,4 – 2,8	2,60
Co	15,0 – 16,5	15,80
W	5,2 – 5,9	5,50
Mg	0,02	0,02
B	0,02	0,02
Ce	0,01	0,01
Hf	0,10 – 0,40	0,3
Zr	0,02	0,02
Si	0,50	0,04
Mn	0,50	0,04
Fe	0,50	0,03
S	0,01	0,01
P	0,02	0,01

вает практика и большое количество работ для ряда сплавов [16 – 18], служебные свойства изделий из металла, полученного методами порошковой металлургии, существенно выше. Вследствие этого представляет интерес изучение процесса азотирования металлического порошка на стадии его производства.

В отечественной и зарубежной литературе приводятся данные о термодинамических зависимостях растворения азота в никеле, сплавах на основе никеля и легированных никелем [13, 15, 19 – 22]. Как известно, процесс легирования расплава азотом достаточно сложен, на его усвоение металлом влияет парциальное давление в газовой фазе, форма существования (атомная, молекулярная, ионная), время контакта газа с расплавом, температура расплава в месте контакта с газовой атмосферой, содержащей азот, и другие параметры.

На основании вышеизложенного, целью данной работы являлось теоретическое исследование на базе термодинамических зависимостей взаимодействия сложнoleгированного сплава на никелевой основе с азотсодержащей плазмой. В связи с этим в качестве основных задач ставились такие, как оценка влияния температуры плазмы, парциального давления азота в плазмообразующем газе и температуры в зоне контак-

та металла с плазмой на процесс азотирования применительно к сплаву на никелевой основе.

**ОЦЕНКА РАСТВОРИМОСТИ АЗОТА В СПЛАВЕ ЭП741НП
В УСЛОВИЯХ АТМОСФЕРЫ АЗОТА**

Используя известные термодинамические данные и реакции взаимодействия азота с металлом, рассматриваемые в работах [21, 23], с учетом основы расплава на базе никеля выполнены расчеты по растворимости азота в модельном сплаве. Необходимые термодинамические параметры, в частности параметры взаимодействия первого и второго порядка в жидком никеле при 1873 К, приняты согласно рекомендациям, приведенными в работах [24, 25]. Они представлены в табл. 2. Пересчет массовых параметров взаимодействия на другую температуру выполнен согласно методике, приведенной в работе [24].

Температура ликвидус для модельного сплава была определена в соответствии с методикой, приведенной в работе [26], и составила 1860 К, коэффициент активности азота $f_N^{1860} = 0,0144$. Растворимость азота при данной температуре и различном парциальном давлении азота в газовой фазе составила: при $P_1 = 0,15$ атм $[N]_{ЭП741НП} = 0,0327$ % (по массе); при $P_2 = 0,2$ атм $[N]_{ЭП741НП} = 0,0378$ % (по массе).

**ОЦЕНКА И РОЛЬ ТЕМПЕРАТУРЫ МЕТАЛЛА В ЗОНЕ
КОНТАКТА С ПЛАЗМОЙ ПРИ ПДП**

Важными параметрами, влияющими на протекание процесса азотирования при ПДП с азотсодержащей плазмой, являются парциальное давление азота в плазмообразующем газе, химический состав сплава и температура металла в зоне контакта с дугой [10]. В связи с этим анализ растворимости азота в обозначенном сплаве начат с нахождения температуры в зоне взаимодействия с плазмой, что особенно важно для процессов плазменного переплава, в которых температура влияет на форму существования азота.

Расчет температуры металла в зоне контакта с плазменным факелом проведен по методике, на основании которой температура металла достигает точки кипения при начале испарения компонентов расплава с площади пятна дуги.

Принимали, что общее давление над расплавом составляет 1 атм (101 325 Па) и находится по уравнению

$$P_{\text{общ}} = \sum P_i, \quad (1)$$

где P_i – равновесное давление пара компонента над расплавом заданного состава, Па.

Величину равновесного давления пара над расплавом определяли согласно закону Рауля [27]:

$$P_i = P_i^\circ x_i \gamma_i, \quad (2)$$

Массовые параметры взаимодействия первого и второго порядка в чистом никеле при 1873 К

Table 2. Mass parameters of interaction of the first and second order in pure nickel at 1873 K

Массовые параметры взаимодействия первого порядка в никеле при 1873 К										
<i>j</i>	Ni	C	Cr	Ti	Al	Mo	Nb	Co	W	Mg
<i>i</i>	–	–0,017	–0,0528	–0,5362	0,00187	–0,01766	–0,0892	–0,00414	0,00318	–0,006
<i>j</i>	B	Ce	Hf	Zr	Si	Mn	Fe	S	P	–
<i>i</i>	–0,019	–0,9	–0,3941	–0,5296	0,019	–0,0431	–0,01335	–0,004	–0,004	–
Массовые параметры взаимодействия второго порядка в никеле при 1873 К										
<i>r</i>	Ni	C	Cr	Ti	Al	Mo	Nb	Co	W	Mg
<i>i</i>	–	–	0,00015	0,01705	–0,0000765	0,000267	0,001369	0,0000341	0,00004	–
<i>r</i>	B	Ce	Hf	Zr	Si	Mn	Fe	S	P	–
<i>i</i>	–	–	–	–	–	–	0,000274	–	–	–

где P_i° – давление насыщенного пара над жидким чистым компонентом i ; x_i – мольная доля компонента i в сплаве; γ_i – коэффициент активности компонента.

Для оценки давления насыщенного пара элементов расплава (P_i°) при температуре плавки использовали рекомендованное в работе [28] выражение

$$\lg P_i^\circ = \frac{A}{T} + BT + C, \quad (3)$$

где A, B, C – постоянные величины.

Коэффициент активности γ_i в многокомпонентном растворе определяли по формуле [28]

$$\gamma_i = \gamma_i^\infty \phi_i, \quad (4)$$

где γ_i^∞ – коэффициент активности элемента i в бинарном бесконечно разбавленном растворе; ϕ_i – коэффициент, учитывающий неразбавленность раствора и наличие в нем других компонентов сплава.

Данный коэффициент определяли по формуле

$$\ln \phi_i = \sum \varepsilon_i^j X_j + \rho_i^j X_j^2, \quad (5)$$

где $\varepsilon_i^j, \rho_i^j$ – молярные параметры взаимодействия первого и второго порядков соответственно; $X_j; X_j^2$ – концентрация компонентов сплава, выраженная в мольных долях.

Для корректировки $\ln \phi_i$ от температуры сплава использовали теорию квазирегулярных растворов:

$$\ln \phi_{i,T} = \frac{1873}{T} \frac{7000 - T}{7000 - 1873} \ln \phi_{i,1873}, \quad (6)$$

где 7000 К – параметр теории квазирегулярных растворов.

Для расчета коэффициента активности γ_i воспользовались данными работ Л.Н. Белянчикова [24, 29], в которых приводятся сведения о коэффициенте активности

элемента в бинарном бесконечно разбавленном растворе γ_i^∞ при 1873 К. Для других температур использовали выражение

$$\ln \gamma_{i,T}^\infty = \left(\frac{2569}{T} - 0,3717 \right) \ln \gamma_{i,1873}^\infty. \quad (7)$$

С учетом вышеприведенных пояснений общее давление элементов над расплавом можно представить в виде выражения

$$P_{\text{общ}} = \sum_{i=1}^n 10^{\frac{A}{T} + BT + C} \times X_i e^{\left(\frac{2569}{T} - 0,3717 \right) \ln \gamma_{i,1873}^\infty \left(\frac{1873}{T} \frac{7000 - T}{7000 - 1873} \right) \ln \phi_{i,1873}} = 101\,325 \text{ Па}, \quad (8)$$

где n – количество элементов в системе.

В результате вычислений получен интервал температур металла в зоне контакта металла с плазменной дугой, который составил 3119 – 3134 К.

ОЦЕНКА РАСТВОРИМОСТИ АЗОТА В СПЛАВЕ ЭП741НП ПРИ ПДП

При взаимодействии азота с металлом в условиях ПДП азот может находиться в молекулярном, атомном и ионном состояниях [30]. При этом степень диссоциации и парциальное давление различных форм азота зависят от температуры плазмы.

Азот в результате протекания процессов ионизации, диссоциации, возбуждения и рекомбинации может взаимодействовать с металлом в различных формах [31, 32].

Образование атомов происходит в результате диссоциации молекул азота через возбуждение колебательных уровней основного электронного состояния:

$$\frac{1}{2} \{N_2\} = \{N\}; \quad (9)$$

$$\Delta G_0^\circ = 480\,016,5 - 66,8T, \text{ Дж/моль.}$$

Процесс растворения азота в никеле проходит по реакции

$$\frac{1}{2} N_2 = [N]_{Ni}; \quad (10)$$

$$\Delta G_{10}^{\circ} = 69\,000 + 18,62T, \text{ Дж/моль};$$

$$K_{P,10} = \frac{[N]f_N}{\sqrt{P_{N_2}}}, \quad (11)$$

где $\sqrt{P_{N_2}}$ – парциальное давление молекулярного азота, атм; f_N – коэффициент активности; $K_{P,10}$ – константа равновесия реакции (10).

Для описания процесса растворения атома азота в сплавах на основе никеля необходимо совместно рассмотреть реакции (9) и (10). Суммарное уравнение для нахождения концентрации азота в никеле будет иметь следующий вид:

$$\{N\} = [N]; \quad (12)$$

$$\Delta G_{12}^{\circ} = 411\,016,5 + 85,42T, \text{ Дж/моль};$$

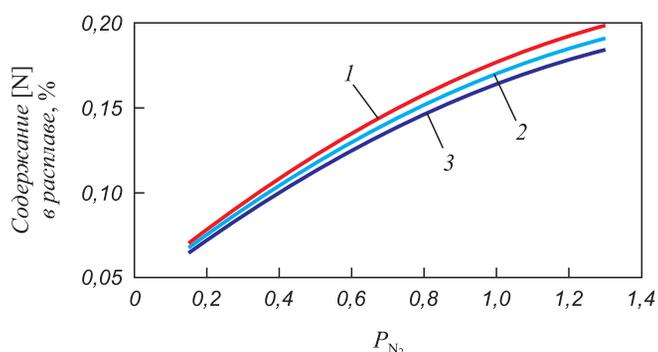
$$K_{P,12} = \frac{[N]f_N}{P_{\{N\}}}; \quad (13)$$

$$[N] = \frac{K_{P,12}P_{\{N\}}}{f_N}. \quad (14)$$

Для расчета концентрации азота в металле при ПДП использовали уравнения реакций (9) и (12). При этом приняли следующий ряд допущений:

- реакция (9) протекает в плазме, и ее температура соответствует температуре плазмообразующего газа;
- реакция (12) протекает при температуре сплава в месте контакта с дугой.

В расчетах принята температура плазмообразующего газа, равная 3350 К, температура металла найдена по методике, приведенной выше.



Содержание азота в расплаве в зависимости от парциального давления азота в плазмообразующем газе при температуре металла в зоне контакта с плазменной дугой, К:

1 – 3119; 2 – 3127; 3 – 3134

Dependence of nitrogen content in the melt on nitrogen pressure in plasma-forming gas at metal temperature in the zone of contact with plasma, K:

1 – 3119; 2 – 3127; 3 – 3134

С учетом значений констант равновесия реакций (9) и (12), а также с учетом зависимости коэффициента активности азота от температуры получили уравнение для нахождения растворимости азота в сплаве:

$$\lg [N] = \lg K_9 + \lg K_{12} + \frac{1}{2} \lg P_{N_2} - \left(\frac{2569}{T_M} - 0,3717 \right) \lg f_N^{1873} = -\frac{G_9^{\circ}}{2,3RT_T} - \frac{G_{12}^{\circ}}{2,3RT_M} + \frac{1}{2} \lg P_{N_2} - \left(\frac{2569}{T_M} - 0,3717 \right) \lg f_N^{1873}, \quad (15)$$

где K_9 – константа реакции (9) при температуре газа T_T ; K_{12} – константа реакции (12) при температуре металла T_M .

Расчетная зависимость концентрации азота в расплаве от парциального давления азота в плазмообразующем газе приведена на рисунке. Как видно из представленных данных, повышение давления азота способствует увеличению его концентрации в сплаве. Сравнение расчетных данных, полученных при обычной плавке, и концентраций, рассчитанных для процесса ПДП, показывает, что азотирование в условиях ПДП с использованием азотосодержащей плазмы способствует повышению содержания азота в металле в 2 – 3 раза.

Стоит отметить, что в реальных условиях достижение таких концентраций азота в сплавах на базе никеля маловероятно. Для полноценной оценки содержания азота в сплавах на основе никеля в ходе процесса азотирования, помимо термодинамических зависимостей, необходимо рассматривать и кинетические параметры растворения азота, а именно время нахождения заготовки под плазмой, а также зоны адсорбции и десорбции газа.

Выводы

Растворимость азота в чистом никеле ниже, чем в железе, однако в сложнoleгированных сплавах на никелевой основе можно достичь повышенных концентраций азота как за счет набора определенных легирующих элементов, так и за счет использования плазменных установок, где в качестве плазмообразующего газа используется азот.

Проведен термодинамический анализ растворимости азота на модельном сплаве при контакте расплава с азотом в молекулярной и атомарной форме. Определены конкретные концентрации азота в расплаве при обработке переплавляемого электрода плазмой с различным содержанием азота. Показано, что концентрация азота может быть доведена до 0,15 – 0,2 % при увеличении парциального давления азота в плазмообразующем газе до 0,8 – 1,0 атм. Наряду с парциальным давлением, в плазмообразующем газе на процесс азотирования

оказывает влияние температура в зоне контакта плазменной дуги с обрабатываемой поверхностью металла на торце оплавленной заготовки. Эта температура в соответствии с принятой методикой расчета установлена на уровне 3119 – 3134 К.

Приведенная методика может позволить провести термодинамическую оценку растворимости азота и в других сплавах на базе никеля.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Esmaeili H., Mirsalehi S.E., Farzadi A. Effect of joining atmosphere in transient liquid phase bonding of Inconel 617 superalloy // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2017. Vol. 48. No. 6. P. 3259 – 3269.
2. Жукова Т.Г., Логачева А.И. Формирование заданного комплекса свойств из гранулируемого никелевого сплава ЭП741НП. – В кн.: Студенческая научная весна: Машиностроительные технологии // Матер. Всероссийской науч.-технич. конф. 7 – 10 апреля 2015 г., Москва. МГТУ им. Н.Э.Баумана. – М.: ООО «КванторФорм», 2015. С. 205 – 213.
3. Wosch E., Feldhaus S., El Gammal T. Rapid solidification of steel droplets in the plasma-rotating-electrode-process // *ISIJ International*. 1995. Vol. 35. No. 6. P. 764 – 770.
4. Shou-ren G., He-ming F. Effect of rare-earth elements on the mechanical properties and chemical properties of Ni-Cr system heat resisting alloys // *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*. 1987. No. 5 (1). P. 51 – 56.
5. Jian-ting G. Effect of several minor elements on superalloys and their mechanism // *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*. 2011. Vol. 21. No. 3. P. 465 – 475.
6. Wen D., Liang-yue X., Jian-ting G. Zr and Si microdefects in Ni₃Al alloys // *Chinese Science Bulletin*. 1994. Vol. 12. No. 39. P. 993 – 996.
7. Приходько В.М., Петрова Л.Г., Чудина О.В. Металлофизические основы разработки упрочняющих технологий. – М.: Машиностроение, 2003. – 384 с.
8. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д. Структура и прочность азотированных сплавов. – М.: Металлургия, 1982. – 176 с.
9. Козлова О.Ю., Овсепян С.В., Помельникова А.С., Ахмедзянов М.В. Влияние высокотемпературного азотирования на структуру и свойства свариваемых жаропрочных никелевых сплавов // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение*. 2016. № 6. С. 33 – 42.
10. Torkhov G.F., Latash Yu.V., Fessler R.R. etc. Development of melting and thermomechanical-processing parameters for a high-nitrogen stainless steel prepared by plasma-arc remelting // *JOM, The journal of the Minerals, Metals and Materials Society*. 1978. Vol. 30. No. 12. P. 20 – 27.
11. Sinha O.P., Gupta R.C. Nitrogen absorption rate under plasma arc compared to resistance and induction melting // *ISIJ International*. 1994. Vol. 34. No. 3. P. 295 – 297.
12. Быков С.С., Столяров А.М. Изучение степени насыщения азотом полупродукта для получения нержавеющей азотистой стали // *Вестник МГТУ им. Г.И. Носова*. 2007. № 3. С. 40 – 43.
13. Щукина Л.Е. Исследование и разработка процесса легирования металла азотом в агрегатах специальной металлургии с целью повышения качества стали: Дисс. ... канд. тех. наук. – М., 2018. – 116 с.
14. Sinha O.P., Gupta R.C. Fe-Cr melt nitrogenation when exposed to nitrogen plasma // *ISIJ International*. 1993. Vol. 33. No. 5. P. 567 – 576.
15. Kobayashi Y., Todoroki H., Shiga N., Ishii T. Solubility of nitrogen in Fe–Cr–Ni–Mo stainless steel under a 1 atm N₂ gas atmosphere // *ISIJ International*. 2012. Vol. 52. No. 9. P. 1601 – 1606.
16. Fegredo D.M. Some tensile and fatigue properties of Zn–ZnO powder composites at various temperatures // *Canadian Metallurgical Quarterly*. 1973. Vol. 12. No. 4. P. 487 – 496.
17. Bhourri M., Mazali F. Study of Al 2017 alloy prepared by recycling method via powder metallurgy route // *Advances in Materials, Mechanics and Manufacturing: Proceedings of the Second International Conf. on Advanced Materials, Mechanics and Manufacturing (A3M'2018)*, December 17 – 19, 2018 Hammamet, Tunisia. 2018. P. 9 – 16.
18. Shen J., Chen B., Umeda J., Kondoh K. Advanced mechanical properties of a powder metallurgy Ti–Al–N alloy doped with ultrahigh nitrogen concentration // *JOM*. 2018. No. 70. P. 626 – 631.
19. Sigworth G.K., Elliott J.F., Vaughn G., Geiger G.H. The thermodynamics of dilute liquid nickel alloys // *The Canadian Journal of Metallurgy and Materials Science*. 1977. Vol. 16. No. 1. P. 104 – 110.
20. Siwka J., Hunty A. An universal formula for the calculation of nitrogen solubility in liquid nitrogen-alloyed steels // *Metallurgija*. 2009. Vol. 48. No. 1. P. 23 – 27.
21. Abdulrahman R.F., Hendry A. The solubility of nitrogen in liquid pure nickel // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2001. Vol. 32. No. 6. P. 1095 – 1101.
22. Abdulrahman R.F., Hendry A. Solubility of nitrogen in liquid nickel-based alloys // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2001. Vol. 32. No. 6. P. 1103 – 1112.
23. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. – М.: Металлургия, 1987. – 272 с.
24. Белянчиков Л.Н. Универсальная методика пересчета значений параметров взаимодействия элементов с одной основы сплава на другую на базе теории квазирегулярных растворов. Часть II. Оценка параметров взаимодействия элементов в никелевых сплавах // *Электрометаллургия*. 2009. № 2. С. 29 – 38.
25. Белянчиков Л.Н. Оценка параметров взаимодействия элементов в сплавах на основе никеля // *Электрометаллургия*. 2006. № 8. С. 29 – 37.
26. Зубарев К.А. Котельников Г.И. Титова К.О. и др. Прогнозирование температуры ликвидус сложнoleгированных сплавов на основе никеля // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2016. Т. 59. № 9. С. 644 – 649.
27. Кубашевский О., Олкок К.Б. Металлургическая термехимия. – М.: Металлургия, 1982. – 392 с.
28. Белянчиков Л.Н. Оценка возможности испарительного рафинирования никелевых сплавов от вредных цветных примесей в вакууме // *Электрометаллургия*. 2009. № 5. С. 24 – 32.
29. Белянчиков Л.Н. Универсальная методика пересчета значений взаимодействия элементов с одной основы сплава на другую на базе теории квазирегулярных растворов. Часть I. Теоретические основы и адекватность модели пересчета // *Электрометаллургия*. 2009. № 1. С. 23 – 29.
30. Woo I., Kikuchi Y. Weldability of high nitrogen stainless steel // *ISIJ International*. 2002. Vol. 42. No. 12. P. 1334 – 1343.
31. Bandopadhyay A., Banerjee A., Debroy T. Nitrogen activity determination in plasmas // *Metallurgical Transactions B*. 1992. Vol. 23. No. 2. P. 207 – 214.
32. Шабалов И.П., Филиппов Г.А., Семин А.Е., Щукина Л.Е. Влияние способа азотирования жидкого расплава на содержание азота в стали // *Металлург*. 2015. № 1. С. 64 – 67.

Поступила в редакцию 17 февраля 2020 г.
 После доработки 20 февраля 2020 г.
 Принята к публикации 3 марта 2020 г.

THERMODYNAMICS OF NITROGEN SOLUBILITY IN NICKEL-BASED ALLOYS AT PLASMA-ARC REMELTING

V.D. Katolikov¹, I.A. Logachev², L.E. Shchukina³, A.E. Semin¹

¹National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS), Moscow, Russia

²JSC “Kompozit”, Korolev, Moscow Region, Russia

³United Metallurgical Company (OMK), Moscow, Russia

Abstract. Heat-resistant nickel-based alloys are widely used in the domestic aircraft industry, rocket engineering, and instrument making. Increasing the basic mechanical and operational characteristics of the metal is achieved mainly by alloying the base with various elements such as rhenium, ruthenium, hafnium, etc. However, increasing the operational properties can also be achieved by metal nitriding, as a result of which interstitial solid solutions are formed (finely dispersed nitrides), which increase the strength of the alloy. The work is devoted to the study of nitriding process of nickel-based complex alloys. Various options of the interaction of nitrogen with the melt are considered under conditions of open melting and processing with low-temperature nitrogen-containing plasma. The use of plasma-arc remelting allows one to obtain various types of gas in form of atoms, ions and molecules in plasma. The first two forms are much more active than molecular nitrogen, which leads to super-equilibrium concentrations in the alloy. A thermodynamic analysis of nitrogen solubility in a nickel-based melt was performed during open melting and under plasma-arc remelting. The nitrogen solubility in model EP741NP alloy was calculated depending on the partial pressure of nitrogen above the melt surface and in the plasma-forming gas. It was shown that treatment of the melt with nitrogen-containing plasma makes it possible to obtain higher content of nitrogen in the alloy. In this work, temperature of the metal in the zone of contact with plasma arc was estimated using the technique according to which the evaporation of the melt components from the arc spot area occurs when the metal boiling point is reached.

Keywords: nitrogen, plasma-arc melting, nickel alloys, thermodynamic analysis.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-3-4-231-237

REFERENCES

1. Esmaeili H., Mirsalehi S.E., Farzadi A. Effect of joining atmosphere in transient liquid phase bonding of Inconel 617 superalloy. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2017, vol. 48, no. 6, pp. 3259–3269.
2. Zhukova T.G., Logacheva A.I. Formation of a given set of properties from granulated nickel alloy EP741NP. In: *Studencheskaya nauchnaya vesna: Mashinostroitel'nye tekhnologii. Materialy vsrossiiskoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii 7 – 10 aprelya 2015 g., Moskva, MGTU im. N.E. Baumana* [Student Scientific Spring: Engineering Technologies. Materials of the all-Russian Sci. and Tech. Conf., April 7 – 10, 2015, Moscow]. Moscow: Kvantor-Form, 2015, pp. 205-213. (In Russ.)
3. Wosch E., Feldhaus S., El Gammal T. Rapid solidification of steel droplets in the plasma-rotating-electrode-process. *ISIJ International*. 1995, vol. 35, no. 6, pp. 764–770.
4. Shou-ren G., He-ming F. Effect of rare-earth elements on the mechanical properties and chemical properties of Ni–Cr system heat resisting alloys. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*. 1987, no. 5 (1), pp. 51–56.
5. Jian-ting G. Effect of several minor elements on superalloys and their mechanism. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*. 2011, vol. 21, no. 3, pp. 465–475.
6. Wen D., Liang-yue X., Jian-ting G. Zr and Si microdefects in Ni₃Al alloys. *Chinese Science Bulletin*. 1994, vol. 12, no. 39, pp. 993–996.
7. Prikhod'ko V.M., Petrova L.G., Chudina O.V. *Metallofizicheskie osnovy razrabotki uprochnyayushchikh tekhnologii* [Metallophysical basis for reinforcing technologies development]. Moscow: Mashinostroenie, 2003, 384 p. (In Russ.)
8. Lakhtin Yu.M., Kogan Ya.D. *Struktura i prochnost' azotirovannykh splavov* [Structure and strength of nitride alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1982, 176 p. (In Russ.)
9. Kozlova O.Yu., Ovsepyan S.V., Pomel'nikova A.S., Akhmedzyanov M.V. Effect of high-temperature nitriding on the structure and properties of weldable heat resistant nickel alloys. *Vestnik MGTU im. N.E. Baumana. Mashinostroenie*. 2016, no. 6, pp. 33–42. (In Russ.)
10. Torkhov G.F., Latash Yu.V., Fessler R.R., Clauer A.H., Fletcher E.E., Hoffmann A.L. Development of melting and thermo-mechanical-processing parameters for a high-nitrogen stainless steel prepared by plasma-arc remelting. *JOM, The Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*. 1978, vol. 30, no. 12, pp. 20–27.
11. Sinha O.P., Gupta R.C. Nitrogen absorption rate under plasma arc compared to resistance and induction melting. *ISIJ International*. 1994, vol. 34, no. 3, pp. 295–297.
12. Bykov S.S., Stolyarov A.M. Degree of intermediate saturation with nitrogen to obtain stainless nitrogen steel. *Vestnik MGTU im. G.I. Nosova*. 2007, no. 3, pp. 40–43. (In Russ.)
13. Shchukina L.E. *Issledovanie i razrabotka protsessa legirovaniya metalla azotom v agregatakh spetsial'noi metallurgii s tsel'yu povysheniya kachestva stali: diss. ... kand. tekhn. nauk* [Research and development of metal alloying with nitrogen in units of special metallurgy in order to improve the quality of steel: Cand. Tech. Sci. Diss.]. Moscow: 2018, 116 p. (In Russ.)
14. Sinha O.P., Gupta R.C. Fe–Cr melt nitrogenation when exposed to nitrogen plasma. *ISIJ International*. 1993, vol. 33, no. 5, pp. 567–576.
15. Kobayashi Y., Todoroki H., Shiga N., Ishii T. Solubility of nitrogen in Fe–Cr–Ni–Mo stainless steel under a 1 atm N₂ gas atmosphere. *ISIJ International*. 2012, vol. 52, no. 9, pp. 1601–1606.
16. Fegredo D.M. Some tensile and fatigue properties of Zn–ZnO powder composites at various temperatures. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 1973, vol. 12, no. 4, pp. 487–496.
17. Bhourri M., Mazali F. Study of Al 2017 alloy prepared by recycling method via powder metallurgy route. In: *Advances in Materials, Mechanics and Manufacturing: Proc. of the Second Int. Conf. on Advanced Materials, Mechanics and Manufacturing (A3M'2018), December 17–19, 2018 Hammamet, Tunisia*. 2018, pp. 9–16.
18. Shen J., Chen B., Umeda J., Kondoh K. Advanced mechanical properties of a powder metallurgy Ti–Al–N alloy doped with ultrahigh nitrogen concentration. *JOM*. 2018, no. 70, pp. 626–631.
19. Sigworth G.K., Elliott J.F., Vaughn G., Geiger G.H. The thermodynamics of dilute liquid nickel alloys. *The Canadian Journal of Metallurgy and Materials Science*. 1977, vol. 16, no. 1, pp. 104–110.
20. Siwka J., Hunty A. An universal formula for the calculation of nitrogen solubility in liquid nitrogen-alloyed steels. *Metallurgija*. 2009, vol. 48, no. 1, pp. 23–27.
21. Abdulrahman R.F., Hendry A. The solubility of nitrogen in liquid pure nickel. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2001, vol. 32, no. 6, pp. 1095–1101.
22. Abdulrahman R.F., Hendry A. Solubility of nitrogen in liquid nickel-based alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2001, vol. 32, no. 6, pp. 1103–1112.
23. Grigoryan V.A., Belyanchikov L.N., Stomakhin A.Ya. *Teoreticheskie osnovy elektrostaleplavil'nykh protsessov* [Theoretical

- foundations of electric steelmaking processes]. Moscow: Metallurgiya, 1987, 272 p. (In Russ.).
24. Belyanchikov L.N. Universal technique for recalculating the values of elements' interaction parameters from one base of the alloy to another using the theory of quasiregular solutions. Part II. Estimation of the interaction parameters of elements in nickel alloys. *Elektrometallurgiya*. 2009, no. 2, pp. 29–38. (In Russ.).
 25. Belyanchikov L.N. Estimation of interaction parameters of elements in nickel-based melts. *Elektrometallurgiya*. 2006, no. 8, pp. 29–37. (In Russ.).
 26. Zubarev K.A. Kotel'nikov G.I. Titova K.O. Semin A.E. Mikhailov M.A. Prediction of liquidus temperature of nickel-based complex alloyed steels. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2016, vol. 59, no. 9, pp. 644–649. (In Russ.).
 27. Kubaschewski O., Alcock C.B. *Metallurgical Thermochemistry*. Oxford, New York, Pergamon Press, 1967. (Russ.ed.: Kubaschewski O., Alcock C.B. *Metallurgicheskaya termokhimiya*. Moscow: Metallurgiya, 1982, 392 p.).
 28. Belyanchikov L.N. Assessment of the possibility of nickel alloys evaporative refining from harmful non-ferrous impurities in vacuum. *Elektrometallurgiya*. 2009, no. 5, pp. 24–32. (In Russ.).
 29. Belyanchikov L.N. Universal technique for recalculating the values of elements' interaction parameters from one base of the alloy to another using the theory of quasiregular solutions. Part I. Theoretical foundations and adequacy of recalculation model. *Elektrometallurgiya*. 2009, no. 1, pp. 23–29. (In Russ.).
 30. Woo I., Kikuchi Y. Weldability of high nitrogen stainless steel. *ISIJ International*. 2002, vol. 42, no. 12, pp. 1334–1343.
 31. Bandopadhyay A., Banerjee A., Debroy T. Nitrogen activity determination in plasmas. *Metallurgical Transactions B*. 1992, vol. 23, no. 2, pp. 207–214.
 32. Shabalov I.P., Filippov G.A., Semin A.E., Shchukina L.E. Effect of liquid melt nitriding method on steel's nitrogen content. *Metallurgist*. 2015, vol. 59, no. 1, article 007.

Information about the authors:

V.D. Katolikov, Postgraduate of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection

(vdkatolikov@yandex.ru)

I.A. Logachev, Cand. Sci. (Eng.), Deputy Head of the Department "Metallic Materials and Metallurgical Technologies"

(ivan@logachev.biz)

L.E. Shchukina, Cand. Sci. (Eng.), Chief Specialist on Macroforecasting (ludmilashchukina@yandex.ru)

A.E. Semin, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection

(asemin2007@yandex.ru)

Received February 17, 2020

Revised February 20, 2020

Accepted March 3, 2020

УДК 669.017.3:661.865.4:544.015.3:544.015.4

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ РАФИНИРОВАНИЯ ЖИДКОЙ СТАЛИ КОМПЛЕКСНЫМ СПЛАВОМ, СОДЕРЖАЩИМ La–Ce–Al*

*Михайлов Г.Г., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой материаловедения
и физико-химии материалов (mikhailovgg@susu.ru)*

*Макровец Л.А., инженер кафедры материаловедения и физико-химии
материалов (makrovetc1a@susu.ru)*

*Самойлова О.В., к.х.н., старший научный сотрудник кафедры материаловедения
и физико-химии материалов (samoylova_o@mail.ru)*

Южно-Уральский государственный университет
(454080, Россия, Челябинск, пр. Ленина, 76)

Аннотация. Сплавы, содержащие добавки редкоземельных металлов (РЗМ), находят все большее применение при производстве сталей и сплавов. При модифицировании и микролегировании стали РЗМ измельчается структура первичного металла, улучшаются его механические свойства, значительно снижается концентрация кислорода, растворенного в жидком железе. Образовавшиеся неметаллические включения не превышают размеров в несколько микрон и имеют преимущественно глобулярную форму. В связи с достаточно высокой стоимостью РЗМ целесообразно проводить расчет их расхода на той или иной стадии технологического процесса для определения оптимального количества, необходимого для раскисления или модифицирования. В ходе настоящей работы было проведено термодинамическое моделирование фазовых равновесий, реализующихся в жидком металле системы Fe–La–Ce–Al–O. Приводится база термодинамических данных изучаемой системы: температурные зависимости констант равновесия реакций, протекающих между компонентами; значения параметров взаимодействия первого порядка (по Вагнеру) для элементов в жидком железе; значения энергетических параметров теории субрегулярных (для оксидного расплава) и регулярных (для твердого раствора) ионных растворов. На основании координат рассчитанного изотермического (1600 °С) изосоставного (0,01 % Al) сечения поверхности растворимости компонентов в металле системы Fe–La–Ce–Al–O построены диаграммы расхода лантана и церия для различных исходных концентраций кислорода (металл предварительно раскислен алюминием). Показано, что расход дорогостоящих редкоземельных элементов, применяемых при микролегировании и модифицировании металла, существенно зависит от состава исходного металла.

Ключевые слова: термодинамика, фазовые диаграммы, раскисление, лантан, церий, алюминий, моделирование.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-3-4-238-247

ВВЕДЕНИЕ

В современной металлургии обращает на себя внимание поведение редкоземельных элементов при их применении в качестве микролегирующих и модифицирующих добавок. Использование в металлургической технологии таких высокоценных компонентов, как редкоземельные металлы (РЗМ), требует выполнения определенных правил. В результате возможно добиться наибольшей эффективности использования этих активных элементов для повышения качества металла: улучшения механических свойств металла и технологической пластичности листового проката; достижения хладостойкости в $-60 \div -70$ °С; уменьшения размеров неметаллических включений в стали и их глобуляризации [1 – 6]. Следует учитывать, что наибольший эффект от применения РЗМ достигается при использовании нескольких комплексных сплавов, содержащих, помимо

РЗМ, на начальных стадиях рафинирования кремний, алюминий, а также щелочноземельные металлы. Доказано, что количество модифицирующих сплавов, введенных в сталь, не должно превышать 0,25 – 0,30 % [3], а их введение необходимо производить на самой последней стадии – непосредственно в струю промежуточного ковша или даже в центровку. Одновременное введение в расплав нескольких элементов-модификаторов, каждый из которых выполняет присущую только ему специфичную функцию, позволяет добиться более высокой эффективности при решении задач по улучшению качества стали.

Учитывая достаточно высокую рыночную стоимость, целесообразно проводить расчет потребления РЗМ на той или иной стадии технологического процесса для определения оптимального состава и количества образующихся неметаллических фаз. Для этого была предложена методика расчета и его графического представления в виде диаграмм расхода [7]. Ранее проведено моделирование подобных диаграмм

* Работа выполнена при поддержке Правительства РФ (Постановление № 211 от 16.03.2013 г.), соглашение № 02.A03.21.0011.

для систем Fe–La–Ce–O [8], Fe–Al–La–O [9], Fe–Al–Ce–O [10].

Целью настоящей работы является построение диаграммы расхода лантана и церия для системы Fe–La–Ce–Al–O при 1600 °С.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Расчет диаграммы расхода опирается на построение поверхности растворимости компонентов в металле [7]. Моделируя поверхность растворимости компонентов в металле, определяются концентрационные границы существования фаз в жидком металле, а также составы конечного металла. Фактически в пределах существования только жидкого металла в равновесии с образовавшимися неметаллическими включениями может быть рассмотрена эволюция процессов раскисления в рамках термодинамического анализа.

Поверхность растворимости компонентов в металле (ПРKM) связывает изменения в составе жидкого металла с изменениями в составе образующихся продуктов раскисления, а диаграмма расхода показывает потребляемое количество (в килограммах) элемента на раскисление и/или микролегирование 1 т металла при заданном составе исходного металла.

Подробно методика моделирования ПРKM приведена в работе [7]. Анализ литературных данных по оксидным фазовым диаграммам [8–18] и ПРKM ранее рассмотренных систем [8–10] показал, что при 1600 °С равновесными с жидким металлом фазами могут быть: оксидный расплав переменного состава (FeO, La₂O₃, Ce₂O₃, CeO₂, Al₂O₃); твердый раствор оксидов [CeO₂, La₂O₃]_{тв.р.}; оксид церия Ce₂O₃; корунд Al₂O₃; герцинит FeO·Al₂O₃; алюминаты La₂O₃·Al₂O₃, La₂O₃·11Al₂O₃, Ce₂O₃·Al₂O₃, Ce₂O₃·11Al₂O₃. Непосредственно для моделирования ПРKM необходимы данные по константам равновесия протекающих в металлическом расплаве реакций образования указанных оксидных фаз (табл. 1). Энергетические параметры теории субрегулярных ионных растворов, используемой для описания активностей компонентов оксидного расплава, приведены в табл. 2. Активности компонентов твердого раствора CeO₂–La₂O₃ рассчитывали с использованием теории регулярных ионных растворов: Q₁₂ = 6841 Дж/моль. Моделирование металлического расплава проводили с использованием параметров взаимодействия первого порядка (по Вагнеру) элементов в жидком железе (табл. 3).

Методика расчета диаграмм расхода подробно описана в работе [7]. Следует остановиться на некоторых

Т а б л и ц а 1

Константы равновесия реакций, протекающих в металлическом расплаве системы Fe–La–Ce–Al–O [8–10, 19]

Table 1. Equilibrium constants of reactions occurring in a metal melt of Fe–La–Ce–Al–O system according to [8–10, 19]

Номер п/п	Реакция	lg K = -A/T + B	
		A	B
1	(FeO) = [Fe] + [O]	6320	4,734
2	(La ₂ O ₃) = 2[La] + 3[O]	58 115	12,570
3	(Ce ₂ O ₃) = 2[Ce] + 3[O]	64 128	17,816
4	(CeO ₂) = [Ce] + 2[O]	39 540	11,990
5	(Al ₂ O ₃) = 2[Al] + 3[O]	58 383	18,063
6	[La ₂ O ₃] _{тв.р.} = 2[La] + 3[O]	62 050	14,100
7	[CeO ₂] _{тв.р.} = [Ce] + 2[O]	43 694	13,550
8	[Ce ₂ O ₃] = 2[Ce] + 3[O]	68 500	19,600
9	[Al ₂ O ₃] = 2[Al] + 3[O]	64 000	20,480
10	[FeO·Al ₂ O ₃] = [Fe] + 2[Al] + 4[O]	76 069	27,365
11*	[La ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃] = 2[La] + 2[Al] + 6[O]	124 222	32,491
12*	[La ₂ O ₃ ·11Al ₂ O ₃] = 2[La] + 22[Al] + 36[O]	740 899	225,975
13*	[Ce ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃] = 2[Ce] + 2[Al] + 6[O]	149 280	43,777
14*	[Ce ₂ O ₃ ·11Al ₂ O ₃] = 2[Ce] + 22[Al] + 36[O]	801 740	242,953

П р и м е ч а н и е. В круглых и квадратных скобках представлены компоненты оксидного и металлического расплава, в прямых скобках указаны твердые соединения; звездочкой показаны значения, оптимизированные в ходе настоящей работы.

Энергетические параметры теории субрегулярных ионных растворов

Table 2. Energy parameters of the theory of subregular ionic solutions

Система	Q_{ijkl} , Дж/моль		
FeO – Al ₂ O ₃	$Q_{1112} = 212$	$Q_{1122} = -21\ 502$	$Q_{1222} = -11\ 091$
FeO – La ₂ O ₃	$Q_{1113} = 0$	$Q_{1133} = 0$	$Q_{1333} = 0$
FeO – Ce ₂ O ₃	$Q_{1114} = 0$	$Q_{1144} = 0$	$Q_{1444} = 0$
FeO – CeO ₂	$Q_{1115} = 0$	$Q_{1155} = 0$	$Q_{1555} = 0$
Al ₂ O ₃ – La ₂ O ₃	$Q_{2223} = -16\ 766$	$Q_{2233} = -1925$	$Q_{2333} = -16\ 431$
Al ₂ O ₃ – Ce ₂ O ₃	$Q_{2224} = -93\ 098$	$Q_{2244} = -292\ 417$	$Q_{2444} = -35\ 888$
Al ₂ O ₃ – CeO ₂	$Q_{2225} = 0$	$Q_{2255} = 0$	$Q_{2555} = 0$
La ₂ O ₃ – Ce ₂ O ₃	$Q_{3334} = 0$	$Q_{3344} = 0$	$Q_{3444} = 0$
La ₂ O ₃ – CeO ₂	$Q_{3335} = -61\ 445$	$Q_{3355} = -16\ 678$	$Q_{3555} = -20\ 816$
Ce ₂ O ₃ – CeO ₂	$Q_{4445} = 0$	$Q_{4455} = 0$	$Q_{4555} = 0$
FeO – Al ₂ O ₃ – La ₂ O ₃	$Q_{1123} = -41\ 842$	$Q_{1223} = 41\ 842$	$Q_{1233} = -125\ 526$
FeO – Al ₂ O ₃ – Ce ₂ O ₃	$Q_{1124} = -376\ 578$	$Q_{1224} = -376\ 578$	$Q_{1244} = -376\ 578$
FeO – Al ₂ O ₃ – CeO ₂	$Q_{1125} = 0$	$Q_{1225} = 0$	$Q_{1255} = 0$
FeO – La ₂ O ₃ – Ce ₂ O ₃	$Q_{1134} = 0$	$Q_{1334} = 0$	$Q_{1344} = 0$
FeO – La ₂ O ₃ – CeO ₂	$Q_{1135} = -25\ 105$	$Q_{1335} = -66\ 947$	$Q_{1355} = -29\ 289$
FeO – Ce ₂ O ₃ – CeO ₂	$Q_{1145} = 0$	$Q_{1445} = 0$	$Q_{1455} = 0$
Al ₂ O ₃ – La ₂ O ₃ – Ce ₂ O ₃	$Q_{2234} = -251\ 052$	$Q_{2334} = -125\ 526$	$Q_{2344} = -188\ 289$
Al ₂ O ₃ – La ₂ O ₃ – CeO ₂	$Q_{2235} = 0$	$Q_{2335} = 0$	$Q_{2355} = 0$
Al ₂ O ₃ – Ce ₂ O ₃ – CeO ₂	$Q_{2245} = 0$	$Q_{2445} = 0$	$Q_{2455} = 0$
La ₂ O ₃ – Ce ₂ O ₃ – CeO ₂	$Q_{3345} = -69\ 458$	$Q_{3445} = -25\ 105$	$Q_{3455} = -29\ 289$

Примечание. Расчет при нулевых энергетических параметрах фактически ведется по теории совершенных ионных растворов.

Таблица 3

Параметры взаимодействия элементов первого порядка в жидком железе e_i^j при 1600 °C [20 – 26]

Table 3. Parameters of first-order elements interaction in liquid iron e_i^j at 1600 °C [20 – 26]

Элемент i	Элемент j			
	Al	Ce	La	O
Al	+0,0450	-0,0033	-0,01158	-1,9800
Ce	-0,0010	+0,0039	-0,000005	-4,5500
La	-0,0776	-0,000032	-0,0078	-5,0134
O	-1,1700	-0,5200	-0,5700	-0,2000

моментах применительно к расчету диаграммы расхода церия и лантана на раскисление и легирование 1 т исходного металла, предварительно раскисленного алюминием. Для составления балансовых уравнений необходимо знать химический состав металла перед раскислением (задаваемые параметры), состав металла

после раскисления (определяется на ПРКМ) и состав неметаллических включений.

Если раскисление сплавом, содержащим La–Ce–Al, следует провести таким образом, чтобы в равновесии с металлом находились жидкие неметаллические включения (оксидный расплав), то для каждого из элементов рассматриваемой системы Fe–La–Ce–Al–O можно записать следующие балансовые уравнения:

– для железа

$$\frac{1000[\text{Fe}]'}{100} = \frac{[\text{Fe}]}{100} y_1 + \frac{(\text{FeO}, \%) M_{\text{Fe}}}{100 M_{\text{FeO}}} y_2; \quad (1)$$

– для кислорода

$$\frac{1000[\text{O}]'}{100} = \frac{[\text{O}]}{100} y_1 + \left(\frac{(\text{FeO}, \%)}{M_{\text{FeO}}} + \frac{3(\text{Al}_2\text{O}_3, \%)}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} + \frac{3(\text{La}_2\text{O}_3, \%)}{M_{\text{La}_2\text{O}_3}} + \frac{3(\text{Ce}_2\text{O}_3, \%)}{M_{\text{Ce}_2\text{O}_3}} + \frac{2(\text{CeO}_2, \%)}{M_{\text{CeO}_2}} \right) \frac{M_{\text{O}} y_2}{100}; \quad (2)$$

– для лантана

$$z_{\text{La}} = \frac{[\text{La}]}{100} y_1 + \frac{2(\text{La}_2\text{O}_3, \%) M_{\text{La}}}{100 M_{\text{La}_2\text{O}_3}} y_2; \quad (3)$$

– для церия

$$z_{\text{Ce}} = \frac{[\text{Ce}]}{100} y_1 + \left(\frac{2(\text{Ce}_2\text{O}_3, \%)}{M_{\text{Ce}_2\text{O}_3}} + \frac{(\text{CeO}_2, \%)}{M_{\text{CeO}_2}} \right) \frac{M_{\text{Ce}}}{100} y_2; \quad (4)$$

– для алюминия

$$z_{\text{Al}} + \frac{1000[\text{Al}]'}{100} = \frac{[\text{Al}]}{100} y_1 + \frac{2(\text{Al}_2\text{O}_3, \%) M_{\text{Al}}}{100 M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} y_2, \quad (5)$$

где $[K']$ и $[K]$ – концентрации компонентов в исходном и раскисленном металле, % (по массе); (K) – концентрации компонентов в оксидном расплаве, % (по массе); $z_{\text{La}}, z_{\text{Ce}}, z_{\text{Al}}$ – полный расход лантана, церия и алюминия (на раскисление и легирование 1000 кг исходного жидкого металла), кг; y_1 и y_2 – количество металлической и оксидной фаз после раскисления, кг; M – молярные массы соединений и элементов.

При образовании твердого раствора оксидов церия и лантана балансовые уравнения примут вид:

$$\frac{1000[\text{Fe}]'}{100} = \frac{[\text{Fe}]}{100} y_1; \quad (6)$$

$$\frac{1000[\text{O}]'}{100} = \frac{[\text{O}]}{100} y_1 + \left(\frac{3|\text{La}_2\text{O}_3, \%|}{M_{\text{La}_2\text{O}_3}} + \frac{2|\text{CeO}_2, \%|}{M_{\text{CeO}_2}} \right) \frac{M_{\text{O}}}{100} y_2; \quad (7)$$

$$z_{\text{La}} = \frac{[\text{La}]}{100} y_1 + \frac{2|\text{La}_2\text{O}_3, \%|}{M_{\text{La}_2\text{O}_3}} \frac{M_{\text{La}}}{100} y_2; \quad (8)$$

$$z_{\text{Ce}} = \frac{[\text{Ce}]}{100} y_1 + \frac{|\text{CeO}_2, \%|}{M_{\text{CeO}_2}} \frac{M_{\text{Ce}}}{100} y_2; \quad (9)$$

$$z_{\text{Al}} + \frac{1000[\text{Al}]'}{100} = \frac{[\text{Al}]}{100} y_1. \quad (10)$$

При образовании алюмината лантана церий будет расходоваться только на легирование, а лантан и алюминий – на легирование и раскисление. Тогда

$$\frac{1000[\text{Fe}]'}{100} = \frac{[\text{Fe}]}{100} y_1; \quad (11)$$

$$\frac{1000[\text{O}]'}{100} = \frac{[\text{O}]}{100} y_1 + \frac{6 \cdot 100 M_{\text{O}}}{100 M_{\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}} y_2; \quad (12)$$

$$z_{\text{La}} = \frac{[\text{La}]}{100} y_1 + \frac{2 \cdot 100 M_{\text{La}}}{100 M_{\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}} y_2; \quad (13)$$

$$z_{\text{Ce}} = \frac{[\text{Ce}]}{100} y_1; \quad (14)$$

$$z_{\text{Al}} + \frac{1000[\text{Al}]'}{100} = \frac{[\text{Al}]}{100} y_1 + \frac{2 \cdot 100 M_{\text{Al}}}{100 M_{\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}} y_2. \quad (15)$$

Аналогичные балансовые уравнения можно написать для образования других оксидных фаз – продуктов раскисления, которые определены ранее (на ПРКМ системы Fe–La–Ce–Al–O).

Решение систем уравнений (1) – (5), (6) – (10) или (11) – (15) позволяет найти величины $z_{\text{La}}, z_{\text{Ce}}, z_{\text{Al}}, y_1$ и y_2 . Зная их, можно определить, например, какое количество введенного в металл лантана расходуется непосредственно на связывание кислорода (раскисление) при образовании жидких неметаллических включений

$$z_{\text{La}}^{\text{p}} = \frac{(\text{La}_2\text{O}_3, \%) M_{\text{La}}}{M_{\text{La}_2\text{O}_3}} \frac{y_2}{100} \quad (16)$$

и какое количество тратится на легирование стали

$$z_{\text{La}}^{\text{л}} = z_{\text{La}} - \frac{(\text{La}_2\text{O}_3, \%) M_{\text{La}}}{M_{\text{La}_2\text{O}_3}} \frac{y_2}{100}. \quad (17)$$

Также можно оценить степень расходования лантана на раскисление

$$z_{\text{La}}^{\text{p}} = \frac{z_{\text{La}}^{\text{л}}}{z_{\text{La}}} 100 \%. \quad (18)$$

Аналогично можно определить расход церия и алюминия на раскисление и легирование.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты моделирования ПРКМ системы Fe–La–Ce–Al–O при 1600 °C для фиксированной концентрации алюминия в металле в 0,01 % (по массе) приведены на рис. 1 (концентрации в % (по массе)). Область I определяет конечный состав жидкого металла (после проведения процесса раскисления), в равновесии с которым в качестве продукта раскисления будет твердый раствор оксидов $|\text{CeO}_2, \text{La}_2\text{O}_3|_{\text{тв.р.}}$, область II – алюминат лантана $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, область III – корунд, области IV и V – алюминаты церия $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, область VI – оксидный расплав (FeO, Al_2O_3 , La_2O_3 , Ce_2O_3 , CeO_2) (O.p.). Согласно расчету, образование в качестве продуктов взаимодействия Ce_2O_3 , FeO· Al_2O_3 и $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ термодинамически маловероятно в пределах рассматриваемых концентраций.

В табл. 4 и 5 представлены результаты расчетов полного расхода (на раскисление и легирование) лантана (z_{La}), церия (z_{Ce}) и алюминия (z_{Al}) и их расхода только на раскисление для различных исходных концентраций кислорода в железе при $[\text{Al}]' = 0,01$ и $[\text{Al}] = 0,01$ % (по массе). Необходимо пояснить, что алюминий предварительно раскисляет кислородсодержащее железо ($[\text{Al}]'$), а затем вводится дополнительно в составе сплава, что-

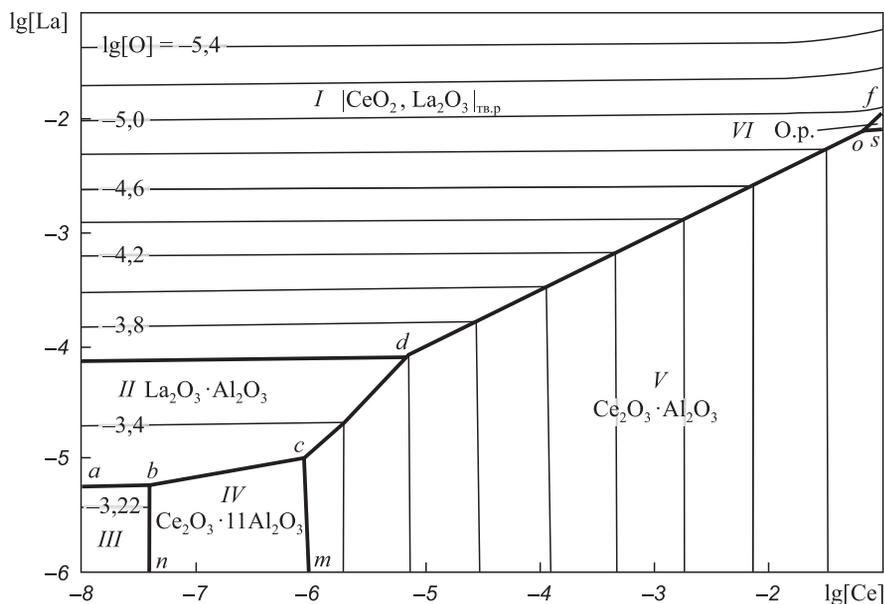


Рис. 1. Поверхность растворимости компонентов в металле системы Fe–La–Ce–Al–O при [Al] = 0,01 %, T=1600 °C

Fig. 1. Surface of solubility of Fe–La–Ce–Al–O system components in iron, at [Al] = 0.01 % and T = 1600 °C

Таблица 4

Расход лантана, церия, алюминия на раскисление 1000 кг жидкого металла (точка o)

Table 4. Consumption of lanthanum, cerium, aluminum for deoxidation of 1000 kg of liquid metal (point o)

[O]', %	Лигатура, кг/т				Баланс по элементам (на раскисление)		
	z _{лиг}	z _{La}	z _{Ce}	z _{Al}	La	Ce	Al
					кг/т %	кг/т %	кг/т %
на оксидный расплав							
0,001	0,9020	0,1021	0,7997	0,0002	<u>0,0280</u> 27,4500	<u>0,0278</u> 3,5200	<u>0,0001</u> 52,4200
0,005	1,1184	0,2156	0,9023	0,0005	<u>0,1416</u> 65,6600	<u>0,1405</u> 15,5700	<u>0,0004</u> 80,0000
0,010	1,4016	0,3575	1,0431	0,0010	<u>0,2835</u> 79,2900	<u>0,2813</u> 26,9700	<u>0,0009</u> 92,6000
на Ce ₂ O ₃ Al ₂ O ₃							
0,001	0,8703	0,0740	0,7907	0,0056	0	<u>0,0288</u> 3,6500	<u>0,0055</u> 98,5300
0,005	1,0096	0,0740	0,9075	0,0281	0	<u>0,1456</u> 16,0500	<u>0,0280</u> 99,7200
0,010	1,1836	0,0740	1,0534	0,0562	0	<u>0,2916</u> 27,6800	<u>0,0561</u> 99,8700
на твердый раствор							
0,001	0,8917	0,1250	0,7666	0,0001	<u>0,0512</u> 50,1700	<u>0,0047</u> 0,6000	0
0,005	1,1169	0,3312	0,7856	0,0001	<u>0,2587</u> 77,6500	<u>0,0239</u> 2,6500	0
0,010	1,3987	0,5891	0,8095	0,0001	<u>0,5151</u> 87,4300	<u>0,0477</u> 5,8900	0

Примечание. В балансе в числителе приведены расходы элемента, пошедшего на раскисление, кг/т, в знаменателе – доля расхода раскислителя от общего расхода элемента в лигатуре, %.

Расход лантана, церия, алюминия на раскисление 1000 кг жидкого металла (точка *d*)

Table 5. Consumption of lanthanum, cerium, aluminum for deoxidation of 1000 kg of liquid metal (point *d*)

[O]', %	Лигатура, кг/т				[O]'		
	$z_{\text{лиг}}$	z_{La}	z_{Ce}	z_{Al}	La	Ce	Al
					кг/т %	кг/т %	кг/т %
на $\text{La}_2\text{O}_3 \text{ Al}_2\text{O}_3$							
0,001	0,0265	0,0222	0,0001	0,0042	$\frac{0,0215}{96,5300}$	0	$\frac{0,0042}{100}$
0,005	0,1648	0,1380	0,0001	0,0267	$\frac{0,1372}{99,4400}$	0	$\frac{0,0267}{100}$
0,01	0,3376	0,2827	0,0001	0,0548	$\frac{0,2820}{99,7300}$	0	$\frac{0,0548}{100}$
на $\text{Ce}_2\text{O}_3 \text{ Al}_2\text{O}_3$							
0,001	0,0267	0,0008	0,0217	0,0042	0	$\frac{0,0217}{99,6800}$	$\frac{0,0042}{100}$
0,005	0,1660	0,0008	0,1385	0,0267	0	$\frac{0,1385}{99,9500}$	$\frac{0,0267}{100}$
0,01	0,3402	0,0008	0,2846	0,0548	0	$\frac{0,2845}{99,9800}$	$\frac{0,0548}{100}$
на твердый раствор							
0,001	0,0439	0,0436	0,0002	0,0001	$\frac{0,0428}{98,2200}$	$\frac{0,0001}{62,0400}$	0
0,005	0,2752	0,2743	0,0008	0,0001	$\frac{0,2735}{99,7200}$	$\frac{0,0007}{91,2600}$	0
0,01	0,5643	0,5627	0,0015	0,0001	$\frac{0,5619}{99,8600}$	$\frac{0,0015}{95,5500}$	0

Пр и м е ч а н и е. В балансе в числителе приведены расходы элемента, пошедшего на раскисление, кг/т, в знаменателе – доля расхода раскислителя от общего расхода элемента в лигатуре, %.

бы конечное содержание алюминия в металле ([Al]) соответствовало ПРКМ (рис. 1). Алюминий тратится на образование оксидного расплава или алюминатов церия и лантана, поэтому даже в случае равенства [Al]' и [Al] необходимо дополнительно добавить алюминий (z_{Al}), который пойдет на образование неметаллических включений и на поддержание концентрации алюминия в конечном металле.

Данные в табл. 4 и 5 приводятся для различных неметаллических включений (согласно ПРКМ). Конечный состав металла соответствует точке *o* (табл. 4) и точке *d* (табл. 5) на ПРКМ системы Fe–La–Ce–Al–O. Для точки *o* состав конечного металла: [O] = $1,3 \cdot 10^{-5}$, [La] = 0,0074, [Ce] = 0,0761, [Al] = 0,01 %; состав оксидного расплава: $x_{(\text{Fe}^{2+})} = 4 \cdot 10^{-5}$, $x_{(\text{Al}^{3+})} = 0,016$, $x_{(\text{La}^{3+})} = 0,496$, $x_{(\text{Ce}^{3+})} = 0,455$, $x_{(\text{Ce}^{4+})} = 0,033$; состав твердого раствора оксидов $[\text{CeO}_2, \text{La}_2\text{O}_3]_{\text{тв.р.}}$: $x_{[\text{Ce}^{4+}]} = 0,084$, $x_{[\text{La}^{3+}]} = 0,916$. Состав конечного металла в точке *d*: [O] = $2,5 \cdot 10^{-4}$, [La] = $7,7 \cdot 10^{-5}$, [Ce] = $6,9 \cdot 10^{-6}$, [Al] = 0,01 %; состав твердого раствора $[\text{CeO}_2, \text{La}_2\text{O}_3]_{\text{тв.р.}}$: $x_{[\text{Ce}^{4+}]} = 0,003$, $x_{[\text{La}^{3+}]} = 0,997$.

На рис. 2 представлена диаграмма расхода лантана и церия на раскисление и легирование предварительно раскисленного алюминием кислородсодержащего железа (по оси абсцисс – полный расход церия, по оси ординат – полный расход лантана). Области I – VI соответствуют областям составов металла, приведенным на рис. 1. В области I заданы расходы лантана и церия, при которых в равновесии с жидким металлом после раскисления будет находиться твердый раствор оксидов. В чрезвычайно узких областях II, III и IV, практически совпавших с осями координат, – алюминат лантана, корунд и $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ соответственно. В области V – $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, в области VI – оксидный расплав. В областях VII – X нанесены расходы лантана и церия, если после раскисления образуются три равновесные оксидные фазы. В областях XI – XV после раскисления образуются по две оксидные фазы.

Состав металла, равновесного с твердым раствором оксидов и моноалюминатами лантана и церия, задает точка *o* на рис. 1. Расход лантана и церия будет различным, если продуктами раскисления являются либо

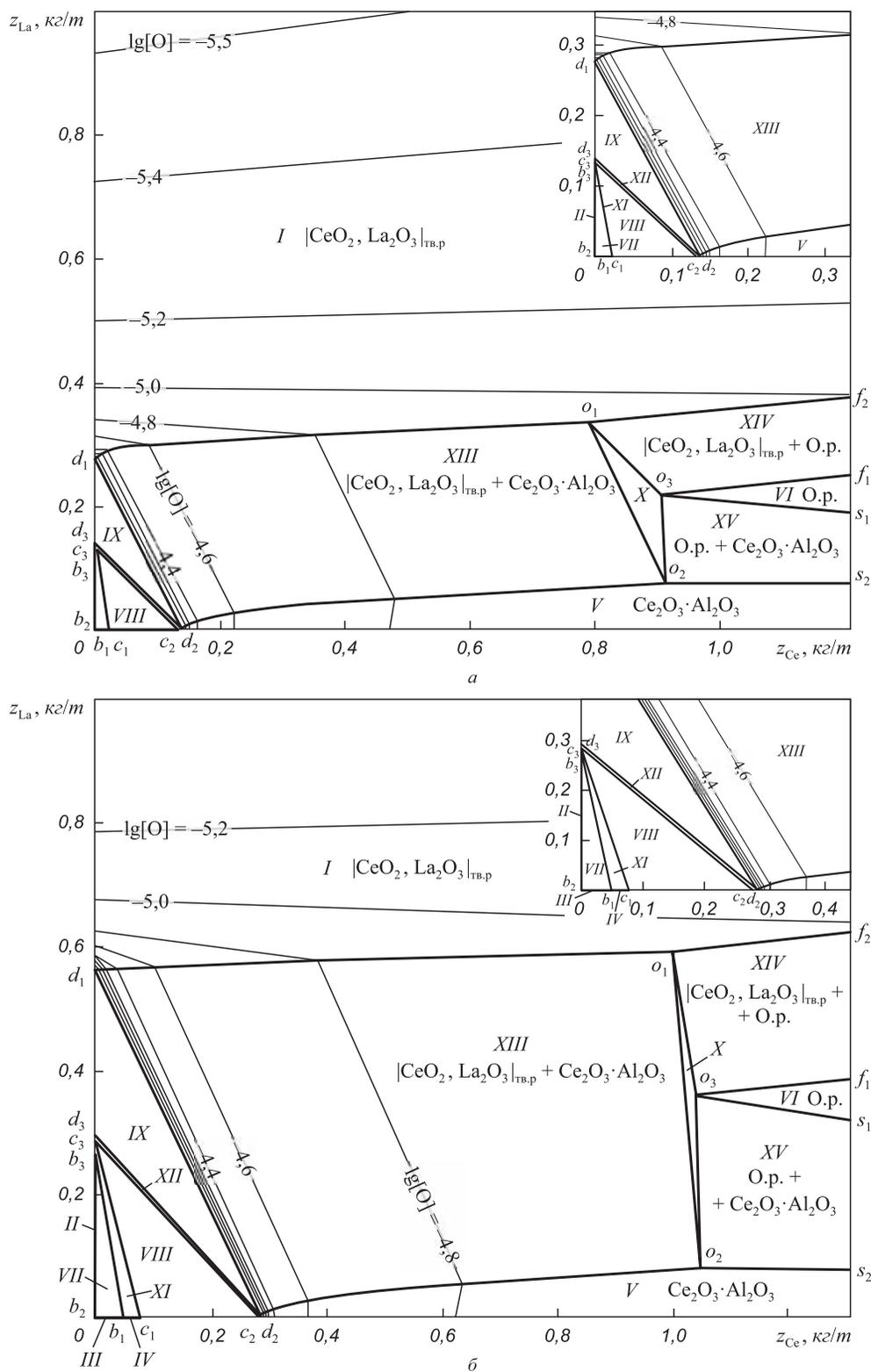


Рис. 2. Диаграмма расхода лантана и церия на раскисление 1000 кг исходного металла, раскисленного предварительно алюминием ($[Al]' = 0,01 \%$), при $[O]' = 0,005 \%$ (а) и $[O]' = 0,010 \%$ (б) (состав конечного металла показан на рис. 1):
 VII – $Al_2O_3 + La_2O_3 \cdot Al_2O_3 + Ce_2O_3 \cdot 11Al_2O_3$ ($b_1 b_2 b_3$); VIII – $Ce_2O_3 \cdot Al_2O_3 + La_2O_3 \cdot Al_2O_3 + Ce_2O_3 \cdot 11Al_2O_3$ ($c_1 c_2 c_3$);
 IX – $Ce_2O_3 \cdot Al_2O_3 + La_2O_3 \cdot Al_2O_3 + |CeO_2, La_2O_3|_{тв.р.}$ ($d_1 d_2 d_3$); X – O.p. + $Ce_2O_3 \cdot Al_2O_3 + |CeO_2, La_2O_3|_{тв.р.}$ ($o_1 o_2 o_3$)
 XI – $Ce_2O_3 \cdot 11Al_2O_3 + La_2O_3 \cdot Al_2O_3$ ($b_1 c_1 - b_3 c_3$); XII – $Ce_2O_3 \cdot Al_2O_3 + La_2O_3 \cdot Al_2O_3$ ($d_2 c_2 - d_3 c_3$)

Fig. 2. Diagram of lanthanum and cerium consumption for deoxidation of 1000 kg of the initial metal deoxidized with aluminum ($[Al]' = 0.01 \text{ wt.}\%$) of $[O]' = 0.005 \%$ (a) and $[O]' = 0.010 \text{ wt.}\%$ (b) (composition of the final metal is given at Fig. 1):
 VII – $Al_2O_3 + La_2O_3 \cdot Al_2O_3 + Ce_2O_3 \cdot 11Al_2O_3$ ($b_1 b_2 b_3$); VIII – $Ce_2O_3 \cdot Al_2O_3 + La_2O_3 \cdot Al_2O_3 + Ce_2O_3 \cdot 11Al_2O_3$ ($c_1 c_2 c_3$);
 IX – $Ce_2O_3 \cdot Al_2O_3 + La_2O_3 \cdot Al_2O_3 + |CeO_2, La_2O_3|_{s.s.}$ ($d_1 d_2 d_3$); X – O.p. + $Ce_2O_3 \cdot Al_2O_3 + |CeO_2, La_2O_3|_{s.s.}$ ($o_1 o_2 o_3$)
 XI – $Ce_2O_3 \cdot 11Al_2O_3 + La_2O_3 \cdot Al_2O_3$ ($b_1 c_1 - b_3 c_3$); XII – $Ce_2O_3 \cdot Al_2O_3 + La_2O_3 \cdot Al_2O_3$ ($d_2 c_2 - d_3 c_3$)

твердый раствор оксидов, либо $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, либо оксидный расплав. Поэтому точка o на диаграмме расхода (рис. 2) расщепляется на три точки: o_1 определяет расход компонентов при образовании твердого раствора оксидов в качестве неметаллического включения, o_2 – $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и o_3 – оксидного расплава. Из каждой вершины треугольника $o_1 o_2 o_3$ выходят по две линии ($o_1 d_1$ и $o_1 f_2$, $o_2 d_2$ и $o_2 s_2$, $o_3 f_1$ и $o_3 s_1$), ограничивающие области расходов лантана и церия и обеспечивающие образование в качестве продукта раскисления одной равновесной фазы. Так, в области $f_1 o_3 s_1$ заданы расходы лантана и церия, если в качестве равновесной с металлом неметаллической фазы после раскисления будет оксидный расплав. К каждой стороне треугольника примыкает область расходов, при которых реализуется равновесие с двумя фазами. Например, в области $o_1 f_2 - o_3 f_1$, примыкающей к стороне $o_1 o_3$, заданы расходы лантана и церия, если конечными неметаллическими фазами будут оксидный расплав и твердый раствор оксидов.

Внутри треугольника $d_1 d_2 d_3$ определены расходы лантана и церия, если равновесными фазами после раскисления будут твердый раствор и моноалюминаты лантана и церия.

Тонкими линиями нанесены изокислородные сечения диаграммы расхода в логарифмических координатах, которые позволяют установить глубину раскисления.

Из рис. 2 следует, что уже при следах лантана и церия в металле образование чистого корунда в качестве неметаллического включения практически невозможно (область II сливается с осью ординат). При минимальных расходах церия и лантана возможно образование $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$. Наиболее вероятными включениями при введении сплавов, содержащих La–Ce–Al, могут быть $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и твердые растворы оксидов на основе оксида лантана. Образование оксидного расплава практически невозможно, так как для этого надо ввести в металл более 1 кг церия на 1 т металла.

Исходное содержание кислорода (после предварительного раскисления алюминием и перед введением La–Ce–Al) заметно влияет на расход лантана и церия. Минимальный расход лантана для образования чистого твердого раствора (без примесей алюмината лантана) 0,27 кг при $[\text{O}]' = 0,005\%$ и 0,56 кг при $[\text{O}]' = 0,01\%$. Минимальный расход церия для образования алюмината церия (без примесей алюмината лантана) 0,14 кг при $[\text{O}]' = 0,005\%$ и 0,28 при $[\text{O}]' = 0,01\%$. Предварительно раскисление алюминием снижает расход более дорогостоящих РЗМ.

Выводы

Получена база термодинамических данных для системы Fe–La–Ce–Al–O. На основании построенного изотермического сечения (1600 °C) изосоставного

(0,01 % алюминия) сечения ПРКМ системы Fe–La–Ce–Al–O построены диаграммы расхода лантана и церия для различных исходных концентраций кислорода. Показано, что расходы высокоценных компонентов, применяемых при микролегировании и модифицировании металла, существенно зависят от состава исходного металла, в частности, от исходного содержания кислорода. Наиболее вероятными включениями при введении сплавов, содержащих La–Ce–Al, могут быть моноалюминат церия и твердые растворы оксидов на основе оксида лантана, а образование жидких неметаллических включений практически невозможно.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Pan F., Zhang J., Chen H.L. etc. Effects of rare earth metals on steel microstructures // *Materials*. 2016. Vol. 9. No. 6. P. 417.
2. Смирнов Л.А., Ровнушкин В.А., Орыщенко А.С. и др. Модифицирование стали и сплавов редкоземельными элементами // *Металлург*. 2015. № 11. С. 57 – 63.
3. Рябчиков И.В., Мизин В.Г., Андреев В.В. Кремнистые ферросплавы и модификаторы нового поколения. Производство и применение. – Челябинск: Изд-во Челябинского гос. ун-та, 2013. – 295 с.
4. Серов Г.В., Комиссаров А.А., Тихонов С.М. и др. Влияние раскисления на состав неметаллических включений низколегированной стали // *Новые огнеупоры*. 2018. № 12. С. 3 – 8.
5. Голубов В.А., Воронин А.А., Тетюева Т.В. и др. Происхождение неметаллических включений и пути снижения загрязненности ими металла // *Металлург*. 2005. № 4. С. 73 – 77.
6. Голубов В.А., Шуб Л.Г., Дерябин А.А., Усманов Р.Г. К вопросу о повышении эффективности внепечной обработки стали // *Металлург*. 2006. № 12. С. 59 – 61.
7. Михайлов Г.Г., Леонович Б.И., Кузнецов Ю.С. Термодинамика металлургических процессов и систем. – М.: ИД МИСиС, 2009. – 519 с.
8. Mikhailov G.G., Makrovets L.A., Samoilova O.V. Phase equilibria in a liquid metal of Fe–La–Ce–O system at 1600 °C // *Solid State Phenomena*. 2020. Vol. 299. P. 468 – 474.
9. Михайлов Г.Г., Макровец Л.А., Смирнов Л.А. Термодинамическое моделирование процессов взаимодействия лантана с компонентами металлических расплавов на основе железа // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2015. Т. 58. № 12. С. 877 – 884.
10. Mikhailov G.G., Makrovets L.A., Smirnov L.A. Thermodynamic modelling of rare-earth elements – oxygen interaction // *Mater. Sci. Forum*. 2016. Vol. 843. P. 39 – 45.
11. Minkova N., Aslanian S. Isomorphic substitutions in the CeO_2 – La_2O_3 system at 850 °C // *Cryst. Res. Technol*. 1989. Vol. 24. No. 4. P. 351 – 354.
12. Du Y., Yashima M., Koura T. etc. Measurement and calculations of the ZrO_2 – CeO_2 – $\text{LaO}_{1.5}$ phase diagram // *Calphad*. 1996. Vol. 20. No. 1. P. 95 – 108.
13. Fischer W.A., Hoffmann A. Das Zustandsschaubild Eisenoxydul–Aluminiumoxyd // *Arch. Eisenhüttenwes.* 1956. Vol. 27. No. 5. P. 343 – 346.
14. Rosenbach K., Schmitz J.A. Untersuchungen im Dreistoffsystem Eisen (II)-oxid–chrom (III)-oxid–tonerde // *Arch. Eisenhüttenwes.* 1974. Vol. 45. No. 12. P. 843 – 847.
15. Новохатский И.А., Белов Б.Ф., Горох А.В., Савинская А.А. К диаграмме фазовых равновесий системы FeO – Al_2O_3 // *Журнал физической химии*. 1965. Т. 39. № 11. С. 2806 – 2808.
16. Fritsche E.T., Tensmeyer L.G. Liquidus in the alumina-rich system La_2O_3 – Al_2O_3 // *J. Am. Ceram. Soc.* 1967. Vol. 50. No. 3. P. 167 – 168.
17. Mizuno M., Yamada T., Noguchi T. Phase diagram of the system Al_2O_3 – Ce_2O_3 at high temperature // *Yogyo-Kyokai-Shi*. 1975. Vol. 83. No. 2. P. 90 – 95.

18. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 1. Двойные системы / В.П. Барзаковский, Н.Н. Курцева, В.В. Лапин, Н.А. Торопов. – Л.: Наука, 1969. – 822 с.
19. Михайлов Г.Г., Самойлова О.В., Макровец Л.А., Смирнов Л.А. Термодинамическое моделирование изотерм растворимости кислорода в жидком металле системы Fe–Mg–Al–O // Изв. вуз. Черная металлургия. 2019. Т. 62. № 8. С. 639 – 645.
20. Park J.H., Todoroki H. Control of MgO·Al₂O₃ spinel inclusions in stainless steels // ISIJ Intern. 2010. Vol. 50. No. 10. P. 1333 – 1346.
21. Prox H., Hino M., Ban-Ya S. Assessment of Al deoxidation equilibrium in liquid iron // Tetsu-to-Hagané. 1997. Vol. 83. No. 12. P. 773 – 778.
22. Bůžek Z. Fundamental thermodynamic data on metallurgical reactions and interactions of elements in systems important for metallurgical theory and practice // Hutnické Aktuality. 1979. Vol. 20. No. 1 – 2. P. 3 – 111.
23. Балковой Ю.В., Алеев Р.А., Баканов В.К. Параметры взаимодействия первого порядка в расплавах на основе железа: обзорная информация. – М.: Ин-т «Черметинформация», 1987. – 42 с.
24. Wang L.J., Liu Y.Q., Wang Q., Chou K.C. Evolution mechanisms of MgO·Al₂O₃ inclusions by cerium in spring steel used in fasteners of high-speed railway // ISIJ Intern. 2015. Vol. 55. No. 5. P. 970 – 975.
25. Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of liquid dilute iron alloys // Metal Sci. 1974. Vol. 8. No. 1. P. 298 – 310.
26. Muhmond H.M., Fredriksson H. Graphite growth morphologies in high Al cast iron // Advances in the Science and Engineering of Casting Solidification: Proceedings of Symposium, 15–19 March 2015, Orlando, USA. – Orlando, USA: TMS, 2015. P. 323 – 330.

Поступила в редакцию 20 января 2020 г.
 После доработки 4 февраля 2020 г.
 Принята к публикации 7 февраля 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. VOL. 63. NO. 3-4, pp. 238–247.

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF LIQUID STEEL REFINING BY COMPLEX ALLOY CONTAINING La–Ce–Al

G.G. Mikhailov, L.A. Makrovets, O.V. Samoilova

South Ural State University (NRU), Chelyabinsk, Russia

Abstract. Alloys containing rare-earth metals (REM) are increasingly used in production of steels and alloys. After modification and microalloying of steel with REM, structure of primary metal is refined, its mechanical characteristics are upgraded, concentration of oxygen dissolved in liquid iron is decreased significantly, and originated non-metallic inclusions do not exceed several microns in size and are of predominantly globular shape. Due to relatively high cost of REM, it is proposed to calculate their consumption at each stage of technological process to determine optimal amount required for deoxidation or modification. In this work, thermodynamic modeling of phase equilibria in liquid metal of Fe–La–Ce–Al–O system has been performed. The authors provide a base of thermodynamic data of the system under study: temperature dependences of the equilibrium constants of reactions between the components, values of the first-order interaction parameters (according to Wagner) for elements in liquid iron, values of energy parameters of the theory of subregular (for oxide melt) and regular (for solid solution) ionic solutions. Based on coordinates of calculated isothermal (1600 °C) isostructural (0.01 wt. % aluminum) cross section of solubility surface of components in metal (SSCM) of the Fe–La–Ce–Al–O system, lanthanum and cerium flow diagrams were constructed for various initial oxygen concentrations (metal is pre-deoxidized with aluminum). It has been shown that costs of expensive REM used in microalloying and metal modification strongly depend on composition of the initial metal.

Keywords: thermodynamics, phase diagrams, deoxidation, lanthanum, cerium, aluminum, modeling.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-3-4-238-247

REFERENCES

1. Pan F., Zhang J., Chen H.L., Su Y.H., Kuo C.L., Su Y.H., Chen S.H., Lin K.J., Hsieh P.H., Hwang W.S. Effects of rare earth metals on steel microstructures. *Materials*. 2016, vol. 9, no. 6, pp. 417.
2. Smirnov L.A., Rovnushkin V.A., Oryshchenko A.S., Kalinin G.Yu., Milyuts V.G. Modification of steel and alloys with rare-earth elements. Part 1. *Metallurgist*. 2016, vol. 59, no. 11-12, pp. 1053–1061.
3. Ryabchikov I.V., Mizin V.G., Andreev V.V. *Kremniste ferrosplavy i modifikatory novogo pokoleniya. Proizvodstvo i primeneniye* [Siliceous ferroalloys and new generation modifiers. Production and application]. Chelyabinsk: Izd-vo Chelyabinskogo gos. un-ta, 2013, 295 p. (In Russ.).
4. Serov G.V., Komissarov A.A., Tikhonov S.M., Sidorova E.P., Kushnerev I.V., Mishnev P.A., Kuznetsov D.V. Effect of deoxidation on composition of non-metallic inclusions in low alloy steel. *Novye ognepurny*. 2018, no. 12, pp. 3–8. (In Russ.).
5. Golubtsov V.A., Voronin A.A., Tetyueva T.V., Roshchin V.E., Usmanov R.G. Origin of nonmetallic inclusions and ways of alleviating their contamination of steel. *Metallurgist*. 2005, vol. 49, no. 3-4, pp. 149–155.
6. Golubtsov V.A., Shub L.G., Deryabin A.A., Usmanov R.G. Treating steel outside the furnace more efficiently. *Metallurgist*. 2006, vol. 50, no. 11-12, pp. 634–637.
7. Mikhailov G.G., Leonovich B.I., Kuznetsov Yu.S. *Termodinamika metallurgicheskikh protsessov i sistem* [Thermodynamics of metallurgical processes and systems]. Moscow: ID MISiS, 2009, 519 p. (In Russ.).
8. Mikhailov G.G., Makrovets L.A., Samoilova O.V. Phase equilibria in a liquid metal of Fe–La–Ce–O system at 1600 °C. *Solid State Phenomena*. 2020, vol. 299, pp. 468–474. (In Russ.).
9. Mikhailov G.G., Makrovets L.A., Smirnov L.A. Thermodynamic modeling of lanthanum interaction processes using iron-based metallic melts. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2015, vol. 58, no. 12, pp. 877–884. (In Russ.).
10. Mikhailov G.G., Makrovets L.A., Smirnov L.A. Thermodynamic modelling of rare-earth elements – oxygen interaction. *Mater. Sci. Forum*. 2016, vol. 843, pp. 39–45.
11. Minkova N., Aslanian S. Isomorphic substitutions in the CeO₂–La₂O₃ system at 850 °C. *Cryst. Res. Technol*. 1989, vol. 24, no. 4, pp. 351–354.
12. Du Y., Yashima M., Koura T., Kakihana M., Yoshimura M. Measurement and calculations of the ZrO₂–CeO₂–LaO_{1.5} phase diagram. *Calphad*. 1996, vol. 20, no. 1, pp. 95–108.
13. Fischer W.A., Hoffmann A. Das Zustandsschaubild Eisenoxydul–Aluminiumoxyd. *Arch. Eisenhüttenwes.* 1956, vol. 27, no. 5, pp. 343–346. (In Germ.).
14. Rosenbach K., Schmitz J.A. Untersuchungen im Dreistoffsystem Eisen (II)-oxid–chrom (III)-oxid–tonerde. *Arch. Eisenhüttenwes.* 1974, vol. 45, no. 12, pp. 843–847. (In Germ.).
15. Novokhatskii I.A., Belov B.F., Gorokh A.V., Savinskaya A.A. To the diagram of phase equilibria of FeO–Al₂O₃ system. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1965, vol. 39, no. 11, pp. 2806–2808. (In Russ.).
16. Fritsche E.T., Tensmeyer L.G. Liquidus in the alumina-rich system La₂O₃–Al₂O₃. *J. Am. Ceram. Soc.* 1967, vol. 50, no. 3, pp. 167–168.

17. Mizuno M., Yamada T., Noguchi T. Phase diagram of the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_2\text{O}_3$ at high temperature. *Yogyo-Kyokai-Shi*. 1975, vol. 83, no. 2, pp. 90–95.
 18. Barzakovskii V.P., Kurtseva N.N., Lapin V.V., Toropov N.A. *Diagrammy sostoyaniya silikatnykh sistem. Spravochnik. Vyp. 1. Dvoynye sistemy* [State diagrams of silicate systems. Reference book. Vol. 1. Dual systems]. Leningrad: Nauka, 1969, 822 p. (In Russ.).
 19. Mikhailov G.G., Samoiloa O.V., Makrovets L.A., Smirnov L.A. Thermodynamic modeling of isotherms of oxygen solubility in liquid metal of Fe – Mg – Al – O system. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019, vol. 62, no. 8, pp. 639–645. (In Russ.).
 20. Park J.H., Todoroki H. Control of $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ spinel inclusions in stainless steels. *ISIJ Intern.* 2010, vol. 50, no. 10, pp. 1333–1346.
 21. Prox H., Hino M., Ban-Ya S. Assessment of Al deoxidation equilibrium in liquid iron. *Tetsu-to-Hagané*. 1997, vol. 83, no. 12, pp. 773–778.
 22. Bůžek Z. Fundamental thermodynamic data on metallurgical reactions and interactions of elements in systems important for metallurgical theory and practice. *Hutnické Aktuality*. 1979, vol. 20, no. 1-2, pp. 3–111.
 23. Balkovoi Yu.V., Aleev R.A., Bakanov V.K. *Parametry vzaimodeistviya pervogo poryadka v rasplavakh na osnove zheleza: obzornaya informatsiya* [First-order interaction parameters in iron-based melts: Overview]. Moscow: In-t “Chermetinformatsiya”, 1987, 42 p. (In Russ.).
 24. Wang L.J., Liu Y.Q., Wang Q., Chou K.C. Evolution mechanisms of $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ inclusions by cerium in spring steel used in fasteners of high-speed railway. *ISIJ Intern.* 2015, vol. 55, no. 5, pp. 970–975.
 25. Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of liquid dilute iron alloys. *Metal Sci.* 1974, vol. 8, no. 1, pp. 298–310.
 26. Muhmond H.M., Fredriksson H. Graphite growth morphologies in high Al cast iron. In: *Advances in the Science and Engineering of Casting Solidification: Proc. of Symposium, 15–19 March 2015, Orlando, USA*. Orlando, USA: TMS, 2015, pp. 323–330.
- Funding.** The work was financially supported by the Government of the Russian Federation (Order No. 211 of March 16, 2013), Agreement No. 02.A03.21.0011.
- Information about the authors:**
- G.G. Mikhailov**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Chair of Material Science and Physical Chemistry of Materials (mikhailovgg@susu.ru)
- L.A. Makrovets**, Engineer of the Chair of Materials Science and Physical Chemistry of Materials (makrovetcla@susu.ru)
- O.V. Samoiloa**, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher of the Chair of Materials Science and Physical Chemistry of Materials (samoylova_o@mail.ru)

Received January 20, 2020

Revised February 4, 2020

Accepted February 7, 2020

УДК 669:541.1

ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЕ СПЛАВЫ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ*

Ремпель А.А., академик РАН, д.ф.-м.н., профессор, директор (rempel.imet@mail.ru)

*Гельчинский Б.Р., д.ф.-м.н., профессор, заведующий лабораторией порошковых,
композиционных и наноматериалов (brg47@list.ru)*

Институт металлургии УрО РАН
(620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101)

Аннотация. В последние годы уникальные физико-механические свойства высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) являются предметом повышенного внимания исследователей. Изучение термодинамических характеристик таких материалов может представлять интерес для формулировки принципов формирования структур с необходимыми функциональными характеристиками. Поскольку процессы структуро- и фазообразования, а также диффузионная подвижность атомов, механизм формирования механических свойств и термическая стабильность существенно отличаются от аналогичных процессов в традиционных сплавах, ВЭС выделены в особую группу материалов. Особенно интересны высокоэнтропийные сплавы на основе переходных тугоплавких металлов, таких как Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta и W. Легкие металлы, такие как Al, Cu и Ni, выбираются для уменьшения плотности, а тугоплавкие, такие как Nb, Ta и W, отвечают, прежде всего, за прочностные характеристики всего материала. В работе представлен краткий обзор результатов исследования высокоэнтропийных сплавов в новой лаборатории ИМЕТ УрО РАН в 2019 г. Изучены две группы сплавов: ВЭС типа AlNbTiVZr, содержащие легкоплавкий алюминий, и ВЭС типа (Ti,V)ZrNbHf(Ta,W), содержащие исключительно тугоплавкие переходные металлы. При вариации соотношения компонентов в первой группе ВЭС установлены пределы существования неупорядоченных областей твердого раствора и интерметаллических соединений, характерных для данной системы. Для второй группы ВЭС сделан прогноз фазового состава, свойств и структуры на основе квантово-химических расчетов с привлечением первопринципной молекулярной динамики. Прогноз показал возможность или маловероятность формирования неупорядоченного твердого раствора в вышеупомянутых системах в присутствии или отсутствии конкретных химических элементов.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, синтез, функциональные свойства, применение, компьютерное моделирование.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-3-4-248-253

ВВЕДЕНИЕ

Термин «высокоэнтропийные сплавы» (ВЭС) относится к сплавам, состоящим из большого количества компонентов (часто не менее пяти) в равных или почти равных долях. При этом полагают, что высокая энтропия смешения многокомпонентного сплава является основным фактором, обеспечивающим формирование однофазного твердого раствора, причем такой твердый раствор будет обладать высокими эксплуатационными характеристиками. Начиная с 2000-х годов уникальные физико-механические свойства ВЭС являются предметом повышенного внимания исследователей [1 – 3]. Изучение термодинамических характеристик таких материалов может представлять интерес для формулировки принципов формирования структур с необходимыми функциональными характеристиками [3 – 7]. Поскольку процессы структуро- и фазообразования, а также диффузионная

подвижность атомов, механизм формирования физико-механических свойств и термическая стабильность существенно отличаются от аналогичных процессов в традиционных сплавах, ВЭС выделены в особую группу. Главная особенность большинства ВЭС заключается в формировании однофазного стабильного термодинамически устойчивого и высокопрочного твердого раствора замещения преимущественно с высокосимметричными решетками, часто ГЦК или ОЦК [2]. Обычно многокомпонентные системы являются многофазными структурами, в которых упорядоченные фазы сосуществуют с неупорядоченными фазами твердого раствора. А ВЭС, в идеале, представляет собой твердый раствор с одним неупорядоченным состоянием [8]. Известно, что типичные ОЦК ВЭС состоят из элементов, которые образуют ОЦК структуру при атмосферном давлении [1]. Особенно интересны высокоэнтропийные сплавы на основе переходных тугоплавких металлов, таких как Nb, Ta, Ti, V, W и Zr. Выбор сплава на основе пяти компонентов системы AlNbTiVZr основывается на уникальности свойств каждого элемента. Легкие металлы, такие как Al и Ti, выбираются для уменьшения плотности и улучшения пластичности [1], тугоплавкие, такие как

* Авторы благодарны Красикову С.А., Жилиной Е.М., Осинкиной Т.В., Русских А.С., Балякину И.А. за работу над проектом и полученные результаты.

Работы велись по госзаданию ИМЕТ УрО РАН.

Работа частично поддержана грантом РФФИ № 19-13-50348.

Nb, V и Zr, отвечают за тугоплавкие и прочностные характеристики материала. Несмотря на то, что Al это ГЦК-металл, он, в свою очередь, обладает большой растворимостью во многих ОЦК-металлах и может стабилизировать неупорядоченную структуру с пространственной группой $Im\bar{3}m$. Для исследования фазообразования в ВЭС используют параметры, которые заключаются в выявлении граничных условий, определяющих стабильность и тип фаз.

В предлагаемом обзоре прогнозирование свойств и структуры сплава рассмотрено, в первую очередь, на примере твердых растворов следующих составов: $AlNbTiVZr_{0,25}$; $AlNbTiVZr_{0,5}$; $AlNbTiVZr$; $AlNbTiVZr_{1,25}$, поскольку для них выполнены расчеты феноменологических параметров, выявлены граничные условия, определяющие стабильность и тип фаз.

Во вторую очередь методом первопринципной молекулярной динамики рассчитаны структурные и динамические характеристики многокомпонентных расплавов. На основе данных о структуре расплава сделаны выводы о возможности или маловероятности формирования неупорядоченного твердого раствора в системах $TiZrNbHfTa$, $VZrMoHfW$ и $VZrNbHfTa$.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ

СПЛАВОВ

Расчет фазовых диаграмм по методу CALPHAD широко и успешно применяется в материаловедении десятилетиями [3]. При использовании метода CALPHAD интегральная энергия Гиббса, включая энтальпию и энтропию каждой фазы, термодинамически моделируется и оценивается как функция температуры, давления и состава в системах низкого порядка. Термодинамические равновесия определяются минимизацией энергии Гиббса всей системы, включая все возможные фазы. Используя конкретный вычислительный инструмент CALPHAD (например Thermo-Calc [3, 8]) вместе с самосогласованной термодинамической базой данных, термодинамические свойства и фазовые равновесия в бинарной и тройной, а также многокомпонентных системах могут быть рассчитаны на основе гиббсовской термодинамики [3].

Прогнозирование свойств и структуры сплава рассматривается на примере твердых растворов $AlNbTiVZr_{0,25}$, $AlNbTiVZr_{0,5}$, $AlNbTiVZr$, $AlNbTiVZr_{1,25}$ с помощью критериев фазообразования для высокоэнтропийных сплавов, основанных на модифицированных правилах Юм-Розери и термодинамических параметрах [4 – 7]:

– энтальпии смешения (ΔH_{mix})

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N 4\Delta H_{ij} c_i c_j,$$

где ΔH_{ij} – энтальпия смешения бинарного эквиатомного ij сплава, $c_i(j)$ – доля i -го (j -го) компонента;

– энтропии смешения (ΔS_{mix})

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^N c_i \ln(c_i),$$

где R – универсальная газовая постоянная;

– разнице в атомных размерах (δ)

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^N c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2},$$

где r_i – атомный радиус i -го элемента, \bar{r} – взвешенный средний радиус (с учетом атомных долей);

– обобщенном термодинамическом параметре (Ω), определяемом как энтропийный параметр для средней температуры плавления элементов [7]

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{\Delta H_{mix}},$$

где T_m – средняя температура плавления многокомпонентной системы. Параметр Ω может выступать в качестве достаточно достоверного «инструмента» для разделения между образованием твердых растворов или интерметаллидных фаз в многокомпонентных системах [3]. Высокое значение параметра Ω ($\Omega > 1,1$) и малая величина δ_r ($\delta_r < 6,6$) предсказывают формирование твердых растворов в ВЭС [3];

– температуре плавления многокомпонентной системы

$$T_m = \sum_{i=1}^n c_i (T_m)_i,$$

где $(T_m)_i$ – температуры плавления i -го компонента системы.

Согласно анализу энтропийного фактора и литературным данным [3 – 7], твердые растворы $AlNbTiVZr$, т. е. ВЭС, образуются при значениях $\delta \leq 6,6$; $\Omega \geq 1,1$ [9]; $-22 \leq \Delta H_{mix} \leq 7$ кДж/моль, $11 \leq \Delta S_{mix} \leq 19,5$ Дж/моль [2].

По правилу Юм-Розери [3, 10] концентрация валентных электронов (VEC) предсказывает тип кристаллической решетки. Так, при $VEC \geq 8,0$ формируется однофазная ГЦК структура, при $6,87 \leq VEC < 8,0$ ОЦК и ГЦК фазы сосуществуют вместе, при $VEC < 6,87$ наблюдается однофазная ОЦК структура [1]. Концентрация валентных электронов рассчитывается по следующей формуле:

$$VEC = \sum_{i=1}^n c_i (VEC)_i,$$

где $(VEC)_i$ – концентрация валентных электронов i -го элемента.

Еще одним методом анализа высокоэнтропийных сплавов является первопринципная молекулярная динамика (abinitio molecular dynamics или AIMD). В работе [11] показано, что существует корреляция между парциальными радиальными функциями распределения (partial radial distribution functions или PRDFs), по-

лученными AIMD для многокомпонентной металлической системы в жидком состоянии, и фазовым составом системы данного состава при температуре ниже температуры плавления этой системы. Вышеупомянутая корреляция заключается в том, что если для N -компонентной системы все $N \times \frac{N-1}{2}$ PRDFs близки друг к другу, то вероятность формирования однофазного неупорядоченного раствора в такой системе велика.

AIMD дает возможность получить информацию о траекториях каждого атома, следовательно позволяет рассчитывать PRDFs:

$$g_{ab}(r_n) = \frac{V}{N_a N_b} \sum_{i=1}^{N_a} \sum_{j=1}^{N_b} \frac{\delta(r_{ij})}{4\pi r_n^2 \Delta r},$$

где V – объем сверхъядчейки; $N_{a(b)}$ – число атомов типа $a(b)$; $r_n = n\Delta r$; n – натуральное число; Δr – пространственный шаг; r_{ij} – расстояние между i -ым и j -ым атомами; δ – функция, равная единице, если $r_n \leq r_{ij} < r_{n+1}$, и равная нулю во всех других случаях.

Из PRDFs могут быть рассчитаны парциальные координационные числа

$$Z_{ab} = c_b \rho \int_0^{r_{\min}} g(r)_{ab} 4\pi r^2 dr,$$

где c_b – доля атомов b -типа; ρ – средняя численная плотность; r_{\min} – положение первого минимума на функции $g_{ab}(r)$.

На основе парциальных координационных чисел могут быть рассчитаны параметры ближнего химического порядка Уоррена-Каули

$$\alpha_{ab} = 1 - \frac{Z_{ab}}{Z_{a-total} c_b}.$$

Помимо информации о структуре расплава, AIMD позволяет анализировать динамические свойства моделируемых систем. Для многокомпонентных расплавов интерес представляет коэффициент диффузии каждого компонента в отдельности. Коэффициент диффузии был рассчитан двумя способами – по соотношению Грина-Кубо и по наклону линейной части зависимости среднеквадратичного смещения атомов от времени.

Для расчета коэффициента диффузии по формуле Грина-Кубо для каждого сорта атомов рассчитывалась автокорреляционная функция скорости (АКФС)

$$\Psi_i(t_n) = \frac{1}{T_{\max} - T_{VACF}} \sum_{t_m=0}^{T_{\max}-T_{VACF}} v_i(t_m)v_i(t_m + t_n)\Delta t,$$

где T_{\max} – время расчета AIMD траекторий; T_{VACF} – отрезок времени, на котором рассматривается АКФС; v_i – скорость i -го атома. АКФС были рассчитаны для каждого атома и затем усреднены по атомам каждого сорта.

Коэффициент диффузии может быть получен из АКФС следующим образом:

$$D_a = \frac{1}{3} \int_0^{T_{VACF}} \Psi_a(t) dt.$$

Зависимость среднеквадратичного смещения атомов от времени рассчитывается по уравнению

$$MSD_i(t_n) = \frac{1}{T_{\max} - T_{MSD}} \sum_{t_m=0}^{T_{\max}-T_{MSD}} [r_i(t_m)r_i(t_m + t_n)]^2 \Delta t,$$

где T_{MSD} – отрезок времени, на котором рассматривается среднеквадратичное смещение.

По данной зависимости коэффициент диффузии может быть найден как тангенс угла наклона линейного участка, деленный на шесть.

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ СИСТЕМЫ AL, TI, Zr, NB И V

Результаты вычислений для композиций AlNbTiVZr_x ($x = 0,25; 0,50; 1,00; 1,25$) представлены в табл. 1. По показаниям параметров δ_r и ΔH_{mix} , которые удовлетворяют условиям $\delta_r \leq 6,6$; $-22 \leq \Delta H_{mix} \leq 7$ кДж/моль [2], вероятность образования неупорядоченного устойчивого твердого раствора очень высока.

Энтальпии смешения бинарных систем ΔH_{ij} , рассчитанные по теории Миедемы, а также атомный радиус (r), концентрация валентных электронов (VEC), температура плавления (T_m) представлены в табл. 2 и 3 соответственно.

Вероятность образования твердого раствора вместо Al-содержащих интерметаллидов определяется параметрами: $\delta < 5,3$; $\Omega = 1,4 - 1,7$ ($\delta < 6,6$ и $\Omega > 1,1$ – критерии образования твердого раствора [9]) и $VEC = 4,2$ ($VEC < 6,87$ [10]). Как видно из табл. 1 – 3, теоретический анализ высокоэнтропийных сплавов AlNbTiVZr_x ($x = 0,25; 0,50; 1,00; 1,50$) прогнозирует однофазную структуру на основе неупорядоченной ОЦК решетки.

Получение ВЭС аллюминотермическим способом ранее не исследовалось, метод апробируется впервые и основывается на полученном опыте при исследовании

Таблица 1

Рассчитанные параметры ΔH_{mix} , ΔS_{mix} , δ , T_m и Ω

Table 1. Calculated parameters of ΔH_{mix} , ΔS_{mix} , δ , T_m and Ω

Состав	ΔH_{mix} , кДж/моль	ΔS_{mix} , Дж/моль·К	δ_r	T_m , К	Ω
AlNbTiVZr _{0,25}	-17,5	13,4	5,3	1987	1,5
AlNbTiVZr _{0,5}	-17,9	13,2	4,0	1936	1,4
AlNbTiVZr	-18,3	13,6	4,0	1944	1,5
AlNbTiVZr _{1,25}	-18,7	13,8	4,0	1967	1,5

Таблица 2

Энтальпии смешения (кДж/моль) бинарных систем [13]

Table 2. Enthalpies of mixing (kJ/mol) of binary systems [13]

Элемент	Al	Ti	V	Nb	Zr
Al	–	–30,481	–16	–18	–44
Ti	–30,481	–	–1,65	1,975	–0,222
V	–16	–1,65	–	–1,034	–3,629
Nb	–18	1,975	–1,034	–	3,945
Zr	–44	–0,222	–3,629	3,945	–

ях совместного алюминотермического восстановления в системах с титаном, цирконием, ниобием и танталом [18 – 20]. Известные из предыдущих работ [18 – 20] свойства бинарных состояний элементов системы Al–Nb–Ti–V–Zr, а также база данных TCSDIN позволили с помощью программы Thermo-Calc-2019a в рамках метода CALPHAD [21] построить бинарные фазовые диаграммы. Построенные фазовые диаграммы показывают, что титан и цирконий (IV группа) так же, как и ниобий и ванадий (V группа), имеют полную растворимость друг в друге [2]. При этом циркон и титан, так же, как и ниобий и ванадий, существуют в ОЦК-фазе в области высоких температур (до 1600 °С) и во всем твердотельном диапазоне (до 2000 °С) соответственно. Во многих ОЦК-металлах алюминий растворим и может стабилизировать неупорядоченную структуру ОЦК-типа [1]. Эта комбинация элементов демонстрирует сильные тенденции к упорядочению из-за присутствия алюминия, а также демонстрирует тенденции разделения из-за положительных параметров взаимодействия между цирконом и ниобием и между титаном и ниобием. Добавление алюминия как в цирконий, так и в титан также способствует образованию не только фаз ОЦК-типа, но и большого количества интерметаллидов [4].

Поскольку высокотемпературная ОЦК-фаза преобладает в исследуемых элементах, а также в их сплавах, вероятность одиночной фазы с высокой энтропией очень высока. Составы $AlNbTiVZr_x$ ($x = 0,25; 0,50; 1,00; 1,25$) соответствуют всем вышеперечисленным критериям, установленным для оценки того, может ли данная комбинация элементов сформировать ВЭС.

По результатам теоретического анализа можно с большей вероятностью прогнозировать, что сплавы на основе $AlNbTiVZr$ представляют собой неупорядоченные однофазные твердые растворы со структурой ОЦК-типа.

РЕЗУЛЬТАТЫ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

СПЛАВОВ ТУГОПЛАВКИХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Методом AIMD рассчитаны парциальные радиальные функции распределения атомов (PRDF) для жидких

Таблица 3

Характеристики составляющих элементов [12 – 17]

Table 3. Characteristics of the constituent elements [12 – 17]

Элемент	Al	Nb	Ti	V	Zr
$r, \text{Å}$	1,43	1,43	1,45	1,31	1,59
VEC	3	5	4	5	4
T_m, K	933,3	2750	1941	1910	2128

многокомпонентных систем $TiZrHfNbTa$ и $VZrMoHfW$ при температурах 2773 и 2944 К [22]. Полученные PRDFs свидетельствуют об отсутствии «привилегированных» пар атомов, что находится в согласии с тем, что обе системы удовлетворяют термодинамическим критериям формирования ВЭС. Однако видно сильное различие в положениях первых пиков для системы $VZrMoHfW$, что свидетельствует о нарушении геометрического критерия формирования ВЭС. Это также находится в согласии с полуэмпирическим расчетом величины δ для данной системы [23].

Также для данной системы были рассчитаны [22] параметры ближнего порядка Уоррена-Каули. Они, вместе с параметрами парциальных радиальных функций распределения, приведены в табл. 4.

Из анализа данной таблицы видно, что параметры Уоррена-Каули для всех пар вида $V-Me$ (где Me – это металлы Zr, Nb, Hf или Ta) положительны. Следовательно атомы ванадия стремятся «оттолкнуться» от всех других атомов, что может помешать формированию однофазного неупорядоченного твердого раствора в данной системе.

Выводы

По результатам термодинамических расчетов установлено, что сплавы на основе $AlNbTiVZr$ представляют собой неупорядоченные однофазные твердые растворы со структурой ОЦК-типа. По результатам квантово-химических расчетов выявлены особенности в структуре и динамике многокомпонентных расплавов $TiZrNbHfTa$, $VZrNbHfTa$, $VZrMoHfW$. Первый из указанных сплавов может при охлаждении ниже температуры плавления кристаллизоваться в высокоэнтропийное твердое состояние, т. е. образовать ВЭС.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Yang X., Zhang Y., Liaw P.K. Microstructure and compressive properties of $NbTiVTaAl_x$ high entropy alloys // Procedia Engineering. 2012. Vol. 36. P. 292 – 298.
2. Черниченко П.С. Влияние термомеханической обработки на структуру и механические свойства высокоэнтропийного сплава типа $CoCrFeNiMn$, содержащего Al и C: Выпускная квалификационная работа ... канд. тех. наук. – Белгород: НИУ БелГУ, 2018.

Таблица 4

Структурные характеристики системы VZrNbHfTa

Table 4. Structural characteristics of the VZrNbHfTa system

Атомная пара	AIMD		
	положение первого пика, пм	парциальное координационное число	параметр ближнего порядка
V-V	248	2,4414	-0,0081
V-Zr	279	2,4666	-0,0185
V-Nb	273	2,3752	0,0193
V-Hf	285	2,4313	-0,0037
V-Ta	267	2,3945	0,0113
Zr-V	-	-	0,1358
Zr-Zr	304	3,1747	-0,1123
Zr-Nb	298	2,9871	-0,0465
Zr-Hf	310	2,9350	-0,0283
Zr-Ta	298	2,7079	0,0513
Nb-V	-	-	0,1229
Nb-Zr	-	-	-0,1031
Nb-Nb	279	2,8293	-0,0448
Nb-Hf	292	2,8792	-0,0632
Nb-Ta	292	2,4694	0,0881
Hf-V	-	-	0,1309
Hf-Zr	-	-	-0,0491
Hf-Nb	-	-	-0,0292
Hf-Hf	304	2,9823	-0,0660
Hf-Ta	298	2,7602	0,0134
Ta-V	-	-	0,0892
Ta-Zr	-	-	-0,0300
Ta-Nb	-	-	0,0607
Ta-Hf	-	-	-0,0499
Ta-Ta	285	2,8131	-0,0700

3. Юрченко Н.Ю. Разработка и исследование высокоэнтропийных сплавов с высокой удельной прочностью на основе системы Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr: Автореф. дис. ... канд. тех. наук. – Екатеринбург: УрФУ, 2019. – 20 с.
4. Vishwanadh B., Sarkar N., Gangil S. etc. Synthesis and microstructural characterization of a novel multicomponent equiatomic ZrNbAlTiV high entropy alloy // Scripta Materialia. 2016. Vol. 124. P. 146 – 150.
5. Sun X., Zhang H., Lu S. etc. Phase selection rule for Al-doped CrMnFeCoNi high-entropy alloys from first-principles // Acta Materialia. 2017. Vol. 140. P. 366 – 374.

6. Zhang Y., Lu Z.P., Ma S.G. etc. Guidelines in predicting phase formation of high-entropy alloys // MRS Communications. 2014. Vol. 4. No. 2. P. 57 – 62.
7. Gao M.C., Yeh J.-W., Liaw P.K., Zhang Y. High-Entropy Alloys. – Switzerland: Springer International Publishing, 2016. – 13 p.
8. Yang X., Zhang Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multicomponent alloys // Materials Chemistry and Physics. 2012. Vol. 132. P. 233 – 238.
9. Guo S., Ng C., Lu J., Lu C.T. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys // Journal of Applied Physics. 2011. Vol. 109. Article 103505.
10. Jiang L., Lu Y.P., Jiang H. etc. Formation rules of single phase solid solution in high entropy alloys // Mater. Sci. Technol. 2016. Vol. 32. No. 6. P. 588 – 592.
11. Gao M.C., Alman D.E. Searching for next single-phase high-entropy alloy compositions // Entropy. 2013. Vol. 15. No. 12. P. 4504 – 4519.
12. Singraber A., Morawietz T., Behler J., Dellago C. Parallel multi-stream training of high-dimensional neural network potentials // Journal of Chemical Theory and Computation. 2019. Vol. 15. No. 5. P. 3075 – 3092.
13. Dębski A., Dębski R., Gašior W. New features of Entall database: comparison of experimental and model formation enthalpies // Archives of Metallurgy and Materials. 2014. Vol. 59. No. 4. P. 1337 – 1343.
14. The periodic table of the elements [Electronic resource]. URL: <https://www.webelements.com> (дата обращения 07.09.2019).
15. Информационный ресурс по свойствам материалов [Электронный ресурс]. URL: <http://thermalinfo.ru/svoystva-materialov/metally-i-splavy/temperatura-plavleniya-i-kipeniya-metallov-plotnost-i-teploprovodnost>.
16. Инженерный справочник DPVA [Электронный ресурс]. URL: <https://dpva.ru/Guide/GuidePhysics/Length/AtomicRadius/> (дата обращения 21.11.2019).
17. Thermo-Calc Software [Electronic resource]. Sweden, 2019. URL: <https://www.thermocalc.com/> (дата обращения 21.11.2019).
18. Жилина Е.М., Красиков С.А., Агафонов С.Н. и др. Термодинамические и кинетические особенности совместного алюминотермического восстановления титана и циркония из оксидов // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 45. № 1. С. 130 – 135.
19. Ведмидь Л.Б., Красиков С.А., Жилина Е.М. и др. Эволюция фазообразования при алюминотермическом восстановлении титана и циркония из оксидов // Расплавы. 2018. № 3. С. 330 – 335.
20. Осинкина Т. В., Красиков С.А., Жилина Е.М. и др. Влияние ниобия и тантала на особенности фазообразования при металлотермическом взаимодействии алюминия с диоксидом титана // Расплавы. 2018. № 5. С. 553 – 560.
21. Allibert M., Gaye H., Geiseler J. etc. Slag Atlas. 2nd edition. – Germany: Verlag Stahleisen GmbH, 1995. – 616 p.
22. Balyakin I.A., Gelchinski B.R., Rempel A.A. Ab initio molecular dynamics study of TiZrNbHfTa and VZrMoHfW liquid alloys // Mater. Today Commun. 2019. Vol. 21. Article 100627.
23. Zhang Y., Guo S., Liu C.T., Yang X. Phase formation rules // High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications. Springer International Publishing, 2016. P. 21 – 49.

Поступила в редакцию 2 марта 2020 г.
 После доработки 16 апреля 2020 г.
 Принята к публикации 17 апреля 2020 г.

HIGH-ENTROPY ALLOYS: PREPARATION, PROPERTIES AND PRACTICAL APPLICATION

A.A. Rempel¹, B.R. Gel'chinskii

Institute of Metallurgy, Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia

Abstract. In recent years, the unique physicommechanical properties of high-entropy alloys (HEA) have been the subject of increased attention of researchers. The study of the thermodynamic characteristics of such

materials may be of interest for formulating the principles of formation of structures with the necessary functional characteristics. Since the processes of structure and phase formation, as well as the diffusion mobility of atoms, the mechanism of formation of mechanical properties and thermal stability are significantly different from similar processes in traditional alloys, that is why HEA are allocated to a special group of materials. Of particular interest are high-entropy alloys based on transition refractory metals such as Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, and W. Light metals such as Al, Cu, Ni, and Co are usually selected to reduce the mass density; refractory ones such as Nb, Ta and W, are primarily responsible for the strength characteristics of the entire material. The paper provides a brief overview of results of the study of high-entropy alloys in the new laboratory of Institute of Metallurgy of UB RAS in 2019. Two groups of alloys were studied: HEA of the AlNbTiVZr type containing low-melting aluminum and HEA of the (Ti, V) ZrNbHf (Ta, W) type containing exclusively refractory transition metals. By varying the ratio of components in the first group of HEA, the existence limits of disordered regions of solid solution and intermetallic compounds characteristic of this system were established. For the second group of HEA, a forecast is made of the phase composition, properties and structure based on quantum-chemical calculations involving first-principle molecular dynamics. The forecast showed the possibility or unlikely formation of a disordered solid solution in the above systems with the presence or absence of specific chemical elements.

Keywords: high-entropy alloys, synthesis, functional properties, application, computer simulation.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-3-4-248-253

REFERENCES

1. Yang X., Zhang Y., Liaw P.K. Microstructure and compressive properties of NbTiVTaAlx high-entropy alloys. *Procedia Engineering*. 2012, vol. 36, pp. 292–298.
2. Chernichenko R.S. *Vliyanie termomekhanicheskoi obrabotki na strukturu i mekhanicheskie svoystva vysokoentropiinogo splava tipa CoCrFeNiMn, sodержashchego Al i S: diss. ...kand. tekhn. nauk* [The effect of thermomechanical processing on the structure and mechanical properties of a high-entropy CoCrFeNiMn type alloy containing Al and C: Cand. Tech. Sci. Diss.]. Belgorod: 2018, 102 p. (In Russ.).
3. Yurchenko N.Yu. *Razrabotka i issledovanie vysokoentropiinykh splavov s vysokoi udel'noi prochnost'yu na osnove sistemy Al–Cr–Nb–Ti–V–Zr: avtoref. dis. ... kand. tekhn. nauk* [Development and research of high-entropy alloys with high specific strength based on the Al–Cr–Nb–Ti–V–Zr system: Extended Abstract of Cand. Sci. Diss.]. Ekaterinburg: 2019, 20 p. (In Russ.).
4. Vishwanadh B., Sarkar N., Gangil S., Singh S., Tewari R., Dey G.K., Banerjee S. Synthesis and microstructural characterization of a novel multicomponent equiatomic ZrNbAlTiV high-entropy alloy. *Scripta Materialia*. 2016, vol. 124, pp. 146–150.
5. Sun X., Zhang H., Lu S., Ding X., Wang Y., Vitos L. Phase selection rule for Al-doped CrMnFeCoNi high-entropy alloys from first-principles. *Acta Materialia*. 2017, vol. 140, pp. 366–374.
6. Zhang Y., Lu Z.P., Ma S.G., Liaw P.K., Tang Z., Cheng Y.Q., Gao M.C. Guidelines in predicting phase formation of high-entropy alloys. *MRS Communications*. 2014, vol. 4, no. 2, pp. 57–62.
7. Gao M.C., Yeh J.-W., Liaw P.K., Zhang Y. *High-Entropy Alloys*. Switzerland: Springer International Publishing, 2016, 13 p.
8. Yang X., Zhang Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multicomponent alloys. *Materials Chemistry and Physics*. 2012, vol. 132, pp. 233–238.
9. Guo S., Ng C., Lu J., Lu C.T. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys. *Journal of Applied Physics*. 2011, vol. 109, article 103505.
10. Jiang L., Lu Y.P., Jiang H. etc. Formation rules of single phase solid solution in high entropy alloys. *Material Science and Technology*. 2016, vol. 32, no. 6, pp. 588–592.
11. Gao M.C., Alman D.E. Searching for next single-phase high-entropy alloy compositions. *Entropy*. 2013, vol. 15, no. 12, pp. 4504–4519.
12. Singraber A., Morawietz T., Behler J., Dellago C. Parallel multi-stream training of high-dimensional neural network potentials. *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2019, vol. 15, no. 5, pp. 3075–3092.
13. Dębski A., Dębski R., Gašior W. New features of Entall database: comparison of experimental and model formation enthalpies. *Archives of Metallurgy and Materials*. 2014, vol. 59, no. 4, pp. 1337–1343.
14. *The periodic table of the elements*. Electronic resource. Available at URL: <https://www.webelements.com> (Accessed 07.09.2019).
15. *Informatsionnyi resurs po svoystvam materialov* [Information resource on materials properties]. Electronic resource. Available at URL: <http://thermalinfo.ru/svoystva-materialov/metally-i-splavy/temperatura-plavleniya-i-kipeniya-metallov-plotnost-i-teploprovodnost>. (Accessed 15.11.2019) (In Russ.).
16. *Inzhenernyi spravochnik DPVA* [DPVA Engineering Reference]. Electronic resource. Available at URL: <https://dpva.ru/Guide/Guide-Physics/Length/AtomicRadius/> (Accessed 21.11.2019). (In Russ.).
17. *Thermo-Calc Software*. Electronic resource. Available at URL: <https://www.thermocalc.com/> (Accessed 21.11.2019).
18. Zhilina E.M., Krasikov S.A., Agafonov S.N., Vedmid' L.B., Zhidovinova S.V. Thermodynamic and kinetic features of joint aluminothermic reduction of titanium and zirconium from oxides. *Butlerovskie soobshcheniya*. 2016, vol. 45, no. 1, pp. 130–135. (In Russ.).
19. Vedmid' L.B., Krasikov S.A., Zhilina E.M., Nikitina E.V., Evdokimova I.V., Merkushev A.G. Evolution of phase formation during the aluminothermic reduction of titanium and zirconium from oxides. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2018, vol. 2018, no. 8, pp. 733–736.
20. Osinkina T.V., Krasikov S.A., Zhilina E.M., Agafonov S.N., Vedmid' L.B., Zhidovinova S.V. Influence of niobium and tantalum on the phase formation during the metallothermic interaction of aluminum with titanium dioxide. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2019, vol. 2019, no. 2, pp. 85–89.
21. Allibert M., Gaye H., Geiseler J. etc. *Slag Atlas*. 2nd ed. Germany: Verlag Stahleisen GmbH, 1995, 616 p.
22. Balyakin I. A., Gelchinski B. R., Rempel A.A. Ab initio molecular dynamics study of TiZrNbHfTa and VZrMoHfW liquid alloys. *Materials Today Communications*. 2019, vol. 21, article 100627.
23. Zhang Y., Guo S., Liu C.T., Yang X. Phase formation rules. In: *High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications*. Springer International Publishing, 2016, pp. 21–49.

Acknowledgements. The authors are grateful to Krasikov S.A., Zhilina E.M., Osinkina T.V., Russkikh A.S., and Balyakin I.A. for their participation in the work.

Funding. The work was carried out on the state assignment of Institute of Metallurgy, UB RAS and was partially supported by the RFBR grant No. 19-13-50348.

Information about the authors:

A.A. Rempel, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Academician, Director (rempe1.imet@mail.ru1)

B.R. Gel'chinskii, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Head of the Laboratory of Powder, Composite and Nanomaterials (brg47@list.ru)

Received March 2, 2020

Revised April 16, 2020

Accepted April 17, 2020

УДК 669.04:544

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ СОСТАВОВ ДУПЛЕКСНЫХ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ

Казаков А.А.¹, д.т.н., профессор, заведующий лабораторией «Металлургическая экспертиза»

Житенев А.И.¹, инженер (zhitenev@thixomet.ru)

Федоров А.С.¹, инженер

Фомина О.В.², к.т.н., начальник научно-производственного комплекса

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

(195251, Россия, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29)

² ЦНИИ КМ «Прометей» имени академика И.В. Горынина НИЦ «Курчатовский институт»

(191015, Россия, Санкт-Петербург, ул. Шпалерная, д. 49)

Аннотация. В настоящее время в нефтехимической промышленности широко используются дуплексные коррозионностойкие стали (Duplex Stainless Steel, DSS), в которых аустенит и феррит находятся в равных долях, что обеспечивает благоприятное сочетание механических свойств наряду с высокой коррозионной стойкостью этих сталей. Разработка новых составов DSS – это поиск компромисса. Повышение содержания хрома в стали обеспечивает ее более высокую коррозионную стойкость, однако для сохранения фазового баланса увеличивают концентрацию никеля, который вызывает образование нежелательной σ -фазы. Чтобы исключить появление данной фазы, никель заменяют азотом, который провоцирует образование неблагоприятных нитридов хрома. В настоящей работе рассмотрены термодинамические критерии для обоснованного выбора состава перспективных дуплексных коррозионностойких сталей: при температуре начала горячей пластической деформации аустенит и феррит должны быть в равных долях; температура начала образования σ -фазы должна быть ниже температуры конца горячей пластической деформации; температура начала образования нитридов хрома должна быть минимальной. Изучено поведение этих критериев под влиянием основных и дополнительных легирующих элементов сталей, а результаты этих исследований обобщены в виде уравнений множественной регрессии. Показано использование найденных уравнений для решения задач оптимизации химического состава известных коммерческих марок, а также для разработки новых сталей с заданными свойствами. Методами горячего физического эксперимента показано, что термодинамическое моделирование хорошо описывает содержание феррита, найденное экспериментально в опытных сталях разного состава при разных температурах закалки.

Ключевые слова: дуплексная коррозионностойкая сталь, термодинамические критерии, прогнозирование состава, оптимизация, сигма-фаза, нитрид хрома, горячая пластическая деформация.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-3-4-254-260

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в нефтехимической промышленности широкое применение находят изделия из дуплексных коррозионностойких сталей (Duplex Stainless Steel, DSS). В этих сталях аустенит и феррит находятся в равных долях [1], что обеспечивает благоприятное сочетание механических свойств наряду с высокой коррозионной стойкостью [2 – 6].

Высокая коррозионная стойкость этих сталей достигается, в первую очередь, за счет увеличения содержания хрома. Для сохранения фазового баланса «феррит – аустенит» вместе с хромом повышают концентрацию никеля [1], который вызывает образование нежелательной σ -фазы [7, 8]. Чтобы исключить образование σ -фазы, никель заменяют азотом [9], который провоцирует образование неблагоприятных нитридов хрома [10] или карбонитридов других элементов [11]. Здесь налицо оптимизационная задача с поиском такого состава, который обеспечил бы при температуре горячей пластической деформации, например при прокатке,

равное соотношение «феррит – аустенит», но при этом температура начала образования σ -фазы и нитридов хрома была бы минимальной.

Поэтому целью настоящей работы было создание термодинамических критериев для оптимизации существующих и разработки новых составов дуплексных сталей с учетом требований к их коррозионным и технологическим свойствам.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Расчетная часть работы выполнена методами термодинамического моделирования с использованием пакета программ FactSage 7.3 с базами данных SGTE2017 [12]. Процессы фазообразования в жидкой и затвердевающей стали моделировали в условиях локального равновесия.

Экспериментальная часть работы выполнена на дуплексной коррозионностойкой стали, полученной в открытой индукционной печи. Литые образцы изучали после термической обработки, которую проводили

нагревом образцов до разных температур (1100, 1150 и 1200 °С), выдержкой при этих температурах в течение 90 мин и закалкой в воду. Металлографические исследования проводили с помощью моторизованного оптического микроскопа Zeiss Axiovert 200 MAT, оснащенного анализатором изображений Thixomet [13]. Для выявления микроструктуры использовали электрохимическое травление в 60 %-ном водном растворе азотной кислоты в течение 15 с на приборе Buehler PoliMat 2. Оценку объемной доли феррита проводили методом сеток.

В результате получено три образца сталей, химический состав которых, определенный с помощью спектрометра SPECTROMAX-F, приведен в табл. 1. Содержание серы и фосфора во всех изученных образцах не превысило по 0,01 % каждой примеси.

РАЗРАБОТКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ КРИТЕРИЕВ

Исходя из определения DSS [1, 14], можно сформулировать требования к химическому составу этих сталей: температура, при которой аустенит и феррит находятся в равных долях, $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$, должна быть в диапазоне горячей пластической деформации, а температуры начала образования σ -фазы, T_0^σ и нитридов хрома, $T_0^{Cr_2N}$, ниже этих температур, чтобы исключить присутствие этих фаз в готовой стали. Рассмотрим, как можно управлять этими критериями на примере горячей прокатки.

Как показал нижеприведенный анализ процессов фазообразования в двух модельных DSS разного состава (рис. 1), выполнение таких требований связано с поиском компромисса.

Если температура, при которой аустенит и феррит находятся в равных долях, $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$, находится в температурном диапазоне горячей прокатки, то тогда температура начала образования σ -фазы, T_0^σ , оказывается слишком высокой (сталь 1 на рис. 1). Если подобрать состав так, чтобы σ -фаза начала образовываться при низких температурах, то тогда точка $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$ выпадает из температурного диапазона горячей деформации (сталь 2 на рис. 1).

Рассмотрим влияние системообразующих элементов никеля и хрома на положение критериев $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$ и T_0^σ относительно температурного диапазона горячей прокатки. С увеличением содержания хрома в составе

DSS при постоянном содержании никеля температура $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$ значительно снижается (рис. 2, а), а T_0^σ , наоборот, растет (рис. 2, б).

Поместим на графики значения критериев $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$ (рис. 2, а) и T_0^σ (рис. 2, б), рассчитанные для известных коммерческих DSS при предельных в рамках марок этих сталей концентрациях легирующих элементов. Как следует из анализа результатов (рис. 2), далеко не все коммерческие стали удовлетворяют критериям $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$ и T_0^σ .

Рассмотрим влияние остальных легирующих элементов в коммерческих марках DSS на положение критериев $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$ и T_0^σ (рис. 3).

Сначала выберем за основу сталь состава 0,03 % С – x % Cr – 6 % Ni – 1 % Mn – 1,5 % Mo – 0,1 % N – 0,5 Si

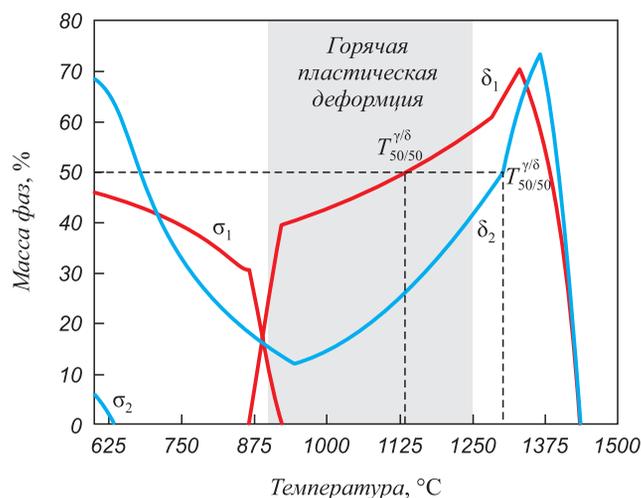


Рис. 1. Влияние химического состава стали на температуру сосуществования феррита и аустенита в равных долях ($T_{50/50}^{\gamma/\delta}$) и температуру начала образования σ -фазы (T_0^σ) для двух модельных сталей:
 1 – Fe – 0,03 % С – 9 % Cr – 1,5 % Mn – 8 % Ni – 3 % Mo – 0,15 % N – 0,1 % Si – 1 % Cu;
 2 – Fe – 0,03 % С – 20 % Cr – 1,5 % Mn – 5 % Ni – 0,3 % Mo – 0,2 % N – 1 % Si – 0,3 % Cu

Fig. 1. Influence of steel chemical composition on the temperature of ferrite and austenite coexistence in equal fractions ($T_{50/50}^{\gamma/\delta}$) and temperature of σ -phase (T_0^σ) formation beginning (for two different steels):
 1 – Fe – 0.03 % C – 9 % Cr – 1.5 % Mn – 8 % Ni – 3 % Mo – 0.15 % N – 0.1 % Si – 1 % Cu;
 2 – Fe – 0.03 % C – 20 % Cr – 1.5 % Mn – 5 % Ni – 0.3 % Mo – 0.2 % N – 1 % Si – 0.3 % Cu

Таблица 1

Химические составы экспериментальных плавок, %

Table 1. Chemical compositions of experimental steels, %

Сталь	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N	Al	Cu	Ti	Nb	V
Cr21	0,015	0,64	1,58	21,1	6,1	0,48	0,1	0,02	0,18	0,007	0,04	0,017
Cr23	0,019	0,69	1,63	23,4	6,0	0,48	0,1	0,04	0,17	0,008	0,04	0,016
Cr26	0,021	0,61	1,49	26,2	5,9	0,50	0,1	0,02	0,16	0,008	0,05	0,017

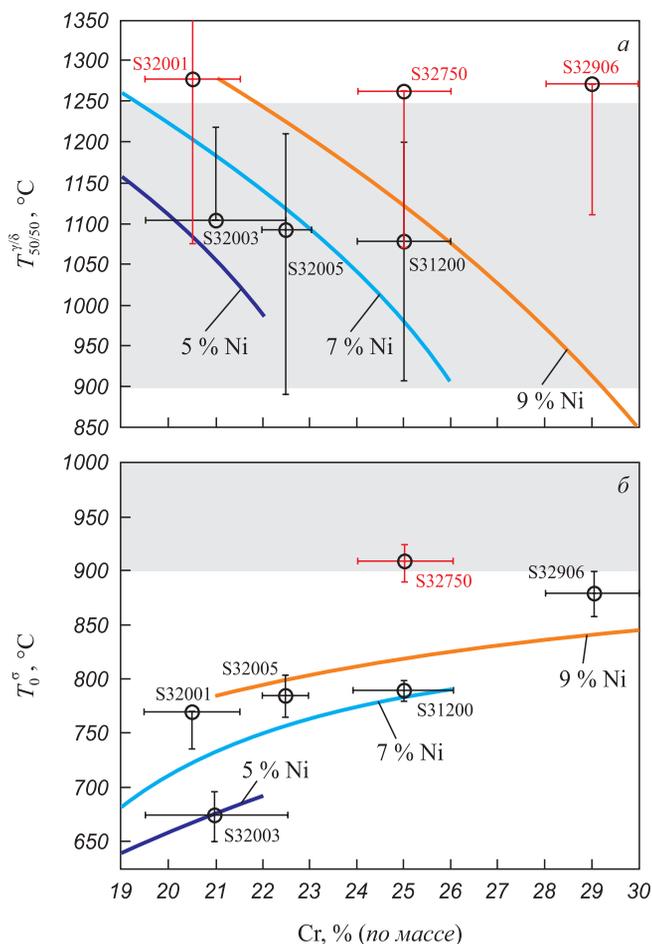


Рис. 2. Влияние системообразующих элементов (Cr и Ni) в коммерческих марках DSS на положение критериев $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$ (а) и T_0^σ (б)

Fig. 2. System-forming elements (Cr and Ni) in commercial DSS vs. position of criteria $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$ (a) and T_0^σ (b)

(линия 1 на рис. 3) и добавим в эту сталь 4 % Mn. В таких сталях температура $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$ поднимается лишь на 32 – 57 °С, сохраняя прежнюю зависимость от содержания хрома (рис. 3, а), а T_0^σ повышается на 83 – 17 °С, при этом практически нивелируется влияние хрома (рис. 3, б). Если в исходный состав этой стали добавить не марганец, а 1,5 % Mo, то зависимости от содержания хрома сохраняются, но температура $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$ снижается на 71 – 140 °С, а T_0^σ увеличивается на 40 – 50 °С.

Теперь выберем за основу сталь 0,03 % C – x % Cr – 6 % Ni – 1 % Mn – 1,5 % Mo – 0,1 % N – Si (линия 2 на рис. 3) и добавим к этому составу 0,5 % Cu. В таких сталях, в зависимости от содержания хрома, температуры $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$ (рис. 3, а) и T_0^σ (рис. 3, б) повысились практически эквидистантно с разницей 105 – 136 °С и 9 – 12 °С соответственно. Если в исходный состав стали добавить не медь, а 0,19 % N, то температура $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$ поднимется еще больше (144 – 205 °С), а T_0^σ не увеличится, а снизится на 7 – 8 °С, при этом характер изменения этих температур от содержания хрома сохранится.

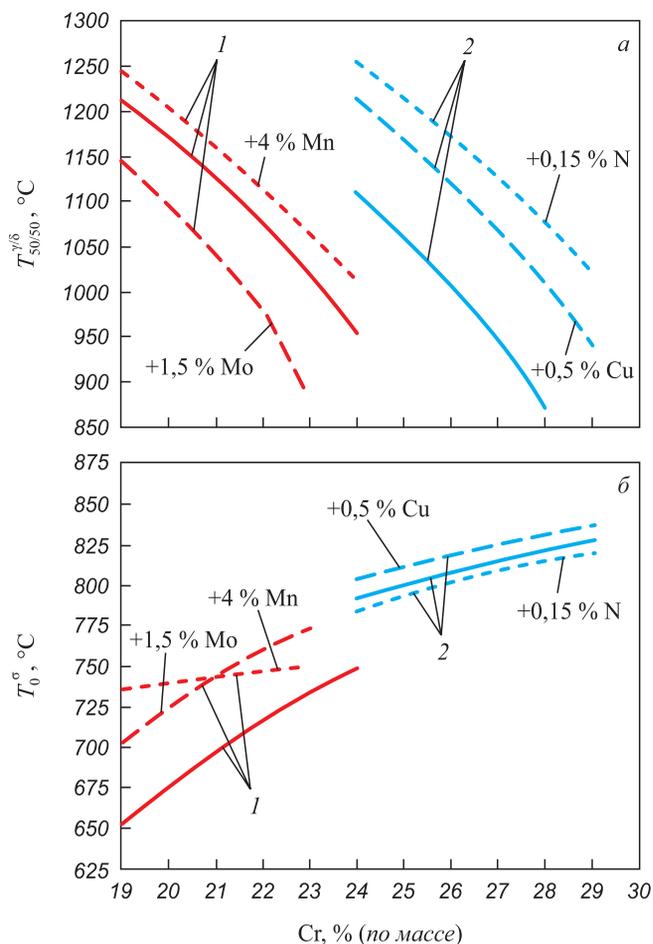


Рис. 3. Влияние легирующих элементов в коммерческих марках DSS на положение критериев $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$ (а) и T_0^σ (б) в DSS: 1 – Fe – x % Cr – 0,03 % C – 1 % Mn – 6 % Ni – 1,5 % Mo – 0,1 % N – 0,5 % Si; 2 – Fe – x % Cr – 0,03 % C – 1 % Mn – 8 % Ni – 0,5 % Mo – 0,1 % N – 0,5 % Si

Fig. 3. Temperatures $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$ (a) and T_0^σ (б) vs. secondary alloying elements concentrations in DSS: 1 – Fe – x % Cr – 0,03 % C – 1 % Mn – 6 % Ni – 1,5 % Mo – 0,1 % N – 0,5 % Si; 2 – Fe – x % Cr – 0,03 % C – 1 % Mn – 8 % Ni – 0,5 % Mo – 0,1 % N – 0,5 % Si

Таким образом, варьируя содержание легирующих, можно целенаправленно изменять $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$ и T_0^σ , обеспечивая их оптимальные значения. В сталях, легированных азотом, наряду с этими критериями следует учитывать температуру начала образования Cr_2N ($T_0^{Cr_2N}$).

РАСЧЕТЫ ОПТИМАЛЬНЫХ СОСТАВОВ DSS

Обобщим влияние химического состава сталей на критерии $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$, T_0^σ и $T_0^{Cr_2N}$ для всех возможных составов DSS, известных из литературы [1].

Методами термодинамического моделирования проведено более 400 расчетов различных вариантов составов DSS так, чтобы охватить все диапазоны изменения составов известных коммерческих сталей, % (по массе):

0,01 – 0,10 C; 18 – 31 Cr; 1 – 10 Mn; 1 – 10 Ni; 1 – 5 Mo; 0,01 – 0,60 N; 0,1 – 1,0 Si; 0 – 1,25 Cu; 0 – 0,7 Ti; 0 – 2 Nb; 0 – 1,5 V.

В результате проведенных расчетов получена база данных химических составов сталей и соответствующих им температур сосуществования феррита и аустенита в равных долях ($T_{50/50}^{\gamma/\delta}$), температур начала образования σ -фазы (T_0^σ), а также температур начала образования Cr_2N ($T_0^{Cr_2N}$).

Результаты расчетов $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$, T_0^σ и $T_0^{Cr_2N}$ обобщили с помощью регрессионного анализа, проведенного в пакете программ STATISTICA. Получены уравнения множественной регрессии, адекватно описывающие влияние химического состава сталей на критерии $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$, T_0^σ и $T_0^{Cr_2N}$:

$$T_{50/50}^{\gamma/\delta} = 1644 + 902 \% C - 46 \% Cr + 76 \% Ni - 45 \% Mo + 1024 \% N + 135 \% Si + 221 \% Cu - 163 \% Ti - 23 \% Nb - 209 \% V; \quad (1)$$

$$T_0^\sigma = 453 - 207 \% C + 7 \% Cr + 26 \% Ni - 3 \% Mn + 24 \% Mo - 8 \% V - 29 \% Si + 33 \% Cu - 39 \% Ti - 13 \% Nb; \quad (2)$$

$$T_0^{Cr_2N} = 370 + 27 \% Cr + 12 \% Ni - 22 \% Mo + 550 \% N + 31 \% Si - 126 \% Nb - 25 \% V. \quad (3)$$

Для экспериментальной проверки достоверности результатов термодинамического моделирования провели горячий физический эксперимент, включающий выплавку и разливку дулексной нержавеющей стали с последующей изотермической выдержкой при температурах 1100, 1150 и 1200 °C и закалкой в воду. Различные температуры термической обработки обеспечили различные содержания феррита в образцах этих сталей (рис. 4, а). На рис. 4, б показано, что термодинамика хорошо описывает реальные содержания феррита при разных температурах.

Покажем, как полученные уравнения множественной регрессии (1) – (3) можно использовать для оптимизации состава известных DSS и поиска составов новых сталей.

Дополним предложенные выше критерии коэффициентом питтингообразования $PREN$, который характеризует стойкость стали к питтинговой коррозии и рассчитывается по ее химическому составу [15, 16]:

$$PREN = (Cr - 14,5 C) + 3,3 Mo + 2 W + 2 Cu + 16 N. \quad (4)$$

Оптимизацию проводили, используя функцию «поиск решения» табличного процессора MSExcel, с помощью которой из уравнений (1) – (4) рассчитывали состав стали с учетом $PREN$ в качестве целевой функ-

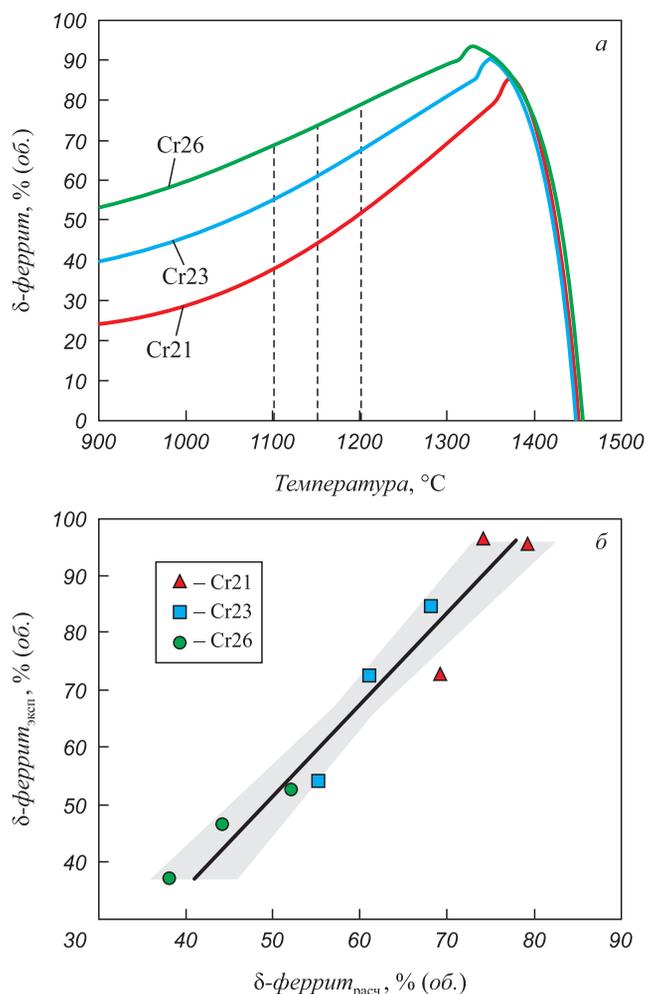


Рис. 4. Содержание δ -феррита при температурах термообработки: расчет с базами данных SGTE2017 (а) и сравнение экспериментальных и расчетных результатов (б)

Fig. 4. δ -ferrite wt. % in experimental steels (Table 1) at different heat treatment temperatures: calculation results with SGTE database (a) and comparison of experimental and calculation results (b)

ции и заданных ограничений по остальным критериям.

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВОВ КОММЕРЧЕСКИХ СТАЛЕЙ

Подберем оптимальные составы ранее рассмотренных коммерческих марок, введя для остальных критериев следующие ограничения:

$$1150 \text{ °C} < T_{50/50}^{\gamma/\delta} + \Delta T_1 < 1250 \text{ °C}; \quad (5)$$

$$T_0^\sigma < 900 \text{ °C}; \quad (6)$$

$$T_0^{Cr_2N} < T_{50/50}^{\gamma/\delta} - \Delta T_2. \quad (7)$$

Здесь в условии (5) 1150 и 1250 °C – это рекомендуемый интервал температур горячей черновой прокатки, а температуру $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$ повысили на ΔT_1 , чтобы учесть

остывание листа при проведении этой операции. Если температура конца чистой прокатки будет 900 °С, то неравенством (6) заданы условия предотвращения образования σ -фазы в готовой стали. Известно, что выделение неблагоприятных Cr_2N может произойти только при длительной изотермической выдержке при нагреве заготовки под прокатку [17 – 19]. Данный фактор учли, введя условие (7), согласно которому температура $T_0^{Cr_2N}$ должна быть ниже на ΔT_2 температуры существования аустенита и феррита в равных долях, которая определяет температуру предпрокатного нагрева по условию (5).

Результаты оптимизации составов известных коммерческих DSS для целевого значения $PREN$ приведены в табл. 2. Здесь и во всех далее рассмотренных сталях содержание углерода постоянно и равно 0,03 %.

В стали S32001 оптимизация прошла успешно, а оптимальные составы и соответствующие им критерии приведены в табл. 2. В стали S33207 удалось найти оптимальный состав, но температура $T_0^{Cr_2N} = 1200$ °С минимально отличается от температуры $T_{50/50}^{\gamma/\delta} = 1230$ °С, что приведет к значительному сужению «технологических ворот» при производстве. В стали S32950 оптимальных композиций не найдено. Для них невозможно подобрать состав, для которого температура $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$ находилась бы в интервале горячей прокатки.

Рассмотрим задачу разработки новых сталей с заданными технологическими и эксплуатационными свойствами.

На основе анализа известных стандартов и публикаций [1, 20] выберем диапазоны возможных изменений легирующих элементов сталей (см. табл. 2). Будем

варьировать содержание хрома, марганца, никеля, молибдена, азота и меди, а концентрации таких микролегирующих элементов, как титан, ниобий и ванадий, зададим постоянными.

Для того, чтобы обеспечить достаточное расширение «технологических ворот», которые формально регулируются величиной ΔT_2 , примем следующие ее значения: 100, 150 и 200 °С. Для этих температур считали оптимальные составы (см. табл. 2, строки 5, 6 и 7 соответственно). Как следует из этих результатов, применение разработанных термодинамических критериев позволяет найти составы «технологичных» DSS с высоким $PREN$.

Таким образом, показана практическая ценность разработанных критериев для оптимизации существующих составов коммерческих DSS и разработки новых сталей с заданными свойствами.

Выводы

Разработаны термодинамические критерии для обоснованного выбора химических составов перспективных дуплексных коррозионностойких сталей на основе следующих требований:

- температура, при которой аустенит и феррит находятся в равных долях $T_{50/50}^{\gamma/\delta}$, должна быть в диапазоне горячей пластической деформации;
- температура начала образования σ -фазы T_0^σ должна быть ниже температуры конца горячей пластической деформации, чтобы исключить ее появление в готовой стали;

Таблица 2

Результаты оптимизации химических составов DSS

Table 2. Results of DSS chemical compositions optimization

Марка, UNS	$PREN$ факт	Критерий, °С			Элемент, % (по массе)					
		$T_{50/50}^{\gamma/\delta}$	T_0^σ	$T_0^{Cr_2N}$	Cr	Mn	Ni	Mo	N	Cu
Поиск оптимальных составов известных DSS для достижения максимального $PREN$ с ограничениями (5) – (6) при $\Delta T_1 = 20$ °С, $\Delta T_2 = 30$ °С										
Оптимизация выполнена успешно, значительный технологический запас										
S32001	27,4	1230	707	820	21,5	6	1	0,6	0,17	0,8
Оптимизация выполнена успешно, но повышены требования к соблюдению технологии										
S33207	57,3	1230	881	1200	30,5	1,5	6	5	0,57	1
Среди всех заданных составов сталей оптимальных композиций нет										
S32950	34,5	1070	736	978	26	2	3,5	1	0,35	
Поиск состава стали с заданными свойствами (19 – 29) Cr – (1 – 2) Mn – (3 – 8) Ni – (1 – 6) Mo – (0,1 – 0,4) N – (0 – 1) Cu – 0,01 Ti – 0,03 Nb – 0,03V										
$PREN \rightarrow \max$; $\Delta T_1 = 20$ °С, $\Delta T_2 = 100$ °С (строка 5), 150 °С (строка 6), 200 °С (строка 7)										
5	45,4	1154	734	1054	18,7	4	1	6	0,4	0,5
6	44,3	1195	725	1045	18			5,9		
7	42,2	1230	715	1030				5,2		

– температура начала образования нитридов хрома $T_0^{Cr_2N}$ должна быть ниже температуры нагрева под прокатку.

Методами горячего физического эксперимента показано, что термодинамика хорошо описывает фазовый состав исследованных опытных сталей при разных температурах закалки.

Влияние химического состава DSS на разработанные критерии обобщено в виде уравнений множественной регрессии, которые могут быть полезны для оптимизации химического состава известных коммерческих DSS, а также для разработки новых марок сталей с заданными свойствами. Приведены примеры таких оптимизаций.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Practical guidelines for the fabrication of duplex stainless steels. – London, UK: International Molybdenum Association (IMO), 2009. – 64 p.
2. Kang J.-Y., Kim H., Kim K.-I. etc. Effect of austenitic texture on tensile behavior of lean duplex stainless steel with transformation induced plasticity (TRIP) // *Materials Science and Engineering: A*. 2017. Vol. 681. P. 114 – 120.
3. Ran Q., Xu Y., Li J. etc. Effect of heat treatment on transformation-induced plasticity of economical Cr19 duplex stainless steel // *Materials & Design* (1980 – 2015). 2014. Vol. 56. P. 959 – 965.
4. Zhang W., Hu J. Effect of annealing temperature on transformation induced plasticity effect of a lean duplex stainless steel // *Materials Characterization*. 2013. Vol. 79. P. 37 – 42.
5. Levkov L., Shurygin D., Dub V. etc. New generation of super duplex steels for equipment gas and oil production // *E3S Web of Conferences*. 2019. Vol. 121. Article 04007.
6. Orlov V., Levkov L., Dub V. etc. New approach to development and manufacturing technologies of duplex steel // *E3S Web of Conferences*. 2019. Vol. 121. Article 04010.
7. Calliari I., Zanesco M., Bassani P., Ramous E. Analysis of secondary phases precipitation in duplex stainless steels [Electronic resource]. Italy, 2006. URL: <https://pdfs.semanticscholar.org/2c2d/a8174227d617220ea33fdb96db56154b5979.pdf> (дата обращения 19.04.2020).
8. Sousa R.O., Lacerda P., Ferreira P.J., Ribeiro L.M.M. On the precipitation of sigma and chi phases in a cast super duplex stainless steel // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2019. Vol. 50. No. 10. P. 4758 – 4778.
9. Speidel M.O. Nitrogen containing austenitic stainless steels // *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik: Entwicklung, Fertigung, Prüfung, Eigenschaften und Anwendungstechnischer Werkstoffe*. 2006. Vol. 37. No. 10. P. 875 – 880.
10. Ramirez A.J., Lippold J.C., Brandi S.D. The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2003. Vol. 34. No. 8. P. 1575 – 1597.
11. Žuk M., Czupryński A., Czarnecki D., Poloczek T. The effect of niobium and titanium in base metal and filler metal on intergranular corrosion of stainless steels // *Welding Technology Review*. 2019. Vol. 91. No. 6. P. 30 – 38.
12. Bale C.W., Bêlisle E., Chartrand P. etc. *FactSage Thermochemical Software and Databases, 2010 – 2016 // CALPHAD – Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 2016. Vol. 54. P. 35 – 53.
13. Kazakov A., Kiselev D. Industrial application of thixomet // *Metallurgy, Microstructure, and Analysis*. 2016. Vol. 5. P. 294 – 30.
14. Byrne G., Fajimi A., Francis R., Warburton G. Meaningful tests for the quality of Superduplex Stainless Steels (SDSS) // *CORROSION* 2018, 15 – 19 April, Phoenix, Arizona, USA. NACE International, 2018.
15. Guo Y., Hu J., Li J. etc. Effect of annealing temperature on the mechanical and corrosion behavior of a newly developed novel lean duplex stainless steel // *Materials*. 2014. Vol. 7. No. 9. P. 6604 – 6619.
16. Mori G., Bauernfeind D. Pitting and crevice corrosion of super-austenitic stainless steels // *Materials and Corrosion*. 2004. Vol. 55. No. 3. P. 164 – 173.
17. Fargas G., Anglada M., Mateo A. Effect of the annealing temperature on the mechanical properties, formability and corrosion resistance of hot-rolled duplex stainless steel // *Journal of Materials Processing Technology*. 2009. Vol. 209. No. 4. P. 1770 – 1782.
18. Keichel J., Foct J., Gottstein G. Deformation and annealing behavior of nitrogen alloyed duplex stainless steels. Part I: Rolling // *ISIJ international*. 2003. Vol. 43. No. 11. P. 1781 – 1787.
19. De Lacerda J.C., Cândido L.C., Godefroid L.B. Corrosion behavior of UNS S31803 steel with changes in the volume fraction of ferrite and the presence of chromium nitride // *Materials Science and Engineering: A*. 2015. Vol. 648. P. 428 – 435.
20. Alvarez-Armas I. Duplex stainless steels: brief history and some recent alloys // *Recent Patentson Mechanical Engineering*. 2008. Vol. 1. No. 1. 2008. P. 51 – 57.

Поступила в редакцию 25 февраля 2020 г.
После доработки 25 февраля 2020 г.
Принята к публикации 18 апреля 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. VOL. 63. NO. 3-4, pp. 254–260.

FORECASTING THE PERSPECTIVE COMPOSITIONS OF DUPLEX STAINLESS STEELS

A.A. Kazakov¹, A.I. Zhitenev¹, A.S. Fedorov¹, O.V. Fomina²

¹ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University (SPbPU), St. Petersburg, Russia

² Federal State Unitary Enterprise “Academician I.V. Gorynin Central Research Institute of Structural Materials “Prometey” of National Research Center “Kurchatov Institute”, St. Petersburg, Russia

Abstract. Duplex Stainless Steels (DSS) are currently widely used in petrochemical industry, in which austenite and ferrite are in equal fractions, thus providing for a favorable combination of mechanical properties along with high corrosion resistance of these steels. The development of new DSS compositions is searching of a compromise. Increasing the chromium content in steel provides its higher corrosion resistance, but

in order to maintain phases balance, nickel concentration have to be raised, that causes the formation of undesirable σ -phase. To exclude its formation, nickel is replaced with nitrogen which induces the formation of unfavorable chromium nitrides. In the present work, thermodynamic criteria for the reasonable choice of chemical compositions of advanced DSS were developed: 1) austenite and ferrite should be in equal fractions at the beginning of hot plastic deformation; 2) temperature of the σ -phase formation beginning should be below the temperature of the end of hot plastic deformation; 3) onset temperature for the beginning of chromium nitrides formation should be minimal. The success of these criteria was studied under the influence of primary and secondary alloying elements for DSS, and the results of these studies have been generalized using multiple regression equations. It has been revealed that the chemical composition optimization of well-known

commercial DSS grades, as well as the development of new grades with specified properties can significantly benefit from the use of these equations. Hot physical experiments have shown that thermodynamic modeling well describes the ferrite content found in experimental steels of different compositions at different quenching temperatures.

Keywords: duplex stainless steels (DSS), thermodynamic criteria, composition forecast, optimization, σ -phase, chromium nitride, hot plastic deformation.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-3-4-254-260

REFERENCES

1. *Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steels*. London, UK: International Molybdenum Association (IMO), 2009, pp. 1–64.
2. Kang J.-Y., Kim H., Kim K.-I., Lee C.-H., Han H.N., Oh K.-H., Lee T.-H. Effect of austenitic texture on tensile behavior of lean duplex stainless steel with transformation induced plasticity (TRIP). *Materials Science and Engineering: A*. 2017, vol. 681, pp. 114–120.
3. Ran Q., Xu Y., Li J., Wan J., Xiao X., Yu H., Jiang L. Effect of heat treatment on transformation-induced plasticity of economical Cr19 duplex stainless steel. *Materials & Design (1980–2015)*. 2014, vol. 56, pp. 959–965.
4. Zhang W., Hu J. Effect of annealing temperature on transformation induced plasticity effect of a lean duplex stainless steel. *Materials Characterization*. 2013, vol. 79, pp. 37–42.
5. Levkov L., Shurygin D., Dub V., Kosyrev K., Balikoev A. New generation of super duplex steels for equipment gas and oil production. *E3S Web of Conferences*. 2019, vol. 121, article 04007.
6. Orlov V., Levkov L., Dub V., Balikoev A., Shurygin D. New approach to development and manufacturing technologies of duplex steel. *E3S Web of Conferences*. 2019, vol. 121, article 04010.
7. Calliari I., Zanesco M., Bassani P., Ramous E. *Analysis of secondary phases precipitation in duplex stainless steels*. Electronic resource. Italy, 2006. Available at URL: <https://pdfs.semanticscholar.org/2c2d/a8174227d617220ea33fdb96db56154b5979.pdf> (Accessed 19.04.2020).
8. Sousa R.O., Lacerda P., Ferreira P.J., Ribeiro L.M.M. On the precipitation of sigma and chi phases in a cast Super Duplex Stainless Steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2019, vol. 50, no. 10, pp. 4758–4778.
9. Speidel M.O. Nitrogen containing austenitic stainless steels. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik: Entwicklung, Fertigung, Prüfung, Eigenschaften und Anwendungen technischer Werkstoffe*. 2006, vol. 37, no. 10, pp. 875–880.
10. Ramirez A.J., Lippold J.C., Brandi S.D. The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2003, vol. 34, no. 8, pp. 1575–1597.
11. Żuk M., Czupryński A., Czarnecki D., Poloczek T. The effect of niobium and titanium in base metal and filler metal on intergranular corrosion of stainless steels. *Welding Technology Review*. 2019, vol. 91, no. 6, pp. 30–38.
12. Bale C.W., Béglise E., Chartrand P., Decterov S.A., Eriksson G., Gheribi A.E., Hack K., Jung I.-H., Kang Y.-B., Melançon J., Pelton A.D., Petersen S., Robelin C., Sangster J., Spencer P., Van Ende M.-A. FactSage Thermochemical Software and Databases, 2010-2016. *CALPHAD – Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 2016, vol. 54, pp. 35–53.
13. Kazakov A., Kiselev D. Industrial application of Thixomet. *Metallography, Microstructure, and Analysis*. 2016, vol. 5, pp. 294–30.
14. Byrne G., Fajimi A., Francis R., Warburton G. Meaningful tests for the quality of Superduplex Stainless Steels (SDSS). In: *CORROSION 2018, 15-19 April, Phoenix, Arizona, USA*. NACE International, 2018.
15. Guo Y., Hu J., Li J., Jiang L., Liu T., Wu Y. Effect of annealing temperature on the mechanical and corrosion behavior of a newly developed novel lean duplex stainless steel. *Materials*. 2014, vol. 7, no. 9, pp. 6604–6619.
16. Mori G., Bauernfeind D. Pitting and crevice corrosion of super-austenitic stainless steels. *Materials and Corrosion*. 2004, vol. 55, no. 3, pp. 164–173.
17. Fargas G., Anglada M., Mateo A. Effect of the annealing temperature on the mechanical properties, formability and corrosion resistance of hot-rolled duplex stainless steel. *Journal of materials processing technology*. 2009, vol. 209, no. 4, pp. 1770–1782.
18. Keichel J., Foct J., Gottstein G. Deformation and annealing behavior of nitrogen alloyed duplex stainless steels. Part I: Rolling. *ISIJ international*. 2003, vol. 43, no. 11, pp. 1781–1787.
19. De Lacerda J.C., Cândido L.C., Godefroid L.B. Corrosion behavior of UNS S31803 steel with changes in the volume fraction of ferrite and the presence of chromium nitride. *Materials Science and Engineering: A*. 2015, vol. 648, pp. 428–435.
20. Alvarez-Armas I. Duplex stainless steels: brief history and some recent alloys. *Recent Patents on Mechanical Engineering*. 2008, vol. 1, no.1, pp. 51–57.

Information about the authors:

A.A. Kazakov, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Laboratory “Metallurgical Expertise”
A.I. Zhitenev, Engineer (zhitenev@thixomet.ru)
A.S. Fedorov, Engineer
O.V. Fomina, Cand. Sci. (Eng.), Head of the Scientific Production Complex

Received February 25, 2020

Revised February 25, 2020

Accepted April 18, 2020

УДК 669.1:681.3.08

О СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕХОДАХ В СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ РАСПЛАВАХ

*Чикова О.А.^{1,2}, д.ф.-м.н., профессор кафедры физики,
главный научный сотрудник (chik63@mail.ru)*

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
(620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19)

²Уральский государственный педагогический университет
(620017, Россия, Екатеринбург, пр. Космонавтов, 26)

Аннотация. Обсуждается возможность структурных переходов в металлических сложнолегированных расплавах на основе анализа температурных зависимостей их вязкости, электросопротивления и поверхностного натяжения. Механизм структурных переходов в жидких сложнолегированных металлических расплавах заключается в разрушении микронеоднородности не только структуры, но и химического состава. Аномалии температурных и концентрационных зависимостей структурно чувствительных свойств металлических расплавов – вязкости, плотности, электросопротивления и поверхностного натяжения вызваны изменением структуры расплава. Ветвление температурных зависимостей структурно чувствительных свойств сложнолегированных расплавов объясняется необратимым нарушением микронеоднородного состояния, унаследованного в процессе плавления от исходного многофазного химически неоднородного слитка. Микронеоднородности, которые возникают вследствие преобладающего взаимодействия односортовых или разносортовых атомов, соответствуют нарушению ближнего порядка в расположении атомов (SRO) и диапазону 2 – 5 Å. Микронеоднородное состояние металлических расплавов, которое обусловлено сегрегацией атомов флуктуационной природы без четких межфазных границ (кластерами), связано с нарушением среднего порядка (MRO) и диапазоном 5 – 20 Å. Микрогетерогенное состояние расплава, которое характеризуется наличием дисперсных частиц, обогащенных одним из компонентов, которые взвешены в окружающей среде иного состава с четкой межфазной поверхностью, соответствует нарушению дальнего порядка (LRO) и диапазону более 20 Å. Структурные переходы в металлических расплавах также могут пониматься как фазовые переходы «жидкость – жидкость» в плане конкуренции между двумя однородными жидкими фазами, отличающимися величиной энтальпии, которая меняется с ростом температуры. Фазовые переходы «жидкость – жидкость» наблюдаются в зависимости от температурной предыстории расплава. Ветвление температурных зависимостей вязкости, плотности и поверхностного натяжения, измеренных при нагреве и последующем охлаждении расплава, также является результатом и свидетельством фазового перехода «жидкость – жидкость». Предложен алгоритм априорного анализа температурных зависимостей вязкости, электросопротивления и поверхностного натяжения сложнолегированных расплавов на основе связи с их структурой.

Ключевые слова: металлические расплавы, структурные переходы, фазовые переходы, микронеоднородности, структурно-чувствительные свойства, вязкость, плотность, электросопротивление, поверхностное натяжение.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-3-4-261-270

ВВЕДЕНИЕ

Знание закономерностей связи «технология – структура – свойство» имеет решающее значение для разработки и развертывания инновационных металлургических технологий [1]. Ключевой задачей для выявления закономерностей в цепи «технология – структура – свойство» теория металлургических процессов считает изучение физико-химической природы структурных переходов в сложнолегированных металлических расплавах при изменении температуры [2 – 8]. Указанные переходы проявляются в виде аномалий температурных и концентрационных зависимостей структурно чувствительных свойств расплавов (вязкости, электросопротивления, плотности, коэффициента поверхностного натяжения) и в дифракционных данных. Механизм таких структурных превращений, как правило, связывают с разрушением микронеоднородностей структуры и химического состава [9 – 11]. В настоящее время практически отсутствуют теоретиче-

ские представления о физико-химической природе аномалий структурно чувствительных свойств сложнолегированных металлических расплавов, хотя большинство исследователей считают, что они вызваны изменением структуры расплава – структурными переходами. Цель настоящей работы – разработка алгоритма качественной оценки условий и характеристик структурных переходов в сложнолегированных расплавах на основе связи вязкости, электросопротивления и поверхностного натяжения сложнолегированных расплавов с их структурой.

Ранее на основе анализа опытных данных автор выделил ряд общих закономерностей для бинарных металлических расплавов, обнаруженных при исследовании их вязкости:

– ветвление (гистерезис) температурных зависимостей, полученных при нагреве до определенных для каждого состава температур и последующем охлаждении образца;

– переохлаждение и, как следствие, формирование структуры литого металла, подобной модифици-

рованной, при скоростях охлаждения 1 – 10 К/с [12], что, в свою очередь, вызывает повышение механических свойств слитка [13].

В работе [12] автором сделана попытка интерпретировать аномалии температурных зависимостей вязкости жидких металлических сплавов как свидетельства фазовых переходов. В последние годы активно исследуется взаимосвязь структуры и свойств жидких сплавов [14 – 15]. Неоднократно доказано, что структура жидких сплавов не только связана с элементным составом сплава, но и с термической историей расплава [16 – 18]. Прикладные исследования показали влияние температурной обработки расплава путем перегрева на его свойства, характеристики затвердевания и прочность сплава. При этом изменения условий затвердевания и прочности слитка при увеличении температуры перегрева расплава объясняются изменениями в его структуре [19].

СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ КАК РАЗРУШЕНИЕ МИКРОНЕОДНОРОДНОСТЕЙ В РАСПЛАВАХ

Существует три принципиально различных подхода к объяснению физико-химической природы микронеоднородного состояния металлических расплавов. Некоторые авторы понимают микронеоднородности как образования, возникающие вследствие преобладающего взаимодействия односортовых или разносортовых атомов. Именно так объясняются энергетические стимулы обособления группировок атомов в расплавах, химический состав которых близок к стереохимическому составу интерметаллических соединений в твердой фазе. Другая группа исследователей микронеоднородного состояния металлических расплавов считает сегрегации атомов флуктуационными образованиями без четких межфазных границ (кластерами). Третья группа исследователей придерживается коллоидных представлений о строении микронеоднородных расплавов, трактуя их природу как микрогетерогенное состояние расплава [20]. Под микрогетерогенным состоянием системы понимается наличие в ней дисперсных частиц, обогащенных одним из компонентов, которые взвешены в окружающей среде иного состава и отделены от нее четкой межфазной границей. Микрогетерогенность традиционно приписывается жидким металлическим сплавам, компоненты которых взаимодействуют эвтектически или монотектически, отсюда распространилось понятие микрорасслоенного состояния расплава. Разрушение микрогетерогенности также происходит при нагреве до определенной для каждого состава температуры и сопровождается увеличением переохлаждения. Увеличение переохлаждения на фронте кристаллизации приводит к изменению морфологии эвтектических и избыточных фаз, пересыщению твердого раствора на основе более легкоплавкого компонента, повышению механических свойств литого метал-

ла [21 – 22]. Представления о микрогетерогенном строении расплавов Fe–C впервые появились в работах А.А. Вертмана и А.М. Самарина [23], которые считали микрогетерогенное состояние жидких чугунов после расплавления неравновесным. Однако утверждали, что при охлаждении гомогенного раствора оно может восстанавливаться, хотя и в более мелкодисперсной форме. Этим объяснялось ветвление температурных зависимостей свойств, полученных при нагреве и последующем охлаждении образцов. Впервые прямое свидетельство существования и необратимого разрушения микрогетерогенности при нагреве расплавов Al–Si эвтектического и заэвтектического состава до определенных для каждого состава температур получено в результате экспериментов по малоугловому рассеянию нейтронов. Было идентифицировано два семейства частиц: малые частицы размером 10 – 40 Å и крупные частицы с размером до 90 Å [24]. В результате анализа температурных зависимостей вязкости микрогетерогенных металлических расплавов в рамках теории Френкеля-Эйринга автором была проведена численная оценка размеров дисперсных частиц в металлических расплавах компоненты, которые взаимодействуют эвтектически и монотектически [25]. На примере жидкой стали 110Г13Л позднее была изучена связь между структурно чувствительными свойствами металлических расплавов (вязкостью, плотностью, поверхностным натяжением и электросопротивлением) в контексте определения условий существования и параметров микрогетерогенности [26].

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ «ЖИДКОСТЬ – ЖИДКОСТЬ» В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ

Природа фазовых переходов «жидкость – жидкость» при нагреве до определенной температуры (Temperature-Induced Liquid-Liquid Phase Transition in Metallic Melts) в металлических стеклообразующих расплавах понимается как конкуренция между двумя однородными жидкими фазами, отличающимися величиной энтальпии, которая меняется с изменением температуры [27]. Различные микроскопические модели и эксперименты доказывают, что образование металлического стекла является следствием истинного термодинамического перехода при температуре стеклования [28]. Переохлаждение расплава приводит к образованию металлического стекла. Фазовые переходы «жидкость – жидкость» наблюдаются в зависимости от температурной предыстории стеклообразующего расплава. Ветвление (гистерезис) температурных зависимостей вязкости, плотности и поверхностного натяжения, измеренных при нагреве и последующем охлаждении расплава, также является результатом фазового перехода «жидкость – жидкость». Представления термодинамики о фазовых переходах используются для прогнозирования значения температуры фазового пе-

рехода «жидкость – жидкость» в металлических стеклообразующих расплавах [29]. Фазовые переходы «жидкость – жидкость» начинают наблюдаться выше температуры плавления T_m и зависят от критического переохлаждения, величина которого определяется критическим перегревом $\Delta T/T_m$ [30]. Хорошо известно, что на фазовых диаграммах металлических систем нет другой определенной фазовой линии (T_L). Благодаря измерениям вязкости, электросопротивления, термическому анализу, дифракции рентгеновских лучей, исследованию условий затвердевания и т. д. для ряда многокомпонентных расплавов построены линии фазового равновесия над ликвидусом на диаграмме состояний, отвечающие структурному переходу «жидкость – жидкость» (TI-LLST) [31]. Исследователи металлических расплавов продолжают получать все новые экспериментальные и теоретические свидетельства того, что они претерпевают фазовый переход «жидкость – жидкость» (ФПЖЖ) при изменении температуры или давления. Физика переходов «жидкость – жидкость» плохо изучена и само их существование в различных системах подвергается сомнению. Ожидается, что такие переходы при атмосферном давлении могут возникать в сильно переохлажденных жидкостях, вследствие чего наблюдение ФПЖЖ затруднено из-за процессов кристаллизации и стеклования. В результате исследования методом ЯМР температурной эволюции жидкого сплава Ga94In6, введенного в опаловую матрицу, в диапазоне температур 300 – 155 К получены свидетельства возможного фазового перехода «жидкость – жидкость» в части расплава, обедненного индием [32].

Вязкость как структурно чувствительное свойство металлических расплавов

Вязкость является важным физическим и литейным свойством металлических расплавов. Как для технологии, так и для теории поведения жидкого металла представляет большой интерес изучение связи между вязкостью и структурой расплава [33].

Вязкость жидких сплавов является структурно-чувствительным свойством в атомном масштабе, изменение структуры жидкости должно сопровождаться изменением вязкости [34]. На основе кинетической теории впервые получено выражение [35] для вязкости жидкости η через относительную функцию радиального распределения атомов $g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0}$, где ρ_0 – средняя атомная плотность, равная числу атомов в единице объема; $\rho(r)$ – парная функция радиального распределения атомов или локальная плотность распределения атомов и межатомного парного потенциала $\phi(r)$:

$$\eta = \frac{2\pi}{15} \left(\frac{m}{kT} \right)^{\frac{1}{2}} n_0^2 \int_0^{\infty} g(r) \frac{\partial \phi(r)}{\partial r} r^4 dr, \quad (1)$$

где m – масса атома, k – постоянная Больцмана, T – температура, К. Наиболее известной формулой, описывающей температурную зависимость вязкости, является уравнение Аррениуса

$$\eta = A \exp\left(\frac{E}{RT}\right), \quad (2)$$

где A – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации вязкого течения. Традиционно при обсуждении структуры жидких металлических расплавов выделяют структурные порядки, которые отвечают различным масштабам длины. В работе [36] предложено рассматривать три смежные шкалы: ближний порядок (SRO), отвечающий диапазону 2 – 5 Å; средний порядок (MRO) – диапазону 5 – 20 Å и дальний порядок (LRO) – диапазону более 20 Å. Авторы работы [37] обнаружили, что при малых углах рассеяния существует специальный максимум, высота которого зависит от химического состава расплава. Отсюда возникло предположение о структурах MRO: группировки атомов соответствующего данному максимуму химического состава существуют в широком диапазоне концентраций и в расплавленном состоянии. В работе [38] для жидкого эвтектического сплава Au72Ge28 найдено, что этот специальный максимум существовал до 1273 К и уменьшался с повышением температуры. Это указывает на наличие структуры MRO при температуре на 650 К выше точки плавления. В итоге многочисленных экспериментов по дифракции рентгеновских лучей или рассеянию нейтронов было признано [39], что дополнительный пик перед первым пиком структурного фактора показывает, что в расплаве существует структура среднего порядка.

Авторы работы [40] на основе предположения, что релаксация может происходить, если минимальное число атомов Z^* собрано в «кооперативно перестраиваемой области» (CRR), число Z^* и, следовательно, размер CRR увеличивается с понижением температуры, записали уравнение для температурной зависимости вязкости расплавов:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{c}{TS_c}\right), \quad (3)$$

где c и η_0 некие постоянные величины; S_c – конфигурационная энтропия. Отношение критического размера Z^* CRR к S_c может быть выражено как

$$Z^* = \frac{N_A S_c^*}{S_c}, \quad (4)$$

где N_A – постоянная Авогадро; S_c^* – критическая конфигурационная энтропия. Как видно из формул (3) и (4), вязкость уменьшается с увеличением Z^* . Имеет смысл предположить, что с увеличением размеров структурных единиц, соответствующих предварительному пику,

Z^* CRR увеличивается. Другими словами, с развитием MRO атомный транспорт становится более затрудненным и тогда вязкость оказывается больше. Структура среднего порядка не остается неизменной, это эволюционный процесс, т. е. MRO существует при более низкой температуре и исчезает при более высокой. Таким образом, изменение от среднего порядка (MRO) к ближайшему порядку (SRO) в расплаве приводит к изменению его вязкости.

Уменьшение вязкости расплава индия с увеличением температуры объяснили сжатием кластеров [41] на основе теории свободного объема, предложенной в работе [42]. Автор работы [43] выдвинул предположение, что свободный объем в жидкости может использоваться как критическая переменная вместо температуры при изучении изменений свойств жидкости. А также что свободный объем – это дополнительная часть объема жидкости из-за теплового расширения в случае отсутствия фазового превращения. Обычно рассматривается относительное значение свободного объема

$$\frac{v_f}{v_0} = \frac{v - v_0}{v_0}, \quad (5)$$

где v_f – общий свободный объем жидкости на грамм; v_0 – объем жидкости на грамм при абсолютном нуле; v – объем жидкости на грамм при произвольной температуре. Автор работы [43] также вывел уравнение для вязкости и свободного объема

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{\frac{v_f}{v_0}}\right), \quad (6)$$

где η – динамическая вязкость; $\frac{v_f}{v_0}$ – относительное значение свободного объема; A и B – постоянные для простого вещества. Авторы работы [44] продолжили разрабатывать теорию свободного объема жидкости и использовали ее для анализа структуры жидкости и соответствующих физических свойств, таких как вязкость, в предположении, что перераспределение свободного объема не меняет локальную свободную энергию. В расплаве с повышением температуры свободный объем увеличивается и перераспределяется, концентрация вакансий между кластерами также увеличивается, что приводит к сокращению кластеров и уменьшению вязкости. С повышением температуры объем расплава увеличивается, в то время как кластеры атомов сжимаются, большие кластеры разбиваются на более мелкие благодаря усиленному тепловому движению и увеличенной диффузии атомов. Кластеры «рассеиваются» в больших масштабах, тогда как перегруппировка атомов внутри кластера превращается из рыхлой структуры в компактную.

В работах по физической химии металлических расплавов уравнение Аррениуса обычно записывают в следующем виде [45]:

$$\ln \eta = \ln \frac{h}{v_m} + \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}, \quad (7)$$

где η – динамическая вязкость, Па·с; h – постоянная Планка, Дж·с; v_m – объем, приходящийся на структурную единицу вязкого течения (атом, кластер), м³; E_a – энергия активации вязкого течения в расчете на моль, Дж·моль⁻¹; R – газовая постоянная, Дж/моль⁻¹·К⁻¹; T – абсолютная температура, К. Уравнение (7) использовано при сравнительном анализе результатов измерения динамической вязкости и дифракции рентгеновских лучей расплава Ga98Sn2. Аномалия на зависимости $\eta(T)$ в виде разрыва соответствует трансформации кластеров-полиэдров с высоким координационным числом в кластеры с низким координационным числом. Таким образом установлено, что изменение вязкости характеризует трансформацию структуры расплава [46].

ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ КАК СТРУКТУРНО ЧУВСТВИТЕЛЬНОЕ СВОЙСТВО МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

Изменение структуры металлических расплавов изучается на основе данных о температурных и концентрационных зависимостях их удельного электросопротивления [47]. Удельное электросопротивление чистых жидких металлов согласно [48] может быть записано в виде:

$$\rho = \frac{3\pi\Omega_0}{he^2v_F^2} \int_0^1 |U(\vec{q})|^2 4S(\vec{q})\vec{q}^3 d\vec{q} \quad (8)$$

или

$$\rho = \frac{3\pi\Omega_0}{he^2v_F^2} \langle |U(\vec{q})|^2 \rangle, \quad (9)$$

где скобки $\langle \rangle$ определяют среднее значение величины в диапазоне от 0 до 1; Ω_0 – атомный объем; v_F – скорость электрона на поверхности Ферми; S – структурный фактор; $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}^*$ – вектор рассеяния, нормированный на $2k_F$ (\vec{k} и \vec{k}^* – волновые вектора электрона до и после рассеяния); k_F – волновое число Ферми; U – форм-фактор электрон-ионного псевдопотенциала. Фурье-компонент $U(\vec{q})$ рассеивающего потенциала $U(\vec{r})$ определен как

$$U(\vec{q}) = \int U(\vec{r}) \exp(i\vec{q}\vec{r}) d\vec{r}. \quad (10)$$

Удельное сопротивление жидкого бинарного сплава [49] записано в следующем виде:

$$\rho = \frac{3\pi\Omega_0}{he^2v_F^2} \left\langle \sum (x_\alpha x_\beta) S_{\alpha\beta}(\vec{q}) U_\alpha(\vec{q}) U_\beta(\vec{q}) + x_\alpha x_\beta |U_\alpha(\vec{q}) - U_\beta(\vec{q})|^2 \right\rangle, \quad (11)$$

где x_α и x_β – молярные концентрации двух элементов; $S_{\alpha\alpha}$, $S_{\alpha\beta}$ и $S_{\beta\beta}$ – структурные факторы; U_α и U_β – псевдопотенциальные форм-факторы для двух элементов. В работе [50] показана качественная связь между удельным сопротивлением и концентрацией с использованием модели замещения. При этом две составляющие, имеющие одинаковый атомный объем и одинаковые структурные факторы, могут заменять друг друга без какого-либо искажения расположения соседних атомов. Если у атомов нет тенденции к образованию упорядоченных кластеров, то выполняется условие

$$S_{\alpha\alpha} = S_{\beta\beta} = S_{\alpha\beta} = S. \quad (12)$$

Удельное электросопротивление бинарного сплава

$$\rho = \rho_1 + \rho_2;$$

$$\rho_1 = \frac{3\pi\Omega_0}{he^2v_F^2} \left\langle (1-x)SU_{\alpha\alpha}^2(\bar{q}) + xSU_{\beta\beta}^2(\bar{q}) \right\rangle;$$

$$\rho_2 = \frac{3\pi\Omega_0}{he^2v_F^2} \left\langle x(1-x)(1-S) \left[U_{\alpha\alpha}(\bar{q}) - U_{\beta\beta}(\bar{q}) \right]^2 \right\rangle. \quad (13)$$

Очевидно, что существует линейная зависимость между ρ_1 и x и параболическая зависимость между ρ_2 и концентрацией, которые соответствуют правилам Маттиссена [51] и Нордгейма [52]. Поведение электросопротивления для сплава замещения зависит в значительной степени от того, является ли ρ_1 или ρ_2 доминирующим, и это, в свою очередь, зависит в значительной степени от величины S [53].

Основываясь на равномерном распределении кластеров в расплаве, удельное сопротивление может представлять собой сумму вкладов кластеров и матрицы расплава в удельное сопротивление, т. е. выражение имеет следующий вид:

$$\rho = x\rho_c + (1-x)\rho_m, \quad (14)$$

где x – объемный процент кластеров; ρ_c и ρ_m – удельное электросопротивление кластеров и матрицы расплава соответственно. Удельное электросопротивление матрицы расплава можно рассчитать для бинарного металлического расплава следующим образом:

$$\rho_m = c\rho_{\text{Bi}} + (1-c)\rho_{\text{Zn}} + c(1-c)\rho_R, \quad (15)$$

где c – концентрация висмута; ρ_{Bi} и ρ_{Zn} – удельное сопротивление висмута и цинка соответственно; ρ_R – остаточное сопротивление Нордгейма; $c(1-c)\rho_R$ – остаточное удельное сопротивление. Если предположить, что x близко к единице, когда сплав полностью расплавится, тогда можно рассчитать значение ρ_c и объемный процент кластеров x . Авторами [53] показано, что удельное сопротивление ρ расплавов Zn–Bi и удельное сопротивление матрицы ρ_m увеличиваются с ростом содержания висмута, а удельное сопротивление кластеров

ρ_c и процентное содержание кластеров увеличиваются в диапазоне 20 – 36 % (ат) Bi и снижаются в диапазоне 36 ~ 95 % (ат) Bi. Кластеры в основном состоят из атомов висмута, вклад кластеров в удельное сопротивление расплава связан с их объемной долей. Авторами работы [54] измерение удельного электросопротивления расплава Sn–Bi эквивалентного состава использовано для изучения фазового перехода «жидкость – жидкость». Результаты показали, что переход «жидкость – жидкость» первого рода завершился в расплаве и зависел от температуры и концентрации. Характер перехода заключался в разрыве остаточных ковалентных связей «Sn–Sn» и выделении свободных электронов.

В работах [26, 55 – 56] отмечено, что если значения температурного коэффициента удельного сопротивления жидкой стали $\frac{d\rho}{dT}$ мало и близко к нулю, это свидетельствует об избыточном свободном объеме расплава, т. е. большем по величине объеме v , приходящемся на структурную единицу расплава, что трактуется как предпосылка аморфизации расплава. Если $\frac{d\rho}{dT}$ мало и близко к нулю, число электронов проводимости, следовательно и волновое число Ферми увеличивается. В данном случае определяющим фактором является рост величины структурного фактора. Когда удвоенный волновой вектор Ферми становится равным волновому числу, соответствующему положению первого пика структурного фактора, электросопротивление достигает максимального значения. В области, где они близки, температурный коэффициент электросопротивления $\frac{d\rho}{dT}$ равен нулю или отрицателен, так как с ростом температуры уменьшается высота первого пика структурного фактора.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ КАК СТРУКТУРНО ЧУВСТВИТЕЛЬНОЕ СВОЙСТВО МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

Аномалии концентрационных зависимостей плотности и коэффициента поверхностного натяжения расплавов Ni–In авторы [57] объясняют неоднородностями структуры как вблизи поверхности расплава, так и в объеме расплава. В работах [58 – 59] обсуждается связь вязкости и поверхностного натяжения металлических расплавов через структуру металлической жидкости. Интенсивность взаимодействия атомов в металлическом расплаве определяется распределением соседних атомов, которое можно выразить парной функцией распределения. Между тем диффузия жидких атомов должна преодолевать взаимодействие между атомами. Поэтому нет сомнений, что коэффициент поверхностного натяжения расплава взаимосвязан с его вязкостью. Авторы работы [60] выразили поверхностное натяжение γ через функцию радиального

распределения атомов $g(r)$ и межатомный парный потенциал $\varphi(r)$:

$$\gamma = \frac{\pi n^2}{8} \int_0^{\infty} g(r) \frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} r^4 dr, \quad (16)$$

где n – число атомов в единице объема. Кроме того, в работе [61] приведено выражение для вязкости η через функцию радиального распределения атомов $g(r)$ и межатомного парного потенциала $\varphi(r)$:

$$\eta = \sqrt{\frac{m}{kT}} \frac{2\pi n^2}{15} \int_0^{\infty} g(r) \frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} r^4 dr. \quad (17)$$

Объединяя уравнения (16) и (17), можно получить прямую связь между поверхностным натяжением γ и вязкостью η :

$$\gamma = \frac{15}{16} \frac{\eta \sqrt{kT}}{\sqrt{m}}. \quad (18)$$

Из уравнения (18) можно видеть, что при определенной температуре поверхностное натяжение жидкого сплава линейно зависит от вязкости и на него также влияет масса атома m .

Положительное значение температурного коэффициента поверхностного натяжения $\frac{d\gamma}{dT}$ является аномальным для металлических расплавов. В работе [62] предложено производную поверхностного натяжения по температуре рассматривать как величину удельной поверхностной энтропии в соответствии с выражением $-\frac{d\gamma}{dT} = \Theta$. Величина Θ представляет собой разность энтропии поверхностного слоя и объемной жидкости [63]. Интересно заметить, что предэкспоненциальный множитель A в уравнении Арениуса пропорционален ΔS^\ddagger – энтропии активации вязкого течения, а температурный коэффициент удельного электро-сопротивления $\frac{d\rho}{dT}$ зависит от величины объема v , приходящегося на структурную единицу расплава, и также зависит от энтропии. Таким образом, прослеживается связь между тремя характеристиками структуры металлических расплавов: $\frac{d\gamma}{dT}$, $\frac{d\rho}{dT}$ и ΔS^\ddagger [26].

Выводы

Структурные переходы в металлических расплавах также могут пониматься как фазовые переходы «жидкость – жидкость» и наблюдаться в зависимости от температурной предыстории расплава. Ветвление температурных зависимостей вязкости, плотности и поверхностного натяжения, измеренных при нагреве и последующем охлаждении расплава, также является результатом и свидетельством фазового перехода «жидкость – жидкость».

Микронеоднородности, которые возникают вследствие преобладающего взаимодействия односортовых или разносортовых атомов, соответствуют нарушению ближнего порядка в расположении атомов (SRO) и диапазону 2 – 5 Å. Микронеоднородное состояние металлических расплавов, которое обусловлено сегрегацией атомов флуктуационной природы без четких межфазных границ (кластерами), связано с нарушением среднего порядка (MRO) и диапазоном 5 – 20 Å. Микронеоднородное состояние расплава, которое характеризуется наличием дисперсных частиц, обогащенных одним из компонентов, которые взвешены в окружающей среде иного состава с четкой межфазной поверхностью, соответствует нарушению дальнего порядка (LRO) и диапазон более 20 Å.

Предложен алгоритм качественной оценки условий и характеристик структурных переходов в сложнотермодинамических расплавах на основе связи вязкости, электро-сопротивления и поверхностного натяжения сложнотермодинамических расплавов с их структурой.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Khosravani A., Cecen A., Kalidindi S.R. Development of high throughput assays for establishing process-structure-property linkages in multiphase polycrystalline metals: Application to dual-phase steels // *Acta Materialia*. 2017. Vol. 123. P. 55 – 69.
2. Вертман А.А., Самарин А.М. Свойства расплавов железа. – М.: Наука, 1969. – 280 с.
3. Гельд П.В., Баум Б.А., Петрушевский М.С. Расплавы ферросплавного производства. – М.: Металлургия, 1973. – 288 с.
4. Арсентьев П.П., Коледов Л.А. Металлические расплавы и их свойства. – М.: Металлургия, 1976. – 376 с.
5. Ершов Г.С., Бычков Ю.Б. Физико-химические основы рационального легирования сталей и сплавов. – М.: Металлургия, 1982. – 376 с.
6. Регель А.Р., Глазов В.М. Закономерности формирования структуры электронных расплавов. – М.: Наука, 1982. – 320 с.
7. Баум Б.А. Жидкая сталь. – М.: Металлургия, 1984. – 208 с.
8. Островский О.И., Григорян В.А., Вишкарев А.Ф. Свойства металлических расплавов. – М.: Металлургия, 1988. – 304 с.
9. Вилсон Д.Р. Структура жидких металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1972. – 247 с.
10. Дутчак Я.И. Рентгенография жидких металлов. – Львов: Вища школа, 1977. – 162 с.
11. Попель С.И., Спиридонов М.А., Жукова Л.А. Атомное упорядочение в расплавленных и аморфных металлах по данным электронографии. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 1997. – 384 с.
12. Чикова О.А. О структурных переходах в жидких металлах и сплавах // *Расплавы*. 2009. № 1. С. 18 – 29.
13. Li M.Y., Zhang Y.X., Wu C., Geng H.R. Effect of liquid-liquid structure transition on solidification of Sn57Bi43 alloy // *Applied Physics A-Materials Science & Processing*. 2016. Vol. 122. No. 3. Article 171.
14. Yu Q., Ahmad A.S., Ståhl K. etc. Pressure-induced structural change in liquid GaIn eutectic alloy // *Science Reports*. 2017. Vol. 7. Article 1139.
15. Xiong L.H., Wang X.D., Yu Q. etc. Temperature-dependent structure evolution in liquid gallium // *Acta Materialia*. 2017. Vol. 128. P. 304 – 312.
16. Jia P., Zhang J.Y., Geng H.R. etc. Effect of melt superheating treatment on solidification structures of Al75Bi9Sn16 immiscible alloy // *Journal of Molecular Liquid*. 2017. Vol. 232. P. 457 – 461.

17. Jie Z.Q., Zhang J., Huang T.W. etc. The influence of melt superheating treatment on the cast structure and stress rupture property of IN718C superalloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 706. P. 76 – 81.
18. Han G., Liu X. Phase control and formation mechanism of Al–Mn(–Fe) intermetallic particles in Mg–Al-based alloys with FeCl₃ addition or melt superheating // *Acta Materialia*. 2016. Vol. 114. P. 54 – 66.
19. Su H., Wang H., Zhang J. etc. Influence of melt superheating treatment on solidification characteristics and rupture life of a third-generation ni-based single-crystal superalloy // *Metallurgical and Material Transactions B*. 2018. Vol. 49. No. 4. P. 1537 – 1546.
20. Dahlborg U., Calvo-Dahlborg M., Eskin D.G., Popel P.S. Thermal melt processing of metallic alloys // *Springer Series in Materials Science*. 2018. Vol. 273. P. 277 – 315.
21. Лыкасов Д.К., Чикова О.А. Оптимизация технологии легирования сплава 2124 марганцем на основе изучения связи структуры и свойств жидкого и литого металла // *Расплавы*. 2009. № 1. С. 31 – 35.
22. Конашков В.В., Цепелев В.С., Чикова О.А., Белоносов А.В. Связь механических свойств литых изделий из стали 40X24H12CЛ с их микроструктурой и вязкостью расплава // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2015. Т. 58. № 3. С. 167 – 173.
23. Вертман А.А., Самарин А.М., Туровский Б.М. Строение жидких сплавов системы железо-углерод // *Изв. АН СССР. ОТН.: Металлургия и топливо*. 1960. № 6. С. 123 – 129.
24. Dahlborg U., Besser M., Calvo-Dahlborg M. etc. Structure of molten Al-Si alloys // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2007. Vol. 353. No. 32 – 40. P. 3005 – 3010.
25. Чикова О.А., Цепелев В.С., Московских О.П. Оценка параметров микрогетерогенной структуры металлических расплавов из результатов вискозиметрического эксперимента на основе представлений теории абсолютных скоростей реакций // *Журнал физической химии*. 2017. Т. 91. № 6. С. 925 – 930.
26. Чикова О.А., Синицин Н.И., Вьюхин В.В. Параметры микрогетерогенной структуры жидкой стали 110Г13Л // *Журнал физической химии*. 2019. Т. 93. № 8. С. 1138 – 1146.
27. Lan S. etc. Structural crossover in a supercooled metallic liquid and the link to a liquid-to-liquid phase transition // *Applied Physics Letters*. 2016. Vol. 108. No. 21. P. 211907.
28. Albert S., Bauer Th., Michl M. etc. Fifth-order susceptibility unveils growth of thermodynamic amorphous order in glass-formers // *Science*. 2016. Vol. 352. No. 6291. P. 1308 – 1311.
29. Robert F. Tournier. Glass phase and other multiple liquid-to-liquid transitions resulting from two-liquid phase competition // *Chemical Physics Letters*. 2016. Vol. 665. P. 64 – 70.
30. Robert F. Tournier. First-order transitions in glasses and melts induced by solid superclusters nucleated and melted by homogeneous nucleation instead of surface melting // *Chemical Physics*. 2019. Vol. 524. P. 40 – 54.
31. Zu F.-Q. Temperature-induced liquid-liquid transition in metallic melts: a brief review on the new physical phenomenon // *Metals*. 2015. Vol. 5. P. 395 – 417.
32. Нефедов Д.Ю., Чарная Е.В., Усков А.В. и др. Возможный переход жидкость–жидкость в расплаве Ga–In, введенном в опаловую матрицу // *Физика твердого тела*. 2019. Т. 61. Вып. 1. С. 169 – 173.
33. Iida T., Guthrie R.I.L. *The Physical Properties of Liquid Metals*. – Oxford: Clarendon Press, 1993.
34. Bian X., Sun M., Xue X., Qin X. Medium-range order and viscosity of molten Cu–23% Sn alloy // *Materials Letters*. 2003. Vol. 57. No. 13 – 14. P. 2001 – 2006.
35. Born M., Green H.S. A general kinetic theory of liquids III. Dynamical properties // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. 1947. Vol. 190. No. 1023. P. 455 – 474.
36. Elliott S.R. Medium-range structural order in covalent amorphous solids // *Nature*. 1991. Vol. 354. No. 6353. P. 445.
37. Steeb S., Entress H. Atomverteilung sowie spezifischer elektrischer widerstand geschmolzener Magnesium-Zinn-Legierungen // *Z. Metallkde*. 1966. Vol. 57. P. 803 – 807.
38. Hoyer W., Jödicke R. Short-range and medium-range order in liquid Au-Ge alloys // *Journal of non-crystalline solids*. 1995. Vol. 192. P. 102 – 105.
39. Alblas B.P. etc. Structure of liquid Na-Sn alloys // *Journal of Physics F: Metal Physics*. 1983. Vol. 13. No. 12. P. 2465.
40. Adam G., Gibbs J.H. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids // *The journal of chemical physics*. 1965. Vol. 43. No. 1. P. 139 – 146.
41. Cheng S.-J., Biana X.-F., Zhanga J.-X. etc. Correlation of viscosity and structural changes of indium melt // *Materials Letters*. 2003. Vol. 57. No. 26 – 27. P. 4191 – 4195.
42. Eyring H. Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reaction rates // *The Journal of chemical physics*. 1936. Vol. 4. No. 4. P. 283 – 291.
43. Doolittle A.K. Studies in Newtonian flow. II. The dependence of the viscosity of liquids on free-space // *Journal of Applied Physics*. 1951. Vol. 22. No. 12. P. 1471 – 1475.
44. Cohen M.H., Grest G.S. Liquid-glass transition, a free-volume approach // *Physical Review B*. 1979. Vol. 20. No. 3. P. 1077.
45. Nishimura S., Matsumoto S., Terashima K. Variation of silicon melt viscosity with boron addition // *Journal of Crystal Growth*. 2002. Vol. 237 – 239. Part 3. P. 1667 – 1670.
46. Xiaolin Z., Xiufang B., Changchun W., Yunfang L. The evolution of coordination structure in liquid GaSn alloy // *Chinese Journal of Physics*. 2018. Vol. 56. No. 6. P. 2684 – 2688.
47. Jia P., Geng H., Ding Y. etc. Liquid structure feature of Zn–Bi alloys with resistivity and viscosity methods // *Journal of Molecular Liquids*. 2016. Vol. 214. P. 70 – 76.
48. Ziman J.M. A theory of the electrical properties of liquid metals. I: the monovalent metals // *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*. 1961. Series 8. Vol. 6. No. 68. P. 1013 – 1034.
49. Shimoji M. *Liquid Metals. An Introduction to the Physics and Chemistry of Metals in the Liquid State*. – London: Academic Press, 1977. – 391 p.
50. Faber T.E., Ziman J.M. A theory of the electrical properties of liquid metals // *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*. 1965. Vol. 11. No. 109. P. 153 – 173.
51. Kittel C. etc. *Introduction to Solid State Physics*. 8 ed. – New York: Wiley, 1976. – 704 p.
52. *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials* / S. Kasap, P. Capper eds. Springer, 2017.
53. Jia P., Geng H., Ding Y. etc. Liquid structure feature of Zn–Bi alloys with resistivity and viscosity methods // *Journal of Molecular Liquids*. 2016. Vol. 214. P. 70 – 76.
54. Jia P., Zhang J., Teng X. etc. Liquid phase transition of Sn50Bi50 hypereutectic alloy and its thermodynamic and kinetic aspects // *Journal of Molecular Liquids*. 2018. Vol. 251. P. 185 – 189.
55. Боровых М.А., Чикова О.А., Цепелев В.С., Вьюхин В.В. Измерение электросопротивления жидкой стали 32Г2 и 32Г1 методом вращающегося магнитного поля // *Металлы*. 2017. № 2. С. 17 – 22.
56. Chikova O., Tsepelev V., V'yukhin V. etc. Viscosity and electrical resistivity of liquid CuNiAl, CuNiAlCo, CuNiAlCoFe alloys of equiatomic compositions // *Acta Metallurgica Slovaca*. 2019. Vol. 25. No. 4. P. 259 – 266.
57. Mudryi S.I., Lytvyn M.A. Influence of low nickel contents on the surface tension and density of nickel–indium melts // *Ukrainian Journal of Physics*. 2017. Vol. 62. No. 2. P. 118 – 118.
58. Ning Z., Ming-Liang H., Hai-Tao M. etc. Viscosities and wetting behaviors of Sn-Cu solders // *Acta Physica Sinica*. 2013. Vol. 62. No. 8. Article 086601.
59. Yang J., Wang Y., Huang J. etc. Investigation on viscosity, surface tension and non-reactive wettability of melting Ag-Cu-X wt % Ti active filler metals // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 772. P. 438 – 446.

60. Takamichi Iida, Roderick I. L. Guthrie. The Physical Properties of Liquid Metals. – Clarendon Press, 1988. – 288 p.
61. Abteu M., Selvaduray G. Lead-free solders in microelectronics // Material Science Engineering: Reports. 2000. Vol. 27. No. 5 – 6. P. 95 – 141.
62. Сумм Б.Д. Новые корреляции поверхностного натяжения с объемными свойствами жидкости // Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. 1999. Т. 40. № 6. С. 400 – 405.
63. Вьюхин В.В., Чикова О.А., Цепелев В.С. Поверхностное натяжение жидких высокоэнтропийных эквиатомных сплавов системы Cu–Sn–Bi–In–Pb // Журнал физической химии. 2017. Т. 91. № 4. С. 582 – 585.

Поступила в редакцию 23 января 2020 г.
После доработки 23 января 2020 г.
Принята к публикации 3 марта 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. VOL. 63. NO. 3-4, pp. 261–270.

STRUCTURAL TRANSITIONS IN COMPLEXLY ALLOYED MELTS

O.A. Chikova^{1,2}

¹Ural Federal University named after the first President of Russia
B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia

²Ural State Pedagogical University, Ekaterinburg, Russia

Abstract. The possibility of structural transitions in the metal melts is discussed based on analysis of the temperature dependences of their viscosity, electrical resistance, and surface tension. Mechanism of structural transitions in complexly alloyed melts consists in destruction of microinhomogeneity not only of the structure, but also of the chemical composition. Anomalies in the temperature and concentration dependences of the structurally sensitive properties of metal melts – viscosity, density, electrical resistance, and surface tension – are caused by a change in the melt structure. Branching of the temperature dependences of the structurally sensitive properties of such melts is explained by an irreversible violation of the microinhomogeneous state inherited from the initial multiphase chemically inhomogeneous ingot. Microinhomogeneities that arise due to the predominant interaction of single-sort or not single-sort atoms correspond to short-range order violation in atomic arrangement (SRO) and to a range of 2 – 5 Å. Microinhomogeneous state of the metal melts is caused by the segregation of atoms of fluctuation nature without clear interphase boundaries (by clusters), and is associated with violation of the middle order (MRO) and with a range of 5 – 20 Å. Microheterogeneous state of the melt, which is characterized by the presence of dispersed particles enriched by one of the components suspended in an environment of a different composition and separated from it by a interfacial surface, corresponds to the long-range order (LRO) and to a range of more than 20 Å. Structural transitions in metal melts can also be understood as “liquid – liquid” phase transitions in terms of competition between two homogeneous liquid phases, which differ in the magnitude of the enthalpy, which varies with increasing temperature. Liquid – liquid phase transitions are observed depending on the temperature background of the melt. Branching of the temperature dependences of viscosity, density, and surface tension, measured during heating and subsequent cooling of the melt, is also the result and evidence of the liquid-liquid phase transition. The author proposes an algorithm for a priori analysis of the temperature dependences of viscosity, electrical resistance, and surface tension of complexly alloyed melts based on their structure.

Keywords: metal melts structural transitions, phase transitions, microinhomogeneities, structurally sensitive properties, viscosity, density, electrical resistance, surface tension.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-3-4-261-270

REFERENCES

1. Khosravani A., Cecen A., Kalidindi S.R. Development of high throughput assays for establishing process-structure-property linkages in multiphase polycrystalline metals: Application to dual-phase steels. *Acta Materialia*. 2017, vol. 123, pp. 55–69.
2. Vertman A.A., Samarin A.M. *Svoistva rasplavov zheleza* [Properties of iron melts]. Moscow: Nauka, 1969, 280 p. (In Russ.).
3. Gel'd P.V., Baum B.A., Petrushevskii M.S. *Rasplavy ferrosplavnogo proizvodstva* [Melts of ferroalloy production]. Moscow: Metallurgiya, 1973, 288 p. (In Russ.).
4. Arsent'ev P.P., Koledov L.A. *Metallicheskie rasplavy i ikh svoistva* [Metal melts and their properties]. Moscow: Metallurgiya, 1976, 376 p. (In Russ.).
5. Ershov G.S., Bychkov Yu.B. *Fiziko-khimicheskie osnovy ratsional'nogo legirovaniya stalei i splavov* [Physicochemical foundations of rational alloying of steels and alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1982, 376 p. (In Russ.).
6. Regel' A.R., Glazov V.M. *Zakonomernosti formirovaniya struktury elektronnykh rasplavov* [Formation patterns of electronic melts structure]. Moscow: Nauka, 1982, 320 p. (In Russ.).
7. Baum B.A. *Zhidkaya stal'* [Liquid steel]. Moscow: Metallurgiya, 1984, 208 p. (In Russ.).
8. Ostrovskii O.I., Grigoryan V.A., Vishkarev A.F. *Svoistva metallicheskikh rasplavov* [Properties of metal melts]. Moscow: Metallurgiya, 1988, 304 p. (In Russ.).
9. Wilson J.R. *The Structure of Liquid Metals and Alloys*. Metall. Rev., 1965. (Russ.ed.: Wilson J.R. *Struktura zhidkikh metallov i splavov*. Moscow: Metallurgiya, 1972, 247 p.).
10. Dutchak Ya.I. *Rentgenografiya zhidkikh metallov* [X-ray analysis of liquid metals]. L'vov: Vishcha shkola, 1977, 162 p. (In Russ.).
11. Popel' S.I., Spiridonov M.A., Zhukova L.A. *Atomnoe uporyadochenie v rasplavlennykh i amorfnykh metallakh po dannym elektronografii* [Atomic ordering in molten and amorphous metals according to electron diffraction data]. Ekaterinburg: UGTU-UPI, 1997, 384 p. (In Russ.).
12. Chikova O.A. Structural transitions in liquid metals and alloys. *Rasplavy*. 2009, no. 1, pp. 18–29. (In Russ.).
13. Li M.Y., Zhang Y.X., Wu C., Geng H.R. Effect of liquid-liquid structure transition on solidification of Sn57Bi43 alloy. *Applied Physics A-Materials Science & Processing*. 2016, vol. 122, no. 3, article 171.
14. Yu Q., Ahmad A.S., Stáhl K., Wang X.D., Su Y., Glazyrin K., Liermann H.P., Franz H., Cao Q.P., Zhang D.X., Jiang J.Z. Pressure-induced structural change in liquid GaIn eutectic alloy. *Scientific Reports*. 2017, vol. 7, article 1139.
15. Xiong L.H., Wang X.D., Yu Q., Zhang H., Zhang F., Sun Y., Cao Q.P., Xie H.L., Xiao T.Q., Zhang D.X., Wang C.Z., Ho K.M., Ren Y., Jiang J.Z. Temperature-dependent structure evolution in liquid gallium. *Acta Materialia*. 2017, vol. 128, pp. 304–312.
16. Jia P., Zhang J.Y., Geng H.R., Yang Z.X., Teng X.Y., Zhao D.G., Wan Y., Zuo M., Sun N.Q. Effect of melt superheating treatment on solidification structures of Al75Bi9Sn16 immiscible alloy. *Journal of Molecular Liquid*. 2017, vol. 232, pp. 457–461.
17. Jie Z.Q., Zhang J., Huang T.W., Liu L., Zu H.Z. The influence of melt superheating treatment on the cast structure and stress rupture property of IN718C superalloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017, vol. 706, pp. 76–81.
18. Han G., Liu X. Phase control and formation mechanism of Al–Mn (–Fe) intermetallic particles in Mg–Al-based alloys with FeCl₃

- addition or melt superheating. *Acta Materialia*. 2016, vol. 114, pp. 54–66.
19. Su H., Wang H., Zhang J. etc. Influence of melt superheating treatment on solidification characteristics and rupture life of a third-generation Ni-based single-crystal superalloy. *Metallurgical and Material Transactions B*. 2018, vol. 49, no. 4, pp. 1537–1546.
 20. Dahlborg U., Calvo-Dahlborg M., Eskin D.G., Popel P.S. Thermal melt processing of metallic alloys. *Springer Series in Materials Science*. 2018, vol. 273, pp. 277–315.
 21. Lykasov D.K. Chikova O.A. Optimization of alloying technology for alloy 2124 with manganese based on the study of relation between the structure and properties of liquid and cast metal. *Raspilavly*. 2009, no. 1, pp. 31–35. (In Russ.).
 22. Konashkov V.V., Tsepelev V.S., Chikova O.A., Belonosov A.V. Influence of microstructure and melt viscosity on the mechanical properties of cast 40X24H12CJI steel components. *Steel in Translation*. 2015, vol. 45, no. 3, pp. 179–184.
 23. Vertman A.A., Samarin A.M., Turovskii B.M. Structure of liquid alloys of Fe–C system. *Izv. AN SSSR. OTN.: Metallurgiya i toplivo*. 1960, no. 6, pp. 123–129. (In Russ.).
 24. Dahlborg U., Besser M., Calvo-Dahlborg M., Cuello G., Dewhurst C.D., Kramer M.J., Morris J.R. Structure of molten Al–Si alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2007, vol. 353, no. 32–40, pp. 3005–3010.
 25. Chikova O.A., Tsepelev V.S., Moskovskikh O.P. Estimating the parameters of the microheterogeneous structure of metal melts according to viscometric experimental data in terms of the absolute reaction rate theory. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2017, vol. 91, no. 6, pp. 979–983.
 26. Chikova O.A., Sinitsin N.I., V'yukhin V.V. Parameters of the Microheterogeneous Structure of Liquid 110G13L Steel. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2019, vol. 93, no. 8, pp. 1435–1442.
 27. Lan S. etc. Structural crossover in a supercooled metallic liquid and the link to a liquid-to-liquid phase transition. *Applied Physics Letters*. 2016, vol. 108, no. 21, pp. 211907.
 28. Albert S., Bauer Th., Michl M., Biroli G., Bouchaud J.-P., Loidl A., Lunkenheimer P., Tourbot R., Wiertel-Gasquet C., Ladieu F. Fifth-order susceptibility unveils growth of thermodynamic amorphous order in glass-formers. *Science*. 2016, vol. 352, no. 6291, pp. 1308–1311.
 29. Robert F. Tournier. Glass phase and other multiple liquid-to-liquid transitions resulting from two-liquid phase competition. *Chemical Physics Letters*. 2016, vol. 665, pp. 64–70.
 30. Robert F. Tournier. First-order transitions in glasses and melts induced by solid superclusters nucleated and melted by homogeneous nucleation instead of surface melting. *Chemical Physics*. 2019, vol. 524, pp. 40–54.
 31. Zu F.-Q. Temperature-induced liquid-liquid transition in metallic melts: a brief review on the new physical phenomenon. *Metals*. 2015, vol. 5, pp. 395–417.
 32. Nefedov D.Y., Podorozhkin D.Y., Charnaya E.V., Uskov A.V., Haase J., Kumzerov Y.A., Fokin A.V. Liquid-liquid transition in supercooled gallium alloys under nanoconfinement. *Journal of Physics Condensed Matter*. 2019, vol. 31, no. 25, article 255101.
 33. Iida T., Guthrie R.I.L. *The Physical Properties of Liquid Metals*. Oxford: Clarendon Press, 1993.
 34. Bian X., Sun M., Xue X., Qin X. Medium-range order and viscosity of molten Cu–23 % Sn alloy. *Materials Letters*. 2003, vol. 57, no. 13–14, pp. 2001–2006.
 35. Born M., Green H.S. A general kinetic theory of liquids III. Dynamical properties. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. *Mathematical and Physical Sciences*. 1947, vol. 190, no. 1023, pp. 455–474.
 36. Elliott S.R. Medium-range structural order in covalent amorphous solids. *Nature*. 1991, vol. 354, no. 6353, p. 445.
 37. Steeb S., Entress H. Atomverteilung sowie spezifischer elektrischer widerstand geschmolzener Magnesium-Zinn-Legierungen. *Z. Metallkde*. 1966, vol. 57, pp. 803–807. (In Germ.).
 38. Hoyer W., Jödicke R. Short-range and medium-range order in liquid Au–Ge alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1995, vol. 192, pp. 102–105.
 39. Alblas B.P. etc. Structure of liquid Na–Sn alloys. *Journal of Physics F: Metal Physics*. 1983, vol. 13, no. 12, p. 2465.
 40. Adam G., Gibbs J.H. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *The Journal of Chemical Physics*. 1965, vol. 43, no. 1, pp. 139–146.
 41. Cheng S.-J., Biana X.-F., Zhanga J.-X., Qina X.-B., Wang Z.-H. Correlation of viscosity and structural changes of indium melt. *Materials Letters*. 2003, vol. 57, no. 26–27, pp. 4191–4195.
 42. Eyring H. Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reaction rates. *The Journal of Chemical Physics*. 1936, vol. 4, no. 4, pp. 283–291.
 43. Doolittle A.K. Studies in Newtonian flow. II. The dependence of the viscosity of liquids on free-space. *Journal of Applied Physics*. 1951, vol. 22, no. 12, pp. 1471–1475.
 44. Cohen M.H., Grest G.S. Liquid-glass transition, a free-volume approach. *Physical Review B*. 1979, vol. 20, no. 3, p. 1077.
 45. Nishimura S., Matsumoto S., Terashima K. Variation of silicon melt viscosity with boron addition. *Journal of Crystal Growth*. 2002, vol. 237–239, Part 3, pp. 1667–1670.
 46. Xiaolin Z., Xiufang B., Changchun W., Yunfang L. The evolution of coordination structure in liquid GaSn alloy. *Chinese Journal of Physics*. 2018, vol. 56, no. 6, pp. 2684–2688.
 47. Jia P., Geng H., Ding Y., Li M., Wang M., Zhang S. Liquid structure feature of Zn–Bi alloys with resistivity and viscosity methods. *Journal of Molecular Liquids*. 2016, vol. 214, pp. 70–76.
 48. Ziman J.M. A theory of the electrical properties of liquid metals. I: the monovalent metals. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*. 1961, S. 8, vol. 6, no. 68, pp. 1013–1034.
 49. Shimoji M. *Liquid Metals. An Introduction to the Physics and Chemistry of Metals in the Liquid State*. London: Academic Press, 1977, 391 p.
 50. Faber T.E., Ziman J.M. A theory of the electrical properties of liquid metals. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*. 1965, vol. 11, no. 109, pp. 153–173.
 51. Kittel C. etc. *Introduction to Solid State Physics*. 8 ed. New York: Wiley, 1976, 704 p.
 52. *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Kasap S., Capper P. eds. Springer, 2017.
 53. Jia P., Geng H., Ding Y., Li M., Wang M., Zhang S. Liquid structure feature of Zn–Bi alloys with resistivity and viscosity methods. *Journal of Molecular Liquids*. 2016, vol. 214, pp. 70–76.
 54. Jia P., Zhang J., Teng X., Zhao D., Wang Y., Hu S., Xiang J., Zhang S., Hu X. Liquid phase transition of Sn50Bi50 hypereutectic alloy and its thermodynamic and kinetic aspects. *Journal of Molecular Liquids*. 2018, vol. 251, pp. 185–189.
 55. Borovykh M.A., Chikova O.A., Tsepelev V.S., V'yukhin V.V. Measurement of the electrical resistivity of liquid 32G2 and 32G1 steels by the rotating magnetic field method. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2017, vol. 2017, no. 3, pp. 175–178.
 56. Chikova O., Tsepelev V., V'yukhin V., Shmakova K., Il'in V. Viscosity and electrical resistivity of liquid CuNiAl, CuNiAlCo, CuNiAlCoFe alloys of equiatomic compositions. *Acta Metallurgica Slovaca*. 2019, vol. 25, no. 4, pp. 259–266.
 57. Mudryi S.I., Lytvyn M.A. Influence of low nickel contents on the surface tension and density of nickel–indium melts. *Ukrainian Journal of Physics*. 2017, vol. 62, no. 2, pp. 118–118.
 58. Ning Z., Ming-Liang H., Hai-Tao M., Xue-Min P., Xiao-Ying L. Viscosities and wetting behaviors of Sn–Cu solders. *Acta Physica Sinica*. 2013, vol. 62, no. 8, article 086601.
 59. Yang J., Wang Y., Huang J., Wang W., Ye Z., Chen S., Zhao Y. Investigation on viscosity, surface tension and non-reactive wettability of melting Ag–Cu–X wt % Ti active filler metals. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019, vol. 772, pp. 438–446.

60. Takamichi Iida, Roderick I.L. *Guthrie. The Physical Properties of Liquid Metals*. Clarendon Press, 1988, 288 p.
61. Abtew M., Selvaduray G. Lead-free solders in microelectronics. *Material Science Engineering: Reports*. 2000, vol. 27, no. 5-6, pp. 95–141.
62. Summ B.D. New correlations of surface tension with bulk properties of liquid. *Vestnik MGU. Ser. 2. Khimiya*. 1999, vol. 40, no. 6, pp. 400–405. (In Russ.).
63. V'yukhin V.V., Chikova O.A., Tsepelev V.S. Surface tension of liquid high-entropy equiatomic alloys of a Cu–Sn–Bi–In–Pb sys-

tem. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2017, vol. 91, no. 4, pp. 613–616.

Information about the author:

O.A. Chikova, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor of the Chair of Physics, Chief Researcher (chik63@mail.ru)

Received January 23, 2020

Revised January 23, 2020

Accepted March 3, 2020

УДК 669. 053.2

ОБЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ (ОКИСЛЕНИЯ) МЕТАЛЛОВ

*Роцин В.Е., д.т.н., профессор, главный научный сотрудник кафедры
«Пирометаллургические процессы» (roshchinve@susu.ru)
Роцин А.В., д.т.н., доцент, ведущий научный сотрудник кафедры
«Пирометаллургические процессы»*

Южно-Уральский государственный университет
(454080, Россия, Челябинск, пр. Ленина, 76)

Аннотация. Обоснована необходимость разработки новой теории восстановления металлов из руд. Показано, что все существующие варианты теории основаны на атомно-молекулярных представлениях начала XX в. о восстановлении как о процессе обмена между восстановителем и молекулами оксидов атомами кислорода, не учитывают изменений в кристаллическом строении оксидов и состоянии газовой среды при изменении температуры и давления. Обращено внимание на отсутствие в оксидах молекул, а в металлах атомов. Выявлено несоответствие ряда выводов теории практике работы восстановительных агрегатов. Основываясь на положениях об окислительно-восстановительных реакциях как процессах обмена реагентов валентными электронами и исходя из дефектной ионной структуры реальных кристаллов, а также учитывая изменения в состоянии газовой среды при нагреве и повышении давления и используя некоторые положения квантовой механики о распределении электронов в твердых телах, авторы развивают электронную версию теории восстановления. Она основывается на общности анионной подрешетки всех кристаллов оксидной фазы и коллективной электронной системы всех валентных электронов катионов металла в оксиде. Показано, что в восстановительных агрегатах вследствие термической ионизации газов и термоэлектронной эмиссии с поверхности нагретых тел газовая среда представляет собой плазму. Наличие в плазме заряженных частиц обеспечивает их взаимодействие на значительном расстоянии и протекание химических процессов в кинетическом режиме. Газообразные продукты восстановления удаляются из зоны реакции с отходящими газами, а освобождающиеся в плазме электроны поглощаются поверхностью оксида и существуют в нем вместе с возникающими при удалении кислорода анионными вакансиями. В богатых рудах вакансии сливаются и исчезают на поверхности оксида, а свободные электроны вакансий объединяют ближайшие катионы металлической связью с образованием оболочки металла, который в дальнейшем превращается в карбиды. Образование карбидных оболочек отравляет поверхность оксида и останавливает восстановление. После повышения температуры и оплавления оболочек процесс восстановления возобновляется. Поэтому при углеродотермическом восстановлении получают чугун и высокоуглеродистые ферросплавы. В бедных и комплексных рудах вакансии рассеиваются в объеме оксида по общей анионной подрешетке, образуя в ней раствор вакансий и свободных электронов. Вакансии сливаются и исчезают в местах повышенной концентрации катионов, уровень Ферми атомов которых меньше химического потенциала свободных электронов. В образующейся анионной пустоте свободные электроны перестраивают катионы металла с низкой энергией Ферми и связывают их металлической связью, минуя стадию образования атомов. Рост кристаллов в анионной пустоте происходит без сопротивления со стороны материнской оксидной фазы.

Ключевые слова: теория восстановления, механизм восстановления, карботермическое восстановление, твердофазное восстановление, селективное восстановление, кристаллическая решетка оксидов, ионная связь, металлическая связь, электронная теория восстановления, анионные вакансии, получение чугуна, получение ферросплавов, термоэлектронная эмиссия, термическая ионизация, электрон-ионный обмен, низкотемпературная плазма.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-3-4-271-285

НЕОБХОДИМОСТЬ РАЗРАБОТКИ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕОРИИ

Базовые положения существующей в настоящее время теории восстановления металлов разрабатывались в конце XIX и первой половине XX в. применительно к процессу получения чугуна. Поскольку для восстановления железа в качестве восстановителя всегда использовали твердый углерод сначала в виде древесного угля, затем каменного угля и кокса, а железо извлекали из твердых богатых руд, то задачей теории было описание процесса химического взаимодействия твердых тел. Однако поскольку твердые тела контактируют между собой только в отдельных точках, площадь которых

составляет ничтожную долю их общей поверхности, постоянно нарушаемую продуктами восстановления, возникли затруднения с объяснением разницы между теоретически ожидаемой и практически наблюдаемой скоростью восстановления. В работах, выполненных в разное время Г. Тамманом, Г. Хевеши, К. Тубандтом, К. Вагнером, В. Шоттки, В. Яндером, Дж. Андерсеном, Дж.О. Эдстромом, Ф.Д. Ричардсоном, В.И. Архаровым, О.С. Есиным, Е.С. Воронцовым и многими другими, теоретически исследовалась и экспериментально проверялась возможность быстрой диффузии реагентов в оксидной и металлической фазах. Однако все попытки объяснить эту разницу какими-то особыми условиями диффузии реагентов – железа, кислорода или угле-

рода, активно предпринимавшиеся в первой половине XX в., оказались неудачными.

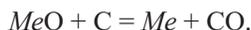
Развивая высказанную еще в конце XIX в. гипотезу французского металлурга Л. Грюнера о ключевой роли газообразного оксида углерода CO в восстановлении железа [1], а также используя хорошо разработанные к тому времени положения химии (правило ступеней химических реакций В. Оствальда, законы адсорбции, химической кинетики и химического катализа), в середине прошлого века преимущественно отечественными учеными были сформулированы:

– принцип последовательных превращений оксидов железа (принцип А.А. Байкова) [2];

– адсорбционно-автокаталитическая теория восстановления Г.И. Чуфарова [3];

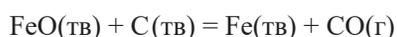
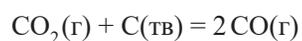
– диффузионно-кинетическая теория С.Т. Ростовцева [4].

Так, в 1926 г. академик А.А. Байков предложил так называемую диссоциативную схему, согласно которой процесс восстановления состоит из двух стадий – диссоциации оксида с образованием газообразного кислорода и окисления этим кислородом твердого углерода:

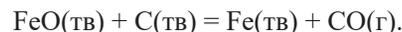
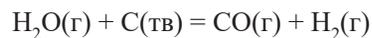
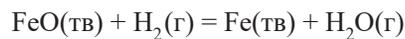


Роль углерода при этом заключается в понижении парциального давления кислорода, что вызывает диссоциацию оксида. И если из молекулы высшего оксида кислород удаляется атом за атомом, то она последовательно трансформируется в молекулы все более низких оксидов и, наконец, в атом металла, например $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$ (принцип последовательных превращений Байкова). Схема верно отражает суммарный процесс с точки зрения термодинамики, поскольку учитывает начальное и конечное состояние системы. Данную схему рассматривают и как реальный механизм восстановления, хотя применительно к получению железа она неосуществима, так как оксиды железа в условиях восстановительных агрегатов диссоциировать не могут.

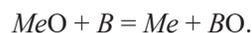
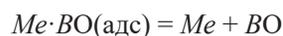
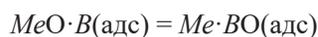
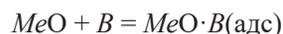
Более привлекательной оказалась идея Грюнера о косвенном восстановлении железа твердым углеродом, которое происходит посредством образования промежуточных газообразных восстановителей – монооксида углерода или водорода по реакциям:



или



Поскольку реакции между твердыми и газообразными реагентами могут протекать на всей поверхности твердых тел, то такая схема позволяла преодолеть некоторые кинетические проблемы. Используя эти представления, разработана так называемая адсорбционно-автокаталитическая теория [3 – 5]. Согласно этой теории реакция восстановления протекает на поверхности оксида в три стадии – адсорбция газа-восстановителя на поверхности оксида, химическая реакция на поверхности оксида, десорбция газа – продукта окисления восстановителя с поверхности оксида:



Однако поскольку в результате и двухстадийного газового восстановления на поверхности оксида появляется металл, изолирующий поверхность оксида, то необходимым условием восстановления является массоперенос реагентов не только к поверхности оксида (внешний массообмен), но и через образующуюся на поверхности оксида металлическую оболочку (внутренний массообмен). А поскольку исследования диффузии при контактном взаимодействии не подтвердили перемещения атомов или ионов в кристаллической решетке твердых тел с наблюдаемой скоростью восстановления, то адсорбционно-автокаталитическая теория газового восстановления обычно дополняется диффузионно-кинетической теорией С.Т. Ростовцева. Эта теория предполагает быстрый массоперенос в твердых фазах как движение газовых молекул по развитой системе сообщающихся пор – так называемой кнудсеновской диффузией [4].

Допущение Грюнера о роли газообразных восстановителей в сочетании с принципом последовательных превращений Байкова, адсорбционно-автокаталитической и диффузионно-кинетической теориями некоторое время позволяли считать теорию восстановления достаточно разработанной и адекватно отражающей реальные процессы. Они до сих пор излагаются в учебной и научной литературе [5 – 7] в качестве базовых и разделяются, по-видимому, большинством специалистов, в том числе и зарубежных [5, 8]. Однако к настоящему времени накопилось много фактов, заставляющих сомневаться в каждом из постулатов этих теорий. Прежде всего, они не согласуются с термодинамикой восстановления.

В частности, предположение о ведущей роли монооксида углерода при карботермическом восстановлении противоречит практике ферросплавного производства. Например, при производстве феррохрома в качестве восстановителя также успешно используется твердый углерод, хотя монооксид углерода обладает недостаточной восстановительной способностью для восстановления хрома [7]. Более того, при внимательном анализе можно убедиться, что оно противоречит и практике работы доменных печей. Так, повышение давления в печи и температуры дутья повышают технико-экономические показатели работы доменных печей – увеличивается их производительность, снижается расход кокса, улучшаются другие показатели [6, 9]. Но совершенно очевидно, что повышенное давление газов в печи в соответствии с принципом Ле-Шателье должно препятствовать ключевым реакциям восстановления – образованию и регенерации монооксида углерода (и водорода), так как при этом увеличивается число газовых молей. Повышение температуры усиливает тепловое движение атомов и молекул и, тем самым, ухудшает условия адсорбции, что согласно адсорбционно-автокаталитической теории должно приводить к ухудшению показателей работы печей. Теория не объясняет также восстановления ряда металлов (Ag, Cu, Mn и др.) при низких температурах, когда реакция газификации углерода невозможна [7]. Нет экспериментальных доказательств и быстрой встречной молекулярной диффузии по микропорам, которая, к тому же, не устраняет необходимости диффузии через плотный слой продуктов восстановления.

Для преодоления термодинамических противоречий в работе [10] предлагается вариант «газофазно-твердофазного» восстановления, согласно которому роль ключевого восстановителя отводится особенно активному твердому сажистому углероду. По мнению авторов, переносчиками углерода через газовую фазу являются образующиеся в восстановительных агрегатах метан и другие углеводороды и радикалы, а согласно работе [11] и вовсе экзотические соединения типа «недокси» углерода C_2O_3 . Некоторые авторы [12, 13] пытаются обосновать «диссоционно-адсорбционную» теорию, объединяя в единый механизм невозможные в одних и тех же условиях процессы адсорбции и диссоциации на поверхности оксидов. В работах [14 – 16] роль переносчиков реагентов через газовую фазу отводят парам восстанавливаемых оксидов или парам образующихся в результате их диссоциации субоксидов, которые переносят восстанавливаемый компонент на поверхность твердого восстановителя, где развивается контактное взаимодействие с образованием карбидов восстанавливаемых металлов («газо-карбидный» вариант теории). Другими словами, предполагается, что в зависимости от химических свойств восстанавливаемого металла, типа используемых руд и восстановителей разные металлы в разных условиях восстанавливаются по раз-

личным механизмам, в связи с чем единой теории восстановления металлов вообще не может быть [17].

На самом деле все рассмотренные варианты теории теориями восстановления вообще нельзя признать. Каждая из них касается лишь того или иного частного вопроса – какое именно вещество является непосредственным восстановителем, где протекает химическая реакция, как реагенты доставляются к месту реакции, как отводятся продукты взаимодействия. Однако ни одна из них не рассматривает ключевую стадию процесса – превращение оксидов, имеющих кристаллическое строение, в кристаллический же металл. А ведь и в доменных и ферросплавных печах металл более чем на 80 % восстанавливается еще в твердой руде, все более широкое распространение получает предварительная твердофазная металлизация руд при производстве различных ферросплавов – феррохрома [18 – 21], ферромарганца [22 – 24] и руд сложного состава [25, 26].

Теории не учитывают принципиально важных изменений в структуре твердых тел и в состоянии газов, происходящих при их нагреве в условиях восстановительных агрегатов. Процесс восстановления все варианты теории описывают реакциями взаимодействия между молекулами и атомами, хотя ни в металле, ни в оксидах нет ни молекул, ни атомов, а есть только ионы и связывающие их тем или иным образом валентные электроны металла. Поэтому справедливо утверждение авторов [27], что «...механизм химических процессов может быть понят лишь на основе физических теорий, описывающих движение реагирующих молекул и осуществляющих акт химической реакции электронов». Но поведение электронов, в отличие от газов, подчиняется совершенно другим законам и не классической, а квантовой механики.

Целью данной работы является обобщение сведений о структуре твердых тел и происходящих в них изменениях при нагреве в условиях, существующих в восстановительных агрегатах, и теоретических положений о восстановительных процессах в рамках развиваемой авторами электронной теории восстановления [28 – 30].

ИОННАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ОКСИДОВ В УСЛОВИЯХ ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Атомы металлов и молекулы оксидов самостоятельно могут существовать только в газовой фазе. Но отдельные атомы не могут проявлять характерных для металлов физических и механических свойств и металлами не являются. Металл образуется в результате конденсации атомов, когда атомы объединяют свои валентные электроны в электронный газ, а сами превращаются в катионы. В результате противоположно направленных электромагнитных сил отталкивания катионов друг от друга и сил притяжения между катионами и электронным газом катионы выстраиваются

в определенном порядке и образуют остов кристаллической решетки, стягиваемый электронным газом. Именно наличие этих двух структурных составляющих определяет набор физических и механических свойств, которые выделяют металлы из массы других веществ. При внедрении в решетку металла более электроотрицательные атомы кислорода сильнее взаимодействуют с электронным газом по сравнению с катионами металла, частично связывают электроны газа, заполняя ими свой внешний не полностью заполненный электронами уровень и изменяя их распределение. Атомы кислорода превращаются в анионы, увеличиваясь в размерах. Упаковка всегда одинаковых и более крупных анионов кислорода во всех оксидных кристаллах является плотнейшей. Более мелкие катионы металлов занимают места в тетраэдрических и октаэдрических порах анионной подрешетки. Октаэдрические поры (октапоры) имеют размер $r_o = 0,414r$ (r – радиус аниона), их на элементарную ячейку приходится четыре, и располагаются они в центре октаэдров, образованных шестью анионами. Тетраэдрические поры (тетрапоры) располагаются в центре тетраэдров, сформированных четырьмя анионами. Размер тетраэдрических пор меньше – $r_t = 0,225r$, но их на каждую ячейку приходится вдвое больше – по восемь. Таким образом, в анионной подрешетке на n анионов приходится n октапор и $2n$ тетрапор (рис. 1).

Заполнение всех тетрапор в упаковке анионов возможно катионами одновалентных металлов с образованием оксидов Me_2O . Двухзарядные катионы (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и др.) могут заполнить все октапоры с образованием оксидов MeO . Трехзарядные катионы (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , V^{3+} , Ti^{3+} и др.) заполняют 2/3 всех тетраэдрических пустот с образованием оксидов Me_2O_3 . В случае формирования сложных оксидов катионами нескольких металлов или одного и того же, но разной степени окисленности, имеет место одновременное заполнение и тетраэдрических и октаэдрических пор. Так, в структуре шпинели, например Fe_3O_4 , одновременно присутствуют двух- и трехзарядные катионы железа,

которыми заполняется половина всех октаэдрических и 1/8 всех тетраэдрических пор. Поэтому анионную подрешетку и систему валентных электронов всех катионов можно (и следует) рассматривать как общие для всех катионов не только в пределах одного кристалла, но и во всех контактирующих между собой кристаллах всех оксидных фаз.

В то же время заряд, размер, количество, распределение и упаковка катионов разных металлов в анионной подрешетке разных оксидов не одинаковы. Распределение и упаковка катионов в тетра- и (или) октапорах анионной подрешетки оксидов определяются главным образом величиной их положительного заряда. Валентные электроны металлов во всей оксидной фазе распределены между всеми катионами и анионами так, что их химический потенциал везде одинаков. Распределение и конкретные значения химического потенциала валентных электронов в оксидах зависят от заряда, количества и распределения катионов разных металлов, и в зависимости от этих параметров формируется разная кристаллическая структура оксида. Таким образом, образование разных оксидных кристаллов даже в одном оксидном теле определяется только наличием и неодинаковой упаковкой разных катионов.

Следует обратить внимание, что в ионных решетках оксидов каждый катион равноудален и одинаково взаимодействует с несколькими ближайшими анионами, а каждый анион – с несколькими катионами. Так, даже в примитивной решетке типа NaCl каждый катион своим единственным валентным электроном связан сразу с шестью, а в решетке типа CsCl – с восемью анионами (см. рис. 1, в, з). В более сложных решетках оксидов, например в решетках шпинелей, взаимодействие катионов и анионов еще сложнее. Поэтому в квантовой химии разные типы химической связи описываются распределением плотности электронов между их ядерными центрами [31, 32]. Схематично движение валентных электронов согласно классической химии и распределение электронной плотности при разных типах химической связи показаны на рис. 2.

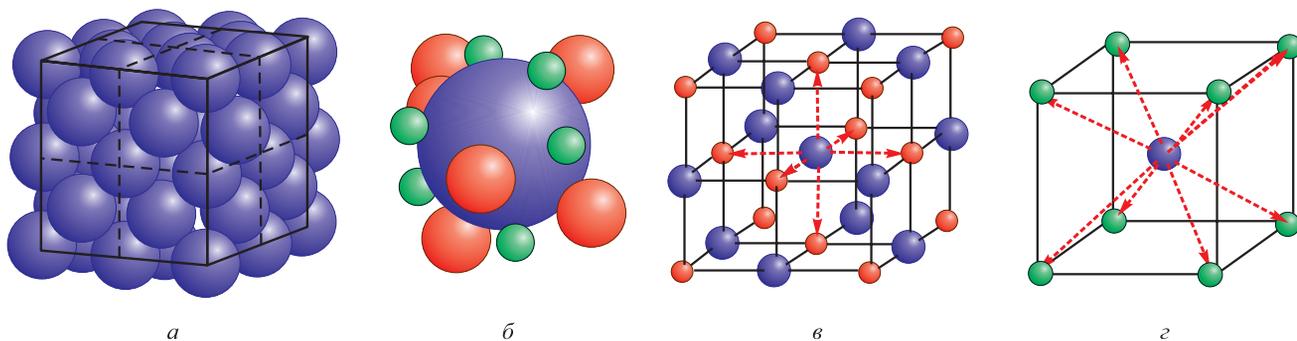


Рис. 1. Плотнейшая упаковка анионов кислорода (а), соотношение размеров анионов и тетраэдрических и октаэдрических пор, распределение пор относительно анионов в ОЦК решетке (б), координационная связь ионов в решетках типа NaCl (в) и CsF (з)

Fig. 1. The densest packing of oxygen anions (a), ratio of the size of anions and tetrahedral and octahedral pores, pore distribution relative to anions in the BCC lattice (б), coordination bond of ions in NaCl (в) and CsF (з) lattices

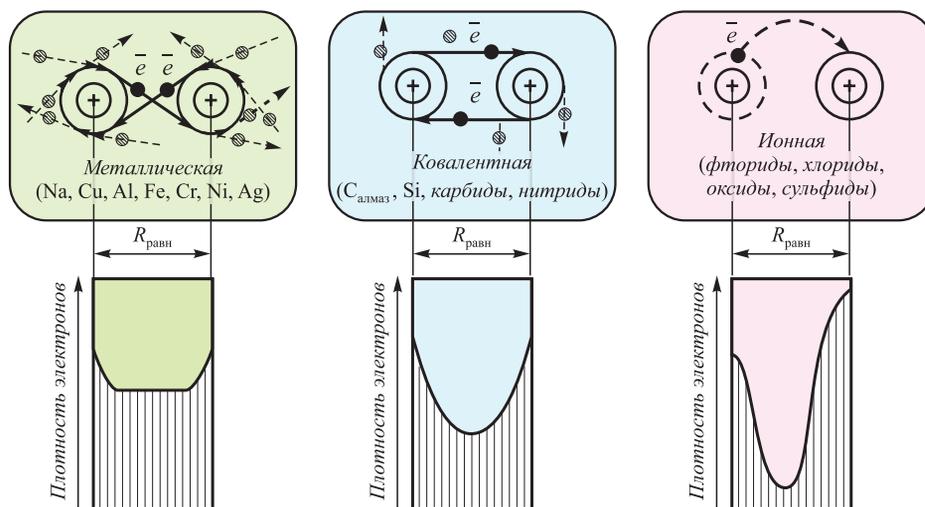


Рис. 2. Схема движения валентных электронов по законам классической механики и распределение их плотности по законам квантовой механики

Fig. 2. Motion of valence electrons according to the laws of classical mechanics and distribution of their density according to the laws of quantum mechanics

Из данных, представленных на рис. 1, в, г и рис. 2 следует, что валентные электроны металлических атомов в оксидах сохраняют некоторое взаимодействие со своим катионом, т. е. связь в оксидах не является полностью ионной [33]. Так, если даже принять за образец 100 %-ной ионной связи связь в молекуле CsF, атомы которой обладают максимально возможной разностью электроотрицательностей, то и тогда окажется, что степень ионности в оксидах не превышает 70 % (рис. 3).

Однако связь и в молекуле CsF не является ионной на 100 %. А это означает, что степень окисленности катионов в оксидах не является целочисленной. Например, у катионов меди в молекулах Cu_2O ее величина меньше 1^+ и составляет $\sim 0,55^+$, поскольку при образовании молекулы валентный электрон теряет связь со своим атомом не полностью.

В кристаллической решетке оксидов при абсолютном нуле температуры заняты все позиции в узлах

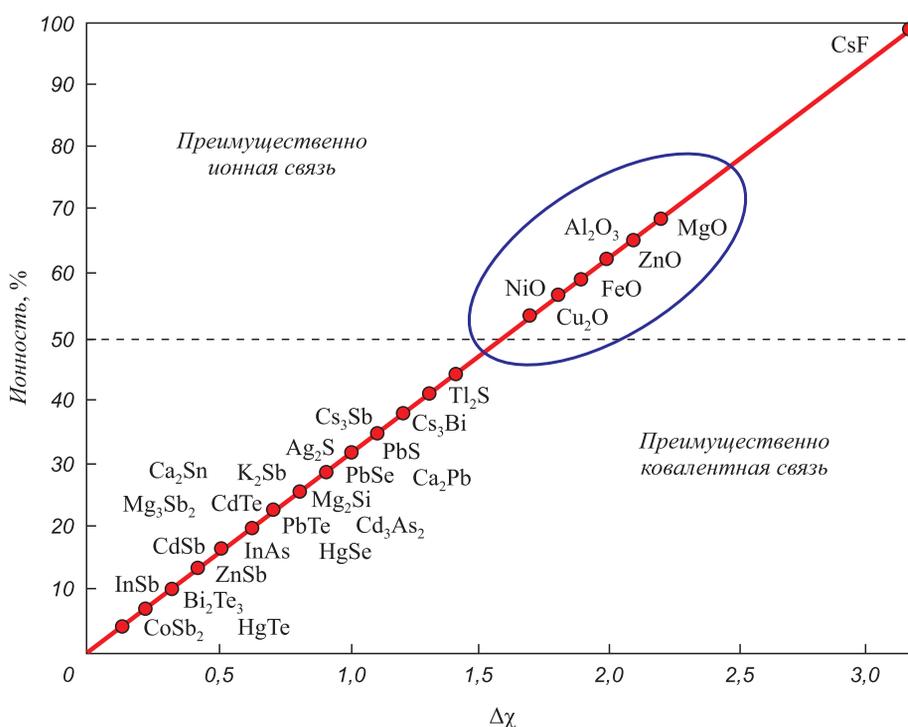


Рис. 3. Степень ионности соединений в зависимости от электроотрицательностей их атомов

Fig. 3. Degree of ionicity of compounds depending on the electronegativity of their atoms

и некоторое количество пор анионной подрешетки, в которых располагаются те или иные катионы. В целом кристаллическая решетка оксидов по сравнению с решетками металлов образована более сильными связями и термодинамически является более устойчивой. Поэтому диффузия ионов в кристаллической решетке оксидов, которая осуществляется преимущественно по вакансионному механизму, затруднена [28, 34]. И поскольку в решетке оксидов нет подвижных переносчиков зарядов, то стехиометрические оксиды при нормальных условиях являются электрическими изоляторами (рис. 4, *a*).

Однако, как и в случае металлических кристаллов, не бывает совершенных и оксидных кристаллов. В отличие от металлов, набор дефектов в кристаллах оксидов шире и разнообразнее. Помимо хорошо известных для реальных металлических кристаллов тепловых и примесных дефектов, в оксидах могут наблюдаться еще и отклонения от стехиометрии, а также нарушения в порядке распределения катионов по тетра- и октапорам. Но и примесные дефекты, обусловленные присутствием примесных катионов, и тепловые дефекты Френкеля и Шоттки, вызванные тепловым движением частиц, в решетках оксидов также сложнее, чем в решетках металлов [35 – 39]. Это связано с наличием в кристаллической решетке оксидов ионов минимум двух сортов с противоположным знаком заряда – катионов и анионов. В связи с невозможностью локального нарушения равенства положительного

и отрицательного зарядов тепловые дефекты Шоттки могут быть только парными с одновременным выходом на поверхность катионов и анионов (рис. 4, *б*). При определенной температуре концентрация тепловых дефектов достигает некоторой критической величины, при которой становится возможным независимое перемещение ионов без нарушения локального равенства противоположных зарядов. Кристаллическая решетка переходит в псевдожидкое состояние, при котором ее устойчивость еще сохраняется, а диффузионная подвижность ионов становится соизмеримой с их подвижностью в расплавах [34]. Оксид при этом превращается из изолятора в проводник с ионной проводимостью.

Примесями в решетке оксидов могут быть только катионы, поскольку анионы в оксидах всегда представлены кислородом. При одинаковом заряде и близких значениях ионных радиусов кристаллообразующих и примесных катионов они могут замещаться, образуя непрерывный ряд растворов. Примером могут быть растворы системы FeO–MgO, в которых растворителем являются анионы кислорода, а растворенными частицами – катионы железа и магния. Если же примесный катион имеет более низкий заряд, то в зависимости от разницы зарядов с кристаллообразующими катионами рядом с одним или двумя примесными катионами должна быть анионная вакансия (рис. 4, *в*). В случае более высокого заряда примесного катиона рядом с ним должен быть либо внедренный в междоузлие анион

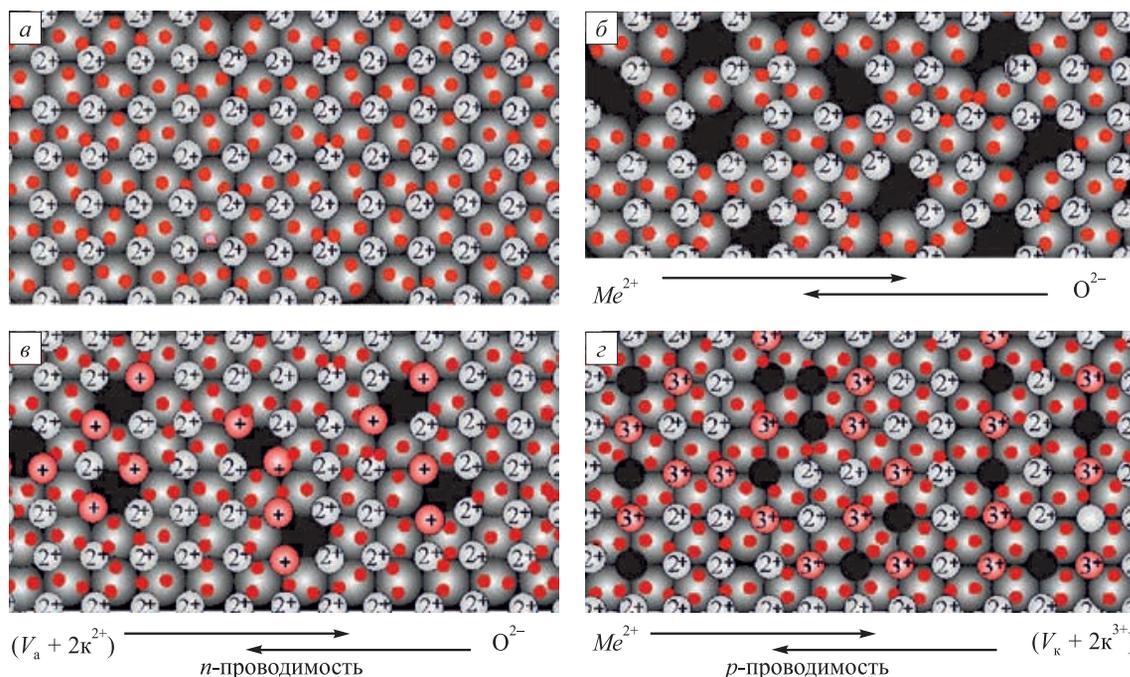


Рис. 4. Структура кристаллической решетки оксидов:
a – при 0 К; *б* – при высокой температуре; *в* – с примесными катионами более низкого заряда;
г – с примесными катионами более высокого заряда

Fig. 4. Structure of the crystal lattice of oxides:
a – at 0K, *б* – at high temperature, *в* – with impurity cations of a lower charge, *г* – with impurity cations of a higher charge

кислорода, либо, что более вероятно, катионная вакансия (рис. 4, з). Комплексные дефекты «примесный катион низкого заряда – анионная вакансия» снижают температуру превращения оксида из изолятора в проводник с анионной проводимостью. Комплексные дефекты «примесный катион повышенного заряда – катионная вакансия» повышают температуру превращения оксида из изолятора в проводник с дырочной проводимостью.

Стехиометрические оксиды сохраняют постоянный состав только в определенном интервале парциального давления кислорода $p_{O_2}^e < p_{O_2} < p_{O_2}^+$. В решетках нестехиометрических оксидов в зависимости от давления кислорода и, соответственно, типа нестехиометрии могут преобладать анионные или катионные вакансии. Анионные вакансии образуются в результате перехода кислорода в газовую фазу, что возможно при понижении в ней парциального давления кислорода ниже равновесного со стехиометрическим оксидом, т. е. в восстановительных условиях (рис. 5, а). Покидая кристаллическую решетку оксида, кислород не может унести с собой электроны, заимствованные им при образовании оксида у атомов металла, так как в результате оказались бы некомпенсированными положительные заряды ядер катионов. Поэтому кислород может покинуть решетку оксида только в виде атома, оставив компенсирующие заряд катионов электроны в возникающей при этом анионной вакансии. Эти связанные с вакансией и «лишние» по отношению к анионам электроны понижают заряд ближайших к вакансии катионов, что можно рассматривать как превращение стехиометрического оксида, например типа MeO , в нестехиометрический с недостатком кислорода типа $MeO_{(1-x)}$. Присутствие анионных вакансий в таких оксидах «разрыхляет» анионную подрешетку, повышает диффузионную подвижность как анионов, так и катионов и вызывает появление в оксиде анион-электронной проводимости с огромным преобладанием электронной составляющей.

В окислительных условиях атом кислорода из газовой фазы внедряется в решетку оксида в виде аниона, а для превращения атома в анион он должен получить два электрона. Источником дополнительных электронов в оксиде могут быть только катионы, которые в результате должны превратиться в катионы с более высоким зарядом, например два катиона Me^{2+} должны стать катионами Me^{3+} (рис. 5, б). В результате возникает нестехиометрия, соответствующая формуле $MeO_{(1+x)}$. Однако более вероятно, что внедряющиеся атомы кислорода занимают места не в междузлиях, а в нормальных узлах анионной подрешетки. Внедрение лишних анионов уплотняет анионную подрешетку и затрудняет подвижность и анионов и катионов. При этом рядом с лишним анионом должна возникнуть катионная вакансия, а нестехиометрический оксид такого типа соответствует формуле $Me_{(1-x)}O$. Примером таких оксидов является вюстит с избыточным кислородом $Fe_{(1-x)}O$. Для нестехиометрических оксидов с избытком кислорода характерна катион-дырочная проводимость с преобладанием дырочной составляющей (рис. 5, в). В промежуточных условиях при парциальном давлении кислорода $p_{O_2}^e < p_{O_2} < p_{O_2}^+$ оксиды, благодаря неизбежному присутствию примесных и термических дефектов, могут проявлять смешанную анион-катионную (ионную) проводимость (см. рис. 4, б).

Таким образом наличие, концентрация и тип дефектов кристаллической решетки определяют плотность упаковки ионов, их подвижность, а также способность оксидов быть изолятором или проявлять в зависимости от температуры и парциального давления кислорода ионную, электронную или дырочную электропроводность. Реальные руды в условиях работы восстановительных агрегатов представляют собой кристаллические оксиды, решетка которых насыщена примесными, термическими и восстановительными (заряженными двумя электронами) анионными вакансиями и находится в псевдожидком состоянии.

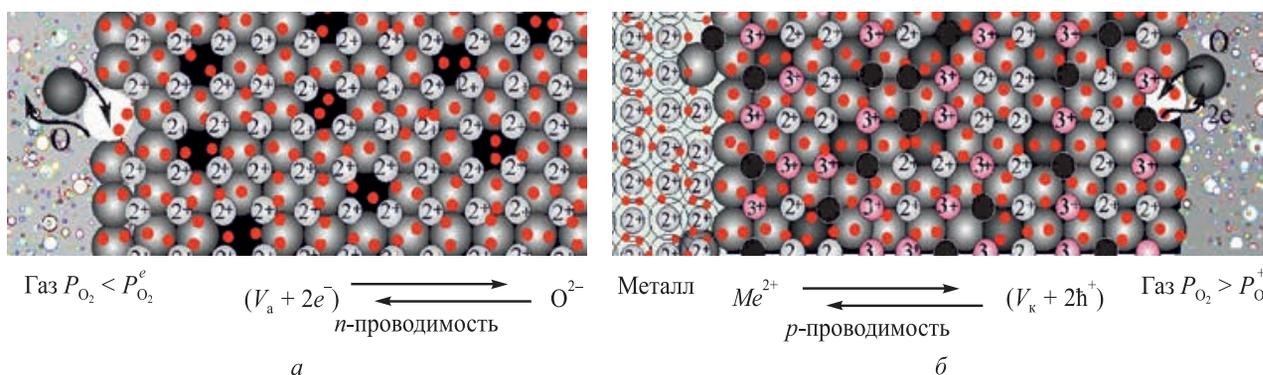


Рис. 5. Схема образования заряженных анионных вакансий и электронной проводимости при низком парциальном давлении кислорода (а) и катионных вакансий и дырочной проводимости при высоком парциальном давлении кислорода (б)

Fig. 5. Scheme of formation of the charged anionic vacancies and electronic conductivity at low partial pressure of oxygen (a), cationic vacancies and hole conductivity (b) at high partial pressure of oxygen

ЭЛЕКТРОН-ИОННЫЙ ОБМЕН МЕЖДУ ТВЕРДЫМИ РЕАГЕНТАМИ В ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ АГРЕГАТАХ

Современная доменная печь является одним из самых высокотемпературных тепловых агрегатов, работающих на принципе сжигания топлива. Газы, образующиеся при сжигании топлива, представляют собой низкотемпературную плазму, в которой часть молекул диссоциирована на атомы, а атомы находятся в ионизированном или возбужденном состоянии. Степень термической ионизации x газа (отношение числа ионизированных молекул к полному числу молекул до ионизации в единице объема) определяется уравнением Саха [40, 41], которое в упрощенном виде можно представить как

$$\frac{x^2}{1-x^2} = \frac{B}{P} T^{2,5} \exp\left(-\frac{W}{kT}\right),$$

где B – коэффициент, P – давление газа, Па; T – температура, К; W – энергия ионизации атома, k – константа Больцмана.

В горне современных доменных печей температура превышает 2000 °С, т. е. составляет примерно $2,5 \cdot 10^3$ К (рис. 6), а в рудотермических печах даже $\sim 10^4$ К. Это именно тот температурный интервал, в котором степень термической ионизации газовых молекул становится весьма существенной [41]. Наличие в плазме заряженных частиц, атомов и молекул в возбужденном состоянии коренным образом изменяет кинетику химических реакций. В плазме они протекают в кинетическом режиме и контролируются только температурой.

Кроме образования плазмы в высокотемпературном очаге – в зоне фурм доменных печей и дуг в ферросплавных печах, во всех пирометаллургических агрегатах происходит эмиссия электронов с поверхности жидкого и твердого металла, нагретых до высокой температуры шихтовых материалов, особенно кокса, а также извести и офлюсованного агломерата, в которых содержится легко ионизируемый элемент кальций [42, 43]. Эксперименты показали [44], что в слое шихтовых материалов плазма образуется даже при гарантированном отсутствии в углеродном материале летучих соединений, а также высокотемпературного очага.

Причиной образования плазмы в слое шихтовых материалов при отсутствии высокотемпературного локального очага служит термоэлектронная эмиссия электронов с поверхности углерода, количественно описываемая формулой Ричардсона-Дэшмэна

$$I_0 = AT^2 \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right),$$

где A – коэффициент, зависящий от состояния поверхности, Φ – работа выхода электрона, k – константа Больцмана [40, 42, 43]. Термоэлектронная эмиссия

происходит с поверхности любого нагретого тела, но преобладает эмиссия электронов с поверхности восстановителя, так как именно его внешние электроны слабее связаны с атомным ядром. Результатом эмиссии является появление электронного газа у поверхности твердого углерода. Особенность плазмы заключается во взаимодействии заряженных частиц на значительном расстоянии. При относительно небольшом зазоре между восстановителем и оксидом эмиттированные электроны восстановителя притягиваются более электроположительными катионами металлов и связываются катионами оксидной фазы, заменяя менее прочные связи катион – анион в оксиде и облегчая удаление аниона кислорода из решетки оксида по реакции

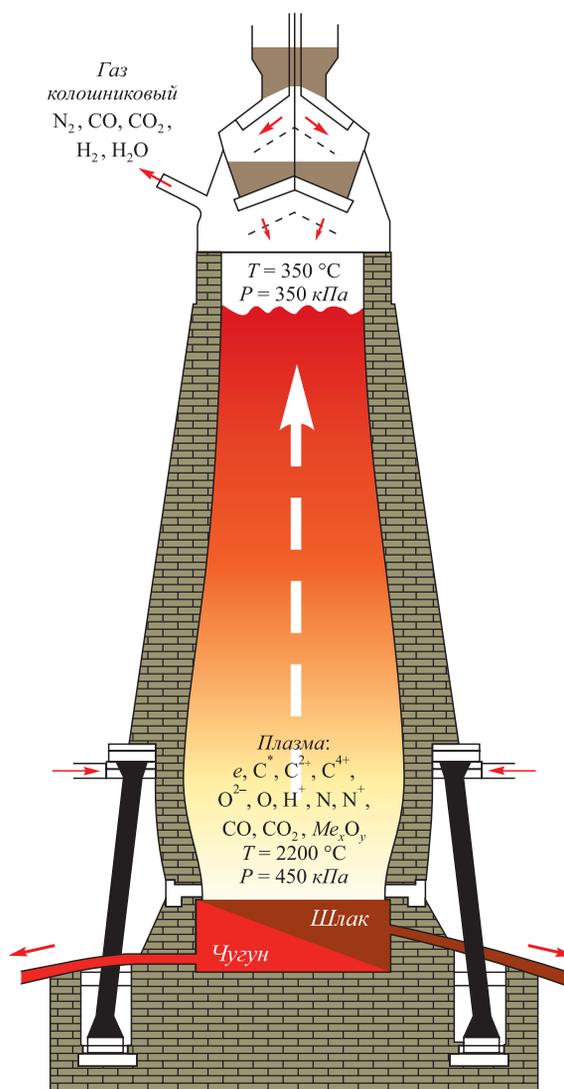
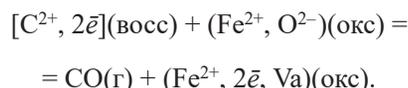


Рис. 6. Схема образования и превращения плазмы в колошниковый газ

Fig. 6. Scheme of formation and conversion of plasma into blast furnace gas

Согласно этой реакции расходуется твердый углерод и кислород твердого оксида, а продуктами являются газообразный монооксид углерода и анионные вакансии в твердом оксиде. Монооксид углерода смешивается и уходит из зоны реакции вместе с другими газами, а анионные вакансии поглощаются кристаллической решеткой оксида. Малая ширина плазменного (газового) промежутка между твердыми реагентами обеспечивает кулоновское взаимодействие ионов и электронов и способствует отрыву от поверхности оксида не только отдельных ионов, но и фрагментов кристаллических решеток с неполностью скомпенсированными зарядами (рис. 7, а).

Поэтому через плазму переносятся не только ионы и электроны, но и фрагменты восстановителя и оксида. Появление на поверхности одного реагента таких комплексов второго компонента приводит к образованию карбидов (рис. 7, б, в), «отравляет» поверхности реагентов, снижает скорость электрон-ионного обмена, а после образования сплошных карбидных оболочек восстановление вообще прекращается [45]. При оплавлении и стекании сплошной оболочки с повышением температуры процесс восстановления возобновляется. Результатом переноса фрагментов одного компонента на поверхность другого с постоянным образованием и оплавлением карбидных оболочек на их поверхности является получение чугуна и высокоуглеродистых ферросплавов. Важно отметить, что искусственное нанесение на поверхность хромовой руды силикатной

оболочки не только не замедлило процесс восстановления, но даже наоборот, заметно его ускорило. Вследствие отсутствия в силикатной фазе восстанавливаемых карбидообразующих катионов карбидная оболочка не появлялась, а процесс восстановления железа и хрома успешно происходил и через силикатную прослойку и обеспечивал выделение внутри хромшпинелида безуглеродистого сплава.

Современные доменные и рудотермические печи по сути восстановительных процессов являются плазменными агрегатами с весьма мощными генераторами плазмы в виде кислородных фурм в доменных печах и электрических дуг в ферросплавных печах. Повышенное давление газов в печах увеличивает концентрацию частиц в плазме, способствует увеличению частоты столкновений ионов, атомов и молекул, повышению степени их ионизации и ускорению реакций между ними. По мере движения вверх в шахтах этих печей плазма охлаждается, а процессы рекомбинации и окислительно-восстановительные реакции в газовой фазе усиливаются. Таким образом, наличие в восстановительных агрегатах плазмы снимает все проблемы объяснения высокой скорости восстановления металлов.

Было бы неверным считать, что плазменные процессы свойственны лишь современным гигантским доменным и мощным ферросплавным печам. Metallурги на протяжении всей истории развития пирометаллургии использовали и неосознанно управляли плазмой, по-

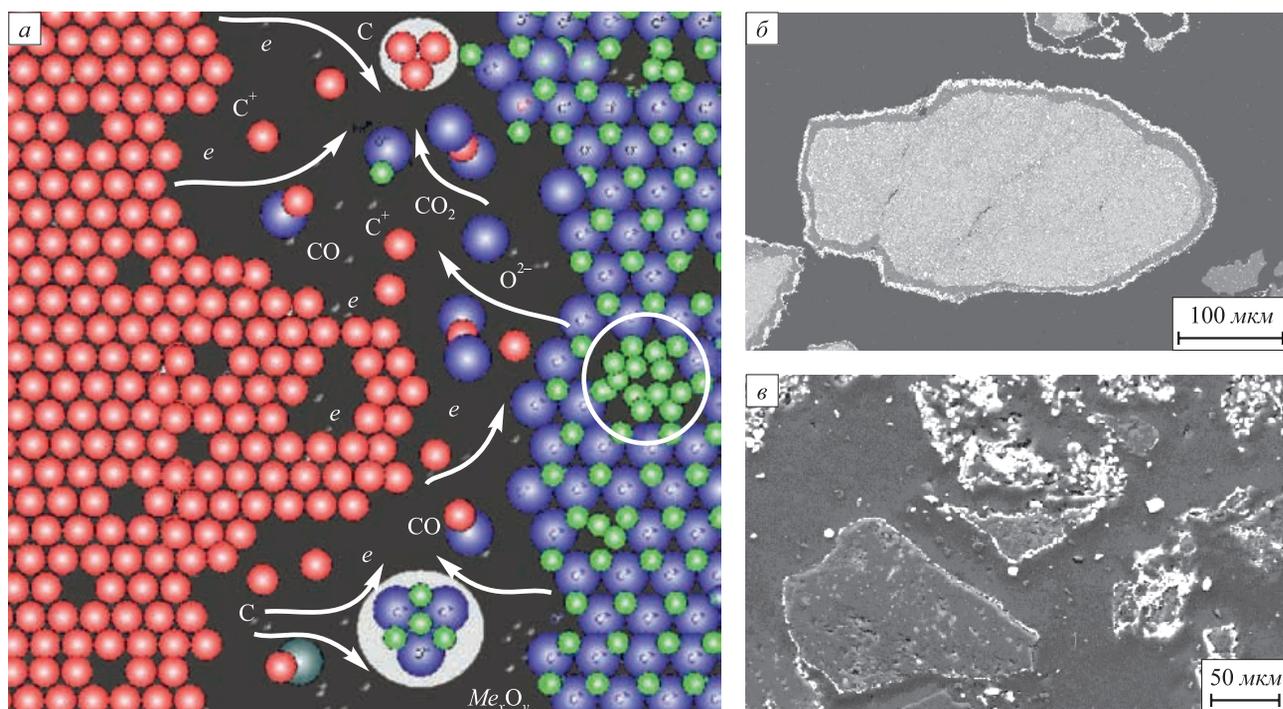


Рис. 7. Схема электро- и массопереноса в плазме между твердым восстановителем и оксидом (а) с образованием газообразного монооксида углерода и карбидных оболочек на поверхности оксидов и твердого восстановителя (б, в)

Fig. 7. Scheme of electron and mass transfer in plasma between a solid reducing agent and oxide (a) with formation of the gaseous carbon monoxide and carbide shells on the surface of oxides and a solid reducing agent (b, c)

скольку плазмой образовано любое пламя. Поэтому повышенное давление и высокая температура в доменных печах, к чему всегда стремились металлурги, создавали условия для все более высокой степени ионизации плазмы. Однако понимание сути плазменных процессов существенно задержалось. Ведь даже сам термин «плазма» был введен И. Лэнгмюром и Л. Тонксом лишь в 1926 г. для обозначения особого состояния вещества, при котором отсутствует дальний порядок в расположении частиц, что делает его подобным газу, но в отличие от газа частицы взаимодействуют на значительных расстояниях [40].

**ПРЕВРАЩЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ОКСИДА
В КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ РЕШЕТКУ МЕТАЛЛА**

Вопросы перестройки кристаллической решетки оксида в кристаллическую решетку металла подробно анализировались в предшествующих публикациях [28 – 30, 44, 45]. Поэтому здесь ограничимся изложением лишь наиболее принципиальных положений.

Как было показано выше, результатом взаимодействия углерода и кислорода в плазменном промежутке между реагентами является удаление одного катиона углерода из решетки восстановителя и одного аниона кислорода из решетки оксида. При этом в решетке оксида происходит замена двух электронов ионной связи аниона и катиона двумя свободными электронами, эмитированными из решетки восстановителя.

Если бы рассматривалось восстановление лишь одного катиона в молекуле оксида, то эти процессы можно было бы описать привычными уравнениями окислительно-восстановительных реакций в ионном виде: $C^0 - 2\bar{e} = C^{2+}$ – реакция окисления углерода

и $Me^{2+} + 2\bar{e} = Me^0$ – реакция восстановления металла (рис. 8, а).

Однако на практике происходит окисление и восстановление не отдельных атомов и катионов, а их огромного сообщества, содержащихся в кусках восстановителя и руды. Поэтому удаление одного аниона кислорода из оксида и возвращение в его решетку двух ставших «лишними» по отношению к анионам электронов не может привести к образованию атома металла. В этом случае в кристаллической решетке оксида возникает одна заряженная двумя электронами анионная вакансия (рис. 8, б). Как было показано на рис. 1, в, г, вакансия и два лишних электрона в ней одинаково взаимодействуют с несколькими ближайшими к вакансии катионами, следовательно одинаково принадлежат всем им и никакому одному катиону конкретно. Взаимодействие свободных электронов одновременно с несколькими катионами является признаком металлической связи (см. рис. 2). Поэтому можно считать, что электроны вакансии являются зародышем металлической связи, а у ближайших к вакансии катионов на некоторую дробную величину понизился положительный заряд. Важно также, что даже одиночная заряженная анионная вакансия является устойчивым зародышем будущей металлической связи, поскольку лишние электроны не могут быть связаны в анионы без дополнительного поступления кислорода, а это в восстановительных условиях исключено.

Дальнейшая судьба вакансии зависит от интенсивности образования следующих вакансий. При температуре восстановления продолжительность оседлой жизни ионов чрезвычайно мала, и вследствие интенсивного теплового движения анионов вакансии рассеиваются в объеме оксида по общей для всех кристал-

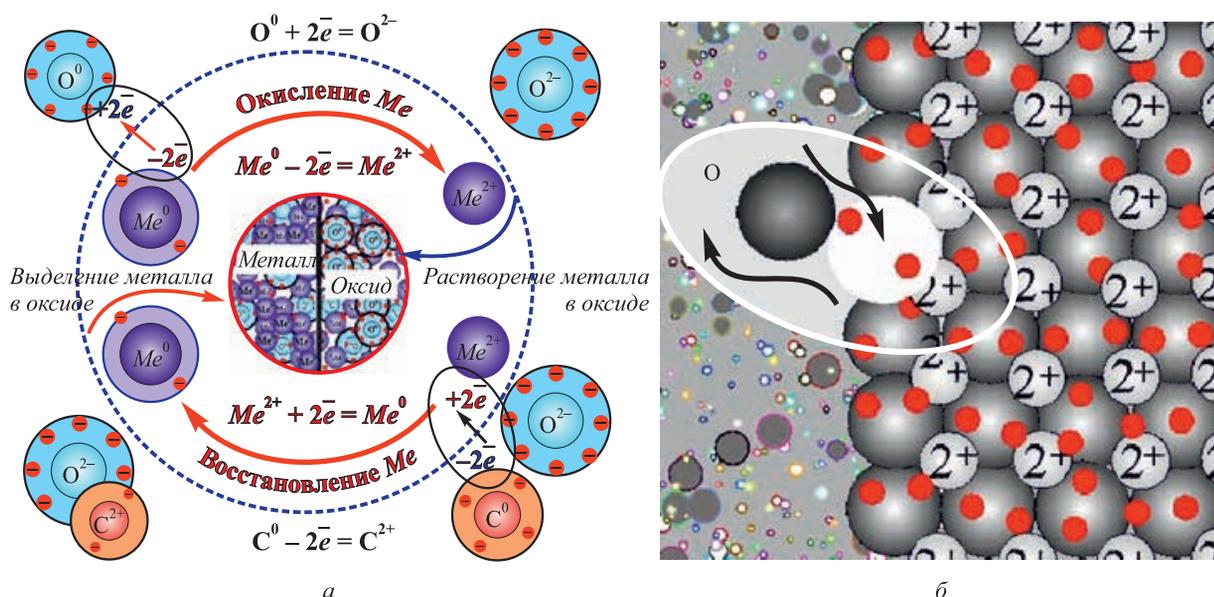


Рис. 8. Окислительно-восстановительные реакции в газовой фазе (а) и их результат в конденсированном оксиде (б)

Fig. 8. Redox reactions in the gas phase (a) and their result in condensed oxide (b)

лов анионной подрешетке. При этом во всем оксиде образуется раствор вакансий и свободных электронов, возрастает химический потенциал свободных электронов [46] и снижается средняя степень окисления катионов. Такая ситуация особенно характерна для бедных и комплексных руд. Но поскольку в рудах одновременно присутствуют катионы разных металлов с различным сродством к электрону, то степень их окисленности снижается неодинаково – быстрее у катионов легче восстанавливаемых металлов, т. е. у катионов с более высокой степенью ковалентной связи (см. рис. 3). Такие катионы захватываются движущимися вакансиями и могут перемещаться вместе с ними на некоторое расстояние. Эффект такой буксировки катионов вакансиями используется, в частности, в технологии глубокой очистки от примесей полупроводниковых материалов [47].

Поскольку в анионной подрешетке присутствуют еще и нейтральные вакансии другого происхождения – термические и примесные, то электроны могут переходить из одной вакансии в другую, превращая нейтральные вакансии в заряженные и обеспечивая, тем самым, высокую скорость распространения восстановительного процесса по объему оксида.

При накоплении в оксиде вакансий и «лишних» электронов до некоторой концентрации вакансии сливаются и образуют анионную пустоту, в которой оказываются сконцентрированными катионы с наиболее высоким сродством к электрону. Если химический потенциал электронов достигает уровня Ферми атомов того или иного металла, то катионы этого металла захватывают «лишние» электроны вакансий, объединяются металлической связью и выделяются в виде самостоятельной металлической фазы. Восстановление в твердом оксиде происходит за счет равномерного поступления к зародышу восстановительных вакансий из анионного раствора со всех сторон, в частности, как видно на рис. 9, ко всей поверхности вкрапленного кристалла хромовой шпинели. Происходит селективное восстановление того или иного металла. Размер металлических частиц и их распределение в объеме оксидной фазы зависят от концентрации и распределения катионов: чем меньше концентрация восстанавливаемых катионов, тем мельче частицы восстановленного металла (рис. 9, в).

На начальном этапе образования металлической фазы носителем ее свойств являются заряженные электронами анионные вакансии – по существу дефекты кристаллической решетки оксидной фазы. Поэтому вклад межфазной энергии ΔG_F в изменении полной энергии Гиббса

$$\Delta G_{\Sigma} = \Delta G_V + \Delta G_F + \Delta G_{\text{деф.}}$$

где ΔG_V и $\Delta G_{\text{деф.}}$ – вклад объемной энергии и энергии деформации решетки соответственно, на начальном этапе образования зародыша равен нулю. Поверхность

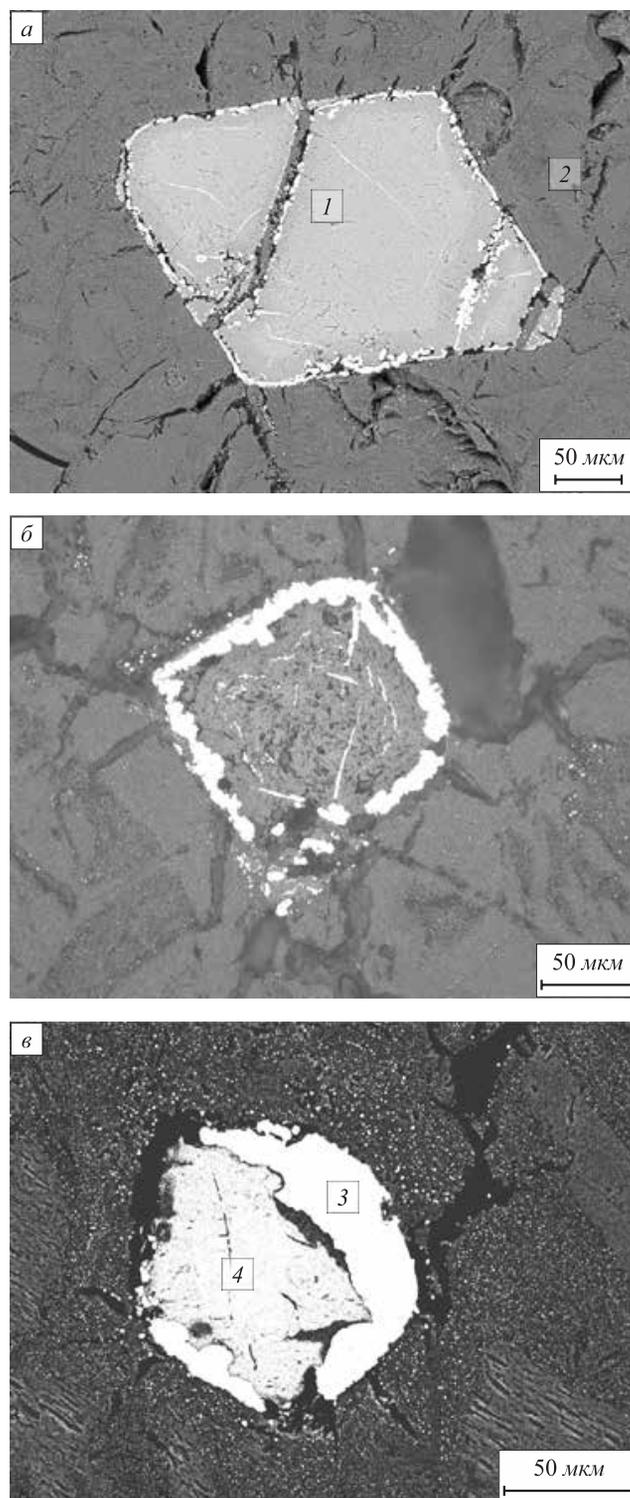


Рис. 9. Последовательные стадии восстановления (а – в) железа и хрома из вкрапленных в форстерит кристаллов хромита твердым углеродом с образованием феррохрома. Фазы в точках анализа: 1 – шпинель $(\text{Mg, Fe})[\text{Fe, Al, Cr}]_2\text{O}_4$; 2 – форстерит $(\text{Mg, Fe})_2[\text{SiO}_4]$; 3 – сплав FeCr; 4 – смесь остатков шпинели $(\text{Mg, Fe})[\text{Al, Cr}]_2\text{O}_4$ и шпинели $(\text{Mg})[\text{Al}]_2\text{O}_4$

Fig. 9. Successive stages of reduction (a – в) of iron and chromium from interspersed crystals of chromite in forsterite with solid carbon with the formation of ferrochrome. Phase analysis points: 1 – spinel $(\text{Mg, Fe})[\text{Fe, Al, Cr}]_2\text{O}_4$; 2 – forsterite $(\text{Mg, Fe})_2[\text{SiO}_4]$; 3 – alloy FeCr; 4 – a mixture of spinel residues $(\text{Mg, Fe})[\text{Al, Cr}]_2\text{O}_4$ and spinels $(\text{Mg})[\text{Al}]_2\text{O}_4$

раздела между материнской оксидной и новой металлической фазой формируется при уже относительно большом размере зародыша, когда отрицательная величина объемного слагаемого (ΔG_V) изменения энергии Гиббса существенно превышает положительный вклад (ΔG_F) межфазной энергии. Поэтому зарождение металлической фазы не требует пересыщения оксидной фазы компонентом зарождающейся фазы, а металлический зародыш в оксиде, в отличие от зародыша оксидной фазы в металле, не имеет критического размера (рис. 10).

С этой точки зрения процессы восстановления и окисления подобны плавлению и кристаллизации металлов. Известно, что при плавлении жидкая фаза возникает как дефект кристаллической решетки, и ее появление не требует критического размера зародыша. В то же время при кристаллизации зародыш новой фазы не может возникнуть без переохлаждения расплавленного металла, обусловленного образованием зародыша критического размера.

Формирование металлической фазы внутри твердой оксидной происходит в наноразмерной пустоте сливающихся вакансий. Поэтому и рост новой фазы не испытывает сопротивления деформации со стороны решетки материнской фазы ($\Delta G_{\text{деф}}$), т. е. вклад деформации кристаллической решетки в изменение энергии Гиббса системы также равен нулю. Вследствие этого форма выделяющейся металлической фазы определяется исключительно условиями питания зародыша. Благодаря этому при малой интенсивности восстановления внутри твердой оксидной фазы можно получать идиоморфные кристаллы металла, которые обычно выращивают только медленной конденсацией из газовой фазы [30].

Выводы

Электронная теория с единых позиций объясняет все известные факты восстановления любых металлов любыми восстановителями в любых условиях, включая диссоциацию оксидов, сублимацию низших оксидов и получение металлов электролизом.

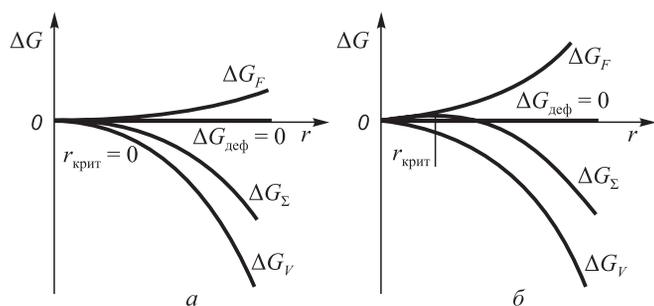


Рис. 10. Изменение энергии Гиббса при образовании зародыша металлической фазы в твердом оксиде (а) и оксидной фазы в металле (б)

Fig. 10. Change in Gibbs energy during formation of metal phase nuclei in solid oxide (a) and oxide phase in the metal (b)

Хотя вопросы окисления металлов в данной работе детально не обсуждались, основные положения электронной теории восстановления применимы и к противоположному процессу – процессу окисления. С учетом особенностей механизма электрон-ионного обмена и термодинамики зарождения новой фазы при восстановлении и окислении, вытекающих из приведенных на рис. 5 и 10 сравнительных схем, положения теории позволяют, в частности, объяснить, почему результаты восстановления и окисления одного и того же металла при одинаковых температурных условиях разительно отличаются.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Gruner L. Etudes sur les hauts-formeuses // Annales des Mines. 1872. P. 1 – 14.
2. Байков А.А. Собрание избранных трудов. В 2-х т. Т. 2. – М.-Л.: Изд. АН СССР, 1948. – 500 с.
3. Чуфаров Г.И., Журавлева М.Г., Балакирев В.Ф., Мень А.И. Состояние теории восстановления окислов металлов // Сб. «Механизм и кинетика восстановления металлов». – М.: Наука, 1970. С. 7 – 15.
4. Ростовцев С.Т., Симонов В.К., Ашин А.К., Костелов О.Л. Механизм углетермического восстановления окислов металлов // Сб. «Механизм и кинетика восстановления металлов». – М.: Наука, 1970. С. 24 – 31.
5. Богданди Л., Энгель Г.-Ю. Восстановление железных руд. – М.: Металлургия, 1971. – 520 с.
6. Металлургия чугуна: Учебник для вузов. Изд. 2-е, перераб. и доп. / Е.Ф. Вегман, Б.Н. Жеребин, А.Н. Похвистнев и др. – М.: Металлургия. 1989. – 512 с.
7. Юсфин Ю.С., Пашков Н.Ф. Металлургия железа. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 464 с.
8. Vignes A. Extractive Metallurgy 2. Metallurgical Reaction Processes. – London: Wiley-ISTE, 2011. – 355 p.
9. Товаровский И.Г., Меркулов А.Е. Нормативная оценка влияния параметров доменной плавки на расход кокса и производительность // Металлургия чугуна – вызовы XXI века. Тр. VIII Международного конгресса доменщиков. – М.: Издательский дом «Кодекс», 2017. С. 111 – 122.
10. Сенин А.В., Пашкеев И.Ю., Михайлов Г.Г. «Газофазно-твердофазный» механизм восстановления рудных материалов // Тр. науч.-практич. конф. «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: ФЕРРОСПЛАВЬ». – Екатеринбург: ООО Издательство и типография «Альфа Принт», 2018. С. 72 – 80.
11. Рябчиков И.В., Мизин В.Г., Яровой К.И. Химизм восстановления железа и хрома из оксидов углеродом // Сталь. 2013. № 6. С. 30 – 33.
12. Тлеугабулов С.М. Теория и технология твердофазного восстановления железа углеродом. – Алма-Ата: Гылым, 1991. – 312 с.
13. Тлеугабулов С.М., Абилов С.Б., Койшина Г.М., Тагыбаев М.К. Основы и перспективы развития восстановительной плавки стали // Металлы. 2018. № 2. С. 72 – 77.
14. Взаимодействие окислов металлов с углеродом / В.П. Елютин, Ю.А. Павлов, В.П. Поляков, Б.В. Шеболдаев. – М.: Металлургия, 1976. – 359 с.
15. Водопьянов А.Г., Кожевников Г.Н., Баранов С.В. Взаимодействие тугоплавких оксидов металлов с углеродом // Успехи химии. 1988. Т. LVII. Вып. 9. С. 1419 – 1439.
16. Любимов В.Д., Швейкин Г.П., Афонин Ю.Д. и др. Исследование газообразных продуктов реакций восстановления оксидов переходных металлов углеродом // Известия АН СССР. Металлы. 1984. № 2. С. 57 – 65.

17. Колчин О.П. О механизмах восстановления металлов из их окислов углеродом // Механизм и кинетика восстановления металлов: Сб. научн. тр. – М.: Наука, 1970. С. 40 – 48.
18. Cullough S., Hockaday S., Johnson C., Barca N.A. Pre-reduction and smelting characteristics of Kazakhstan ore samples // Proc. of the 12th Int. Ferroalloys Congress “Sustainable Future”, Helsinki, 2010. P. 249 – 262.
19. Anacleto N.M., Solheim I., Sørensen B. etc. Reduction of chromium oxide and ore by methane-containing gas mixtures // Proc. of the 15th Int. Ferroalloys Congress, February 25 – 28, 2018. Jones R.T., den Hoed P., Erwee M.W. eds. Cape Town: Southern Afr. Inst. Min. Metall., 2018.
20. Leikola M., Taskinen P., Eric R.H. Reduction of Kemi chromite with methane // Proc. of the 15th Int. Ferroalloys Congress, February 25 – 28, 2018. Jones R.T., den Hoed P., Erwee M.W. eds. Cape Town: Southern Afr. Inst. Min. Metall., 2018.
21. Sokhanvaran S., Paktunc D., Barnes A. NaOH-assisted direct reduction of Ring of Fire chromite ores, and the associated implications for processing // Proc. of the 15th Int. Ferroalloys Congress, February 25 – 28, 2018. Jones R.T., den Hoed P., Erwee M.W. eds. Cape Town: Southern Afr. Inst. Min. Metall., 2018.
22. Bhalla A., Eric R.H. Mechanism and kinetic modelling of methane-based reduction of Mamatwan manganese ore // Proc. of the 15th Int. Ferroalloys Congress, February 25 – 28, 2018. Jones R.T., den Hoed P., Erwee M.W. eds. Cape Town: Southern Afr. Inst. Min. Metall., 2018.
23. Cheraghi A., Yoozbashizadeh H., Safarian J. Chemical, microstructural, and phase changes of manganese ores in calcination and pre-reduction by natural gas // Proc. of the 15th Int. Ferroalloys Congress, February 25 – 28, 2018. Jones R.T., den Hoed P., Erwee M.W. eds. Cape Town: Southern Afr. Inst. Min. Metall., 2018.
24. Kalenga M.K., Pan X. Pre-reduction of a South African manganese ore: more insight on the formation of phases // Proc. of the 15th Int. Ferroalloys Congress, February 25 – 28, 2018. Jones R.T., den Hoed P., Erwee M.W. eds. Cape Town: Southern Afr. Inst. Min. Metall., 2018.
25. Petrus H.T.B.M., Putera A.D.P., Sugiarto E. etc. Kinetics on roasting reduction of limonitic laterite ore using coconut-charcoal and anthracite reductants // Miner. Eng. 2019. Vol. 132. P. 126 – 133.
26. Li Y.-J., Sun Y.-S., Han Y.-X., Gao P. Coalbased reduction mechanism of low-grade laterite ore // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2013. Vol. 23. No. 11. P. 3428 – 3433.
27. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. – М.: Металлургия, 1976. – 520 с.
28. Рошин В.Е., Рошин А.В. Физика процессов окисления и восстановления металлов в твердой фазе // Металлы. 2015. № 3. С. 19 – 25.
29. Roshchin V.E., Roshchin A.V. Electron mechanism of reduction processes in blast and ferroalloy furnaces // CIS Iron and Steel Review. 2019. Vol. 17. P. 14 – 24.
30. Рошин В.Е., Гамов П.А., Рошин А.В., Салихов С.П. Электронная теория восстановления: следствия для теории и практики извлечения металлов из руд // Изв. вуз. Черная металлургия. 2019. Т. 62. № 5. С. 407 – 417.
31. Бердетт Дж. Химическая связь / Пер. с англ. – М.: Мир: БИНОМ, 2015. – 245 с.
32. Цирельсон В.Г. Квантовая химия: Учебник для вузов. – М.: БИНОМ. 2014. – 245 с.
33. Фистуль В.И. Физика и химия твердого тела: Учебник для вузов. Т. 1. – М.: Металлургия, 1995. – 480 с.
34. Бокштейн Б.С., Ярославцев А.Б. Диффузия атомов и ионов в твердых телах. – М.: МИСиС, 2005. – 362 с.
35. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. Ч. 2. – М.: Мир, 1988. – 329 с.
36. Риз А. Химия кристаллов с дефектами. – М.: ИЛ, 1956. – 134 с.
37. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. – М.: ИЛ, 1963. – 275 с.
38. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. – М.: Мир, 1969. – 654 с.
39. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов. – М.: Мир, 1975. – 396 с.
40. Рошин В.Е., Рошин А.В. Электрометаллургия и металлургия стали: Учебник для вузов. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2013. – 572 с.
41. Физический энциклопедический словарь / Гл. ред. А.М. Прохоров. – М.: Советская энциклопедия, 1984. – 944 с.
42. Херинг К., Никольс М. Термоэлектронная эмиссия. – М.: Издательство иностранной литературы, 1950. – 196 с.
43. Лаутон Дж., Вайнберг Ф. Термоэлектронная эмиссия в металлах. – М.: Наука, 1984. – 353 с.
44. Рошин В.Е., Рошин А.В., Гамов П.А., Бильгенов А.С. Электро- и массообмен при восстановлении металлов твердым углеродом в твердых комплексных оксидах // Металлы. 2020. № 1. С. 54 – 71.
45. Рошин В.Е., Рошин А.В., Ахметов К.Т., Салихов С.П. Роль силикатной фазы в процессах восстановления железа и хрома и их окисления с образованием карбидов при производстве углеродистого феррохрома // Металлы. 2016. № 5. С. 11 – 22.
46. Пономаренко А.Г. Вопросы термодинамики фаз переменного состава, имеющих коллективную электронную систему. IV. Уровень Ферми в оксидных фазах // Журнал физической химии. 1974. Т. XLVIII. № 8. С. 1954 – 1958.
47. Фистуль В.И. Физика и химия твердого тела: Учебник для вузов. Т. II. – М.: Металлургия, 1995. – 320 с.

Поступила в редакцию 13 января 2020 г.
После доработки 15 января 2020 г.
Принята к публикации 20 января 2020 г.

GENERAL ELECTRON THEORY OF REDUCTION AND OXIDATION OF METALS

V.E. Roshchin, A.V. Roshchin

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

Abstract. The significance of the new theory of metal reduction from ores has been demonstrated. It was shown that all the existing versions of the theory are based on atomic-molecular representations of the early 20-th century where reduction is considered as a process of exchange of oxygen atoms between a reducing agent and oxide molecules. These representations do not take into account changes in the crystalline structure of oxides and in the state of a gas medium with change in temperature and pressure. The attention here was drawn to the absence

of molecules in oxides, and atoms in metals. Inconsistency of a number of the theory conclusions with practice of reduction during operation of plants was revealed. Based on the assumptions of redox reactions as processes of exchange of reagents by the valence electrons, defective ionic structure of real crystals, changes in the state of the gaseous medium during heating and pressure increase using some statements of quantum mechanics on the distribution of electrons in solids, the authors have developed electron version of the reduction theory. This theory is based on the unity of the anionic sublattice of all crystals of the oxide phase and the collective electronic system of all valence electrons of metal cations in oxide. It is shown that in the reduction plants, due to the thermal ionization of gases and thermionic emission

from the surface of the heated bodies, the gas medium is plasma. The presence of charged particles in the plasma ensures their interaction at a considerable distance and the course of chemical processes in the kinetic mode. The gaseous reduction products are removed from the reaction zone with exhaust gases, and the electrons released in the plasma are absorbed by the oxide surface and exist in the oxide together with the anionic vacancies that arise when oxygen is removed. In high-grade ores the vacancies merge and disappear on the oxide surface, and the free electrons of the vacancies combine the nearest cations with a metal bond to form a metal shell which later turns into carbides. The formation of carbide shells blocks the oxide surface and stops reduction. When temperature rises and the shells melt the reduction process resumes. Therefore, the carbon-thermal reduction produces cast iron and high-carbon ferroalloys. In low-grade and complex ores the vacancies are scattered in the oxide volume along the total anionic sublattice forming solution of vacancies and free electrons. The vacancies merge and disappear in places of increased concentration of cations where the Fermi level of atoms is less than the chemical potential of the free electrons. In the formed anionic void the free electrons rearrange metal cations with low Fermi energy and bind them with a metal bond bypassing the stage of atom formation. Crystal growth in an anionic void occurs without resistance from the parent oxide phase.

Keywords: reduction theory, reduction mechanism, carbothermal reduction, solid phase reduction, selective reduction, crystal lattice of oxides, ionic bond, metal bond, electron theory of reduction, anionic vacancies, production of pig iron, production of ferroalloys, thermionic emission, thermal ionization, electron-ion exchange, low temperature plasma.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-3-4-271-285

REFERENCES

1. Gruner L. Etudes sur les hauts-formeuses. In: *Annales des Mines*. 1872. pp. 1–14. (In Fr.).
2. Baikov A.A. *Sobranie izbrannykh trudov* [Selected papers]. Vol. 2. Moscow- Leningrad: Izd. AN SSSR, 1948, 500 p. (In Russ.).
3. Chufarov G.I., Zhuravleva M.G., Balakirev V.F., Men' A.I. Reduction of metal oxides: Theory status. In: *Sb.: Mekhanizm i kinetika vosstanovleniya metallov* [Mechanism and kinetics of metal reduction]. Moscow: Nauka, 1970, pp. 7–15. (In Russ.).
4. Rostovtsev S.T., Simonov V.K., Ashin A.K., Kostelov O.L. Mechanism of carbothermic reduction of metal oxides. In: *Sb.: Mekhanizm i kinetika vosstanovleniya metallov* [Mechanism and kinetics of metal reduction]. Moscow: Nauka, 1970, pp. 24–31. (In Russ.).
5. Bogdandy L., Engell H.-J. *Die Reduktion der Eisenerze*. Düsseldorf: Springer Verlag, 1967, 539 p. (Russ.ed.: Bogdandy L., Engell H.-J. *Vosstanovlenie zheleznykh rud*. Moscow: Metallurgiya, 1971, 519 p.).
6. Vegman E. F., Zherebin B. N., Pokhvistnev A. N. etc. *Metallurgiya chuguna* [Metallurgy of pig iron]. Moscow: Metallurgiya, 1989, 512 p. (In Russ.).
7. Yusfin Yu.S., Pashkov N.F. *Metallurgiya zheleza* [Metallurgy of iron]. Moscow: Akademkniga, 2007, 464 p. (In Russ.).
8. Vignes A. *Extractive Metallurgy 2. Metallurgical Reaction Processes*. London: Wiley-ISTE, 2011, 355 p.
9. Tovarovskii I.G., Merkulov A.E. Standard evaluation of the effect produced by blast furnace parameters on coke consumption and performance. In: *Metallurgiya chuguna – vyzovy XXI veka. Trudy VIII Mezhdunarodnogo kongressa domenshchikov* [Metallurgy of Iron – 21st Century Challenges: Proc. of the 8th Int. Congress of Blast Furnace Operators]. Moscow: ID Kodeks, 2017, pp. 111–122. (In Russ.).
10. Senin A.V., Pashkev I.Yu., Mikhailov G.G. Gas-phase/solid-phase reduction of ores. In: *Trudy nauchno-prakticheskoi konferentsii "Perspektivy razvitiya metallurgii i mashinostroeniya s ispol'zovaniem zavershennykh fundamental'nykh issledovaniy i NIOKR FERROSPRAY"* [Proc. of the Conf. "Prospective development of metallurgy and mechanical engineering on the basis of completed investigations and R&D: FERROALLOYS"]. Ekaterinburg: Al'fa Print, 2018, pp. 72–80. (In Russ.).
11. Ryabchikov I.V., Mizin V.G., Yarovoi K.I. Reduction of iron and chromium from oxides by carbon. *Steel in Translation*. 2013, vol. 43, no. 6, pp. 379–382.
12. Tleugabulov S.M. *Teoriya i tekhnologiya tverdogaznogo vosstanovleniya zheleza uglerodom* [Theory and technology of solid-phase reduction of iron by carbon]. Alma-Ata: Gylym, 1991, 312 p. (In Russ.).
13. Tleugabulov S.M., Abikov S.B., Koishina G.M., Tatybaev M.K. Fundamentals and prospects of the development of reduction steelmaking. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2018, vol. 2018, no 3, pp. 282–286.
14. Elyutin V.P., Pavlov Yu.A., Polyakov V.P., Sheboldaev B.V. *Vzaimodeistvie oksidov metallov s uglerodom* [Interaction of metal oxides with carbon]. Moscow: Metallurgiya, 1976, 359 p. (In Russ.).
15. Vodop'yanov A.G., Kozhevnikov G.N., Baranov S.V. Interaction between refractory metal oxides and carbon. *Uspekhi khimii*. 1988, vol. LVII, no. 9, pp. 1419–1439. (In Russ.).
16. Lyubimov V.D., Shveikin G.P., Afonin Yu.D., Timoshchuk T.A., Shalaginov V.N., Kalacheva M.V., Alyamovskii S.I. Study of the gaseous reaction products of the carbon reduction of the oxides of transition metals. *Russian metallurgy. (Metally)*. 1984, no 2, pp. 49–57.
17. Kolchin O.P. On mechanisms of reduction of metals from their oxides by carbon. In: *Mekhanizm i kinetika vosstanovleniya metallov. Sb. nauchn. tr.* [Mechanism and kinetics of reduction of metal: Coll. of sci. papers]. Moscow: Nauka, 1970, pp. 40–48. (In Russ.).
18. Cullough S., Hockaday S., Johnson C., Barca N.A. Pre-reduction and smelting characteristics of Kazakhstan ore samples. In: *Proc. of the 12th Int. Ferroalloys Congress "Sustainable Future", Helsinki, 2010*, pp. 249–262.
19. Anacleto N.M., Solheim I., Sørensen B., Ringdalen E., Ostrovski O. Reduction of chromium oxide and ore by methane-containing gas mixtures. In: *Proc. of the 15th Int. Ferroalloys Congress, February 25–28, 2018*. Jones R.T., den Hoed P., Erwee M.W. eds. Cape Town: Southern Afr. Inst. Min. Metall., 2018.
20. Leikola M., Taskinen P., Eric R.H. Reduction of Kemi chromite with methane. In: *Proc. of the 15th Int. Ferroalloys Congress, February 25–28, 2018*. Jones R.T., den Hoed P., Erwee M.W. eds. Cape Town: Southern Afr. Inst. Min. Metall., 2018.
21. Sokhanvaran S., Paktunc D., Barnes A. NaOH-assisted direct reduction of Ring of Fire chromite ores, and the associated implications for processing. In: *Proc. of the 15th Int. Ferroalloys Congress, February 25–28, 2018*. Jones R.T., den Hoed P., Erwee M.W. eds. Cape Town: Southern Afr. Inst. Min. Metall., 2018.
22. Bhalla A., Eric R.H. Mechanism and kinetic modelling of methane-based reduction of Mamatwan manganese ore. In: *Proc. of the 15th Int. Ferroalloys Congress, February 25–28, 2018*. Jones R.T., den Hoed P., Erwee M.W. eds. Cape Town: Southern Afr. Inst. Min. Metall., 2018.
23. Cheraghi A., Yoozbashizadeh H., Safarian J. Chemical, microstructural, and phase changes of manganese ores in calcination and pre-reduction by natural gas. In: *Proc. of the 15th Int. Ferroalloys Congress, February 25–28, 2018*. Jones R.T., den Hoed P., Erwee M.W. eds. Cape Town: Southern Afr. Inst. Min. Metall., 2018.
24. Kalenga M.K., Pan X. Pre-reduction of a South African manganese ore: more insight on the formation of phases. In: *Proc. of the 15th Int. Ferroalloys Congress, February 25–28, 2018*. Jones R.T., den Hoed P., Erwee M.W. eds. Cape Town: Southern Afr. Inst. Min. Metall., 2018.
25. Petrus H.T.B.M., Putera A.D.P., Sugiarto E., Perdana I., Warmada I.W. Nurjaman F., Astuti W., Mursito A.T. Kinetics on roasting reduction of limonitic laterite ore using coconut-charcoal and anthracite reductants. *Miner. Eng.* 2019, vol. 132, pp. 126–133.
26. Li Y.-J., Sun Y.-S., Han Y.-X., Gao P. Coalbased reduction mechanism of low-grade laterite ore. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2013, vol. 23, no. 11, pp. 3428–3433.

27. Zhukhovitskii A.A., Shvartsman L.A. *Fizicheskaya khimiya* [Physical Chemistry]. Moscow, Metallurgiya, 1976, 520 p. (In Russ.).
28. Roshchin V.E., Roshchin A.V. Physics of the solid phase oxidation and reduction of metals. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2015, no. 5, pp. 354–359.
29. Roshchin V.E., Roshchin A.V. Electron mechanism of reduction processes in blast and ferroalloy furnaces. *CIS Iron and Steel Review*. 2019, vol. 17, pp. 14–24.
30. Roshchin V.E., Gamov P.A., Roshchin A.V., Salikhov S.P. The electronic theory of reduction and the extraction of metals from ore. *Steel in Translation*. 2019, vol. 49, no. 5, pp. 319–327.
31. Burdett J.K. *Chemical bonds: a Dialog*. John Wiley & Sons, 1997.
32. Tsirel'son V.G. *Kvantovaya khimiya: uchebnyk dlya vuzov* [Quantum chemistry: Textbook for universities]. Moscow: BINOM, 2014, 245 p. (In Russ.).
33. Fistul' V.I. *Fizika i khimiya tverdogo tela: uchebnyk dlya vuzov* [Physics and chemistry of solids: Textbook for universities]. Vol. 1. Moscow: Metallurgiya, 1995, 480 p. (In Russ.).
34. Bokshstein B.S., Yaroslavtsev A.B. *Diffuziya atomov i ionov v tverdykh telakh* [Diffusion of atoms and ions in solids]. Moscow: MISiS, 2005, 362 p. (In Russ.).
35. Vest A. *Chemistry of Solids. Theory and Application*. Amsterdam: North-Holland, 1985. (Russ. ed.: Vest A. *Khimiya tverdogo tela. Teoriya i prilozheniya*. Moscow: Mir, 1988).
36. Rees A.L.G. *Chemistry of the Defect Solid State*. Methuen, London: Wiley, 1954. (Russ. ed.: Rees A. *Khimiya kristallov s defektami*. Moscow: IL, 1956, 134 p.).
37. Hauffe K. *Reaktion in und an festen Stoffen*. B.I. Berlin: Springer-Verlag, 1955. (Russ. ed.: Hauffe K. *Reaktsii v tverdykh telakh i na ikh poverkhnosti*. Moscow: IL, 1963, 275 p.) (In Germ.).
38. Kroger F.A. *The chemistry of imperfect crystals*. North-Holland, 1964, 1039 p. (Russ. ed.: Kroger F.A. *Khimiya nesovershennykh kristallov*. Moscow: Mir, 1969, 654 p.).
39. Kofstad P. *Nonstoichiometry, diffusion and electrical conductivity in binary metal oxides*. New York, 1972. (Russ. ed.: Kofstad P. *Otklonenie ot stekhiometrii, diffuziya i elektroprovodnost' v prostykh oksidlakh metallov*. Moscow: Mir, 1975, 396 p.).
40. Roshchin V.E., Roshchin A.V. *Elektrometallurgiya i metallurgiya stali: uchebnyk dlya VUZov* [Electrometallurgy and metallurgy of steel: Textbook for universities]. Chelyabinsk: Izd-vo YuUrGU, 2013, 572 p. (In Russ.).
41. *Fizicheskii entsiklopedicheskii slovar'* [Encyclopedic dictionary of physics]. Prokhorov A.M. ed. Moscow: Sovetskaya entsiklopediya, 1984, 944 p. (In Russ.).
42. Herring C., Nichols M.H. *Thermionic emission*. Rev. Mod. Phys. 1949, vol. 21, pp.185-270. (Russ. ed.: Herring C., Nichols M.H. *Termoelektronnaya emissiya*. Moscow: IL, 1950, 196 p.).
43. Lauton Dzh., Vainberg F. *Termoelektronnaya emissiya v metal-lakh* [Thermionic emission in metals]. M.: Nauka, 1984, 353 p. (In Russ.).
44. Roshchin V.E., Roshchin A.V., Gamov P.A., Bil'genov A.S. Electron and mass transfer during solid carbon reduction of metals in solid complex oxides. *Metally*. 2020, no. 1, pp. 54–71. (In Russ.).
45. Roshchin V.E., Roshchin A.V., Akhmetov K.T., Salikhov S.P. Role of a silicate phase in the reduction of iron and chromium and their oxidation with carbide formation during the manufacture of carbon ferrochrome. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2016, no. 11, pp. 1092–1099.
46. Ponomarenko A.G. Thermodynamics of phases with changing compositions which have a common electron system. IV. Fermi level in oxide phases. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1974, vol. XLVIII, no. 8, pp. 1954–1958. (In Russ.).
47. Fistul' V.I. *Fizika i khimiya tverdogo tela: uchebnyk dlya vuzov* [Physics and chemistry of solids: Textbook for universities]. Vol. 2. Moscow: Metallurgiya, 1995, 320 p. (In Russ.).

Information about the authors:

V.E. Roshchin, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Chief Researcher of the Chair “Pyrometallurgical Processes” (roshchinve@susu.ru)

A.V. Roshchin, Dr. Sci. (Eng.), Assist. Professor, Leading Researcher of the Chair “Pyrometallurgical Processes”

Received January 13, 2020

Revised January 15, 2020

Accepted January 20, 2020

Над номером работали:

Леонтьев Л.И., главный редактор

Ивани Е.А., заместитель главного редактора

Потапова Е.Ю., заместитель главного редактора по развитию

Долицкая О.А., научный редактор

Расенец В.В., верстка, иллюстрации

Кузнецов А.А., системный администратор

Острогорская Г.Ю., менеджер по работе с клиентами

Подписано в печать 25.04.2020. Формат 60×90 ¹/₈. Бум. офсетная № 1.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 14,5. Заказ. Цена свободная.

Отпечатано в типографии Издательского Дома МИСиС.
119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4.
Тел./факс: (499) 236-76-17, 236-76-35

IZVESTIYA

FERROUS METALLURGY

FUNDAMENTAL PROBLEMS AND PROSPECTS FOR THE USE OF TITANIUM RAW MATERIALS IN RUSSIA

SIZE OF METAL DROPS FORMED ON A BUBBLE OF REDUCING GAS AT OXIDE MELT BARBOTAGE

CRITERIA FOR ACHIEVING THE BH EFFECT IN ULTRA-LOW CARBON STEELS FOR DEEP DRAWING

APPLICATION OF RUSSIAN ORE RAW MATERIALS TO FERROALLOYS PRODUCTION

SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL BASES OF LADLE PROCESSING BY RESONANT-PULSATING REFINING

REFINING TECHNOLOGY FOR TITANOMAGNETITE ORES FROM SUROYAMSKOE DEPOSIT

THERMODYNAMICS OF NITROGEN SOLUBILITY IN NICKEL-BASED ALLOYS AT PLASMA-ARC REMELTING

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF LIQUID STEEL REFINING BY COMPLEX ALLOY CONTAINING La-Ce-Al

HIGH-ENTROPY ALLOYS: PREPARATION, PROPERTIES AND PRACTICAL APPLICATION

FORECASTING THE PERSPECTIVE COMPOSITIONS OF DUPLEX STAINLESS STEELS

STRUCTURAL TRANSITIONS IN COMPLEXLY ALLOYED MELTS

GENERAL ELECTRON THEORY OF REDUCTION AND OXIDATION OF METALS