

ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 63 Номер 8 2020



ПРОБЛЕМА МАРГАНЦА В РОССИЙСКОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

**УТИЛИЗАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ ОТХОДОВ ФЕРРОСПЛАВНОГО ПРОИЗВОДСТВА
НА БАЗЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО СВС-ПРОЦЕССА**

**ТЕКУЩЕЕ СОСТОЯНИЕ ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРОСПЛАВОВ В РОССИИ И
СТРАНАХ СНГ**

АЗОСОДЕРЖАЩИЕ СТАЛИ И СПОСОБЫ ИХ ПРОИЗВОДСТВА

• МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

**МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ОТЛИВОК ПРИ РАЗЛИЧНЫХ
СПОСОБАХ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ ЖИДКОЙ И КРИСТАЛЛИЗУЮЩЕЙСЯ
СТАЛИ**

**• ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ**

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПАРАМЕТР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕРВОГО ПОРЯДКА
АЗОТА С МАРГАНЦЕМ В ЖИДКОЙ СТАЛИ**



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

№ 8, 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. (Тулский государственный университет, г. Тула)
КОЛМАКОВ А.Г. (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва)

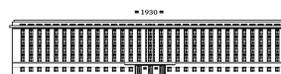
КОЛОКОЛЬЦЕВ В.М. (Магнитогорский государственный технический университет, г. Магнитогорск)
КОСТИНА М.В. (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва)
КОСЫРЕВ К.Л. (АО «НПО «ЦНИИТМаш», г. Москва)
КУРГАНОВА Ю.А. (МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва)
КУРНОСОВ В.В. (Национальный 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)

РУДСКОЙ А.И. (Санкт-Петербургский Политехнический Университет Петра Великого, г. Санкт-Петербург)
СИВАК Б.А. (АО АХК «ВНИИМЕТМАШ», 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. (Сибирский государственный индустриальный университет, 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,
Кемеровская обл. – Кузбасс, ул. Кирова, зд. 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)

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 (Siberian State Industrial University,
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)

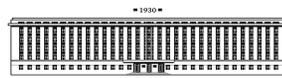
M. ZINIGRAD (Ariel University, Israel)

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

По итогам Международной научной конференции «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ»

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

Дашевский В.Я., Александров А.А., Жучков В.И., Леонтьев Л.И. Проблема марганца в российской металлургии	579
Манашев И.Р., Гаврилова Т.О., Шатохин И.М., Зиятдинов М.Х., Леонтьев Л.И. Утилизация дисперсных отходов ферросплавного производства на базе металлургического СВС-процесса	591
Павлов А.В., Островский Д.Я., Аксенова В.В., Бишенов С.А. Текущее состояние производства ферросплавов в России и странах СНГ	600
Костина М.В., Ригина Л.Г. Азотосодержащие стали и способы их производства	606
Логачев И.А., Железный М.В., Комолова О.А., Григорович К.В. Исследование динамики изменения структуры сплава ВТ6 от слитка к сплавленному материалу	623
Симонян Л.М., Демидова Н.В. Исследование процесса безуглеродного селективного извлечения цинка и свинца из пыли ДСП	631

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Василев Я.Д. Исследование точности определения физического коэффициента трения при холодной прокатке методами принудительного торможения полосы и крутящего момента	639
Чернышов Е.А., Баев И.В., Романов А.Д. Механические свойства и структура отливок при различных способах внепечной обработки жидкой и кристаллизующейся стали	644

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Большов Л.А., Корнейчук С.К., Большова Э.Л. Термодинамический параметр взаимодействия первого порядка азота с марганцем в жидкой стали	651
--	-----

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И АВТОМАТИЗАЦИЯ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Аникеев А.Н., Чуманов И.В., Алексеев А.И., Седухин В.В. Компьютерное моделирование распределения дисперсных частиц по сечению цилиндрических дисперсно-упрочненных металлических материалов	657
Снитко С.А., Яковченко А.В., Пилипенко В.В., Ивлева Н.И. Совершенствование метода моделирования процесса прокатки кольцевых заготовок на радиально-осевом кольцепрокатном стане	665

CONTENTS

Further to the International Scientific Conference “PHYSICO-CHEMICAL BASES OF METALLURGICAL PROCESSES” named after Academician A.M. SAMARIN, Moscow, November 25 – 28, 2019

V.Ya. Dashevskii, A.A. Aleksandrov, V.I. Zhuchkov, L.I. Leont'ev Problem of manganese in Russian metallurgy	579
I.R. Manashev, T.O. Gavrilova, I.M. Shatokhin, M.Kh. Ziatdinov, L.I. Leont'ev Utilization of dispersed waste of ferroalloy production on the basis of metallurgical SHS-process	591
A.V. Pavlov, D.Ya. Ostrovskii, V.V. Aksenova, S.A. Bishenov Current state of ferroalloys production in Russia and CIS	600
M.V. Kostina, L.G. Rigina Nitrogen-containing steels and methods of their production	606
I.A. Logachev, M.V. Zheleznyi, O.A. Komolova, K.V. Grigorovich Change dynamics of alloy VT6 structure from ingot to alloyed material	623
L.M. Simonyan, N.V. Demidova Selective extraction of carbon-free zinc and lead from EAF-dust	631

METALLURGICAL TECHNOLOGIES

Ya.D. Vasilev Accuracy of determining the physical friction coefficient at cold rolling by methods of strip forced braking and torque moment	639
E.A. Chernyshov, I.V. Baev, A.D. Romanov Mechanical properties and structure of castings at different ladle processing of liquid and crystalizing steel	644

PHYSICO-CHEMICAL BASICS OF METALLURGICAL PROCESSES

L.A. Bol'shov, S.K. Korneichuk, E.L. Bol'shova Thermodynamic first order interaction coefficient between nitrogen and manganese in liquid steel	651
---	-----

INFORMATION TECHNOLOGIES AND AUTOMATIC CONTROL IN FERROUS METALLURGY

A.N. Anikeev, I.V. Chumanov, A.I. Alekseev, V.V. Sedukhin Computer modeling of distribution of dispersed particles by the cross-section of cylindrical dispersion-strengthened metal materials	657
S.A. Snitko, A.V. Yakovchenko, V.V. Pilipenko, N.I. Ivleva Modeling of ring billets rolling on radial-axial ring-rolling mill	665

**По итогам Международной научной конференции
«ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ»**
имени академика А.М. САМАРИНА, Москва, 25 – 28 ноября 2019 г.

ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2020. Том 63. № 8. С. 579 – 590.
© 2020. Дашевский В.Я., Александров А.А., Жучков В.И., Леонтьев Л.И.

УДК 669.747

ПРОБЛЕМА МАРГАНЦА В РОССИЙСКОЙ МЕТАЛЛУРГИИ*

*Дашевский В.Я.^{1,3}, д.т.н., профессор кафедры энергоэффективных и ресурсосберегающих
промышленных технологий, заведующий лабораторией (vdashev@imet.ac.ru)*

Александров А.А.¹, к.т.н., старший научный сотрудник (a.a.aleksandrov@gmail.com)

Жучков В.И.², д.т.н., профессор, главный научный сотрудник (ntm2000@mail.ru)

*Леонтьев Л.И.^{2,3,4}, академик РАН, советник, д.т.н., профессор,
главный научный сотрудник (leo@presidium.ras.ru)*

¹ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
(119334, Россия, Москва, Ленинский пр., 49)

² Институт металлургии УрО РАН
(620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101)

³ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
(119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

⁴ Президиум РАН
(119071, Россия, Москва, Ленинский пр., 14)

Аннотация. Основным потребителем марганца – черная металлургия. Объем производства марганцевых ферросплавов в мире составляет ~1 % объема производства стали. После распада Советского Союза Россия оказалась без марганцеворудной базы. В настоящее время в России из импортной руды выплавляют только высокоуглеродистый ферромарганец и ферросиликомарганец в ограниченном объеме. Минерально-сырьевая база марганцевых руд России достаточно велика: балансовые запасы марганцевых руд составляют около 230 млн т (~2 % мировых), прогнозные ресурсы – более 1 млрд т. Качество марганцевых руд России ниже, чем марганцевых руд большинства основных стран-производителей. Среднее содержание марганца в российских рудах 9 – 23 %. Основу минерально-сырьевой базы марганцевых руд составляют карбонатные руды, доля которых составляет более 77 %. Добыча марганцевых руд в России ведется нерегулярно и не превышает 66 тыс. т/год. Потребность российских ферросплавных заводов, выплавляющих марганцевые ферросплавы, в марганцевых рудах и концентратах покрывается за счет импорта. Проблема ускорения создания отечественной марганцеворудной базы с позиции экономической безопасности представляется весьма важной. Необходимо решить целый ряд вопросов, связанных с обогащением бедных марганцевых руд, с разработкой эффективных технологий выплавки марганцевых ферросплавов из концентратов, получаемых после обогащения этих руд, а также с созданием более совершенных методов дефосфорации марганцевых концентратов. При производстве марганцевых ферросплавов от руды до готовых сплавов теряется порядка 50 % марганца, добытого из недр, образуется большое количество побочных продуктов (шламы обогащения, шлаки, отсева мелких фракций рудного сырья и готовой продукции, шламы процесса выплавки и пыли), использование и переработка которых позволяют не только сократить потребление исходного минерального сырья, но и повысить эффективность основного производства, уменьшить загрязнение окружающей среды. Доизвлечение марганца из техногенных отходов, совершенствование технологических процессов выплавки марганцевых ферросплавов – путь к повышению сквозного извлечения марганца.

Ключевые слова: марганец, минерально-сырьевая база, выплавка марганцевых ферросплавов, дефосфорация, потери марганца, конкреции.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-8-579-590

Марганец является важнейшим стратегическим металлом. Основным потребителем марганца – черная металлургия. По своему значению для производства стали марганец занимает первое место в ряду ферросплавов. Более 90 % марганца используется в качестве раскислителя, легирующего элемента и десульфуратора. На 1 т стали расходуется в среднем 9 – 10 кг марганца. Как легирующий элемент марганец содержится в большом числе марок стали: 0,4 – 0,8 % Mn в нелегированных сталях, 12 – 30 % Mn в высоколегированных сталях

(жаропрочных, жаростойких, нержавеющей, немагнитных, стали Гатфильда), 4 – 17 % Mn в аустенитных чугунах. Без марганца практически не выплавляется сталь ни одной марки. Производство марганцевых ферросплавов находится в прямой зависимости от производства стали. С ростом выплавки стали растет и производство марганцевых ферросплавов. Объем производства марганцевых ферросплавов в мире составляет ~1 % объема производства стали. В 2018 г. в мире произведено 1,8 млрд т стали и порядка 18 млн т марганцевых ферросплавов [1].

* Работа выполнена по Программе фундаментальных исследований Президиума РАН № 22П.

В металлургической промышленности марганец используется в виде ферросплавов: высокоуглеродис-

того ферромарганца, ферросиликомарганца, средне- и низкоуглеродистого ферромарганца (рафинированного ферромарганца), металлического марганца [2].

Ферросплавы, содержащие трудновосстановимые элементы, первоначально (с начала XIX в.) получали только тигельным способом [3]. В начале XX в. тигельный способ производства применялся также для получения мало- и безуглеродистых ферросплавов, прежде всего – малоуглеродистого ферромарганца. Главными проблемами тигельного производства были высокие затраты и низкая производительность. Поэтому уже с 80-х годов XIX в. высокоуглеродистый ферромарганец начали производить практически исключительно в доменных печах. С появлением в начале XX в. сравнительно не дорогой электроэнергии марганцевые ферросплавы стали выплавлять большей частью в электрических печах – рудно-термических и рафинировочных.

Основной базой марганцеворудной промышленности в СССР являлись Никопольское (Украина), Чиатурское (Грузия) и Джездинское (Казахстан) месторождения. На этих месторождениях добывали более 20 млн т сырой руды при среднем содержании марганца в руде 20 %. Из этой руды выплавляли около 2 млн т марганцевых ферросплавов, главным образом на Никопольском

(Украина), Запорожском (Украина), Зестафонском (Грузия) и Аксусском (Казахстан) заводах ферросплавов. После распада Советского Союза Россия оказалась без марганцеворудной базы. В настоящее время в России из импортной руды выплавляют высокоуглеродистый ферромарганец (Косогорский металлургический и Саткинский чугунолитейный заводы), ферросиликомарганец (Челябинский электрометаллургический комбинат и в ограниченном объеме Западно-Сибирский электрометаллургический завод) [4, 5].

Российская Федерация обладает достаточно крупной сырьевой базой марганцевых руд, входя в десятку мировых держателей их запасов, однако товарно-сырьевую продукцию практически не производит. Отечественная промышленность для выплавки марганцевых ферросплавов использует закупаемые за рубежом товарные марганцевые руды. По их импорту Россия в 2017 г. занимала шестое место в мире, в 2018 г. – четвертое [5].

Минерально-сырьевая база марганцевых руд России достаточно велика: балансовые запасы составляют около 230 млн т (~2 % мировых), прогнозные ресурсы – около 1 млрд т (табл. 1) [5, 6]. Данные по использованию сырьевой базы марганцевых руд России приведены в табл. 2 [6].

Таблица 1

Ресурсы и запасы марганцевых руд Российской Федерации

Table 1. Resources and reserves of manganese ores in Russia

Сырьевая база	На 1.01.2017 г.		На 1.01.2018 г.		На 1.01.2019 г.	
	Разведанные $A + B + C_1$	Оцененные C_2	Разведанные $A + B + C_1$	Оцененные C_2	Разведанные $A + B + C_1$	Оцененные C_2
Запасы						
Количество, тыс. т	137,8	92,4	137,8	92,4	137,7	146
Изменение к предыдущему году, %	0	0	0	0	-0,04	+58
Доля распределенного фонда, %	55,5	56,1	55,8	53,4	55,8	32,8
	На 1.01.2018 г.					
Прогнозные ресурсы	P_1		P_2		P_3	
Количество, млн т	232		138		615	

Таблица 2

Использование сырьевой базы марганцевых руд Российской Федерации, тыс. т

Table 2. Use of the raw material base of manganese ores in Russia, thousand tons

Показатели	2016 г.	2017 г.	2018 г.
Добыча из недр	0	1	57
Производство товарных марганцевых руд	0	0	0
Импорт товарных марганцевых руд	988	1067	1318
Производство марганцевых ферросплавов	349	511	615
Экспорт марганцевых ферросплавов	32	82	133
Импорт марганцевых ферросплавов	248	195	213
Импорт металлического марганца	43	63	68

Запасы марганцевых руд и производство товарных руд и концентратов

Table 3. Manganese ores reserves and production of commodity ores and concentrates

Страна	Запасы, категория	Запасы, млн т	Производство в 2018 г., млн т	Доля в мировом производстве, %
Китай	Гарантированные	310	20	35
ЮАР	Доказанные + вероятные	670	14,9	26
Австралия	Доказанные + вероятные	110	6,6	11
Габон	Доказанные + вероятные	182	4,3	7
Россия	Запасы категорий $A + B + C_1$ разрабатываемых и подготавливаемых месторождений	76	0	–

Ведущими продуцентами товарно-сырьевой марганцевой продукции в мире являются Китай, ЮАР, Австралия и Габон. Их суммарная доля в мировом производстве достигает 80 % (табл. 3) [6]. Доля России в мировом производстве марганцевой продукции показана на рис. 1 [5].

Качество марганцевых руд России ниже, чем марганцевых руд большинства основных стран-продуцентов [7, 8]. Среднее содержание марганца в этих рудах составляет 40 – 45 %, тогда как в российских рудах 9 – 23 % и лишь на одном месторождении находится в пределах 31 %. При этом отечественные марганцевые руды зачастую содержат повышенное количество вредных примесей, в первую очередь фосфора (0,2 – 0,8 %), а также железа и кремнезема. Прогнозные ресурсы марганцевых руд, локализованные на российской территории, достаточно велики. Количество ресурсов только P_1 соизмеримо с величиной суммарных запасов (рис. 2) [7]. Однако содержание марганца в прогнозных ресурсах, также как и в запасах, невелико и варьируется в диапазоне 9 – 20 %.

Крупнейшим месторождением марганцевых руд России является Усинское (Кемеровская область, Западно-Сибирский регион). В его недрах заключено более половины запасов марганцевых руд страны. Месторождение характеризуется крупными запасами бедных карбонатных руд при среднем содержании марганца

19,72 % и фосфора 0,15 %. На месторождении имеется кора выветривания, в пределах которой сформировались окисленные руды, содержащие в среднем марганца 25,57 % и фосфора 0,24 %.

Еще одно крупное месторождение марганцевых руд – Порожинское (Туруханский район Красноярского края, Восточно-Сибирский регион). Месторождение включает 12,8 % российских запасов. Руды Пороженского месторождения бедные, высокофосфористые (0,3 – 0,8 % P, редко до 7 % P). Среднее содержание марганца 18,85 %, фосфора 0,52 %.

Группа из девяти месторождений, в которых заключено 18 % запасов марганцевых руд России, разведана в Свердловской области. Рудные тела сложены преимущественно труднообогатимыми карбонатными рудами с содержанием марганца 20 – 22,5 %, фосфора 0,15 – 0,20 % и высокой концентрацией кремнезема.

Среднее по масштабу Южно-Хинганское месторождение железо-марганцевых руд (Еврейская АО, Мало-Хинганский рудный район) заключает 3,9 % запасов России. Руды его относятся к окисдно-карбонатному типу и содержат в среднем 20,9 % марганца и 0,2 % фосфора.

Наиболее высоким средним содержанием марганца (31 %) характеризуется мелкое Парнокское железомарганцевое месторождение (Республика Коми, Северный Урал). Доля запасов месторождения в суммарных запасах марганцевых руд не превышает 1 %. На месторождении выделяются окисленные (богатые и бедные), богатые смешанные (полуокисленные), карбонатные (карбонатно-силикатные) и карбонатно-окисные руды. Содержание марганца варьируется от 20 до 57 %, железа – 1,5 – 10 %, фосфора – 0,02 – 0,2 %.

Таким образом, основу минерально-сырьевой базы марганцевых руд России составляют карбонатные руды, доля которых в запасах составляет более 77 %. Данные по основным месторождениям марганцевых руд России приведены в табл. 4 [6].

Государственным балансом запасов полезных ископаемых в России учтено 29 месторождений марганцевых руд, в том числе четыре месторождения железо-

	Россия	Остальной мир
Запасы	1 VII место	99
Импорт товарных руд	3 VI место	97
Производство ферросплавов	3 VII место	97

Рис. 1. Доля России в мировых запасах марганцевых руд, импорте товарных марганцевых руд и производстве марганцевых ферросплавов (%) и ее позиция в мировом рейтинге

Fig. 1. Russia's share in world reserves of manganese ores, in import of commodity manganese ores and production of manganese ferroalloys (%) and its position in the world ranking

Основные месторождения марганцевых руд России

Table 4. The main deposits of manganese ores in Russia

Месторождение	Тип руды	Запасы руды на 01.01.2019 г., тыс. т		Доля в запасах РФ, %	Среднее содержание Mn, %	Добыча в 2018 г., тыс. т
		A + B + C ₁	C ₂			
Усинское	Карбонатные	64 231	57 454	42,9	19,7	0
	Окисленные	5847	164	2,1	25,6	0
Порожинское	Окисленные	15 696	13 767	10,4	18,9	0
Южно-Хинганское	Окисленные	127	–	0,04	18,1	0
	Смешанные	6004	2093	2,9	20,9	0
	Оксидные	285	381	0,2	21,1	0
Парнокское	Карбонатные	786	221	0,4	30,5	0
	Окисленные	779	224	0,4	31,6	0

марганцевых конкреций на шельфе Финского залива Балтийского моря (рис. 2) [5]. В распределенном фонде недр числятся 13 месторождений. Остальные месторождения, числящиеся в нераспределенном фонде, по количеству запасов относятся преимущественно к мелким и характеризуются рудами низкого качества.

Добыча марганцевых руд в России ведется нерегулярно и не превышает 66 тыс. т/год (рис. 3) [5]. Связано это с низким качеством руд российских месторождений и необходимостью значительных вложений в их освое-

ние. Потребность российских ферросплавных заводов, выплавляющих марганцевые ферросплавы, в марганцевых рудах и концентратах покрывается за счет импорта (рис. 4) [5]. Эта потребность возросла с 270 тыс. т/год в 1996 г. до 1020 тыс. т/год в 2014 г., стоимость импорта марганцевой руды достигает 142 млн долл. США в год [4]. Так за период с 2013 по 2016 гг. стоимость импорта марганцевых руд в Россию составила 562 млн долл. США [9]. Структура импорта за эти годы приведена в табл. 5.



Рис. 2. Основные месторождения марганцевых руд и распределение их запасов и прогнозных ресурсов категории P₁ по субъектам Российской Федерации, млн т

Fig. 2. The main deposits of manganese ores and distribution of their reserves and forecast resources of P₁ category by constituent entities of the Russian Federation, million tons

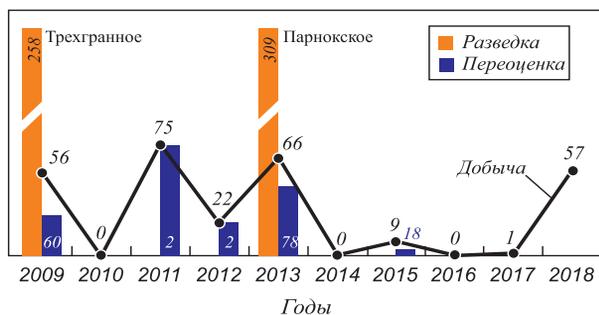


Рис. 3. Динамика прироста/убыли запасов марганцевых руд категорий $A + B + C_1$ и добычи в 2009 – 2018 гг., тыс. т

Fig. 3. Growth/decrease dynamics of manganese ore reserves of $A + B + C_1$ categories and mining in 2009–2018, thousand tons

Основное количество потребляемых марганцевых ферросплавов в России составляют ферро- и силикомарганец (более 95 %), в меньшем количестве низкоуглеродистый ферромарганец и металлический марганец. До 1999 г. объемы потребления ферромарганца и силикомарганца в РФ были примерно равны, но в последние годы потребление силикомарганца стало расти. Производство силикомарганца в РФ в настоящее время вдвое превышает объемы выплавки ферромарганца.

Производство высокоуглеродистого ферромарганца в России имеет тенденцию к росту – с 46,5 тыс. т в 1997 г. (25 % потребления) до 180,6 тыс. т в 2013 г. (примерно равно потреблению) [4]. Потребление высокоуглеродистого ферромарганца составляет 190 – 250 тыс. т/год. Производство ферросиликомарганца также имеет тенденцию к росту – с 50 тыс. т в 1997 г. (20 % потребления) до 230,5 тыс. т в 2016 г. (52 % потребления) [4]. Объем производства российскими предприятиями марганцевых ферросплавов в 2013 г. (334 тыс. т) впервые превысил их импорт (216,8 тыс. т) [10]. В последние годы выплавка марганцевых ферросплавов в России находится на уровне 350 – 615 тыс. т в год (см. табл. 2) [5]. На рис. 5

Таблица 5

Структура импорта марганцевых руд в Россию с 2013 по 2016 гг.

Table 5. Structure of imports of manganese ores to Russia from 2013 to 2016

Страна (основные поставщики)	Масса руды, тыс. т	Стоимость руды, млн долл. США	Доля в общем объеме, %	Содержание в руде Mn, %
Южная Африка	1800	240	45,6	38 – 51
Казахстан	1600	208	39,5	20 – 40
Габон	210	27,8	5,3	45 – 51
Бразилия	130	17,8	3,4	43 – 50
Болгария	100	12,8	2,4	10 – 30

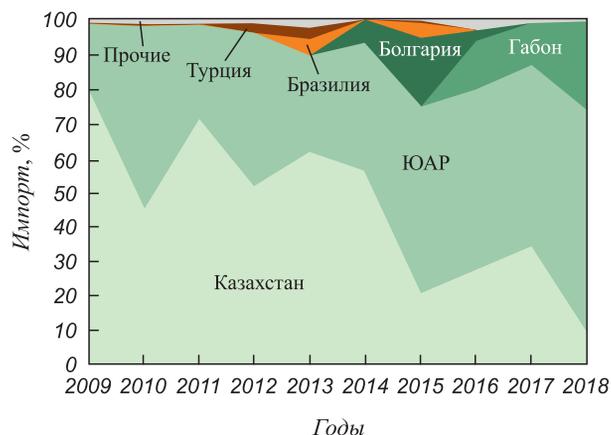


Рис. 4. Географическая структура импорта товарных марганцевых руд в Россию в 2009 – 2018 гг., %

Fig. 4. Geographic structure of imports of commodity manganese ores to Russia in 2009–2018, %

приведены данные о производстве, импорте и экспорте марганцевых ферросплавов в РФ в 1996 – 2016 гг. [4].

В последние десятилетия ясно выделяется тенденция к сокращению потребления высокоуглеродистого ферромарганца и росту потребления ферросиликомарганца, рафинированного ферромарганца и металлического марганца. Большую часть российского потребления ферросиликомарганца (50 – 60 % потребления) компенсирует импорт из Украины (до 175 тыс. т) и Казахстана (до 162 тыс. т), всего импортируется до 245 тыс. т/год [4]. Рафинированный ферромарганец и металлический марганец Россия импортирует из Украины и Китая. В 2018 г. объем закупок металлического марганца составил 68 тыс. т [5].

Проблема ускорения создания отечественной марганцеворудной базы с позиции экономической безопасности представляется весьма важной [11]. Несмотря на то, что марганец относится к группе полезных ископаемых, имеющих важное стратегическое значение, до настоящего времени Россия вынуждена импортировать товарную марганцевую руду, марганецсодержащие ферросплавы, металлический марганец, диоксид марганца, перманганат калия. Необходимо не только увеличивать объем выплавки высокоуглеродистого ферромарганца и ферросиликомарганца, в том числе и за счет вовлечения в производство отечественных марганцевых руд, но и организовать в России производство рафинированного ферромарганца и металлического марганца.

Для решения проблемы вовлечения в производство отечественных марганцевых руд необходимо решить целый ряд вопросов, связанных с обогащением бедных марганцевых руд, разработкой эффективных технологий выплавки марганцевых ферросплавов из концентратов, получаемых в результате обогащения этих руд.

Ситуация с импортозависимостью российской металлургии от марганцевой продукции остается напря-

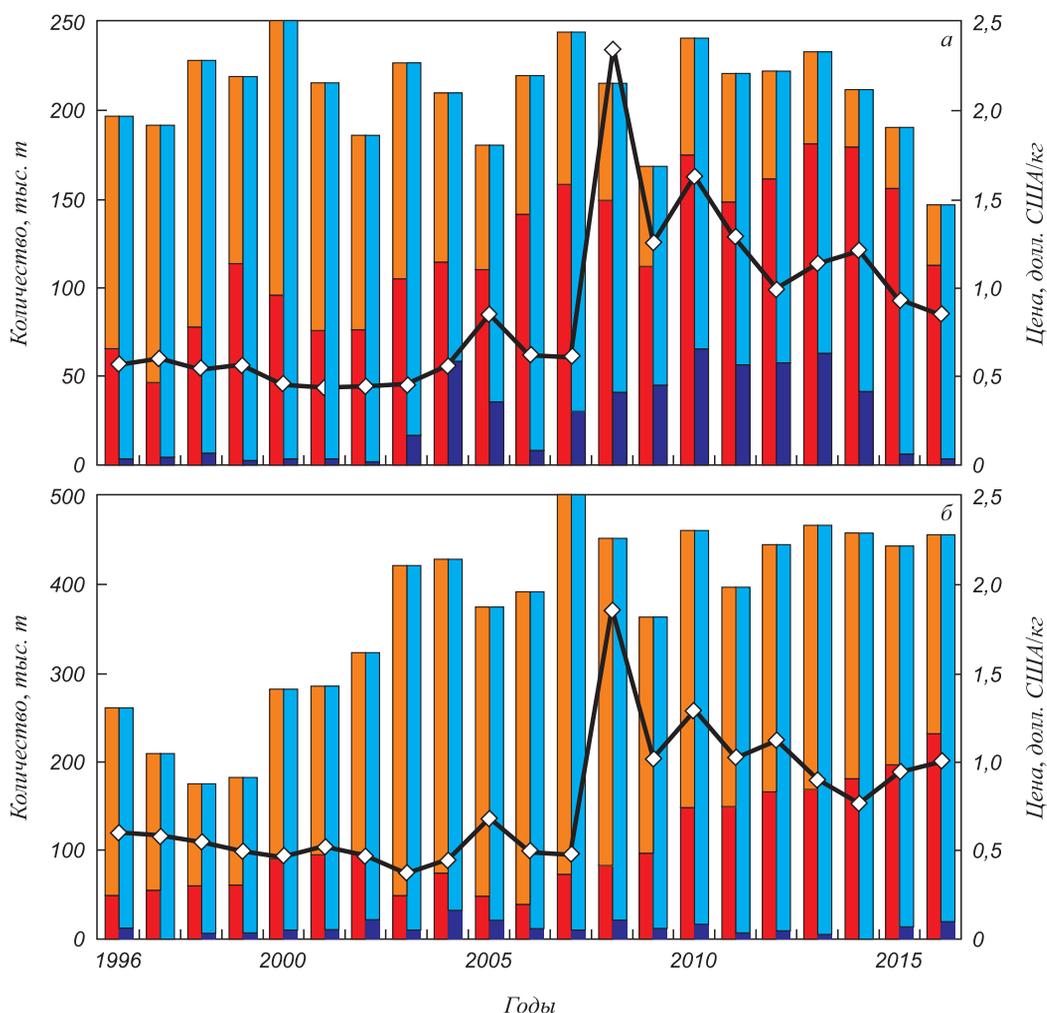


Рис. 5. Динамика потоков марганцевых ферросплавов в РФ и мировые цены на них (ромб) :
 а – ферромарганец; б – силикомарганец; ■ – производство; ■ – импорт; ■ – экспорт; ■ – нетто-потребление

Fig. 5. Dynamics of flows of manganese ferroalloys in Russia and world prices for them (rhombus) :
 а – ferromanganese; б – silicomanganese; ■ – production; ■ – import; ■ – export; ■ – net consumption

женной. Основные направления решения этой проблемы:

- вовлечение в промышленное производство отечественных марганцевых руд;
- разработка эффективных технологий дефосфорации марганецсодержащих продуктов;
- вовлечение в переработку техногенных отходов ферросплавного производства (шламов обогащения и печных шлаков, пылей газоочистки).

Наиболее простое решение вопроса вовлечения в производство отечественных марганцевых руд – это подшихтовка их к богатым низкофосфористым импортным рудам при выплавке ферросплавов, поскольку отечественные руды бедные и фосфористые. Однако с экономической и стратегической точек зрения необходимо разрабатывать эффективные технологические схемы, позволяющие выплавлять стандартные марганцевые ферросплавы только из отечественных марганцевых руд. Ведутся работы по созданию технологических схем освоения марганцевых месторождений РФ [11].

Из разведанных отечественных марганцевых месторождений Усинское месторождение наиболее перспективное. Руды Усинского месторождения характеризуются сравнительно низким содержанием марганца (15 – 25 %) и повышенным содержанием фосфора (0,2 – 0,3 %). Разработана перспективная технологическая схема обогащения усинских руд, включающая использование рентгенометрической сепарации (PPC) [12]. Данная схема позволяет получить концентраты, состав которых приведен в табл. 6.

Предложена технологическая схема получения всей гаммы марганцевых ферросплавов из концентратов, получаемых при обогащении марганцевых руд Усинского месторождения с использованием PPC (рис. 6).

Отечественные марганцевые руды, как отмечено выше, характеризуются повышенным содержанием фосфора (0,2 – 0,8 %). Одним из наиболее важных показателей марганцевых руд и концентратов является модуль фосфора (P/Mn), который должен быть $\leq 0,003$. Для выплавки стандартных марганцевых ферросплавов

Химический состав концентратов, %

Table 6. Chemical composition of the concentrates, %

Компоненты	Концентрат							
	карбонатный					оксидный		
	I сорт (PPC)	II сорт (PPC)	отсадка			крупный (промывка)	отсадка	
			10 – 20 мм	4 – 10 мм	0 – 4 мм		4 – 10 мм	0 – 4 мм
20 – 100 мм	20 – 100 мм	10 – 20 мм	4 – 10 мм	0 – 4 мм	10 – 80 мм	4 – 10 мм	0 – 4 мм	
Mn	36,00	25,20	24,00	23,50	23,30	35,83	35,00	34,20
P	0,16	0,15	0,14	0,14	0,14	0,216	0,220	0,230
Fe	3,20	3,30	3,60	5,00	5,00	11,07	10,90	10,54
SiO ₂	9,49	13,32	13,87	14,17	14,29	12,72	13,20	13,60
CaO	7,44	14,95	15,70	16,03	16,17	2,36	2,36	2,40
MgO	1,76	2,85	2,99	3,05	3,08	1,52	1,51	1,48
Al ₂ O ₃	1,18	1,40	1,47	1,50	1,52	1,84	1,89	1,99
S	0,80	0,90	0,90	0,96	0,96	0,08	0,09	0,09
П.п.п.	26,58	27,20	26,30	25,95	25,73	7,72	9,49	10,70

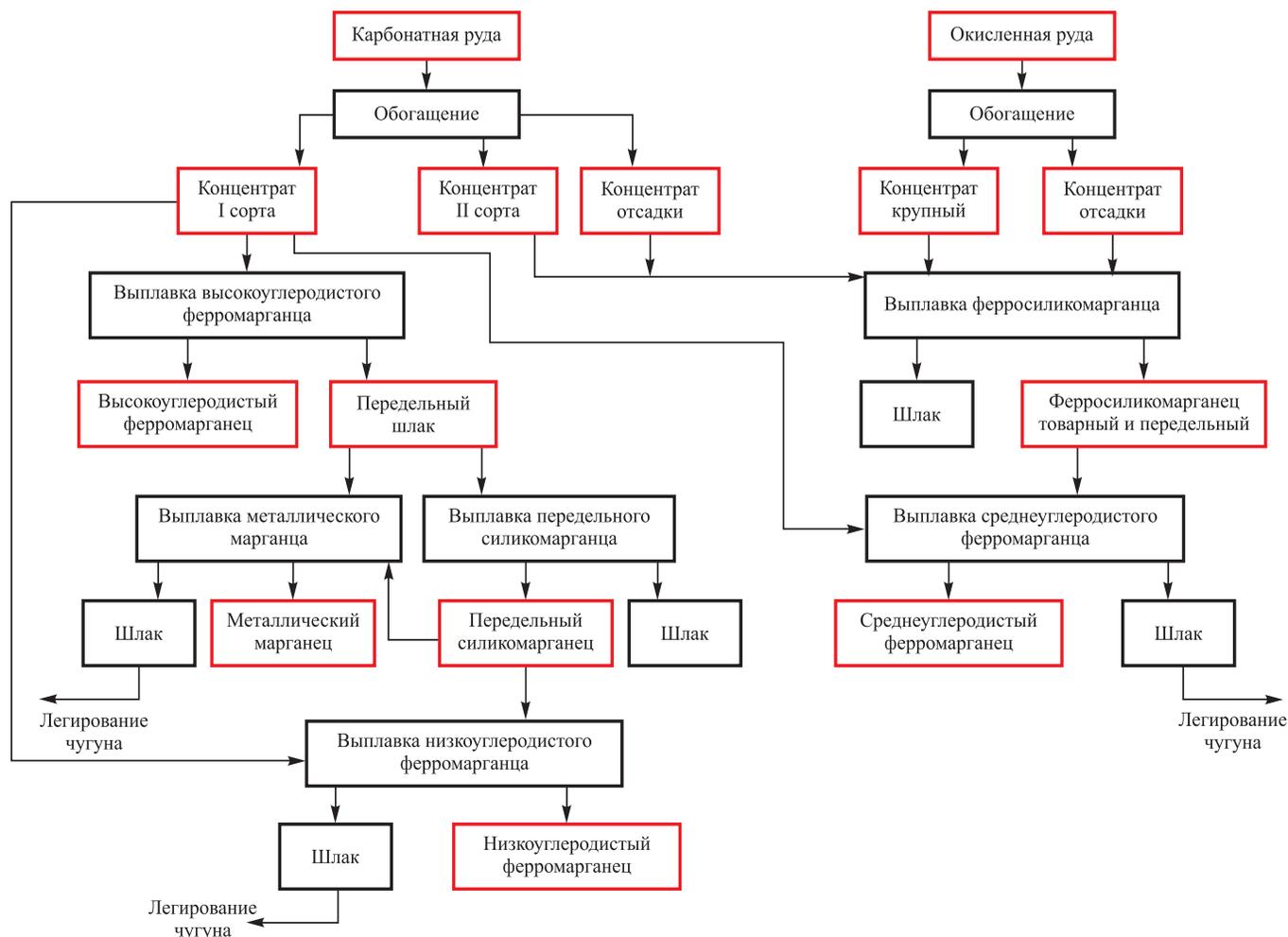


Рис. 6. Технологическая схема выплавки марганцевых ферросплавов из руд Усинского месторождения

Fig. 6. Technological scheme of smelting manganese ferroalloys from ores of the Usinsky deposit

с требуемым содержанием фосфора отечественное марганецсодержащее сырье необходимо подвергать дефосфорации. Существует достаточно большое количество способов дефосфорации марганецсодержащих продуктов: гидрометаллургических, химических и пирометаллургических. Из гидрометаллургических способов наиболее отработаны и прошли опытную проверку содовый [13] и гаусманитовый [14].

В основу содового способа [13] положен обжиг марганецсодержащего сырья с карбонатом натрия и последующим выщелачиванием фосфора и частично оксида кремния. Этим способом возможно улучшить качество марганцевых концентратов по содержанию фосфора и оксида кремния, однако его можно использовать только для товарных концентратов, поскольку содержание марганца в процессе обработки остается практически на том же уровне.

Суть гаусманитового способа [14] состоит в том, что гаусманит Mn_3O_4 , образующийся после обжига марганцевого концентрата, слабо растворим в разбавленных кислотах. Гаусманитовый способ разработан применительно к дефосфорации карбонатных марганцевых руд. Недостатком гаусманитового способа является нерешенность проблемы утилизации азотнокислотных растворов, образующихся при выщелачивании обожженных концентратов.

Из химических методов промышленную проверку прошел дитионатный способ [15]. Процесс состоит в том, что выщелачивание марганецсодержащих продуктов ведут сернистым газом в среде, содержащей дитионат кальция (CaS_2O_6). Главное преимущество способа состоит в том, что этим методом можно дефосфорировать и обогащать, наряду с товарными рудами и концентратами, бедные по содержанию марганца продукты: бедные руды, отвальные шламы гравитационного обогащения руд, шлаки и другие некондиционные марганецсодержащие продукты. Получаемый концентрат содержит, %: 55 – 62 Mn; 0,010 – 0,017 P; 1 – 2 Fe; 1,5 – 2,5 SiO_2 ; 6 – 8 CaO; 2 – 4 S. Извлечение марганца в концентрат составляет 90 – 95 %. Высокое содержание серы в концентрате не является препятствием для его использования при выплавке высокосортных марганцевых ферросплавов, поскольку сера ограниченно растворима в марганце и его сплавах. Концентрат наиболее рационально брикетировать методом жесткой вакуумной экструзии [16]. Дитионатный способ единственный, который позволяет из бедных фосфористых марганецсодержащих продуктов получать высокосортные богатые по марганцу концентраты.

Опытный-промышленный комплекс по обогащению и дефосфорации отвальных шламов дитионатным способом производительностью 25 тыс. т концентрата в год был построен на Марганецком горно-обогатительном комбинате (г. Марганец, Украина). Комплекс вошел в строй в 1986 г. Концентрат, полученный на этом комп-

лексе, был успешно использован при выплавке марганцевых ферросплавов в промышленных условиях.

Промышленно освоен и используется с 50-х годов XX в. электрометаллургический способ дефосфорации марганецсодержащих продуктов [17].

Сущность этого способа состоит в селективном восстановлении из расплавов марганцевых руд и концентратов фосфора и железа твердым углеродом с переводом их в попутный отвальный металл. Однако, несмотря на ограниченное количество углерода в шихте, частично восстанавливается и марганец, хотя он и обладает большим сродством к кислороду, чем фосфор и железо. Потери с попутным отвальным металлом до 15 – 20 % марганца, содержащегося в исходной шихте, являются существенным недостатком данного способа.

Описанные выше способы не позволяют считать решенной проблему дефосфорации марганецсодержащих продуктов. Создание эффективных способов их дефосфорации остается первостепенной задачей в связи с проблемой вовлечения в производство высокофосфористых отечественных марганцевых руд.

Приведем несколько перспективных исследовательских работ по совершенствованию процессов в области металлургии марганца. В настоящее время ведутся исследования нового способа дефосфорации марганецсодержащих продуктов, в котором восстановителем фосфора из оксидного расплава является газообразный монооксид углерода [18]. В этом методе, с целью дефосфорации расплавов марганцевых руд и концентратов и устранения потерь марганца с попутным металлом, фосфор восстанавливают из оксидного расплава не твердым углеродом, а газообразным монооксидом углерода (CO), который продувают через оксидный марганецсодержащий расплав. Восстановленный газообразный фосфор (P_2) улетает с отходящими газами. В результате продувки марганецсодержащего оксидного расплава монооксидом углерода можно получать обесфосфоренный продукт.

Описанный выше процесс дефосфорации марганецсодержащих продуктов исследован экспериментально. Дефосфорации подвергали оксидный марганцевый концентрат трех составов (табл. 7).

Марганцевый концентрат расплавляли в печи сопротивления в тиглях из Al_2O_3 . После расплавления концентрата расплав продували монооксидом углерода. В процессе продувки расплав выдерживали при постоянной температуре. Эксперименты проводили в температурном интервале 1400 – 1560 °С. Расход монооксида углерода в экспериментах составлял от 0,5 до 1,2 л/мин. Время продувки варьировали от 4 до 20 мин. Реакция взаимодействия газообразного монооксида углерода с оксидом фосфора, растворенным в марганецсодержащем расплаве, получает существенное развитие. В результате продувки оксидного марганецсодержащего расплава газообразным монооксидом углерода существенно снизилось содержание фосфо-

Химический состав оксидного марганецсодержащего концентрата, %

Table 7. Chemical composition of the oxide manganese-containing concentrate, %

Состав концентрата	Mn	MnO	FeO	P	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	P/Mn
I	35,36	45,65	5,45	0,160	7,10	4,67	0,68	0,71	0,0045
II	37,17	47,98	2,57	0,179	7,25	5,69	0,60	0,65	0,0048
III	36,83	47,54	0,98	0,169	7,09	4,97	0,42	0,23	0,0046

ра в расплаве, степень дефосфорации составила от 70 до 90 % (рис. 7).

Способ дефосфорации марганецсодержащих продуктов монооксидом углерода по сравнению со способом дефосфорации твердым углеродом не только устранит потери марганца с попутным отвальным металлом, но и позволит существенно оптимизировать процессы выплавки марганцевых ферросплавов.

При производстве марганцевых ферросплавов от руды до готовых сплавов теряется порядка 50 % марганца, добытого из недр, образуется большое количество побочных продуктов: шлаки, отсеvy мелких фракций рудного сырья и готовой продукции, шламы, пыли и ряд других материалов, использование и переработка которых позволяют не только сократить потребление исходного минерального сырья, но и повысить эффективность основного производства, уменьшить загрязнение окружающей среды и, следовательно, снизить как затраты предприятия в виде экологических платежей за выбросы и размещение отходов, так и государственные издержки, связанные с природоохранными мероприятиями.

Вовлечение в технологические процессы получения ферросплавов отходов производства вызовет ухудшение металлургической ценности рудной составляющей

шихты, поэтому рациональное использование такого приема должно основываться на достоверной металлургической оценке используемого рудного и техногенного сырья, конечной шихты. Основными принципами работы с техногенными отходами должны быть:

- максимальное улавливание и сбор техногенных отходов (шламов, шлаков, пылей);
- получение достоверной информации о комплексе их физико-химических характеристик (химический и фракционный состав, влажность и др.);
- определение рационального способа вовлечения каждого техногенного материала в производство.

Доизвлечение марганца из техногенных отходов, совершенствование технологических процессов выплавки марганцевых ферросплавов – путь к повышению сквозного извлечения марганца. Так с отвальными шламами процесса обогащения марганцевых руд теряется до 20 % марганца, содержащегося в сырой руде. Для извлечения марганца из шламов наиболее перспективно использовать дитионатный способ обогащения и дефосфорации марганецсодержащих продуктов [15].

При выплавке рафинированного ферромарганца и металлического марганца значительное количество марганца теряется с отвальными шлаками. Извлечение марганца в металл в этих процессах составляет не более 65 – 70 %. Одним из возможных путей извлечения марганца из шлака может являться процесс восстановления марганца при взаимодействии шлака с металлическим расплавом, содержащим элементы, обладающие высоким сродством к кислороду. В качестве металлического расплава, наиболее подходящего для проведения такого процесса, можно рассматривать чугун, содержащий углерод, имеющий большее сродство к кислороду, чем марганец. Разработан способ легирования чугуна марганцем, содержащимся в шлаках процессов выплавки рафинированного ферромарганца и металлического марганца [19]. Способ заключается в следующем. Чугун из доменной печи выпускают в ковш, на дно которого предварительно засыпают в необходимом количестве отвальный шлак, исключив при этом из шихты для выплавки чугуна марганецсодержащее сырье. Проведенные исследования показали, что в чугун восстанавливается до 75 % марганца, содержащегося в шлаке.

В качестве нового вида марганцевого сырья можно рассматривать конкреции [20, 21]. В акватории Финско-

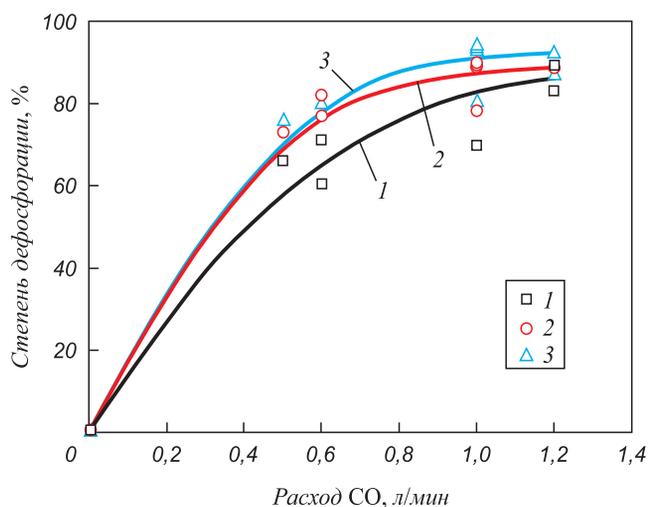


Рис. 7. Зависимость степени дефосфорации от расхода монооксида углерода

Fig. 7. Dependence of the dephosphorization degree on the consumption of carbon monoxide

го залива Балтийского моря (Ленинградская область) в едином поле распространения железомарганцевых конкреций учтены в качестве месторождений четыре их компактные залежи (рис. 8).

Суммарные запасы этих месторождений составляют около 1 % запасов марганцевых руд РФ [5]. Средний химический состав конкреций, %: 21,09 Mn; 13,78 Fe; 2,56 P; 21,64 SiO₂; 2,06 CaO; 8,71 Al₂O₃; 3,41 MgO; 0,56 TiO₂; 1,32 Na₂O; 2,06 K₂O.

Конкреции залегают на небольшой глубине – от 30 до 70 м (в отличие от океанических конкреций, залегающих на глубине более 4 км). Концентрация марганца в конкрециях зависит от их гранулометрического состава. Большая часть марганца концентрируется в конкрециях диаметром более 5 мм (17 – 25 % Mn), для класса менее 5 мм концентрация марганца снижается до 5 – 8 %. Конкреции характеризуются высоким содержанием фосфора – до 2 %. Наиболее рационально обогащать и дефосфорировать конкреции дитионатным способом [15].

Выводы. С целью значительного повышения полезного использования марганца следует извлекать марганец из шламов гравитационного обогащения. Наиболее перспективно для этого применять дитионатный способ обогащения и дефосфорации марганецсодержащих продуктов [15].

Высокоуглеродистый ферромарганец по действующей технологии выплавляют карботермическим процессом [22]. При выплавке этого сплава из оте-

чественных бедных по марганцу концентратов, характеризующихся повышенным содержанием фосфора, проблема получения стандартных по содержанию фосфора сплавов может быть решена в результате подшихтовки к обычным концентратам дитионатного концентрата. Это позволит выплавлять высокоуглеродистый ферромарганец эффективным бесфлюсовым способом с получением стандартного сплава и низкофосфористого передельного марганецсодержащего шлака [23].

Ферросиликомарганец по действующей технологии выплавляют карботермическим процессом [22]. При выплавке этого сплава из отечественных бедных по марганцу концентратов, характеризующихся повышенным содержанием фосфора, проблема получения стандартных по содержанию фосфора сплавов может быть решена в результате подшихтовки к обычным концентратам передельного шлака бесфлюсовой плавки высокоуглеродистого ферромарганца.

Рафинированный ферромарганец и металлический марганец по действующей технологии выплавляют силикотермическим методом периодическим процессом. Эти сплавы можно выплавлять из шихты, рудная часть которой состоит из передельного шлака бесфлюсовой плавки высокоуглеродистого ферромарганца [24] или дитионатного концентрата или их смеси.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рожихина И.Д., Нохрина О.И., Елкин К.С., Голодова М.А. Ферросплавное производство и тенденции развития в мире и России // Тр. XXI Междунар. науч.-практич. конф. «Металлургия: технологии, инновации, качество» (Металлургия – 2019). – Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2019. Ч. 1. С. 20 – 32.
2. Ферросплавы. Цветные металлы. Справочник. – М.: ЗАО «Единые Ферросплавные Системы», 2006. – 48 с.
3. Краткая история легирования стали и ферросплавного производства. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.urgm-company.ru/upload/iblock/55d/55d37dd1eba407afd28de86efd312fd6.pdf.
4. Боярко Г.Ю., Хатьков В.Ю. Товарные потоки ферросплавов в России // Черные металлы. 2018. № 3. С. 60 – 69.
5. Марганцевые руды // Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2018 году». – М.: ФГБУ «ВИМС», 2019. С. 105 – 113.
6. Марганцевые руды // Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2015 году». – М.: ФГБУ «ВИМС», 2016. С. 101 – 108.
7. Марганец / К.Н. Трубецкой, В.А. Чантурия, А.Е. Воробьев и др. – М.: Изд-во Академии горных наук, 1999. – 271 с.
8. Тигунов Л.П., Смирнов Л.А., Менаджиева Р.А. Марганец: геология, производство, использование. – Екатеринбург: Изд-во АМБ, 2006. – 84 с.
9. Импорт в Россию: марганцевые руды. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ru-stat.com/date-M201301-201612/RU/import/world/052602>.
10. Марганцевые руды // Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2013 году». – М.: ООО «Минерал-Инфо», 2014. С. 137 – 142.
11. Полулях Л.А., Дашевский В.Я., Юсфин Ю.С. Производство марганцевых ферросплавов из отечественных марганцевых руд // Изв. вуз. Черная металлургия. 2014. № 9. С. 5 – 12.



Рис. 8. Распространение железомарганцевых конкреций в Балтийском море

Fig. 8. Distribution of ferromanganese nodules in the Baltic Sea

12. Технологический регламент для проекта «Строительство Усинского ГОКа: дробильно-обогатительная фабрика». – Екатеринбург: ОАО «Уралмеханобр», 2008. – 64 с.
13. Хитрик С.И., Гасик М.И., Кучер А.Г. Получение низкофосфористых марганцевых концентратов. – Киев: Изд-во «Техніка», 1969. – 200 с.
14. Осокина Г.Н., Хоревич В.М., Корепина С.И. и др. Гаусманитовый метод обогащения и дефосфорации марганцевых концентратов // Физико-химические основы металлургии марганца. – М.: Наука, 1977. С. 84 – 89.
15. Безьязов Б.Н. Исследование и разработка дитионатного процесса переработки бедных марганцевых продуктов. Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. – Кривой Рог: Механобрчермет, 1971. – 23 с.
16. Бижанов А.М., Подгородецкий Г.С., Курунов И.Ф. и др. Опыт применения брикетов экструзии (брэксков) для выплавки ферросиликомарганца // Металлург. 2013. № 2. С. 44 – 49.
17. Гасик М.И. Марганец. – М.: Металлургия, 1992. – 608 с.
18. Пат. 2594997 РФ. Способ дефосфорации марганцевых руд и концентратов / В.Я. Дашевский, Ю.С. Юсфин, Л.А. Полулях и др. Бюл. изобретений. 2016. № 23.
19. Пат. 2458994 РФ. Способ легирования чугуна марганцем / В.Я. Дашевский, Ю.С. Юсфин, С.В. Киреев и др. Бюл. изобретений. 2012. № 23.
20. К освоению месторождений марганцевых конкреций в Балтийском море // БИКИ. 1986. № 114. С. 6.
21. Русаков М.Р., Глазатов А.Н., Ткачук А.В. Переработка высокофосфористых железомарганцевых конкреций Балтийского моря с использованием электротермии // Электromеталлургия. 2004. № 2. С. 21 – 26.
22. Гасик М.И., Лякишев Н.П. Теория и технология электromеталлургии ферросплавов. – М.: Интермет Инжиниринг, 1999. – 764 с.
23. А. с. 1002390 СССР. Шихта для выплавки низкофосфористого углеродистого ферромарганца / В.Я. Дашевский, Я.В. Дашевский, Н.В. Матвеев и др. Бюл. изобретений. 1983. № 9.
24. А. с. 1254044 СССР. Шихта для выплавки металлического марганца / В.Я. Дашевский, В.Я. Щедровицкий, Я.В. Дашевский и др. Бюл. изобретений. 1986. № 32.

Поступила в редакцию 18 февраля 2020 г.
 После доработки 18 февраля 2020 г.
 Принята к публикации 3 августа 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. VOL. 63. NO. 8, pp. 579–590.

PROBLEM OF MANGANESE IN RUSSIAN METALLURGY

V.Ya. Dashevskii^{1,3}, A.A. Aleksandrov¹, V.I. Zhuchkov²,
 L.I. Leont'ev^{2,3,4}

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

² Institute of Metallurgy UB RAS, Ekaterinburg, Russia

³ National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS), Moscow, Russia

⁴ Scientific Council on Metallurgy and Metal Science of Russian Academy of Sciences (Department of Chemistry and Material Sciences), Moscow, Russia

Abstract. Ferrous metallurgical industry is the main consumer of manganese. The production volume of manganese ferroalloys in the world is approximately 1 % of steel production. After the collapse of the Soviet Union, Russian Federation found itself without any manganese ore base. At present, only high-carbon ferromanganese and ferrosilicomanganese are smelted from imported ore in Russia in a limited quantity. The mineral and raw base of manganese ores in Russia is quite large: the balance reserves of manganese ores are about 230 million tons (approximately 2 % of the world), forecast resources – more than 1 billion tons. Quality of the manganese ores is lower than the manganese ores of most major producing countries. Average manganese content in Russian ores is 9 – 23 %. Basis of mineral and raw base of these manganese ores are carbonate ores, share of which is more than 77 %. Manganese ore mining in Russia is sporadic and does not exceed 66 thousand tons per year. Demand of Russian ferroalloy plants, producing manganese ferroalloys, in manganese ores and concentrates is covered by imports. The problem of accelerating the creation of domestic manganese ore base from the position of economic security seems to be very important. It is necessary to solve a number of issues related to the enrichment of poor manganese ores, development of effective technologies for manganese ferroalloys smelting from concentrates obtained after the enrichment of these ores, as well as creation of more advanced methods of manganese concentrates dephosphorization. In the production of manganese ferroalloys from ore to finished alloys, about 50 % of manganese mined from the subsoil is lost; a large number of by-products are formed (sludges of enrichment, slags, screenings of small fractions of ore raw materials and finished products, sludges of smelting process and dust). The use and processing of them allow not only to reduce the consumption of initial mineral

raw materials, but also to increase the efficiency of main production and to reduce environmental pollution. Additional extraction of manganese from industrial wastes and improvement of the technological processes for manganese ferroalloys smelting are the ways to increase the through extraction of manganese.

Keywords: manganese, mineral resources base, smelting of manganese ferroalloys, dephosphorization, loss of manganese, nodules.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-8-579-590

REFERENCES

1. Rozhikhina I.D., Nokhrina O.I., Elkin K.S., Golodova M.A. Ferroalloy production: the state and trends of development in the world and in Russia. In: *Trudy XXI Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii “Metallurgiya: tekhnologii, innovatsii, kachestvo” (Metallurgiya – 2019)* [Proc. of the XXI Int. Sci. and Pract. Conf. “Metallurgy: Technologies, Innovations, Quality” (Metallurgy – 2019). Part 1]. Novokuznetsk: SibGIU, 2019, pp. 20–32. (In Russ.).
2. *Ferrosplavy. Tsvetnye metally. Spravochnik* [Ferroalloys. Non-ferrous metals. Handbook]. Moscow: ZAO Edinye Ferrosplavnye Sistemy, 2006, 48 p. (In Russ.).
3. *Kratkaya istoriya legirovaniya stali i ferrosplavnogo proizvodstva* [A brief history of alloying of steel and ferroalloy production]. Electronic resource. Available at URL: www.urm-company.ru/upload/iblock/55d/55d37dd1eba407afd28de86efd312fd6.pdf (In Russ.).
4. Boyarko G.Yu., Khat'kov V.Yu. Commercial streams of ferroalloys in Russia. *Cheranye metally*. 2018, no. 3, pp. 60–69. (In Russ.).
5. Manganese ores. In: *Gosudarstvennyi doklad “O sostoyanii i ispol'zovanii mineral'no-syr'evykh resursov Rossiiskoi Federatsii v 2018 godu”* [State report “On the State and Use of Mineral and Raw Resources of the Russian Federation in 2018”]. Moscow: VIMS, 2019, pp. 105–113. (In Russ.).
6. Manganese ores. In: *Gosudarstvennyi doklad “O sostoyanii i ispol'zovanii mineral'no-syr'evykh resursov Rossiiskoi Federatsii v 2018 godu”* [State report “On the State and Use of Mineral and Raw Resources of the Russian Federation in 2015”]. Moscow: VIMS, 2016, pp. 101–108. (In Russ.).
7. Trubetskoi K.N., Chanturiya V.A., Vorob'ev A.E. etc. *Marganets* [Manganese]. Moscow: Izd. Akademii gornykh nauk, 1999, 271 p. (In Russ.).

8. Tiginov L.P., Smirnov L.A., Menadzhieva R.A. *Marganets: geologiya, proizvodstvo, ispol'zovanie* [Manganese: geology, production, use]. Ekaterinburg: Izd-vo AMB, 2006, 84 p. (In Russ.).
 9. *Import v Rossiyu: margantsevye rudy* [Import to Russia: manganese ores]. Electronic resource. Available at URL: <https://ru-stat.com/date-M201301-201612/RU/import/world/052602> (In Russ.).
 10. Manganese ores. In: *Gosudarstvennyi doklad "O sostoyanii i ispol'zovanii mineral'no-syr'evykh resursov Rossiiskoi Federatsii v 2013 godu* [State report "On the State and Use of Mineral and Raw Resources of the Russian Federation in 2013]. Moscow: Mineral-Info, 2014, pp. 137–142. (In Russ.).
 11. Polulyakh L.A., Dashevskii V.Ya., Yusfin Yu.S. Production of manganese ferroalloys from domestic manganese ores. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2014, no. 9, pp. 5–12. (In Russ.).
 12. *Tekhnologicheskii reglament dlya proekta "Stroitel'stvo Usinskogo GOKa: drobil'no-obogatitel'naya fabrika"* [Technological regulations for the project "Construction of the Usinsky Mining and Processing Plant: Crushing and Processing Factory"]. Ekaterinburg: OAO Uralmekhanobr, 2008, 64 p. (In Russ.).
 13. Khitrik S.I., Gasik M.I., Kucher A.G. *Poluchenie nizkofosforistykh margantsevykh kontsentratsiy* [Obtaining low phosphorous manganese concentrates]. Kiev: Tekhnika, 1969, 200 p. (In Russ.).
 14. Osokina G.N., Khorevich V.M., Korepina S.I. etc. Gausmanite method of enrichment and dephosphorization of manganese concentrates. In: *Fiziko-khimicheskie osnovy metallurgii margantsa* [Physicochemical basics of manganese metallurgy]. Moscow: Nauka, 1977, pp. 84–89. (In Russ.).
 15. Bez'yazykov B.N. *Issledovanie i razrabotka ditionatnogo protsessa pererabotki bednykh margantsevykh produktov. Avtoreferat diss. ... kand. tekhn. nauk* [Research and development of the dithionate process for processing of poor manganese products. Extended Abstract of Cand. Sci. Diss.]. Krivoi Rog: Mekhanobrchermet, 1971, 23 p. (In Russ.).
 16. Bizhanov A.M., Podgorodetskii G.S., Kurunov I.F., Dashevskii V.Ya., Farnasov G.A. Experience with the use of extrusion briquettes (brex) to make ferrosilicomanganese. *Metallurgist*. 2013, vol. 57, no. 1-2, pp. 105–112.
 17. Gasik M.I. *Marganets* [Manganese]. Moscow: Metallurgiya, 1992, 608 p.
 18. Dashevskii V.Ya., Yusfin Yu.S., Polulyakh L.A. etc. *Sposob defosforatsii margantsevykh rud i kontsentratsiy* [Method of dephosphorisation of manganese ores and concentrates]. Patent RF no. 2594997. *Byulleten' izobretenii*. 2016, no. 23. (In Russ.).
 19. Dashevskii V.Ya., Yusfin Yu.S., Kireev S.V. *Sposob legirovaniya chuguna margantsem* [Method of cast iron alloying with manganese]. Patent RF no. 2458994. *Byulleten' izobretenii*. 2012, no. 23. (In Russ.).
 20. Development of manganese nodule deposits in the Baltic Sea. *BIKI*. 1986, no. 114, p. 6. (In Russ.).
 21. Rusakov M.R., Glazatov A.N., Tkachuk A.V. Processing of high-phosphorus ferromanganese nodules of the Baltic Sea using electrothermics. *Elektrometallurgiya*. 2004, no. 2, pp. 21–26. (In Russ.).
 22. Gasik M.I., Lyakishev N.P. *Teoriya i tekhnologiya elektrometallurgii ferrosplavov* [Theory and technology of ferroalloys electrometallurgy]. Moscow: Internet Inzhiniring, 1999, 764 p. (In Russ.).
 23. Dashevskii V.Ya., Dashevskii Ya.V., Matveenko N.V. etc. *Shikhta dlya vyplavki nizkofosforistogo uglerodistogo ferromargantsa* [Charge for melting low-phosphorus carbon ferromanganese]. Certificate of authorship USSR no. 1002390. *Byulleten' izobretenii*. 1983, no. 9. (In Russ.).
 24. Dashevskii V.Ya., Shchedrovitskii V.Ya., Dashevskii Ya.V. *Shikhta dlya vyplavki metallichesкого margantsa* [Charge for melting metal manganese]. Certificate of authorship USSR no. 1254044. *Byulleten' izobretenii*. 1986, no. 32. (In Russ.).
- Funding.** The work was financially supported by the Fundamental Research Program of RAS Presidium No. 22P.
- Information about the authors:**
- V.Ya. Dashevskii**, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair "Energy-Efficient and Resource-Saving Industrial Technologies", Head of the Laboratory (vdashev@imet.ac.ru)
- A.A. Aleksandrov**, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher (a.a.aleksandrov@gmail.com)
- V.I. Zhuchkov**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Chief Researcher (ntm2000@mail.ru)
- L.I. Leont'ev**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Academician, Adviser of the Russian Academy of Sciences, Chief Researcher (leo@presidium.ras.ru)

Received February 18, 2020

Revised February 18, 2020

Accepted August 3, 2020

УДК 669.168

УТИЛИЗАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ ОТХОДОВ ФЕРРОСПЛАВНОГО ПРОИЗВОДСТВА НА БАЗЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО СВС-ПРОЦЕССА*

Манашев И.Р.¹, к.т.н., заместитель директора по развитию производства

композиционных материалов (mir@ntpf-etalon.ru)

Гаврилова Т.О.¹, заместитель генерального директора

Шатохин И.М.¹, д.т.н., генеральный директор

Зиатдинов М.Х.², д.т.н., старший научный сотрудник

Леонтьев Л.И.^{3,4,5}, академик РАН, советник, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник

¹ ООО "НТПФ "Эталон"

(455030, Россия, Челябинская обл., Магнитогорск, Западное шоссе, 15)

² Национальный исследовательский Томский государственный университет

(634050, Россия, Томск, пр. Ленина, 36)

³ Институт металлургии УрО РАН

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

⁴ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

(119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

⁵ Президиум РАН

(119071, Россия, Москва, Ленинский пр., 14)

Аннотация. Выполнен обзор способов переработки дисперсных отходов ферросплавного производства. Рассмотрена проблема образования и накопления на ферросплавных заводах циклонной пыли (продукта улавливания от дробления и фракционирования – ПУД), образующейся при измельчении ферросплавов. Показаны недостатки известных методов по утилизации такой пыли. Исследована возможность получения товарных азотированных лигатур из ПУД и некондиционной мелочи ферросплавов с использованием технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). На базе предложенного металлургического СВС метода разработана технология и показана возможность крупнотоннажного производства азотированных сплавов ферросилиция, феррованадия, феррохрома и других композиционных материалов, востребованных на рынке. Синтезированные СВС материалы превосходят по качеству азотированные ферросплавы, получаемые обычным печным методом, в частности имеют меньшее содержание кислорода, водорода и других примесей. Они отличаются лучшими физико-механическими свойствами: плотностью, пористостью, прочностью и др. На основе метода металлургического СВС в Магнитогорске на производственной базе научно-технической производственной фирмы «Эталон» создано производство азотированных ферросплавов и композиционных лигатур с возможностью переработки до 5000 т в год циклонной пыли ферросилиция и других сплавов. Разработан новый подход к практической реализации СВС метода и показана возможность использования продуктов синтеза в металлургии. Основное применение получаемых продуктов – использование в качестве легирующих добавок при выплавке сталей и сплавов широкой номенклатуры: трансформаторной, рельсовой, нержавеющей, высокопрочной конструкционной и др. Другим востребованным потребителем композиционных металлургических СВС материалов является огнеупорное производство. Модифицирование традиционных огнеупоров, используемых при выплавке чугуна, стали и цветных металлов новыми композиционными СВС материалами на основе нитридов, боридов, карбидов и других тугоплавких соединений способно значительно повысить срок службы и сократить затраты на огнеупоры.

Ключевые слова: утилизация дисперсных отходов, циклонная пыль ферросилиция, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, низкоуглеродистый феррохром, продукт улавливания от дробления (ПУД), феррованадий, металлургический СВС, азотированные ферросплавы, композиционные легирующие материалы.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-8-591-599

ВВЕДЕНИЕ

Производство ферросплавов и других раскисляющих и легирующих материалов для сталеплавильного производства сопровождается образованием большого количества различных твердых отходов, большей

частью порошкообразных. Значительная часть этих отходов представляет собой дисперсные материалы, в которых содержится большое количество целевых продуктов, таких как раскислители, лигатуры, а иногда и чистые металлы [1]. Наибольшее количество порошкообразных отходов, включающих ферросплавы и другие металлические компоненты, образуется при дроблении и фракционировании различных сырьевых материалов. Главным образом это касается фер-

* Авторский коллектив благодарит д-ра техн. наук, профессора МГТУ им. Г.И. Носова Бигеева В.А. за помощь в проведении работы и подготовке публикации.

росплавных заводов. Здесь при разделке слитков (их измельчении и классификации) накапливается мелкая фракция материала, которая не находит потребителя. Ферросплавная мелочь обычно переплавляется путем добавления ее в печь во время основной плавки. Однако при таком способе утилизации порошкообразных отходов большая часть ферросплавов, как показывает практика, сгорает или теряется со шлаком. Кроме того, много порошковых ферросплавов и раскислителей накапливается в системах пылеулавливания в виде циклонной пыли во время их переработки. Причем наибольшее количество этой пыли образуется во время дробления, классификации и других операциях с такими ферросплавами, как ферросилиций, ферросиликохром, высокоуглеродистый феррохром и др. Одной из наиболее острых проблем является переработка мелких фракций, образующихся и накапливающихся в больших объемах при производстве железокремнистых ферросплавов. Так при измельчении ферросилиция марок ФС75 и ФС65 образуется около 20 % отсевов фракции 0 – 5 мм и около 1 % циклонной пыли (ПУД) микронного размера. Циклонная пыль ферросилиция скапливается на заводах в больших объемах, так как существующие методы ее переработки не обеспечивают требуемых результатов ввиду низкого извлечения кремния и большого расхода энергоресурсов. В частности, это относится к таким способам, как переплав окомкованного материала в индукционных печах, добавление брикетов или продуктов экструзии в печь при выплавке, подсыпка в изложницы, вдувание в печь под уровень расплава [2, 3].

Принципиально другим способом утилизации ПУД и других отходов ферросплавного производства является предложенный авторами так называемый металлургический СВС-процесс [4]. Новый процесс основан на использовании в качестве основного сырья различных металлургических сплавов, включая пылевидные отходы производства ферросплавов. При минимальном расходе электроэнергии металлургический СВС-процесс позволяет получать высококачественные композиционные материалы на основе неорганических соединений со связкой из железа и/или сплава на его основе для применения в сталеплавильном и доменном производстве.

Традиционный СВС-процесс протекает за счет тепла реакций прямого синтеза [5, 6]. В металлургическом его варианте основными реагентами исходной экзотермической шихты являются ферросплавы, а процесс реализуется за счет обменных экзотермических реакций. Они близки к металлургическим реакциям [1]. Основное сырье металлургического СВС-процесса – сплавы железа являются неорганическими соединениями: силицидами (FeSi , FeSi_2 , MnSi_2), интерметаллидами (VFe , TiFe , $\text{Nb}_{19}\text{Fe}_{21}$), бориды (FeB , FeB_n) и др., а также твердыми растворами $\text{Cr}(\text{Fe})$ и различными их сочетаниями [7]. При реализации СВС-процесса с их участием образуется композиционный материал на основе неорганических соединений (карбидов, боридов, нитридов, и пр.) со связкой из железа и/или сплава на его основе. По агрегатному состоянию исходных компонентов металлургический СВС-процесс, также как и классический, может быть газовыделяющим, газопоглощающим и безгазовым (табл. 1). Различия режимов горения для них продемонстрированы на рис. 1. В данной работе представлены результаты исследований газопоглощающего металлургического СВС при получении азотированных ферросплавов и композиционных лигатур с использованием в качестве шихтовых материалов циклонной пыли и отсевов ферросилиция, феррохрома, феррованадия и других сплавов.

СВ-СИНТЕЗ АЗОТИРОВАННОГО ФЕРРОСИЛИЦИЯ

В 70-х годах XX в. на рынке появился новый огнеупорный материал – азотированный ферросилиций ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Fe}$) [8]. Для его производства использовали порошок ферросилиция, который азотировали в высокотемпературной электропечи. Основной составляющей продукта был нитрид кремния (Si_3N_4), концентрация которого находилась в пределах 65 – 80 %. До этого нитрид кремния использовался для производства высокотемпературной керамики. Новая композиция была разработана для применения в качестве упрочняющей добавки в неформованных огнеупорах [9]. Затем она стала использоваться сталеплавильщиками в качестве легирующей добавки. Успешному применению новой продукции способствовала высокая

Таблица 1

Примеры различных режимов СВС

Table 1. Examples of different SHS modes

Тип СВС	Газовыделяющий	Газопоглощающий	Безгазовый
Классический (синтез из элементов)	$\text{Mo} + \text{S} \rightarrow \text{MoS}_2$	$\text{Al} + \text{N}_2 \rightarrow \text{AlN}$	$\text{Zr} + \text{B} \rightarrow \text{ZrB}_2$
Металлургический (синтез из сплавов)	$\text{CrN} + \text{Ti} \rightarrow \text{TiN} + \text{Cr}$	$\text{FeTi} + \text{N}_2 \rightarrow \text{TiN} + \text{Fe}$	$\text{FeB} + \text{Ti} \rightarrow \text{TiB}_2 + \text{Fe}$

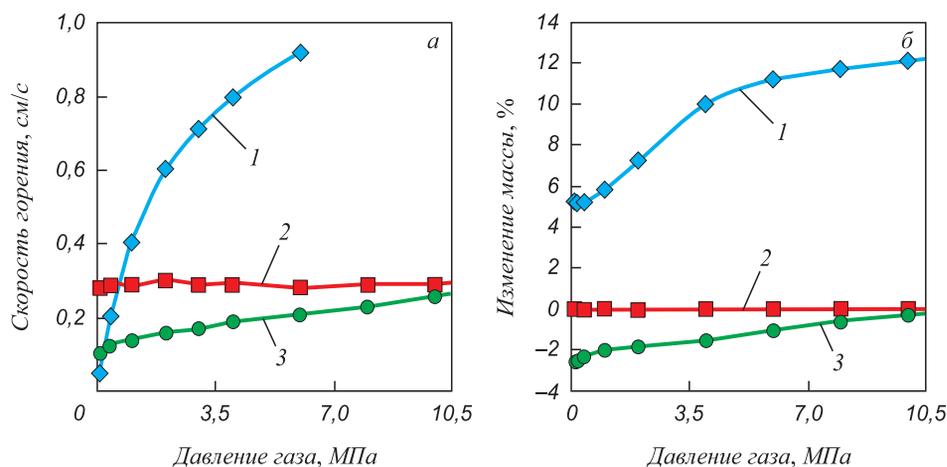


Рис. 1. Влияние давления на скорость горения (а) и изменение массы образцов (б):
 1 – (Fe – B) + Ti (Ar); 2 – (Fe – Ti) + N₂; 3 – CrN + Ti (Ar)

Fig. 1. Influence of pressure on the combustion rate (a) and changes in mass of the samples (b):
 1 – (Fe – B) + Ti (Ar); 2 – (Fe – Ti) + N₂; 3 – CrN + Ti (Ar)

концентрация азота (не менее 25 %), что позволило значительно снизить расход легирующего материала [10].

При получении нитридов температура синтеза меньше расчетной из-за неполноты превращения в процессе горения. Практическая температура синтеза, измеренная термометром, ниже из-за оплавления компонентов шихты и ухудшения проницаемости или вследствие низкой температуры разложения нитрида. Эти явления также наблюдаются при азотировании металлического кремния [11, 12]. Теоретическая температура горения технического кремния в азоте выше, чем ферросилиция, вследствие наличия в нем железа. Причиной меньшей экзотермичности является и то, что железо и кремний находятся в FeSi-сплаве в виде термически устойчивых силицидов (FeSi, FeSi₂, Fe₂Si и др.). Однако рассчитанная температура горения даже для сплавов с высоким содержанием железа оказалась довольно высокой (табл. 2). Следовательно, имеются высокие шансы для успешной реализации СВ-синтеза в системе FeSi-сплав – азот.

Таблица 2

Расчетная (адиабатическая) температура горения FeSi-сплавов в азоте

Table 2. Calculated (adiabatic) combustion temperature of FeSi-alloys in nitrogen

Марка ферросилиция	Концентрация нитрида кремния в продукте, %	T _{ад} , °C
ФС 45	57,7	3080
ФС 65	75,6	3790
ФС 75	83,3	3930
ФС 90	93,7	4000

Для азотирования в режиме горения использовали циклонную пыль ферросилиция марок ПУД-45 (48,25 % Si), ПУД-65 (68,1 % Si), ПУД-75 (79,4 % Si), ПУД-90 (89,9 % Si) по ТУ 14-142-15-2004. Продукт улавливания от дробления и фракционирования (ПУД) ферросилиция представляет собой дисперсные фракции порошка ферросилиция, образующиеся при его измельчении и классификации и накапливающиеся в системах пылеулавливания [2]. Закономерности горения FeSi-сплавов в среде азота оказались во многом схожими с процессом горения металлического кремния. Температура плавления сплавов системы железо – кремний ниже, чем температура плавления кремния. В сплавах, содержащих 40 – 80 % Si, жидкая фаза образуется уже при температуре более 1210 °C [13]. В связи с этим процессы, связанные с плавлением исходного материала при горении ферросилиция в азоте, проявляются более ярко.

На рис. 2 представлена зависимость влияния концентрации Si в FeSi на скорость горения. Данные получены в лабораторных условиях при использовании исходных порошков дисперсностью 0 – 80 мкм. При снижении содержания железа в исходном FeSi-сплаве повышается интенсивность его взаимодействия с реагирующим газом, что проявляется в росте скорости (и температуры) горения. Также наблюдается увеличение содержания азота в продуктах горения.

Рентгенофазовый анализ спеков азотированных FeSi-сплавов показал, что во всех исследованных образцах основной фазой является нитрид кремния β-модификации, α-Si₃N₄ практически не обнаруживается. В то время, как при азотировании таких сплавов в электропечах образуется смесь этих фаз [14]. Связано это с тем, что α-нитрид устойчив лишь до ~1400 °C и при повышении температуры необратимо превращается в β-Si₃N₄ [15, 16]. Температура горения FeSi

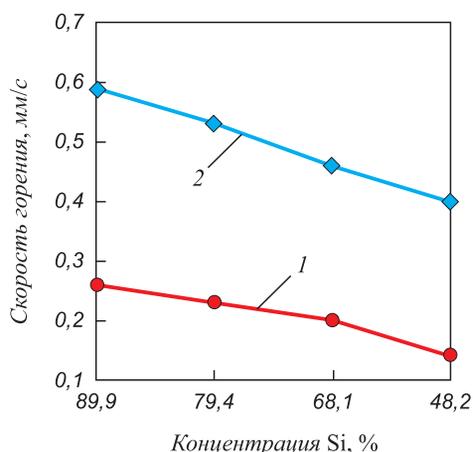


Рис. 2. Влияние концентрации кремния в ПУД ферросилиция на скорость горения:
1 – $P_N = 30$ атм; 2 – $P_N = 120$ атм

Fig. 2. Influence of silicon concentration in ferrosilicon cyclone dust on the combustion rate:

1 – $P_N = 30$ ATMG; 2 – $P_N = 120$ ATMG

в азоте более 1750 °С, поэтому α - Si_3N_4 не образуется. На фазовый состав азотированного ферросилиция наибольшее влияние оказывает степень превращения кремния в нитрид. При наибольшей степени превращения конечный продукт является двухфазным: $\text{Fe} - \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Кремний, не вступивший в реакцию, проявляется в виде силицидов железа. Объемная доля Si_3N_4 при этом превышает 90 %. Связано это с большой разницей в плотностях Fe и Si_3N_4 , а также высоким содержанием кремния в исходном сплаве. Исследования с помощью растрового электронного микроскопа показали, что в азотированном в режиме горения ферросилиция железо равномерно распределено по объему в виде отдельных конгломератов размером до ~0,2 мм. Образование таких железистых включений происходит вследствие слияния расплава железа и его силицидов, выделяющихся при образовании Si_3N_4 в процессе горения. Такие Fe-содержащие образования равномерно распределены по объему продуктов горения.

Таким образом проведенные исследования показали, что с помощью металлургического варианта СВ-синтеза можно получить композиционный материал на основе Si_3N_4 с использованием в качестве сырья циклонной пыли ферросилиция. Основу синтезированного материала составляет высокотемпературная модификация $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Такая форма нитрида кремния перспективна для применения в качестве упрочняющей добавки в неформованных огнеупорах, используемых в доменном и сталеплавильном производстве, а также в качестве легирующей добавки при выплавке азотсодержащих сталей. С практической точки зрения оптимальным является использование высокопроцентных марок ферросилиция для производства огнеупорной продукции, а для выплавки стали – чистые по примесям сплавы марок ФС45 и ФС65 [17 – 18].

СВ-СИНТЕЗ АЗОТИРОВАННОГО ФЕРРОВАНАДИЯ

Для азотирования использовались отсеvy промышленных сплавов марок ФВд40 (41,6 % V), ФВд50 (52,4 % V), ФВд60 (59,2 % V) и FeV80 (78,8 % V) по ГОСТ 27130-94. Также использовались модельные сплавы, которые изготавливались сплавлением в вакуумной печи порошков электролитического ванадия марки ВЭЛ-1 (99,8 % V) по ТУ 48-05-33-71 и особо чистого карбонильного железа марки ОСЧ 13-2 (99,98 % Fe) по ТУ 6-09-05808009-262-92. Были получены композиции с расчетным содержанием ванадия 80, 70, 60, 55, 48 и 40 %. По результатам рентгенофазового анализа все сплавы были однофазными: FeV с 60 – 80 % V представлял собой твердый раствор на основе α -ванадия, FeV с 35 – 55 % V – гамма-интерметаллид.

Скорости горения модельных и стандартных FeV-сплавов оказались близкими (рис. 3). Установлено, что феррованадий возможно проазотировать в режиме горения при концентрации в нем ванадия не менее 40 %. При переходе от исходного сплава с ~55 % V к сплаву ~60 % V скорость горения скачкообразно снижается, затем вновь увеличивается. Рентгенофазовый и металлографический анализ спеков с остановленным закалкой фронтом горения показал, что при азотировании гамма-FeV процесс активируется ввиду превращения интерметаллида в твердый раствор по достижении температуры фазового перехода (~1200 °С). За счет данной активации скорость горения сплавов с 40 – 55 % V увеличивается (рис. 3). Подтверждением

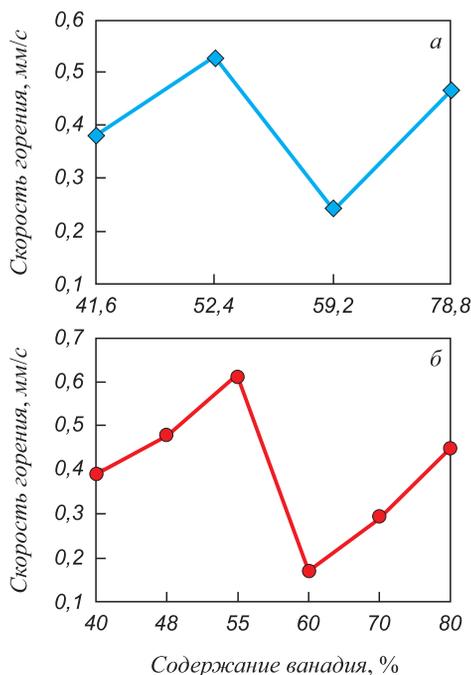


Рис. 3. Влияние концентрации ванадия на скорость горения стандартных (а) и модельных (б) FeV-сплавов

Fig. 3. Influence of vanadium concentration on the combustion rate of standard (a) and modeled (b) FeV alloys

этому являются также результаты послойного рентгенофазового анализа зоны горения закаленных спеков. Исходный сплав является интерметаллидной σ -фазой. В зоне, непосредственно прилегающей к фронту синтеза, обнаруживается слой частиц альфа-твердого раствора. В следующих слоях, наряду с указанным раствором, обнаруживается α -Fe и δ -VN, количество которых быстро нарастает. Конечный продукт является двухфазным (α -Fe + δ -VN).

Температура горения (T_r) при азотировании FeV-сплавов была определена с помощью вольфрам-рениевых термопар ВР20-ВР5. Максимальные зафиксированные T_r для различных сплавов были следующими: для ФВд40 1420 – 1490 °С, для ФВд50 1480 – 1560 °С, для ФВд60 1630 – 1830 °С, для ФВд80 1780 – 2060 °С.

Для промышленного использования были разработаны два типа СВС-нитрида феррованадия марки FERVANIT: плавный (ФВ45Н9) и спеченный (ФВ65Н13). Первый предназначен для кускового легирования сталей в ковше (рис. 4). Второй – в качестве наполнителя порошковой проволоки для корректировки содержания азота перед разливкой. В табл. 3 приведены основные характеристики сплава FERVANIT. Здесь же для сравнения представлены данные для зарубежного сплава типа NITROVAN. Нитрид феррованадия марки ФВ45Н9 был использован при выплавке различных марок высокопрочных низколегированных сталей, а также рельсовой и быстрорежущей стали. Степень усвоения азота составила 86 – 98 %, ванадия – более 95 %.



Рис. 4. Промышленные образцы нитрида феррованадия FERVANIT® марки ФВ45Н9

Fig. 4. Industrial samples of ferrovanadium nitride FERVANIT® of grade FeV45N9

СВ-СИНТЕЗ АЗОТИРОВАННОГО ФЕРРОХРОМА

При выплавке коррозионностойких и других марок хромистых сталей применяют низкоуглеродистый азотированный феррохром марки ФХН. При производстве CrNi суперсплавов используют азотированный металлический хром. Для азотирования применялся порошок алюминотермического FeCr, полученный помолом от-

Таблица 3

Состав и свойства азотсодержащих сплавов ванадия

Table 3. Composition and properties of nitrogen-containing vanadium alloys

Показатель	Сплав типа NITROVAN	Легирующий сплав FERVANIT ТУ 0857-054-21600649-2016 с изменением № 4	
		ФВ45Н9	ФВ65Н13
Содержание, %:			
V	76 – 81	40 – 50	60 – 75
N	10 – 18	7 – 11	11 – 17
C	5 – 10	<0,75	<0,75
O	<1,5	<0,5	<0,5
S	<0,1	<0,05	<0,05
N:V (по массе)	1:5 – 1:6,5	1:4,5 – 1:5,5	1:4,5 – 1:6,5
Фазовый состав	VCN	VN, α -Fe(Mn)	V ₂ N, VN, α -Fe
Плотность, г/см ³	2,5 – 3,0	6,0 – 6,5	4,5 – 5,5
Пористость, %	~50	<5	~40
Размер кусков, мм	33*28*23	10 – 100	10 – 100; 0,1 – 2,5
Количество пыли, %	До 5	Отсутствует	До 5
Прочность, МПа	<10	>100	<10
Температура плавления, °С	>2400	~1450	~1650
Усвоение азота, %	>60	>85	>85
Усвоение ванадия, %	>75	>95	>90

Легирующие материалы на основе нитрида хрома. ТУ 0840-053-21600649-2016 с изменением № 1

Table 4. Alloying materials based on chromium nitride according to technical requirements TU 0840-053-21600649-2016 with change No. 1

Наименование	Марка материала	N	Cr	Al	C	Si	S	P	Fe	O
		не менее		не более						
Хром азотированный электролитический	ЭРХН 15	15	78	0,04	0,02	0,10	0,003	0,005	0,5	0,5
Хром металлический азотированный (нитрид хрома алюмотермический)	ХН 20	15–23	76–82	0,60	0,03	0,35	0,018	0,018	0,7	0,8
	ХН 15	15	78	0,70	0,10	0,50	0,018	0,018	0,7	–
Феррохром азотированный низкоуглеродистый	ФХН 12	9–13	63	0,20	0,03	1,30	0,020	0,025	–	1,0
	ФХН 10	8	60	0,20	0,10	1,50	0,020	0,030	–	–

севов феррохрома марки ФХ003А с содержанием хрома 75,6 %. Такой феррохром начинает плавиться при температуре более 1550 °С. В диапазоне давлений азота от 20 до 100 ати измеренная температура горения составила 1220–1300 °С при $T_{ад} \approx 1680$ °С, следовательно азотирование реализуется в твердофазном режиме. Обнаружено, что при уменьшении дисперсности порошка феррохрома насыщение сплава азотом проходит с большей интенсивностью и поглощает большее количество азота. При укрупнении порошка необходимо использовать специальные приемы для успешной реализации процесса азотирования в режиме горения. Первый прием – подогрев исходной шихты. Другой – нагнетание в зону горения спутного потока реагирующего и/или инертного газа [19]. Однако, как показали проведенные исследования, степень азотирования феррохрома в условиях спутной фильтрации (4,7–7,5 % N) меньше степени его азотирования при естественной фильтрации (8,8–14,2 % N). Причиной этого является отсутствие стадии догорания при принудительном продуве газом. Закалка формирующегося продукта натекающим потоком газа фиксирует в нем то количество азота, которое было поглощено непосредственно в зоне горения.

Металлографический анализ полученных спеков подтвердил отсутствие в них следов плавления. Твердофазный механизм способствует достижению высокой степени азотирования, однако при горении феррохрома не удается достичь максимального значения степени азотирования. Для исходного сплава, содержащего 75,6 % Cr, предельная концентрация азота составляет около 16,8 % N, а достигнутая – 13,0 % N (степень азотирования ~77 %). Основными фазами в азотированных лигатурах, также как и в продуктах печного синтеза, являются CrN, Cr₂N, (CrFe)₂N и Fe. Для промышленного использования в сталеплавильном производстве разработаны пять марок лигатур на основе нитрида хрома (табл. 4).

На рис. 5 представлен азотированный феррохром марки ФХН10 в измельченном виде, готовый к при-

менению. Новые лигатуры на основе нитрида хрома использованы на предприятиях России и за рубежом при производстве различных марок сталей. Выплавлены стали X18AG12, 35X2AF, ЭП 222 (07X21Г7АН5), ЭИ 878 (12X17Г9АН4), 110Г13ХФАЛ и др., а также хромоникелевый сплав с ~0,5 % N [20, 21]. Металл выплавлялся в электропечах с использованием представленных марок легирующего материала, содержащего от 9,0 до 19,5 % N. Степень усвоения азота составила свыше 90 %.

Выводы

Показана возможность получения азотированных легирующих материалов высокого качества из циклонной пыли и некондиционной мелочи ферросплавов в режиме синтеза горением. Предложен металлургический вариант СВС процесса, основанный на использовании в качестве основного сырья различных металлургических сплавов, включая не востребуван-



Рис. 5. Фракционированный нитрид феррохрома марки ФХН10

Fig. 5. Fractionated ferrochrome nitride FeChN10

Производство СВС материалов для металлургии в условиях НТПФ «ЭТАЛОН»

Table 5. Production of SHS materials for metallurgy in the conditions of LLC “STPF “Etalon”

Наименование	Нормативный документ	Область применения
Легирующий сплав FERVANIT®	ТУ 0857-054-21600649-2016 с изменением № 4	Рельсовая и высокопрочная конструкционная сталь
Азотированный низкоуглеродистый феррохром/нитрид хрома	ТУ 0840-053-21600649-2016 с изменением № 1	Нержавеющая сталь, изготовление электродов
Легирующий сплав NITRO-FESIL® А	ТУ 0821-056-21600649-2016 с изменением № 2	Электротехническая и конструкционная сталь
Упрочняющие добавки на основе нитрида кремния для огнеупоров	ТУ 1517-059-21600649-2016 с изменением № 1	Огнеупоры для доменного и сталеплавильного производства, цветной металлургии
Азотированный ферросиликомарганец	ТУ 0830-057-21600649-2016	Высокопрочная конструкционная сталь
Композиционные борсодержащие антиоксиданты	ТУ 1517-022-21600649-2008	Углеродсодержащие огнеупоры
Ферротитан с кремнием	ТУ 0868-032-21600649-2011	Высокопрочная конструкционная и трубная сталь
Ферротитан с бором	ТУ 0866-018-21600649-2020	Стали высокой прокаливаемости, высокобористая сталь для атомной промышленности

ные пылевидные отходы производства ферросплавов. На базе разработанной технологии создано крупнотоннажное производство азотированных сплавов ферросилиция, феррованадия, феррохрома и других композиционных материалов (табл. 5) [17]. Новое производство расположено в Магнитогорске на площадях научно-технической производственной фирмы «Эталон» и способно перерабатывать до 5 тыс. т в год циклонной пыли ферросплавов и других дисперсных некондиционных материалов. Синтез горением осуществляют в промышленных реакторах вертикального типа с рабочим объемом 0,15 м³. На участке синтеза расположены 40 реакторов СВС, общая площадь цеха составляет ~3000 м². СВС цех имеет возможность производить до 10 т продукции в сутки для использования в металлургическом и огнеупорном производстве и других отраслях промышленности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. – М.: Металлургия, 1988. – 784 с.
- Павлов С.В., Снитко Ю.П., Плюхин С.Б. Отходы и выбросы при производстве ферросилиция // Электрометаллургия. 2001. № 4. С. 22 – 28.
- Канаев Ю.П., Бондарев А.А., Брыляков В.И. и др. Освоение переплава ферросилициевой мелочи с получением чистых марок ферросилиция и комплексных модификаторов // Сталь. 2000. № 10. С. 67 – 70.
- Зиятдинов М.Х., Шатохин И.М., Леонтьев Л.И. СВС технология композиционных ферросплавов. Часть I. Металлургический СВС процесс. Синтез нитридов феррованадия и феррохрома // Изв. вуз. Черная металлургия. 2018. Т. 61. № 5. С. 339 – 346.
- Мержанов А.Г., Мукасян А.С. Твердопламенное горение. – М.: ГОРЮС ПРЕСС, 2007. – 336 с.
- Мержанов А.Г. Научные основы, достижения и перспективы развития процессов твердопламенного горения // Известия РАН. Серия химическая. 1997. Т. 46. № 1. С. 7 – 31.
- Мизин В.Г., Чирков Н.А., Игнатьев В.С. и др. Ферросплавы: Справочное издание. – М.: Металлургия, 1992. – 415 с.
- Pat. 1461119, GB. Int. Cl. C01B21/06. Method for Treatment of Ferrosilicon Nitride / Iwamoto S., Denki Kagaku Kogyo. Publ. 13.01.1977.
- Lopes A.B. The influence of ferrosilicon nitride on the performance of the modern taphole mud for blast furnace // Refractories Applications and News. 2002. Vol. 7. No. 5. P. 26 – 30.
- Pant P., Dahlmann P., Schlump W., Stein G. A new nitrogen alloying technique – a way to distinctly improve the properties of austenitic steel // Steel Research. 1987. Vol. 58. No. 1. P. 18 – 25.
- Zakorzhevskii V.V., Borovinskaya I.P. Some regularities of α -Si₃N₄ synthesis in a commercial SHS reactor // Int. Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2000. Vol. 9. No. 2. P. 171 – 191.
- Мукасян А.С., Мержанов А.Г., Мартыненко В.М. и др. О механизме и закономерностях горения кремния в азоте // Физика горения и взрыва. 1986. № 5. С. 43 – 49.
- Boyer S.M., Moulson A.J. A mechanism for the nitridation of Fe-contaminated silicon // Journal of Materials Science. 1978. Vol. 13. No. 8. P. 1637 – 1646.
- Vlasova M.V., Lavrenko V.A., Dyubova L.Yu. etc. Nitriding of ferrosilicon powders // Journal of Materials Synthesis and Processing. 2001. Vol. 9. No. 3. P. 111 – 117.
- Andrievski R.A. Melting point and dissociation of silicon nitride // Int. Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 1995. Vol. 4. No. 3. P. 237 – 244.
- Messier D.R., Riley F.L., Brook R.J. The α/β silicon nitride phase transformation // Journal of Material Science. 1978. Vol. 13. No. 6. P. 1199 – 1205.
- Shatokhin I.M., Ziatdinov M.Kh., Manashev I.R. etc. Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of composite ferroalloys // CIS Iron and Steel Review. 2019. Vol. 18. P. 52 – 57.
- Зиятдинов М.Х., Шатохин И.М., Леонтьев Л.И. СВС технология композиционных ферросплавов. Часть II. Синтез нитрида

- ферросилиция и борида ферротитана // Изв. вуз. Черная металлургия. 2018. Т. 61. № 7. С. 527 – 534.
19. Зиятдинов М.Х. Горение хрома в спутном потоке азота // Физика горения и взрыва. 2016. Т. 52. № 4. С. 51 – 60.
20. Колокольцев В.М., Вдовин К.Н., Чернов В.П. и др. Исследование механических и эксплуатационных свойств высокомарганцевой стали, легированной азотированным феррохромом // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. 2016. № 3. С. 46 – 54.

21. Крылов С.А., Макаров А.А., Тонышева О.А., Мосолов А.Н. Исследование влияния качества расходуемого электрода на технологический процесс электрошлакового переплава под давлением высокоазотистых сталей // Электронный научный журнал «Труды ВИАМ». 2018. № 9 (69). С. 3 – 10.

Поступила в редакцию 10 августа 2020 г.
После доработки 14 августа 2020 г.
Принята к публикации 14 августа 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. Vol. 63. No. 8, pp. 591–599.

UTILIZATION OF DISPERSED WASTE OF FERROALLOY PRODUCTION ON THE BASIS OF METALLURGICAL SHS-PROCESS

I.R. Manashev¹, T.O. Gavrilova¹, I.M. Shatokhin¹,
M.Kh. Ziatdinov², L.I. Leont'ev^{3,4,5}

¹LLC “STPF “Etalon”, Magnitogorsk, Chelyabinsk Region, Russia

²National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia

³Institute of Metallurgy UB RAS, Ekaterinburg, Russia

⁴National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS), Moscow, Russia

⁵Scientific Council on Metallurgy and Metal Science of Russian Academy of Sciences (Department of Chemistry and Material Sciences), Moscow, Russia

Abstract. A review of methods for processing dispersed waste from ferroalloy production was performed. In ferroalloy plants there is a problem of formation and accumulation of cyclone dust (the catch product from crushing – CPC), formed during the grinding and fractionation of ferroalloys. The drawbacks of the known methods for the disposal of such dust are shown. The authors have investigated the possibility of obtaining commercial nitrided ligatures from CPC's and standard ferroalloy fines using the technology of self-propagating high-temperature synthesis (SHS). On the basis of the proposed “metallurgical” SHS method, a technology has been developed and the possibility of large-scale production of nitrided ferrosilicon, ferrovanadium, ferrochrome and other materials has been shown, which has demand on the world market. Synthesized SHS materials are superior in quality to nitrided ferroalloys obtained by conventional furnace method, in particular, they have a lower content of oxygen, hydrogen and other impurities, and differ in better physical and mechanical properties: density, porosity, strength, and others. Based on the method of metallurgical SHS, the production of nitrided ferroalloys and composite ligatures with the possibility of processing up to 5000 ton per year of cyclone dust of ferrosilicon and other alloys was established in Russia, Magnitogorsk on the production base of scientific and technical production company LLC “STPF “Etalon”. A new approach to the practical implementation of the SHS method is developed and the possibility of using synthesis products in metallurgy is shown. The main application of these products is the use of alloying additives in smelting of a wide range of steels and alloys: transformer, rail, stainless, high-strength structural, and others. Another popular consumer of composite “metallurgical” SHS materials is the refractory production. Modification of traditional refractories used in smelting of cast iron, steel and non-ferrous metals with new composite SHS materials based on nitrides, borides, carbides and other refractory compounds can significantly increase the service life and reduce the expenses for refractories.

Keywords: utilization of dispersed waste, ferrosilicon cyclone dust, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), ferrochrome, catch product from crushing (CPC), ferrovanadium, metallurgical SHS, nitrided ferroalloys, composite alloying materials.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-8-591-599

REFERENCES

1. Gasik M.I., Lyakishev N.P., Emlin B.I. *Teoriya i tekhnologiya proizvodstva ferrosplavov* [Theory and technology of ferroalloy production]. Moscow: Metallurgiya, 1988, 784 p. (In Russ.).
2. Pavlov S.V., Snitko Yu.P., Plyukhin S.B. Waste and emissions from the production of ferrosilicon. *Elektrometallurgiya*. 2001, no. 4, pp. 22–28. (In Russ.).
3. Kanaev Yu.P., Bondarev A.A., Brylyakov V.I., Molchanov N.E., Shul'gin Yu.F., Lubyanoi D.A. Mastering remelting of ferrosilicon fines to produce pure grades of ferrosilicon and complex inoculants. *Steel in Translation*. 2000, vol. 30, no. 10, pp. 32–36.
4. Ziatdinov M.Kh., Shatokhin I.M., Leont'ev L.I. SHS Technology of composition ferroalloys. Part I. Metallurgical SHS process. Synthesis of ferrovanadium and ferrochromium nitrides. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2018, vol. 61, no. 5, pp. 339–346. (In Russ.).
5. Merzhanov A.G., Mukas'yan A.C. *Tverdoplamennoe gorenienie* [Solid-flame combustion]. Moscow: TORUS PRESS, 2007, 336 p. (In Russ.).
6. Merzhanov A.G. Fundamentals, achievements, and perspectives for development of solid-flame combustion. *Russian Chemical Bulletin*. 1997, vol. 46, no. 1, pp. 1–27.
7. Mizin V.G., Chirkov N.A., Ignat'ev V.S. etc. *Ferrosplavy: Spravochnoe izdanie* [Ferroalloys: Reference book]. Moscow: Metallurgiya, 1992, 415 p. (In Russ.).
8. Iwamoto S., Denki Kagaku Kogyo. *Method for Treatment of Ferrosilicon Nitride*. Patent no. 1461119, GB. Int. Cl. C01B21/06. Publ. 13.01.1977.
9. Lopes A.B. The influence of ferrosilicon nitride on the performance of the modern taphole mud for blast furnace. *Refractories Applications and News*. 2002, vol. 7, no. 5, pp. 26–30.
10. Pant P., Dahlmann P., Schlump W., Stein G. A new nitrogen alloying technique – a way to distinctly improve the properties of austenitic steel. *Steel Research*. 1987, vol. 58, no. 1, pp. 18–25.
11. Zakorzhevskii V.V., Borovinskaya I.P. Some regularities of α -Si₃N₄ synthesis in a commercial SHS reactor. *Int. Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2000, vol. 9, no. 2, pp. 171–191.
12. Mukas'yan A.S., Merzhanov A.G., Martynenko V.M., Borovinskaya I.P., Blinov M.Yu. Mechanism and principles of silicon combustion in nitrogen. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 1986, vol. 22, no. 5, pp. 534–540.
13. Boyer S.M., Moulson A.J. A mechanism for the nitridation of Fe-contaminated silicon. *Journal of Materials Science*. 1978, vol. 13, no. 8, pp. 1637–1646.
14. Vlasova M.V., Lavrenko V.A., Dyubova L.Yu., Gonzalez-Rodriguez J.G., Kakasey M.G. Nitriding of ferrosilicon powders. *Journal of Materials Synthesis and Processing*. 2001, vol. 9, no. 3, pp. 111–117.
15. Andrievski R.A. Melting point and dissociation of silicon nitride. *Int. Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 1995, vol. 4, no. 3, pp. 237–244.

16. Messier D.R., Riley F.L., Brook R.J. The α/β silicon nitride phase transformation. *Journal of Material Science*. 1978, vol. 13, no. 6, pp. 1199–1205.
17. Shatokhin I.M., Ziatdinov M.Kh., Manashev I.R. etc. Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of composite ferroalloys. *CIS Iron and Steel Review*. 2019, vol. 18, pp. 52–57.
18. Ziatdinov M.Kh., Shatokhin I.M., Leont'ev L.I. SHS Technology of composite ferroalloys. Part II. Synthesis of ferrosilicon nitride and ferrotitanium boride. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*, 2018. vol. 61, no. 7, pp. 527–534. (In Russ.).
19. Ziatdinov M.Kh. Chromium combustion in a nitrogen coflow. *Combustion, Explosion and Shock Waves*. 2016, vol. 52, no. 4, pp. 418–426.
20. Kolokol'tsev V.M., Vdovin K.N., Chernov V.P. etc. Investigation of mechanical and operational properties of high-manganese steel alloyed with nitrated ferrochrome. *Vestnik MGTU im. G.I. Nosova*. 2016, no. 3, pp. 46–54. (In Russ.).
21. Krylov S.A., Makarov A.A., Tonysheva O.A., Mosolov A.N. Influence of consumable electrode quality on technological process of electroslag remelting under pressure of high-nitrogen steels. *Elekt-*

ronnyi nauchnyi zhurnal "Trudy VIAM". 2018, no. 9 (69), pp. 3–10. (In Russ.).

Acknowledgements. The authors are thankful to V.A. Bigeev, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Nosov Moscow State Technical University for help in carrying out the work and preparing the publication.

Information about the authors:

I.R. Manashev, *Cand. Sci. (Eng.), Deputy Development Director of composite materials production (mir@ntpf-etalon.ru)*
T.O. Gavrilova, *Cand. Sci. (Eng.), Deputy General Director*
I.M. Shatokhin, *Dr. Sci. (Eng.), General Director*
M.Kh. Ziatdinov, *Dr. Sci. (Eng.), Senior Researcher*
L.I. Leont'ev, *Dr. Sci. (Eng.), Professor, Academician, Adviser of the Russian Academy of Sciences, Chief Researcher*

Received August 10, 2020
 Revised August 14, 2020
 Accepted August 14, 2020

УДК 669.168

ТЕКУЩЕЕ СОСТОЯНИЕ ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРОСПЛАВОВ В РОССИИ И СТРАНАХ СНГ

Павлов А.В.¹, д.т.н., профессор кафедры металлургии стали, новых произведенных технологий
и защиты металлов (email@email)

Островский Д.Я.², к.т.н., коммерческий директор (email@email)

Аксенова В.В.¹, аспирант кафедры металлургии стали, новых производственных технологий
и защиты металлов (email@email)

Бишенов С.А.¹, соискатель степени к.т.н. (email@email)

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

² ООО НПТК «Объединенная сырьевая компания»
(107996, Россия, Москва, ул. Гиляровского, д. 57, стр. 1, офис 18)

Аннотация. Развитие ферросплавного производства напрямую зависит от развития сталеплавильной области. Поэтому увеличение выплавки стали неизбежно влечет за собой увеличение объемов производства ферросплавов. За последние 10 лет мировой объем производства стали увеличился примерно на 30 %. В данной статье рассмотрено общее состояние ферросплавного сектора в странах СНГ и, в частности, в Российской Федерации. Перечислены основные потребители (среди российских металлургических предприятий) ферросплавной продукции на внутреннем рынке, а также частично рассмотрена структура производства и потребления в других странах-производителях (Китай, Индия, ЕС, США, Япония). Выявлено, что перепроизводство ферросплавов в странах СНГ составляет около 400 %. Также рассмотрены пути развития ферросплавной области, направленные на снижение вклада в производственную себестоимость рудного сырья, восстановителя и электроэнергии, которое достигается за счет использования более дешевой руды, применения новых типов процессов и агрегатов, разработки других альтернативных видов ферросплавов, заменяющих классические. Это, например, развитие плавки в печах постоянного тока, которая позволяет использовать мелкую неподготовленную хромовую руду в качестве сырья для производства феррохрома взамен дефицитной кусковой в комбинации с мелким дешевым восстановителем (антрацитом). Плавка в кислородном реакторе тоже является перспективной технологией, в основе которой лежит принцип дожигания газообразным кислородом выделяющегося в ходе процессов восстановления оксида углерода внутри самого агрегата. Также может получить распространение применение альтернативных видов ферросплавной продукции, таких как кальций углеродистый «КАУР», который заменит карбид кальция в сталеплавильном производстве.

Ключевые слова: ферросплавы, крупнотоннажные ферросплавы, мировой рынок, страны СНГ, ферросилиций, ферромарганец, силикомарганец, феррохром.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-8-600-605

ВВЕДЕНИЕ

Ферросплавы играют значительную роль в получении качественных сталей, которые используются в строительной области и инфраструктуре (52 %), машиностроении (16 %), автомобилестроении (12 %), производстве металлопродукции (10 %), электрического оборудования (3 %), бытовой технике (2 %) и других областях (5 %) [1]. Увеличение объемов выплавки стали неизбежно влечет за собой увеличение производства ферросплавов. В свою очередь, развитие ферросплавной промышленности в основном определяется состоянием сталеплавильного сектора [2 – 4]. Объем выплавки стали в мире достиг 1869,9 млн т в 2019 г. Общий прирост объема производства составил 3,4 % относительно предшествующего года (1808,6 млн т в 2018 г.). Первое место по производству стали занимает Китай с объемом выплавки 996,3 млн т. Россий-

ская Федерация в 2019 г. выплавил 71,6 млн т стали, что означает незначительное снижение производства на 0,6 % относительно 2018 г. (72,0 млн т) [5]. Производство стали в остальных странах СНГ в 2019/2018 гг. составило: Украина 20,8/21,1 млн т (–1,4 %); Казахстан 4,1/4,0 млн т (+2,5 %); Беларусь 2,7/2,5 млн т (+8 %); Узбекистан 625/646 тыс. т (–3,3 %); Молдова 360/497 тыс. т (–27,6 %). Таким образом, общий объем производства стали в странах СНГ составил 100,4 млн т в 2019 г., снизившись на 0,5 % относительно 2018 г. (100,9 млн т) [6].

ОБЩЕЕ СОСТОЯНИЕ ФЕРРОСПЛАВНОГО ПРОИЗВОДСТВА СТРАН СНГ

Традиционно, основными потребителями ферросплавов в Российской Федерации являются крупные металлургические комбинаты, такие как Новалипец-

кий металлургический комбинат (НЛМК), ЕВРАЗ, Магнитогорский металлургический комбинат (ММК), Северсталь, Металлоинвест и Мечел. На их долю приходится 90 % реализуемых в стране крупнотоннажных сплавов марганца, кремния и хрома. Оставшиеся 10 % составляют крупные трубные компании: Трубная металлургическая компания (ТМК); Объединенная металлургическая компания (ОМК); Челябинский трубопрокатный завод (ЧТПЗ) и остальные металлургические предприятия [7]. В общей сложности объем потре-

бления ферросплавов российскими предприятиями в 2018 г. составил 850 тыс. т (табл. 1).

Общий объем производства ферросплавов в странах СНГ на 25 ферросплавных заводах – около 4,8 млн т в 2018 г., а основными странами-производителями являются Россия, Казахстан, Украина и Грузия (см. рисунок). Основными производителями крупнотоннажных ферросплавов в странах СНГ являются промышленные группы ЧЭМК (Российская Федерация), ERG (Республика Казахстан) и Privat (Украина).

Таблица 1

Структура потребления ферросплавов российскими предприятиями

Table 1. Ferroalloys consumption structure of the Russian enterprises

Предприятие	SiMn	FeSi-45/65/75	FeMn78	HC FeCr	HC FeCr	Сумма
ЕВРАЗ	108 000	22 000	9 600	3 600	2 520	145 720
ММК	72 000	24 000	24 000	–	2 520	122 520
Северсталь	36 000	15 600	24 000	480	140	76 220
НЛМК	36 000	24 000	40 000	–	140	100 140
Металлоинвест	48 000	15 600	3 600	12 000	4 200	83 400
Мечел	21600	24 000	30 000	6 000	2 520	84 120
ТМК	24 000	5000	6 000	3600	2 520	41 120
ЧТПЗ	15 600	1 200	840	–	–	17 640
ОМК	8 400	2 500	840	1 680	840	14 260
Другие	70 400	40 100	33 120	12 000	10 000	165 620
Общее	440 000	174 000	172 000	39 360	25 400	850 760



Ферросплавные предприятия в странах СНГ

Ferroalloy enterprises in the CIS countries

Уровень производства ферросплавов в странах СНГ составляет 4,8 млн т, что означает почти четырехкратное превышение над внутренним потреблением – 1,087 млн т (табл. 2). Доля России в общем объеме производства ферросплавов составляет почти 35 % (1,67 млн т). В свою очередь, группа ЧЭМК производит 75 % российских ферросплавов.

В странах Европы, США и Японии картина производства и потребления ферросплавов иная [8 – 10]. В Китае производство и потребление ферросплавной продукции почти сбалансировано – произведено 19 млн т ферросплавов, а использовано внутри страны 18,5 млн т.

Большая часть объема потребления ферросплавов в России приходится на сплавы марганца, из которых 440 тыс. т силикомарганца и 172 тыс. т ферромарганца. Второе место в данном списке занимают ферросплавы кремния с общим объемом потребления 174 тыс. т в 2018 г. Основным индикатором низкого объема производства нержавеющей стали в России является потребление ферросплавов хрома: 39,36 тыс. т и 25,4 тыс. т углеродистого и низкоуглеродистого феррохрома соответственно.

В 2018 г. к структуре ферросплавного производства присоединился Узбекистан. В г. Бекабад ввели в эксплуатацию ферросплавный цех в составе предприятия АО «Узметкомбинат» [11, 12]. Проектная мощность цеха составляет 25 тыс. т ферросплавов: 15 тыс. т ферросилиция и 10 тыс. т ферромарганца. Работа осуществляется на местных кварцитах (месторождение Кокпатас) и импортируемой марганцевой руде. Планируется, что около 30 % (8 тыс. т) ферросплавов будет экспортироваться.

Структура внутреннего потребления стали в Российской Федерации не самая благоприятная для ферросплавного производства. Около 65 % производства приходится на изделия из низколегированных сталей. Кроме того, объем производства нержавеющей стали в РФ в 2019 г. составил 106 тыс. т, т. е. всего 0,15 % общего объема производства стали (56,3 млн т). Между тем, импорт изделий из нержавеющей стали в страну

находится на уровне 380 тыс. т, что в 3,5 раза больше, чем внутреннее производство. Также Россия экспортирует примерно 8 тыс. т нержавеющей стали, что составляет примерно 8 % объема производства. Следовательно, рост производства нержавеющей стали в России может благоприятно сказаться на развитии внутреннего рынка ферросплавов, так как российский рынок кремниевых, марганцевых и, в большей степени, хромовых сплавов может легко покрыть потребность производства. Но согласно статистике International Stainless Steel Forum (ISSF), мировой объем производства нержавеющей стали (в том числе и в странах СНГ) в 2020 г. может достигнуть четырехлетнего минимума приблизительно в 48 млн т, тем самым снизиться почти на 7 % [13]. Это непосредственно повлияет на структуры рынка ферросплавов.

ПУТИ РАЗВИТИЯ ФЕРРОСПЛАВНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Одним из основных перспективных направлений развития ферросплавного производства является снижение себестоимости производства.

В структуре себестоимости при выплавке ферросплавов кремния наибольшую величину имеют расходы на электроэнергию, затраты на руду минимальны. Для ферросплавов хрома и марганца ситуация обратная. Поэтому наибольший интерес со стороны производителей вызывают именно ферросплавы кремния. Структура себестоимости крупнотоннажных ферросплавов представлена в табл. 3.

Классическая структура себестоимости ферросплавов обычно представляет следующую схему: электроэнергия: руда + кокс: прочее = 40 % : 40 % : 20 % для всех видов крупнотоннажных ферросплавов [14]. На данный момент структура себестоимости изменилась для сплавов кремния в сторону увеличения вклада электроэнергии (около 50 %), а для ферросплавов марганца и хрома в сторону увеличения вклада стоимости руды (около 60 %).

Одним из путей повышения конкурентоспособности ферросплавного производства в странах СНГ является

Таблица 2

Производство и потребление ферросплавов в мире в 2018 г.

Table 2. Production and consumption of ferroalloys in the world in 2018

Страна	Производство, т	Потребление, т	Перепроизводство, т	%
СНГ	4 800 000	1 087 000	3 037 000	400
Индия	2 917 000	1 817 000	1 100 000	60
Китай	19 060 000	18 500 000	560 000	3
ЕС	2 158 000	3 796 000	–	–
США	210 000	1 194 000	–	–
Япония	300 000	1 540 000	–	–

Структура себестоимости производства ферросплавов

Table 3. Structure of production cost of the ferroalloys

Статья расходов	Цена, ед	ФС75			МnC			ФХ (углеродистый)		
		расход	сумма	вклад, %	расход	сумма	вклад, %	расход	сумма	вклад, %
Электроэнергия, кВт·ч/т	0,03	8500	255	51	4900	147	18	4300	129	15,1
Кокс, долл/т	200	0,1	20	4	0,25	50	6,1	0,4	80	9,4
Уголь, долл/т	60	0,6	36	7,2	0,3	18	2,2	0,1	6	0,7
Руда	–	2,1	38	7,6	2	511	62,3	1,6	540	63,2
Прочее	–	–	150	30	–	100	12,2	–	100	11,7
Итого	–	–	500	100	–	820	100	–	855	100

снижение вклада в себестоимость руды, восстановителя и электроэнергии, которое достигается за счет использования более дешевого сырья, применения новых типов процессов и агрегатов, разработки других видов ферросплавов, заменяющих классические сплавы.

Таким образом, были введены в эксплуатацию новые ферросилициевые заводы в г. Юрга (Россия) и г. Караганда (Казахстан). Основным нововведением является практически полная замена кокса на уголь и возможность утилизации тепла отходящих газов рудовосстановительной печи [15].

В последнее время получила распространение ферросплавная плавка на постоянном токе [16 – 19]. Такая технология позволяет использовать мелкую неподготовленную хромовую руду взамен дефицитной кусковой руды в комбинации с мелким дешевым восстановителем (антрацитом), что значительно снижает себестоимость ферросплавов хрома. Запущен и практически выведен на проектную мощность плавильный цех № 4 Актюбинского завода ферросплавов (АЗФ), компания «Казхром», использующий инновационные ферросплавные печи постоянного тока мощностью 72 МВА. Данные печи являются самыми мощными ферросплавными печами в мире. Также на АЗФ используется технология экструзионного брикетирования для утилизации хромсодержащих пылей в печах переменного тока [20, 21].

Падение цен на малотоннажные ферросплавы и истощение запасов кондиционных руд привело к полному прекращению в РФ производства ферросплавов никеля из окисленных никелевых руд и сокращению выплавки ферросплавов молибдена [22].

Для возобновления производства необходима разработка и внедрение новых технологий переработки имеющегося рудного сырья. Одна из таких разработок – плавка в кислородном реакторе, предложенная в НИТУ «МИСиС» [23]. В основе этой технологии лежит принцип дожигания газообразным кислородом выделяющегося в ходе процессов восстановления оксида углерода внутри самого агрегата. В результате в разы снижаются

расходы на обеспечение физико-химических процессов энергией.

Все больше получают распространение нетрадиционные виды легирующих материалов, в первую очередь технические карбиды металлов и легкоплавкие композиции на их основе – карбид кремния и карбид кальция. За счет более дешевой технологии производства и сырья единица ведущего элемента стоит меньше, чем в традиционных ферросплавах, а области применения практически одинаковые. Одним из таких новых ферросплавов является кальций углеродистый «КАУР» [24]. Как и карбид кальция, кальций углеродистый производят в электропечах. «КАУР» является гомогенным сплавом карбида кальция CaC_2 с легкоплавким флюсом системы $CaO \cdot Al_2O_3$. Это позволяет повысить степень усвоения раскислителя кислородом стали с одновременным развитием процессов десульфурации и удаления неметаллических включений образующимся жидкоподвижным известково-глиноземистым шлаком. Данный раскислитель обеспечивает разливаемость стали и повышает обрабатываемость. Заменяет алюминий при первичном раскислении в отношении 1:1, а также дорогостоящий силикокальций и кальций металлический при ковшевой обработке.

Выводы

Особенностью ферросплавного производства в странах СНГ является почти четырехкратное превышение выпуска ферросплавов над внутренним потреблением в сталеплавильной сфере. В последние годы также изменилась структура себестоимости кремнистых ферросплавов в сторону увеличения вклада электроэнергии (около 50 %), а для ферросплавов марганца и хрома в сторону увеличения вклада себестоимости руды (около 60 %). Рациональным способом решения проблем в ферросплавном производстве является внедрение новых перспективных технологий, позволяющих снизить себестоимость производимой продукции, а также разработка новых эффективных видов ферросплавов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. World Steel Association. World Steel in Figures 2020. Available at URL: <https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:f7982217-cfde-4fdc-8ba0-795ed807f513/World%2520Steel%2520in%2520Figures%25202020i.pdf> (Accessed 3.06.2020).
2. Жучков В.И., Леонтьев Л.И., Дашевский В.Я. Состояние и развитие металлургии ферросплавов в России // Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: ФЕРРОСПЛАВЫ: Тр. науч.-практич. конф. с междунар. участием, 29 октября – 2 ноября 2018. – Екатеринбург: Альфа Принт, 2018. С. 12 – 20.
3. Романова О.А., Позднякова Е.А. Развитие сырьевой базы ферросплавного производства: новые тенденции и экономические возможности // Экономика региона. 2013. №1 (33). С. 167 – 177.
4. Ford K., Hobbs D., Urquhart R. CIS ferroalloys industry: commercial opportunities, technical challenges and strategic implications // 11th Int. Conference on Innovations in the Ferroalloy Industry, New Delhi, India, February. 2007. P. 18 – 21.
5. World Steel Association. Global crude steel output increases by 3.4% in 2019. Available at URL: <https://www.worldsteel.org/media-centre/press-releases/2020/Global-crude-steel-output-increases-by-3.4--in-2019.html> (Accessed 30.01.2020).
6. World Steel Association. Global crude steel production 2019. Available at URL: <https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:391fbc61-488d-46d1-b611-c9a43224f9b8/2019%2520global%2520crude%2520steel%2520production.pdf> (Accessed 30.01.2020).
7. Ostrovskiy D. Ferroalloys market of Russia and CIS. Available at URL: <https://www.urm-company.ru/upload/iblock/47d/47d138f59f688fda4fdea020b8b7c707.pdf> (Accessed 25.01.2020).
8. Jones A. The market & cost environments for bulk ferroalloys // 11th Int. Conference on Innovations in the Ferroalloy Industry, New Delhi, India, February. 2007. P. 18 – 21.
9. Gregurek D., Peng Zh., Wenzl Chr. etc. Fe Alloys: Production and Metallurgical Aspects: Part II // JOM. 2017. Vol. 69. No. 2. P. 323 – 324.
10. Leont'ev L.I., Smirnov L.A., Zhuchkov V.I. etc. Status and prospects of ferroalloys production in the Russian federation // Metallurgist. 2016. Vol. 59. No. 11. P. 1001 – 1006.
11. Официальный сайт АО «Узметкомбинат». Цех по производству ферросплавов. [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://uzbeksteel.uz/main_production/2406 (Дата обращения: 21.01.2020).
12. Гайбердиев Б.К. Проект цеха для производства 100 тыс. тонн ферросилиция в условиях Узбекского металлургического завода: Дис... канд. техн. наук. – Южно-Уральский государственный университет, 2016. – 74 с.
13. International Stainless Steel Forum. Stainless Steel in Figures 2020. Available at URL: https://www.worldstainless.org/Files/issf/non-image-files/PDF/ISSF_Stainless_Steel_in_Figures_2020_English_public_version.pdf (Accessed 25.05.2020).
14. Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов: Учебник для вузов. – М.: Металлургия, 1988. – 784 с.
15. Бельских Т.Б. Анализ воздействия производства ферросилиция на объекты окружающей среды (на примере предприятия ОАО «Юргинские ферросплавы»). [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://earchive.tpu.ru/handle/11683/27903> (Дата обращения: 24.05.2020).
16. Нехамин С.М. Рудно-термические печи постоянного тока для ферросплавного производства // Сталь. 2008. № 6. С. 43 – 47.
17. Gelgenhuys I.J. Aspect of DC chromite smelting at Mintek: an overview // Proceedings of the 13th Int. Ferroalloys Congress. Almaty, Kazakhstan: INFACON XIII. July 9 – 12, 2013. P. 149 – 156.
18. Privalov O., Abdulabekov Ye., Nurmukhanbetov Zh. etc. Adjustment of high carbon ferrochrome composition in DC furnaces // Proceedings of the 13th Int. Ferroalloys Congress. Almaty, Kazakhstan: INFACON XIII. July 9 – 12, 2013. P. 109 – 114.
19. Daavittila J., Honkaniemi M., Jokinen P. The transformation of ferrochromium smelting technologies during the last decades // Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy. 2004. Vol. 104. No. 9. P. 541 – 549.
20. Гальперин Л.Л. и др. Технология производства высокоуглеродистого феррохрома с применением хромородных брикетов // Научные основы и практика разведки и переработки руд и техногенного сырья: Матер. Междунар. науч.-технич. конф. Екатеринбург, 18 – 21 июня 2003. – Екатеринбург: Изд-во АМБ, 2003. С. 269 – 271.
21. Жучков В.И., Кель И.Н. Использование отходов предприятий ферросплавного производства // Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований. Уральский рынок лома, промышленных и коммунальных отходов: «Техноген-2017», Екатеринбург, 5 – 9 июня 2017. – Екатеринбург: ИМЕТ УрО РАН, 2017. С. 553 – 556.
22. Андреева К.В. Характеристика современного состояния промышленного сектора Оренбургской области // Наука в современном обществе: закономерности и тенденции развития: Сб. статей Междунар. науч.-практич. конф., 10 ноября 2017, Оренбург. – Оренбург: Аэтерна, 2017. С. 11 – 14.
23. Пат. 2109817 РФ. Способ получения чугуна и ферросплавов / В.А. Григорян, А.В. Павлов, Е.Ф. Вегман и др. // Бюл. изобретений. 1998. № 6.
24. Пат. 2638470 РФ. Раскислитель для стали / С.Н. Неретин, А.В. Павлов, А.Н. Хромагин, Ю.В. Главатских. Опубликовано 12.13.2017.

Поступила в редакцию 7 июля 2020 г.
 После доработки 15 июля 2020 г.
 Принята к публикации 7 августа 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. VOL. 63. NO. 8, pp. 600–605.

CURRENT STATE OF FERROALLOYS PRODUCTION IN RUSSIA AND CIS

A.V. Pavlov¹, D.Ya. Ostrovskii², V.V. Aksenova¹, S.A. Bishe-nov¹

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

² LLC “United Raw Materials”, Moscow, Russia

Abstract. Development of ferroalloy production directly depends on progress of steel industry. Therefore, an increase in steel production inevitably entails an increase in the production of ferroalloys. Over the past 10 years, global steel production has increased by about 30 %. This article discusses general condition of the ferroalloy sector in the

CIS countries and, in particular, in the Russian Federation. The main consumers (among Russian metallurgical enterprises) of ferroalloy products in the domestic market were listed, and the structure of production and consumption in other producing countries (China, India, the EU, USA, Japan) was examined. It was revealed that the overproduction of ferroalloys in the CIS countries is about 400 %. In addition, the ways of development of the ferroalloy field were also considered, aimed at reducing the contribution to the production cost of ore raw materials, reducing agent and electricity, which is achieved through the use of cheaper ore, the use of new types of processes and units, and development of other alternative types of ferroalloys, replacing classic ones. For example, it can be smelting in DC furnaces, which allows the use

of small unprepared chrome ore as a raw material for the production of ferrochrome containing scarce lump in combination with small cheap reducing agent (anthracite). Melting in an oxygen reactor is also a promising technology, based on the principle of gaseous oxygen, which results in the reduction of carbon monoxide inside the unit itself. The alternative types of ferroalloy products can be used, such as calcium carbon “KAUR”, which can replace calcium carbide in steelmaking.

Keywords: ferroalloys, bulk ferroalloy, world market, CIS countries, ferrosilicon, ferromanganese, silicomanganese, ferrochrome.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-8-600-605

REFERENCES

1. World Steel Association. *World Steel in Figures 2020*. Available at URL: <https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:f7982217-cfde-4fdc-8ba0-795ed807f513/World%2520Steel%2520in%2520Figures%25202020i.pdf> (Accessed 3.06.2020).
2. Zhuchkov V.I., Leont'ev L.I., Dashevskii V.Ya. State and development of ferroalloys metallurgy in Russia. In: *Perspektivy razvitiya metallurgii i mashinostroeniya s ispol'zovaniem zavershennykh fundamental'nykh issledovaniy i NIOKR: FERROSPLAVY: Trudy nauchno-prakticheskoi konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem, 29 oktyabrya – 2 noyabrya 2018, Ekaterinburg* [Prospects for the Development of Metallurgy and Mechanical Engineering using Completed Fundamental Research and R&D: FERROALLOYS: Proc. of Sci. and Pract. Conf. with Int. Participation, 29 October – 2 November, 2018, Ekaterinburg]. Ekaterinburg: Al'fa Print, 2018, pp. 12–20. (In Russ.).
3. Romanova O.A., Pozdnyakova E.A. Development of raw materials base for ferroalloy production: new trends and economic facilities. *Ekonomika regiona*. 2013, no. 1 (33), pp. 167–177. (In Russ.).
4. Ford K., Hobbs D., Urquhart R. CIS ferroalloys industry: commercial opportunities, technical challenges and strategic implications. In: *11th Int. Conference on Innovations in the Ferroalloy Industry, New Delhi, India, February, 2007*, pp. 18–21.
5. World Steel Association. *Global crude steel output increases by 3.4 % in 2019*. Available at URL: <https://www.worldsteel.org/media-centre/press-releases/2020/Global-crude-steel-output-increases-by-3.4--in-2019.html> (Accessed 30.01.2020).
6. World Steel Association. *Global crude steel production 2019*. Available at URL: <https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:391fb61-488d-46d1-b611-c9a43224f9b8/2019%2520global%2520crude%2520steel%2520production.pdf> (Accessed 30.01.2020).
7. Ostrovskiy D. *Ferroalloys market of Russia and CIS*. Available at URL: <https://www.urm-company.ru/upload/iblock/47d/47d138f59f688fda4fdea020b8b7c707.pdf> (Accessed 25.01.2020).
8. Jones A. The market & cost environments for bulk ferroalloys. In: *11th Int. Conference on Innovations in the Ferroalloy Industry, New Delhi, India, February, 2007*, pp. 18–21.
9. Gregurek D., Peng Zh., Wenzl Chr. etc. Fe Alloys: Production and Metallurgical Aspects: Part II. *JOM*. 2017, vol. 69, no. 2, pp. 323–324.
10. Leont'ev L.I., Smirnov L.A., Zhuchkov V.I., Zhdanov A.V., Dashevskii V.Ya., Gurova S.A. Status and prospects of ferroalloys production in the Russian Federation. *Metallurgist*. 2016, vol. 59, no. 11, pp. 1001–1006.
11. *Ofitsial'nyi sait AO "Uzmetkombinat". Tsekh po proizvodstvu ferrosplavov* [Official site of “Uzmetkombinat” JSC. Ferroalloy production workshop]. Available at URL: http://uzbeksteel.uz/main_production/2406 (Accessed 21.01.2020). (In Russ.).
12. Gaiberdiev B.K. *Proekt tsekha dlya proizvodstva 100 tys. tonn ferrosilitsiya v usloviyakh Uzbekskogo metallurgicheskogo zavoda: dis... kand. tekhn. nauk* [Design of a workshop for the production of 100 thousand tons of ferrosilicon in conditions of Uzbekskii Metallurgical Plant: Cand. Tech. Sci. Diss.]. Yuzhno-Ural'skii gosudarstvennyi universitet: 2016, 74 p. (In Russ.).
13. *International Stainless Steel Forum. Stainless Steel in Figures 2020*. Available at URL: https://www.worldstainless.org/Files/issf/non-image-files/PDF/ISSF_Stainless_Steel_in_Figures_2020_English_public_version.pdf (Accessed 25.05.2020).
14. Gasik M.I., Lyakishev N.P., Emlin B.I. *Teoriya i tekhnologiya proizvodstva ferrosplavov: Uchebnik dlya vuzov* [Theory and production technology of ferroalloys: Textbook for universities]. Moscow: Metallurgiya, 1988, 784 p. (In Russ.).
15. Bel'skikh T.B. *Analiz vozdeystviya proizvodstva ferrosilitsiya na ob'ekty okruzhayushchei sredy (na primere predpriyatiya OAO "Yurginskii ferrosplavy")* [Analysis of the impact of ferrosilicon production on environmental objects (for example, the company OJSC “Yurginsky ferroalloys”)]. Available at URL: <http://earchive.tpu.ru/handle/11683/27903> (Accessed 24.05.2020). (In Russ.).
16. Nekhamin S.M. Direct-current ore-heating furnace for ferroalloy production. *Steel in Translation*. 2008, vol. 38, no. 6, pp. 470–474.
17. Gelgenhuys I.J. Aspect of DC chromite smelting at Mintek: an overview. In: *Proceedings of the 13th Int. Ferroalloys Congress. Almaty, Kazakhstan: INFACON XIII. July 9 – 12, 2013*. pp. 149–156.
18. Privalov O., Abdulabekov Ye., Nurmukhanbetov Zh., Kospanov M., Mussabekov Zh. Adjustment of high carbon ferrochrome composition in DC furnaces. In: *Proceedings of the 13th Int. Ferroalloys Congress. Almaty, Kazakhstan: INFACON XIII. July 9 – 12, 2013*, pp. 109–114.
19. Daavittila J., Honkaniemi M., Jokinen P. The transformation of ferrochromium smelting technologies during the last decades. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 2004, vol. 104, no. 9, pp. 541–549.
20. Gal'perin L.L. etc. Technology of high-carbon ferrochrome production using chromium ore briquettes. In: *Nauchnye osnovy i praktika razvedki i pererabotki rud i tekhnogenogo syr'ya: Materialy mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii. Ekaterinburg, 18 – 21 iyunya 2003* [Scientific foundations and practice of exploration and processing of ores and industrial raw materials: Papers of Int. Sci.-Pract. Conference. Ekaterinburg, June 18 – 21]. Ekaterinburg: Izd-vo AMB, 2003, pp. 269–271. (In Russ.).
21. Zhuchkov V.I., Kel' I.N. Use of waste from ferroalloy enterprises. In: *Fundamental'nye issledovaniya i prikladnye razrabotki protsessov pererabotki i utilizatsii tekhnogenykh obrazovaniy. Ural'skii rynek loma, promyshlennykh i kommunal'nykh otkhodov: "Tekhnogen-2017", Ekaterinburg, 5 – 9 iyunya 2017* [Fundamental research and applied development of processes for processing and utilization of technogenic formations. Ural Market of Scrap, Industrial and Municipal Waste: “Tekhnogen-2017”, Ekaterinburg, June 5 – 9, 2017]. Ekaterinburg: IMET UrO RAN, 2017, pp. 553–556.
22. Andreeva K.V. Characteristics of current state of industrial sector of Orenburg region. In: *Nauka v sovremennom obshchestve: zakonovernosti i tendentsii razvitiya: sbornik statei Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii, 10 noyabrya 2017, Orenburg* [Science in modern society: patterns and development trends: Proceedings of Int. Sci.-Pract. Conference. Orenburg, November 10, 2017]. Orenburg: Aeterna, 2017, pp. 11–14. (In Russ.).
23. Grigoryan V.A., Pavlov A.V., Vegman E.F., Semin A.E., Shcherbakov V.A. *Sposob polucheniya chuguna i ferrosplavov* [The method of producing pig iron and ferroalloys]. Patent RF no. 2109817. *Byulleten' izobretenii*. 1998, no. 6. (In Russ.).
24. Neretin S.N., Pavlov A.V., Khromagin A.N., Glavatskikh Yu.V. *Raskislitel' dlya stali* [Steel deoxidizer]. Patent RF no. 2638470. 2016. Publ. 12.13.2017. (In Russ.).

Information about the authors:

A.V. Pavlov, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection (email@email)

D.Ya. Ostrovskii, Cand. Sci. (Eng.), Commercial Director **V.V. Akseno**, Postgraduate of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection (email@email)

S.A. Bishenov, Candidates for a degree of Cand. Sci. (Eng.) (email@email)

Received July 7, 2020

Revised July 15, 2020

Accepted August 7, 2020

Статья посвящается памяти профессора Ц.В. Рашева (Болгария), одного из основателей направления «Металлургия под давлением» и одного из создателей теоретических основ, исследований и разработок сталей, легированных азотом и способов их производства

АЗОСОДЕРЖАЩИЕ СТАЛИ И СПОСОБЫ ИХ ПРОИЗВОДСТВА

Костина М.В.¹, д.т.н., доцент, ведущий научный сотрудник,

зав. лабораторией физикохимии и механики металлических материалов (mvk@imet.ac.ru)

Ригина Л.Г.², к.т.н., ведущий научный сотрудник (LGRigina@cniitmash.com)

¹ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

(119334, Россия, Москва, Ленинский пр., 49)

² Центральный научно-исследовательский институт технологии машиностроения, ОАО НПО «ЦНИИТМАШ»

(115088, Россия, Москва, Шарикоподшипниковская ул., 4)

Аннотация. Рассмотрены системы легирования Fe–Cr–N, Fe–Cr–Mn–N, Fe–Cr–Ni–Mn–N, Fe–Cr–Ni–N и уделено внимание композициям разработанных, либо уже применяющихся сталей. Рассмотрены механические, эксплуатационные и иные свойства ряда современных легированных азотом сталей с равновесной и сверхравновесной концентрацией азота. Приведены оптимальные интервалы легирования их азотом и оценен вклад азота в формирование структурно-фазового состояния и комплекса их свойств. Например, в системе Fe–Cr–N практический интерес представляют аустенитные стали Fe–(21–22)Cr–(1,1–1,3)N, закаленные на твердый раствор, технологически пластичные, с пределом текучести 800 МПа и высокой коррозионной стойкостью. Востребованы коррозионностойкие высокопрочные аустенитные стали системы Fe–Cr–Mn–N типа Fe–(18–21)Mn–(14–22)Cr–(0,4–>0,6)N, в которых марганец и азот полностью или частично заменяют никель как элементы-аустенитообразователи. Приведены примеры сталей системы Fe–Cr–Mn–Ni–N с высоким уровнем служебных свойств. Поскольку при легировании сталей азотом необходима оценка максимально возможного уровня его содержания (растворимости) в металле, а также создание условий для введения азота в жидкий металл и его сохранения в твердом металле, в работе уделено внимание расчетам растворимости азота, учитывающим влияние на нее химического состава стали, температуры и давления, при которых происходит легирование, а также понятию композиционно устойчивого содержания азота и коэффициенту композиционной устойчивости. Рассмотрены основные способы производства азотированных сталей. Сопоставлено качество металла открытой выплавки и после рафинирующего электрошлакового переплава. Последний позволяет сохранить азот в процессе переплава азотированных сталей, обеспечить равномерное его распределение по высоте и сечению слитка, получить слитки с хорошей поверхностью и плотной структурой с радиально-осевой направленностью и без дефектов усадочного характера. Отмечены преимущества способа электрошлакового переплава под давлением – возможность получить высококачественный металл с содержанием азота выше равновесного (при стандартных условиях) и обеспечить практически идеальную экологию производства.

Ключевые слова: азот, легирование, механические свойства, коррозионная стойкость, растворимость, температура, давление, выплавка, кристаллизация.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-8-606-622

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее целесообразно легирование азотом сталей, относящихся к коррозионностойким (с содержанием хрома не менее 12 %). Оно обеспечивает их высокую статическую и циклическую прочность при сохранении хорошей пластичности и ударной вязкости, а также твердость, износостойкость, повышенную способность к упрочнению при пластических деформациях. Легирование азотом способствует стабилизации аустенита, повышает стойкость против локальной и общей коррозии в некоторых химических средах по сравнению с традиционными Cr–Ni сталями. Сочетание высокого уровня механических свойств, коррозионной и износостойкости, в том числе (при необходимости) с немагнитностью, обеспечивает в итоге

для потребителей изделий из азотосодержащих сталей длительный ресурс службы изделий с требуемым набором служебных свойств.

Стали, легированные азотом, делят на две группы:

– с содержанием азота ниже равновесного в стандартных условиях, так называемые «равновесные» (их выплавляют при атмосферном давлении);

– с содержанием выше равновесного – «сверхравновесные» (их получают в закрытых агрегатах при повышенном давлении азота над металлическим расплавом). Применительно к последним используют термин «высокоазотистые стали» (BAC/HNS) именно такой смысл вкладывал в это определение проф. Ц.В. Рашев [1].

Сфера применения азотосодержащих сталей, в том числе BAC, весьма широка [2–4]. Они используются как:

- коррозионностойкие, в том числе высокопрочные для оборудования нефте- и газодобычи на морском шельфе, кислотостойкие, кавитационностойкие;
- высокопрочные жаростойкие для паровых и газовых турбин, в том числе для сварных роторов;
- коррозионностойкие немагнитные для телеметрических устройств и геологических труб глубокого бурения, канатов;
- износостойкие немагнитные, в том числе высокопрочные, например сталь для колец роторов генераторов, для железнодорожных колес;
- релаксационностойкие (пружинные);
- для крепежа атомных реакторов;
- как материалы в стоматологии и медицине, в авиации (подшипники, оси винтов, стойки шасси и др.);
- как коррозионно- и износостойкие материалы для обработки сырьевых материалов (от горного дела до пищевой промышленности), утилизации отходов (recycling).

Цель работы – обзор азотосодержащих сталей, в том числе ВАС различных структурных классов, наиболее используемых систем легирования; рассмотрение вопроса оценки растворимости азота в зависимости от химического состава стали, температуры и давления, при которых протекает процесс легирования; обзор наиболее широко применяемых способов их промышленного производства.

ОБЗОР АЗОТОСОДЕРЖАЩИХ СТАЛЕЙ РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ КЛАССОВ

При выборе композиций легированных азотом сталей учитывается, что:

- Cr, Mn и Mo способствуют повышению растворимости азота в твердых растворах на основе железа (в указанной последовательности хром оказывает наибольший эффект);
- Ni, C, Si снижают растворимость азота;
- Cr, Mo и N способствуют повышению коррозионной стойкости сталей ($PREN = \% Cr + 3,3 \% Mo + 16$ (до 30) $\% N$);
- Cr, Mo являются стабилизаторами феррита ($Cr_{\text{экв}} = Cr + 1,5 Mo + 0,48 Si + 2,3 V + 1,75 Nb$);
- Ni, Mn и N являются стабилизаторами аустенита ($Ni_{\text{экв}} = Ni + 18 N + 30 C + 0,33 Cu + 0,1 Mn - 0,01 Mn^2$);
- стабильный марганцевый аустенит значительно сильнее подвержен деформационному упрочнению, чем никелевый (в 1,7 раза при $\epsilon = 50 \%$);
- возможна стратегия максимальной замены в стали углерода азотом, либо стратегия использования обоих этих элементов примерно в равном количестве.

Комментируя последнее положение, следует отметить, что хотя и азот и углерод образуют в железе твердые растворы внедрения, существуют заметные различия во влиянии азота и углерода на физико-химические свойства этих сплавов:

- атомный и ионный радиусы у азота меньше, чем у углерода;
- d -электронный заряд на железе углерод увеличивает, а азот уменьшает, ослабляя тем самым ковалентную составляющую межатомной связи;
- при температурах выше $\sim 400^\circ\text{C}$ коэффициент диффузии азота меньше, чем углерода [5];
- углерод инициирует кластерообразование в кристаллической решетке γ - и α -железа, тогда как азот проявляет тенденцию к упорядочению [6].

Замена углерода азотом позволяет избегать в сталях при термической и термомеханической обработке образования крупных карбидов типа $Me_{23}C_6$ по границам зерен и связанной с этим межкристаллитной коррозии. В 2000-е годы на основе исследований электронной структуры, атомного распределения и термодинамической стабильности была предложена новая физическая концепция легирования мартенситных и аустенитных сталей углеродом и азотом [7]. Усиленный совместным легированием C + N металлический характер межатомных связей предложено использовать для разработки высокопрочных коррозионностойких сталей с более высокой работой разрушения.

Говоря о направлениях выбора композиций для легирования азотом, следует отметить следующее.

- Улучшение за счет легирования азотом прочностных, коррозионных свойств и стабильности аустенита традиционных Cr–Ni сталей. Однако, в сталях типа 18 – 10 или в сталях типа 316 (17Cr – 13Ni – 3Mo) предельная растворимость азота в твердом состоянии не выше 0,20 % (по массе), поэтому прирост прочности невелик, также как эффект повышения коррозионной стойкости. При тепловых выдержках твердый раствор таких сталей с повышенной концентрацией азота склонен к распаду с выделением цепочек нитридов по границам зерен, что снижает стойкость к межкристаллитной коррозии.
- Широко распространенная идея полной или частичной замены дорогостоящего никеля (0 – 4Ni) в традиционных Cr–Ni аустенитных сталях марганцем и азотом. Переход к системе легирования Fe–Cr–Mn–N.
- Сложнолегированные азотосодержащие Cr–Mn–Ni–N аустенитные стали.
- Азотистые мартенситные и мартенситно-аустенитные стали (при введении азота в хромистые ферритные стали возможно обеспечить повышение ее прочности за счет перехода в структурный класс мартенситных сталей).
- Использование высокохромистых сталей ($[Cr] = 20 - 25 \%$), легирование которых азотом в равновесной концентрации позволяет получить duplexную структуру ($\sim 50 \%$ аустенита + $\sim 50 \%$ феррита) с высокой прочностью и коррозионной стойкостью. Легирование высокохромистой стали азотом в количестве выше равновесной концентрации позволяет получить и аустенитную структуру.

Ниже рассмотрен ряд примеров азотосодержащих сталей различных структурных классов.

СТАЛИ СИСТЕМЫ Fe – Cr – N

Аустенитные Fe–Cr–N стали (сплавы). В 2000-е годы с использованием данных работы [8] и собственных данных [9] была построена неравновесная фазовая диаграмма Fe–Cr–N (рис. 1). Для построения этой диаграммы были использованы сплавы на основе железа с 6 – 21 % Cr и 0,05 – 1,4 % N, полученные в Институте металлургии Болгарской академии наук (ИМ БАН) под руководством Ц.В. Рашева при насыщении азотом взвешенной капли железо-хромистого расплава в атмосфере азота при давлении в камере $\approx 1,6$ МПа.

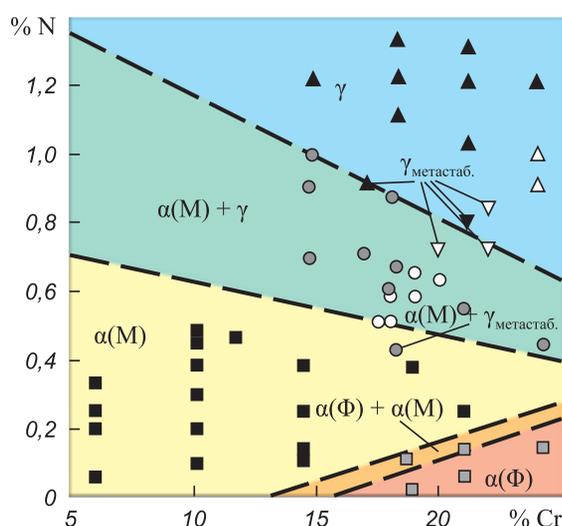


Рис. 1. Структурно-фазовая диаграмма Fe–Cr–N сплавов после закалки от 1200 °С с охлаждением в воде. Незакрашенные точки – данные работы [8]

Fig. 1. Structural phase diagram of Fe–Cr–N alloys after quenching from 1200 °C with cooling in water. Unfilled points – data [8]

Структуру металла исследовали после отжига на твердый раствор. В сплавах на основе Fe–(17–21) % Cr повышение содержания азота с 0,14 % до ~ 1 % приводит к переходу от ферритной (рис. 2, а) до мартенситно-аустенитной (рис. 2, б), аустенитно-мартенситной (рис. 2, в) и полностью аустенитной структуры (рис. 2, г). Проведенные исследования [9] доказали, что в низкоуглеродистых сплавах с 21 – 24 % Cr можно получить, не прибегая к легированию никелем и марганцем, стабильную аустенитную структуру за счет сверхравновесной высокой концентрации азота (рис. 1).

В табл. 1 приведено расчетное содержание азота в сплавах Fe – (17 – 22) % Cr с содержанием углерода C = 0,03 % (по массе) при температуре 1873 К и давлении 0, 1 и 1,6 МПа азота над расплавом. Расчеты проводили по методике, изложенной в работе [10].

Практическим итогом исследований [5] ВАС с 14 – 24 % Cr и различными сверхравновесными концентрациями азота явилась разработка аустенитной ВАС Fe – (21 – 24) Cr – (1,1 – 1,3) N [11, 12]. Было по-

Таблица 1

Концентрация азота, % (по массе), в зависимости от давления азота и концентрации хрома при выплавке и кристаллизации сплавов Fe – (17 – 22) % Cr – N с 0,03 % (по массе) C

Table 1. Nitrogen concentration (wt.%) depending on nitrogen pressure and chromium concentration during smelting and crystallization of Fe – (17 – 22%) Cr – N alloys with 0.03 wt. % C

Давление, P МПа (атм)	[N] при [Cr] = 17 – 21 % (по массе)				
	17	18	20	21	22
0,1 (1)	0,23	0,25	0,29	0,31	0,34
1,6 (16)	0,7	0,75	0,87	0,92	1,01

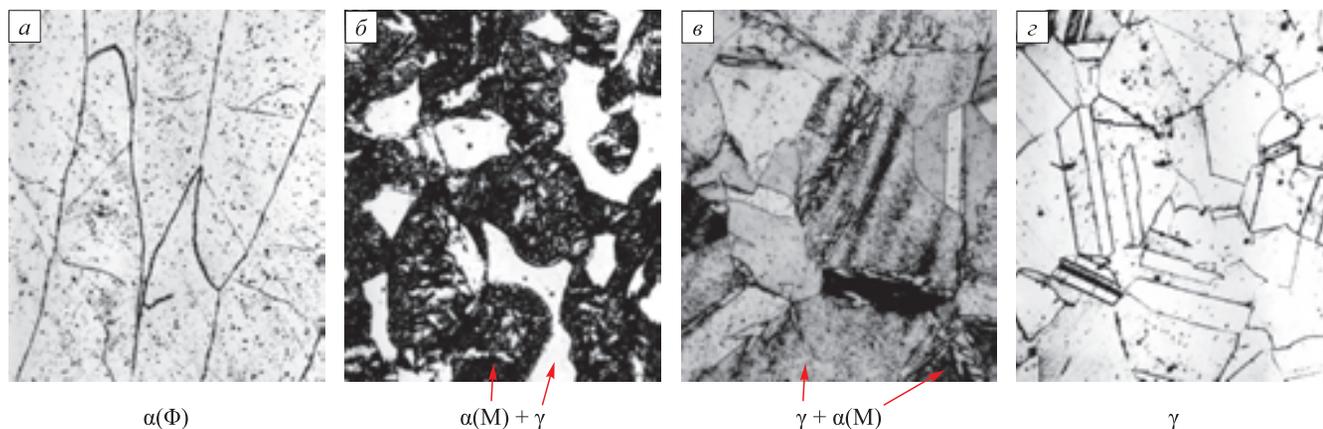


Рис. 2. Микроструктура сплавов Fe – (17 – 21) % Cr после закалки от 1200 °С, содержащих: а – 0,14 % N, $\times 250$; б – 0,545 % N; в – 0,80 % N; г – 1,019 % N, $\times 400$

Fig. 2. Microstructure of Fe – (17 – 21) % Cr alloys after quenching from 1200 °C, containing: а – 0.14 % N, $\times 250$; б – 0.545 % N; в – 0.80 % N; г – 1.019 % N, $\times 400$

казано [13, 14], что стали с 21 – 24 % Cr и 1,2 – 1,3 % N, имея полностью аустенитную структуру, обладают пределом прочности (YS) = 1140 – 1260 МПа при относительном удлинении El = 18 – 49 %. Их предел текучести (YTS) в три раза выше, чем у аустенитных Cr–Ni сталей типа 12X18H10T (рис. 3, а). Для этих сталей зависимость прочности от концентрации азота и размера зерна описывается эмпирической формулой

$$\sigma_{0,2} = 145\sqrt{1+18\%N} + \frac{24\%N}{\sqrt{d}} \quad (1)$$

Эти стали обладают высокой коррозионной стойкостью. Они пассивируются в 20 %-ном растворе NaCl, причем их коррозионная стойкость к общей коррозии почти на порядок выше, чем у традиционной коррозионно-стойкой стали 08X18H10T (рис. 3, б). Повышение концентрации азота в этих сталях вызывает значительное увеличение их износостойкости. Износостойкость, существенно более высокая, чем у мартенситной стали 95X18 (440С) и стали Гадфильда (110Г13Л) (рис. 3, в) обусловлена высокой прочностью, фрикционным упрочнением контактирующего с абразивом слоя Cr–N аустенита (толщиной 4 – 5 мкм), частичным (до 30 %) превращением аустенита в мартенсит деформации.

Сплав Fe – 22 Cr – 1,2 N [11] был успешно опробован в качестве материала для имплантатов и мединструмента. После испытаний имплантатов в течение 90 – 100 суток оценивали показатели биоинертности (толщину капсулы вокруг импланта, мкм и индекс биоактивности по девяти признакам). Реакции тканей животных на импланты были несколько ниже, чем после вживления имплантатов из стали 12X18H10T; отсутствовали дистрофические, воспалительные или другие изменения, а также общетоксическое воздействие на организм. В Японии исследования сталей системы легирования Fe–Cr–N привели к разработке аналогичных сталей, но с добав-

кой 1 – 2 % Mo. Эти стали также изучались в качестве материала для медицинской техники [15]. Безникелевым ВАС указанного типа (Fe–Cr–N, Fe–Cr–Mo–N), а также дополнительно легированным, взамен никеля, марганцем, посвящена обзорная публикация [16], где отмечается, что такие ВАС, обладающие меньшей токсичностью для человеческого тела, являются новым поколением нержавеющей сталей для применения в качестве имплантов в хирургии.

Мартенситные Fe–Cr–N стали. Мартенситные ВАС системы Fe–Cr–N, производимые металлургическими предприятиями в Германии, нашли широкое применение. К их числу относятся:

– сталь 0X15AM2Ф с 0,6 % N, не содержащая остаточного аустенита, выплавляемая под давлением азота. Она уже более 20 лет используется как материал для выхлопной системы автомобиля [17].

– сталь Cronidur 30 (варианты – X30CrMo 15-1 plus 0,4 % N, CHRONIFER M-4108 (X30CrMoN15-1)). Этот материал отличается высокой коррозионной стойкостью, твердостью 60 HRC. Он используется для высокоточных подшипников, заслонок, топливных насосов, экструдеров; в авиации – для болтов, шпилек, подшипников.

– сталь X15CrMoV12-1 с 0,2 % N (HNS-15), упрочняемая нитридами V(C, N). Она обладает хорошим сопротивлением ползучести и высокой жаропрочностью вплоть до 650 °C [18, 19].

Низколегированная мартенситная ВАС системы Fe–Cr–N. Для получения в низколегированной стали 10X3 сверхравновесной концентрации азота 0,18 % использовали технологию электрошлакового переплава и кристаллизации под давлением азота (ЭШПД) [1]. Азотоносителем был азотированный феррохром. Закалкой от 900 °C в этой стали формировали мартенсит. После дисперсионного твердения при 200 – 400 °C данная сталь обеспечивала $YS \geq 1600$ МПа, $YTS \geq 1400$ МПа,

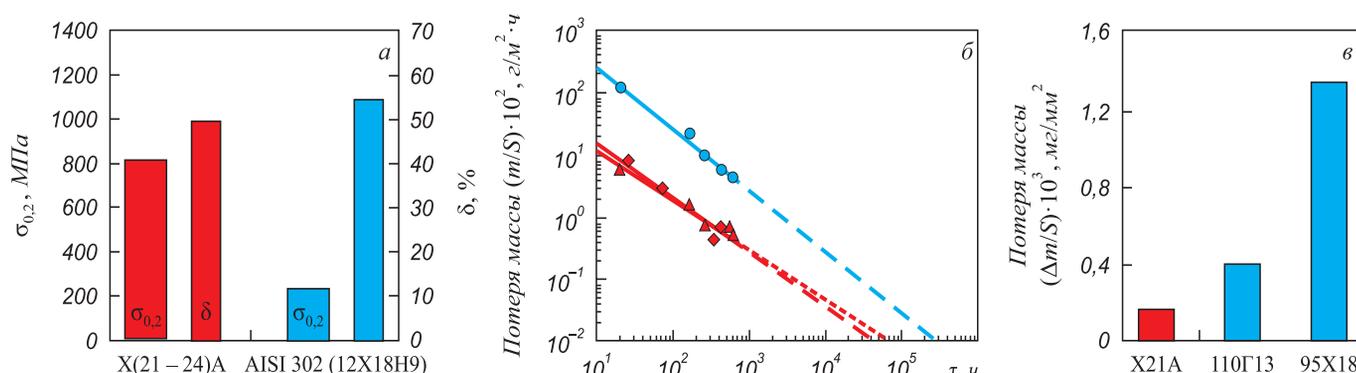


Рис. 3. Свойства сталей с 21 – 24 % Cr и 1,1 – 1,3 % N: прочность и пластичность (а), коррозионная стойкость в 20 %-ном растворе NaCl (б) и потери массы при испытании сухим трением по абразиву (в) [13, 14]:

▲ – X21A; ◆ – X24A; ● – 08X18H10T

Fig. 3. Properties of steels with 21 – 24 % Cr and 1.1 – 1.3 % N: strength and plasticity (a), corrosion resistance in a 20 % NaCl solution (b) and weight loss during dry friction testing on abrasive (c) [13, 14]:

▲ – Kh21A; ◆ – Kh24A; ● – 08Kh18N10T

$El_5 \geq 12\%$, $RA_5 \geq 40\%$ [20]. Подобная же сталь 10X3A, но с более низкой концентрацией азота (0,1 % N), имеет после отжига при 800 °С и последующейковки при 860 °С структуру из феррита и феррито-нитридных областей с перлитоподобной структурой. После отжига при 850 – 1000 °С в течение 30 и 60 мин сталь имеет феррито-мартенситную структуру, и даже после горячей пластической деформации при 850 – 950 °С со степенью обжатия 70 – 80 % ее расчетная прочность не превышает 850 – 920 МПа [21].

СТАЛИ СИСТЕМЫ ЛЕГИРОВАНИЯ Fe – Cr – Mn – N

Как правило, речь идет о сталях, содержащих (18 – 20) % Cr и (12 – 20) % Mn, с добавками молибдена или без. В 80-е годы XX в. Ц.В. Рашевым в ИМ БАН была разработана и совместно с ФГУП ЦНИИ КИ «Прометей» (Россия, Санкт-Петербург) опробована сталь X18AG12 с 18 % Cr и 12 % Mn. Тогда же в РФ была разработана сталь 12X18AG18 (НПО «ЦНИИТМАШ», г. Москва) [10, 22]. В Германии подобная сталь обозначается как X8CrMnN 18-18 (P900), ее используют для изготовления бандажных колец валов генераторов. Вариант этой стали, легированный молибденом, сталь X13CrMnMoN (18-14-3 или P2000). Она обеспечивает в горячедеформированном состоянии предел прочности до 2000 МПа при хорошей пластичности и коррозионной стойкости.

Ученые КНР к 2009 г. проводили исследования и разработки, связанные со следующими композициями малоникелевых или безникелевых Cr–Mn–N сталей:

- 0Cr – 21Ni – 6Mn – 9N;
- 0,1C – 22Cr – 16Mn – 1,5Ni – 0,6N;
- 0,1C – 16Cr – 8Mn – 1,5Ni – 0,22N;
- Fe – 18Cr – 15Mn – 2Mo – 0,62N;
- Fe – 17Cr – 14Mn – 2Mo – 1Cu – 0,43N;
- Fe – 18Cr – 16Mn – 2Mo – (0,52 – 0,81)N;
- Fe – 24Mn – 18Cr – 3Ni – 0,62N;
- Fe – 24Mn – 13Cr – 1Ni – 0,44N [23].

Сравнивая стали разных групп легирования, следует отметить, что если традиционные Cr–Ni аустенитные стали с ГЦК решеткой не склонны к хладноломкости, то аустенитные Cr–Mn–N стали, вследствие уменьшения марганцем и хромом металлической компоненты межатомной связи [2], имеют такую особенность, как вязко-хрупкий переход при пониженных температурах. Однако предложенная для Cr–Mn–N сталей формула расчета температуры вязко-хрупкого перехода $T_{ВХП} = T_{ДВТ} (K) = 300\% N$ (по массе) – 30 [24] не применима к Cr–N сталям [11 – 13], их $T_{ВХП}$ значительно ниже.

СТАЛИ СИСТЕМЫ ЛЕГИРОВАНИЯ Fe – Cr – Mn – Ni – N

В табл. 2 и 3 приведены, соответственно, химический состав и свойства высокомарганцевых азотосодержащих сталей как безникелевых, так содержащих

добавки никеля¹. Также в табл. 2 указаны рассчитанные с использованием приведенной ниже (в разделе «Расчет растворимости азота») формулы (17) [10] значения растворимости азота для среднетемпературных химических составов. Они оказались ближе к нижним границам указанных в марочных составах концентраций азота.

Величина относительной магнитной проницаемости сталей 1 – 15 составляет от $\mu = 1,001$ до $<1,01$. Химический состав всех этих сталей выбран таким образом, чтобы обеспечивать аустенитную структуру, поскольку для многих из них немагнитность является важной служебной характеристикой. Например, стали под номерами 5 – 13 в табл. 3 и 4 используются для производства немагнитных утяжеленных буровых труб. В табл. 2 приведено также значение соотношения $Ni_{экр}/Cr_{экр}$. При значениях этого соотношения более 0,8 сталь находится в аустенитной области на модифицированной диаграмме Шеффлера-Делонга. Судя по этим расчетам, в сталях 6 и 8 – 10 при их выплавке по среднетемпературному составу может быть небольшое количество феррита. В стали 1 содержание азота должно быть не ниже 0,73, чтобы выполнялось условие отсутствия феррита.

Оценка эквивалента питтингостойкости сталей в табл. 2 по формуле

$$ЭСП = PREN = \% Cr + 3,3 (\% Mo) + 16 (\% N) \quad (2)$$

показывает, что он составляет от ~28 до 43, и лишь у сталей 5 и 8 с концентрацией хрома и азота около 14 и 0,35 % соответственно имеются более низкие значения PREN (около 20). На сайтах производителей стойкость сталей, например, к МКК, имеющих такое различие в величине PREN, характеризуется, соответственно, как «великолепная» и просто «высокая». В том числе сталь 5 с PREN = 19 – 23 признана по стойкости именно к питтинговой коррозии подходящей для стандартных применений буровых штанг (drillcollars) [25].

Как видно из табл. 3, после обработки на твердый раствор характерный уровень предела текучести составляет 550 – 750 МПа. После горячей пластической деформации уровень этой характеристики повышается до 770 – 1100 МПа при снижении относительного удлинения почти вдвое. В том числе заготовки буровых штанг (drills) после горячей пластической деформации (в том числе ковкой для сталей 5 – 7) подвергались дополнительной холодной деформационной обработке (work-hardened, cold-workingprocess [25, 26]).

В ИМЕТ РАН разработана Cr–Mn–Ni сталь с 0,5 % N, дополнительно легированная ~1,5 % Mo, также обладающая сочетанием высоких значений прочности, коррозионной и износостойкости (рис. 4, № 14

¹ Данные взяты из открытых интернет-источников, либо предоставлены разработчиками сталей (позиции 1, 2, 14 и 15 в таблицах). Источники данных для серий сталей: Magnadur (от 509 до 601) – [25], от P530 до P670 – [26].

Таблица 2

Содержание основных элементов в высокомарганцевых азотосодержащих аустенитных Cr-Mn-N и Cr-Mn-Ni-N сталях полупромышленных и промышленных марок*, их расчетные по среднemarочному составу значения [N], PREN и Ni_{экв}/Cr_{экв}

Table 2. Content of the main elements in high-manganese nitrogen-containing austenitic Cr-Mn-N and Cr-Mn-Ni-N steels of semi-industrial and industrial grades*, their calculated values for the average composition [N], PREN and Ni_{equiv}/Cr_{equiv}

Номер п/п	Марка стали	C	N	Cr	Mn	Ni	Mo	Другие легирующие элементы	[N], %, расчет по формуле (17)	PREN	Ni _{экв} /Cr _{экв}
1	X18AG12	0,03	0,65 – 1,05	18,5	12,3	–	–	–	0,401	31,3	0,882
2	12X18AG18	0,05 – 0,12	0,50 – 0,75	17,5 – 19,5	18,0 – 20,0	0,10 – 0,50	–	V = 0,01 – 0,05	0,500	28,4	0,83
3	X8CrMnN19-19 (P900)	≤ 0,12	≥ 0,50	17,5 – 20,0	17,50 – 20,0	–	–	–	0,514	27,7	0,80
4	X13CrMnMoN18-14-3 (P2000)	≤ 0,15	0,75 – 1,00	16,0 – 20,0	12,0 – 16,0	–	2,50 – 4,20	Nb ≤ 0,25	0,446	43,2	0,83
5	Magnadur 501	0,05	0,32 – 0,40	13,0 – 15,0	18,5 – 22,0	0,25 – 0,50	0,35 – 0,50	–	0,386	21,1	0,67
6	Magnadur 509	0,05	0,50 – 0,60	17,0 – 19,0	18,0 – 20,0	2,50 – 3,50	0,90 – 1,20	–	0,471	30,3	0,81
7	Magnadur601	0,05	0,40 – 0,50	15,5 – 17,5	18,0 – 20,0	4,20 – 5,00	2,00 – 2,80	–	0,440	31,6	0,78
8	P530	≤ 0,05	0,25 – 0,40	13,0 – 14,0	18,5 – 20,0	≤ 2,00	0,40 – 0,60	–	0,355	20,3	0,68
9	P540	≤ 0,05	≥ 0,50	17,0 – 19,5	19,0 – 21,0	0,80 – 2,00	0,30 – 0,80	–	0,504	28,3	0,71
10	P550	≤ 0,06	≥ 0,60	18,3 – 20,0	20,5 – 21,6	≥ 1,40	≥ 0,50	–	0,548	30,6	0,80
11	P580	≤ 0,06	≥ 0,75	20,5 – 22,5	22,0 – 24,5	≤ 2,50	≤ 1,50	–	0,686	38,3	0,81
12	P650	≤ 0,06	0,55 – 0,65	18,0 – 19,0	19,5 – 20,5	3,00 – 4,50	1,70 – 2,00	–	0,509	34,2	0,83
13	P670	≤ 0,06	≥ 0,60	19,5 – 22,0	19,5 – 22,0	8,50 – 10,00	≥ 2,20	–	0,561	38,3	0,97
14	05X22AG15H8M2Ф	≤ 0,07	≥ 0,50	21,0 – 22,0	14,5 – 15,5	7,50 – 8,50	1,20 – 2,00	V = 0,1 – 0,2	0,492	35,1	0,81
15	04X20H6Г11M2АФБ	≤ 0,05	0,40 – 0,50	20,0	11,0 – 12,0	6,00 – 7,00	2,00	V, Nb	0,374	28,0	0,67

* Содержание кремния, как правило, ≤ 0,3; в сталях 2, 3, 5 верхняя граница концентрации кремния 0,6 – 0,8. Содержание серы и фосфора от ≤ 0,005 S и ≤ 0,003 P до ≤ 0,02 S и ≤ 0,050 P.

Таблица 3

Механические свойства высокомарганцевых азотсодержащих аустенитных Cr-Mn-N и Cr-Mn-Ni-N сталей
 Table 3. Mechanical properties of high-manganese nitrogen-containing austenitic Cr-Mn-N and Cr-Mn-Ni-N steels

Номер п/п	Марка стали	Обработка	Tensile strength Предел прочности, Rm, МПа	Yield strength Предел текучести, Rp0.2, МПа	Elongation after fracture El, %	Reduction of area RA, %	Impact energy, Kp, J	Relative permeability: Магнитная проницаемость, μ
1	X18AG12	Горячая прокатка	1276	992	27,5	24,3	129	1,001
		Обработка на твердый раствор	>1100	>750	>35	>55	-	1,000
2	X18AG18	Горячая прокатка	1156	1059	22	67	309	-
3	P900*	Обработка на твердый раствор	750 – 950 (>900)	480 (>550)	40 (48)	(73)	(>350)	max 1,01
4	P2000**		980 – 1120 (>900)	610 – 720 (>600)	55 – 65 (56)	65 – 75 (77)	(>350)	-
5	Magnadur 501**	Горячая прокатка	900 – 930	770 – 825	25	50	160	<1,01
6	Magnadur 509	Горячая прокатка	900 – 965 (min)	830 – 900 (min)	20	50	135	<1,01
7	Magnadur 601	Горячая прокатка	1035 (min)	900 – 965 (min)	20	50	135	<1,01
8	P530	Special cold-working process over the full length of the collar	830 – 900	690 – 830	25 (min)	50 (min)	122 (min)	≤1,001
9	P540		≥900	760 – 830	20 (min)	50 (min)	122 (min)	≤1,005
10 – 12	P550, P580, P650	Финишная специальная холодная обработка по всей длине бурильной штанги	≥1035	900 – 965	20 (min)	50 (min)	82 (min)	P580 ≤1,001; P550, P650 ≤1,005
			≥1172	1103 – 1034	20 (min)	50 (min)	108 (min)	≤1,005
13	P670	Горячая ковка	1150 – 1250	800 – 1193	30 (min)	50 (min)	120 (min)	<1,01
			850 – 950	500 – 550	60 (min)	70 (min)	400 (min)	
14	05X22AG-15N8M2Ф-Ш	Обработка на твердый раствор	1198	1091	20 (min)	54 (min)	702 (min)	<1,01
			1007	594	42 (min)	66 (min)	200 (min)	
15	04X20H6Г-11M2АФБ	Обработка на твердый раствор	1007	594	42 (min)	66 (min)	200 (min)	<1,01
			1007	594	42 (min)	66 (min)	200 (min)	

* После обработки на твердый раствор (в скобках – данные с сайта [https://www.gmh-gruppe.de/fileadmin/user_upload/GMN_Group/06_Unternehmenssteckbriefe/Energetechnik_Essen/Broschuer/Energetechnik-Essen-GmbH_Austenite-02-12.pdf].

** Для сталей № 5 – 13 разница в значениях прочностных свойств определяется диаметром кованой заготовки.

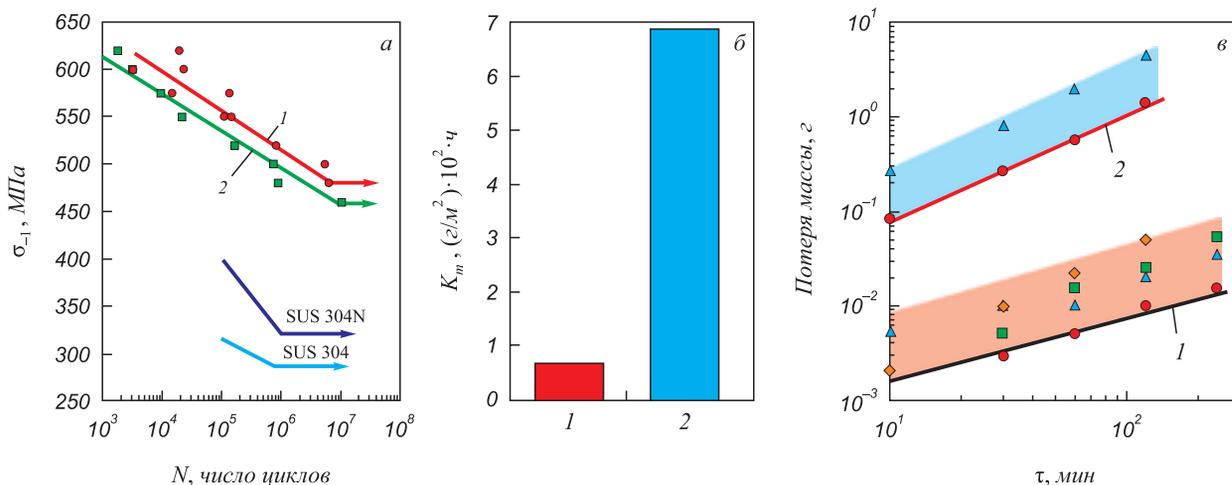


Рис. 4. Свойства стали 05X22AG15N8M2Ф (1) в сравнении с традиционной сталью типа 18Cr – 10Ni (2): а – циклическая прочность (при испытаниях на воздухе (■) и под капельницей с 3,5 % NaCl (●)); б – коррозионная стойкость при выдержке 25 суток в 20 %-ном растворе NaCl; в – износостойкость при сухом трении скольжения по стали ШХ-15 (с нагрузкой 0,5 (●), 1,0 (▲), 2 (■) и 4 (◆) кг); а, б – сталь после обработки на твердый раствор (закалки от 1100 °С); в – после горячей пластической деформации ковкой иковки с обработкой на твердый раствор

Fig. 4. Properties of 05Kh22AG15N8M2F steel (1), in comparison with traditional steel of 18Cr – 10Ni type (2): а – cyclic strength (when tested in air (■) and under a dropper 3.5 % NaCl (●)); б – corrosion resistance when holding for 25 days in a 20 % NaCl solution; в – wear resistance with dry sliding friction on ShKh-15 steel (with load 0.5 (●), 1.0 (▲), 2 (■) and 4 (◆) kg). In fig. а, б – steel after solid solution treatment (quenching from 1100 °C); в – after hot plastic deformation by forging and forging with treatment on solid solution

в табл. 2, 3 [27 – 29]). Совместно разработанная ИМЕТ РАН и ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» сталь 04X20N6Г11М2АФБ с содержанием азота 0,4 – 0,7 % и меньшим содержанием марганца также обеспечивает высокий уровень механических свойств и коррозионной стойкости [30 – 32].

Данные табл. 3 показывают, что и безникелевые, и малоникелевые азотосодержащие стали имеют высокую прочность и коррозионную стойкость, немагнитную структуру. Однако на основе анализа данных по хладостойкости [33] был сделан вывод, что у экономно легированной никелем (~3 %) коррозионностойкой Cr – Mn – Ni – Mo – N стали одновременное обеспечение высокой хладостойкости и высокой прочности (последнее – за счет легирования 0,5 – 0,6 % N) невозможно, желательна более высокая концентрация никеля.

Завершая данный раздел, можно отметить, что к настоящему времени для Fe – Cr – Ni – Mn – Mo – N сталей имеются убедительные многочисленные экспериментальные данные ([34 – 39] и многие другие) о положительном влиянии прироста концентрации азота в сталях на их прочностные свойства, коррозионную и износостойкость (рис. 5).

РАСЧЕТ РАСТВОРИМОСТИ АЗОТА

При поставленной цели – обеспечить высокий уровень свойств за счет легирования стали азотом в высокой концентрации, очень важным является определение максимально возможного уровня его содержания (растворимости) в металле, создание условий для его

введения (растворения) в жидкий металл и сохранения азота в твердом металле. При этом желательно, чтобы азот в металле находился в виде раствора внедрения для наибольшего воздействия на свойства стали.

Основными термодинамическими факторами, влияющими на растворимость азота в стали, являются ее химический состав, парциальное давление азота над расплавом и температура, при которой протекает процесс. Растворимость азота в железе подчиняется закону Сивертса (закону квадратного корня):

$$\frac{1}{2} N_2 = [N]; K_N = \frac{[N]f_N}{\sqrt{P_{N_2}}}, \quad (3)$$

где [N] – растворимость азота в железе при данном парциальном давлении P_{N_2} ; K_N – константа реакции, численное значение которой зависит от температуры и способов выражения концентрации.

Зависимость растворимости азота от температуры и давления азота над расплавом можно выразить на основании общего закона химической термодинамики (уравнение Вант-Гоффа) [34]:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{\Delta H^\circ}{2,3RT^2}; \quad (4)$$

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H}{4575} + \text{const}; \quad (5)$$

$$f_N = \frac{[N]_0}{[N]_{\text{ст}}} \text{ при } T = \text{const}, \quad (6)$$

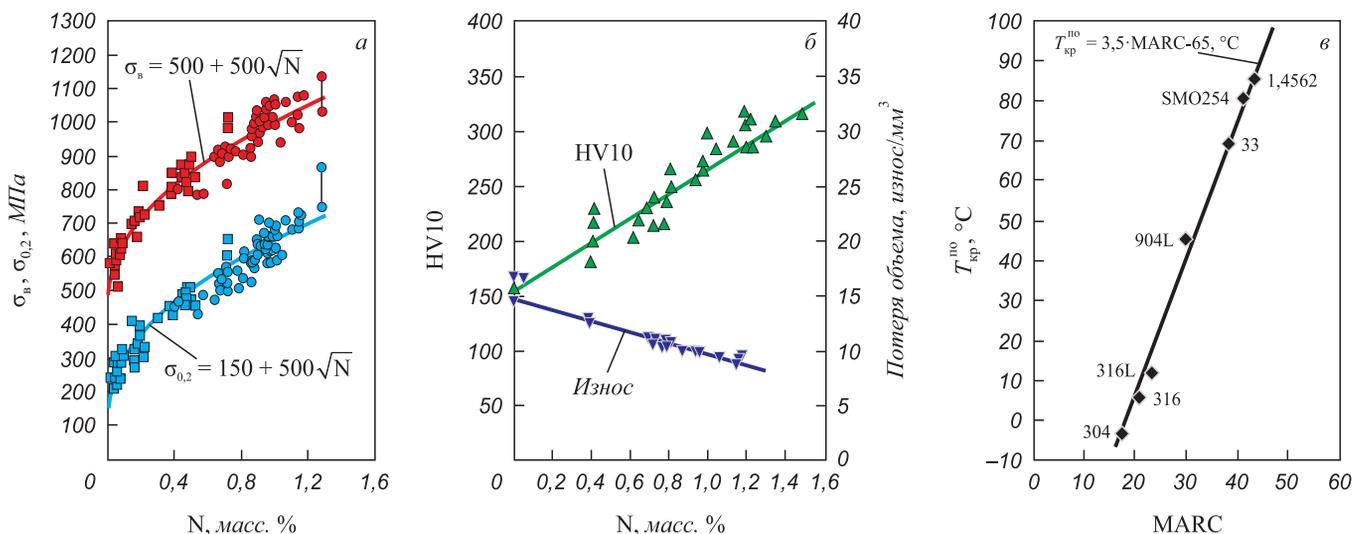


Рис. 5. Влияние азота на прочность (а), твердость и износостойкость (б), коррозионную стойкость (в) коммерческих марок аустенитных сталей по данным работ [35, 36]:

■ □ – коммерческие стали; ● ○ – экспериментальные стали; MARC = Cr + 3,3Mo + 20C + 20N – 0,5Mn – 0,25Ni

Fig. 5. Influence of nitrogen on strength (a), hardness and wear resistance (б), corrosion resistance (в) of commercial grades of austenitic steels according to [35, 36]:

■ □ – commercial steels; ● ○ – experimental steels; MARC = Cr + 3.3Mo + 20C + 20N – 0.5Mn – 0.25Ni

где $[N]_0$ – равновесная концентрация азота в железе (она равна 0,44 % при давлении $P = 1$ атм и $T = 1823$ К); $[N]_{ст}$ – равновесная концентрация азота в сплаве при том же давлении и температуре (за стандартное состояние принимается бесконечно разбавленный раствор).

$$\lg[N] = \lg K_N - \lg f_N + \frac{1}{2} \sqrt{P_{N_2}}; \quad (7)$$

$$\lg f_N = \lg f_N^0 + \sum e_N^R[R] + \sum r_N^R[R]^2 + \sum r_N^{R_i R_j}[R_i][R_j] + \dots, \quad (8)$$

где f_N^0 – коэффициент активности азота в бинарной системе $Me-N$, например, $Fe-N$; e_N^R – параметр взаимодействия первого порядка, учитывающий влияние элемента R на растворимость азота:

$$e_N^R = \frac{d \lg f_N}{d[R]}; \quad (9)$$

r_N^R – параметр взаимодействия второго порядка, учитывающий влияние элемента R на растворимость азота:

$$r_N^R = \frac{1}{2} \frac{d^2 \lg f_N}{d[R]^2}; \quad (10)$$

$r_N^{R_i R_j}$ – параметр, учитывающий взаимное влияние легирующих элементов:

$$r_N^{R_i R_j} = \frac{d^2 \lg f_N}{d[R_i]d[R_j]}, \quad (11)$$

где $[R_i]$ – концентрация i -легирующего элемента, выраженная в процентах.

Для увеличения растворимости азота в стали с образованием раствора внедрения необходимо ввести легирующий элемент R с отрицательным параметром взаимодействия e_N^R и малой константой реакции нитридообразования $-K_N^R$. Отрицательный параметр взаимодействия является выражением высокого сродства к азоту и, как правило, это связано с сильной тенденцией к нитридообразованию. Существенное повышение растворимости азота обеспечивают только марганец и хром, действие молибдена более слабое. Применение элемента с более низким коэффициентом активности, например, титана, практически бесполезно, так как нитридообразование начинается уже при таких содержаниях титана, при которых влияние его на увеличение растворимости азота незначительно. Если нужно упрочнить металл с помощью выделения нитридной фазы, выбирают такие элементы, которые образуют нитриды не в жидкой, а в твердой фазе, чтобы избежать преждевременного удаления их из расплава.

Состав определенной марки стали можно варьировать в достаточно узких (марочных) пределах, что не окажет значительного влияния на увеличение растворимости азота. Поэтому существенно увеличить растворимость азота в металле заданного состава можно с помощью изменения температуры протекания процесса и его парциального давления над расплавом. При повышении давления в сплавах $Fe-Cr$, $Fe-Mn$, $Fe-Cr-Mn$ наблюдается отклонение растворимости азота от закона Сивертса, причем, чем выше концент-

рация легирующего компонента, тем при более низких давлениях эти отклонения имеют место [40, 41]. Количественная оценка влияния этих факторов позволяет более точно рассчитать возможное содержание азота в стали. Она основана на использовании в расчетах коэффициента активности азота в многокомпонентном расплаве:

$$\lg f_N = e_N^{Cr} [Cr_3] + r_N^{Cr} [Cr_3]^2, \quad (12)$$

где эквивалентная концентрация хрома

$$[Cr_3] = [Cr] + C_{R_1} [R_1] + \dots + C_{R_n} [R_n]. \quad (13)$$

Здесь C_{R_1}, \dots, C_{R_n} – коэффициенты эквивалентности легирующих элементов (ЛЭ) по хрому:

$$C_{R_1} = \frac{e_N^{R_1}}{e_N^{Cr}}, \dots, C_{R_n} = \frac{e_N^{R_n}}{e_N^{Cr}} \quad [42]. \quad (14)$$

Для расчета коэффициента активности азота f_N в металле при температуре разливки или кристаллизации можно экстраполировать значение растворимости, определенное для $T = 1873$ К, на иную температуру. Для описания температурной зависимости f_N было предложено [41]:

$$\lg f_{N(T)} = \left(\frac{2600}{T} - 0,39 \right) \lg f_{N(1873)} - \left(\frac{700}{T} - 0,37 \right). \quad (15)$$

Определив коэффициенты эквивалентности для ЛЭ и примесных элементов с использованием значений параметров взаимодействия, рассчитанных Г. Фейхтингером и А. Сатир-Колорц [43], и используя уравнения (3), (4), и (5), получили уравнение температурной зависимости коэффициента активности азота в многокомпонентном расплаве:

$$\begin{aligned} \lg f_{N(T)} = & \left(\frac{2600}{T} - 0,39 \right) \left\{ -0,048 ([Cr] + 0,5[Mn] - \right. \\ & - 2,45[C] - 0,9[Si] - 0,23[Ni] + 0,27[Mo] + \\ & + 2,04[V] - 0,12[Cu] - 0,15[S] - [P]) + \frac{1}{2} \cdot 3,5 \cdot 10 - \\ & - 4 ([Cr] + 0,5[Mn] - 2,45[C] - 0,9[Si] - 0,23[Ni] + \\ & + 0,27[Mo] + 2,04[V] - 0,12[Cu] - 0,15[S] - [P])^2 \left. \right\} - \\ & - \left(\frac{700}{T} - 0,37 \right). \quad (16) \end{aligned}$$

Расчет предельной растворимости азота [N] в многокомпонентном расплаве по уравнению (17), предложенный в работе [10], позволяет учесть влияние температуры, давления и отклонение от закона Сивертса и дает наилучшее соответствие расчетных и экспериментальных результатов:

$$\begin{aligned} \lg N_{(r)} = & -\frac{560}{T} - 1,06 - \left(\frac{2600}{T} - 0,39 \right) \left\{ -0,048 ([Cr] + \right. \\ & + 0,5[Mn] - 2,45[C] - 0,9[Si] - 0,23[Ni] + 0,27[Mo] + \\ & + 2,04[V] - 0,12[Cu] - 0,15[S] - [P]) + \\ & + 3,5 \cdot 10^{-4} ([Cr] + 0,5[Mn] - 2,45[C] - 0,9[Si] - \\ & - 0,23[Ni] + 0,27[Mo] + 2,04[V] - 0,12[Cu] - \\ & - 0,15[S] - [P])^2 + 0,13[N] \left. \right\} + \left(\frac{700}{T} - 0,37 \right) + \frac{1}{2} \lg P_{N_2}. \quad (17) \end{aligned}$$

В практике выплавки сталей, легируемых азотом, оперируют понятиями композиционно-устойчивого содержания азота (максимально-возможное его содержание в твердом, без пузырей и газовой пористости металле) и коэффициента композиционной устойчивости. Последний характеризует соотношение между пределом растворимости азота в металле в стандартных условиях и композиционно-устойчивым содержанием азота. Коэффициент композиционной устойчивости азота зависит от парциального давления азота над расплавом, химического состава металла и его фазового состава в интервале температур солидус – ликвидус ($T_S - T_L$). Композиционно-устойчивое содержание азота определяют как

$$[N]_K = [N]K_y, \quad (18)$$

где $K_y = 0,78$ – эмпирически определенный коэффициент композиционной устойчивости для аустенитных хромоникельмарганцевых сталей [44]. Для дуплексных сталей он может составлять 0,45 – 0,50, а для железа – 0,28.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЗОСОДЕРЖАЩИХ СТАЛЕЙ

Создание и производство высокоазотистых сталей в последние десятилетия утвердилось как одно из приоритетных направлений развития специальной электрометаллургии в мире.

Азотирование стали можно осуществлять двумя путями: в твердой и жидкой фазе. Твердофазные процессы из-за низкого коэффициента диффузии азота применяют, в основном, для азотирования поверхностей уже готовых изделий или азотирования порошков сталей и сплавов, из которых потом формируют готовые изделия. Изготовление крупных изделий требует больших масс металла, в этом случае реальным является только второй путь, и именно ему уделено внимание ниже.

Способы производства азотированных сталей разнообразны, от введения азота с помощью азотосодержащих лигатур до продувки жидкого металла газообразным азотом через фурмы и пористые пробки [45]. Самый распространенный на сегодняшний день способ – выплавка в открытых печах [46]. Азотирование осуществляют в завершающий период плавки, вводя

в жидкий расплав азотсодержащие ферросплавы (феррохрома, ферромарганца или др.) [47]. Азот усваивается в среднем на 70 % в зависимости от состава лигатуры, ее физико-химических свойств, растворимости азота в стали и степени насыщения ее азотом. Степень усвоения азота может зависеть и от технологических приемов при легировании, например, массы порций лигатуры или ее фракционного состава, от температуры проведения процесса легирования. Слишком большая разовая порция может вызвать местное пересыщение металла азотом и привести к бурному его выделению – кипу, в итоге содержание азота в готовом металле может получиться меньше заданного.

Главными задачами, которые приходится решать в процессе легирования металла азотом, являются выбор наиболее эффективных способов введения, удержания, равномерного распределения азота в металле и получение плотной бездефектной структуры.

Один из наиболее распространенных дефектов азотированных сталей и сплавов, возникающих в процессе кристаллизации металла – газовая пористость. Она встречается и при производстве слитков (рис. 6), и при сварке [48]. Ее причинами могут быть изменения:

- растворимости азота в металле в результате фазовых превращений;
- термодинамических условий процесса кристаллизации;
- технологических особенностей процесса (высокое содержание водорода, неметаллических включений, не оптимальная или неправильно выбранная технология раскисления, повышенная влажность, в том числе форм и прибыльных надставок при разливке, изменение температуры разливки и др.).

Недостатком сталей, выплавленных в открытых печах, является загрязненность металла неметаллическими включениями, неравномерное распределение азота и связанная с этим анизотропия механических свойств. Поэтому для повышения качества сталей ответственного назначения необходим вторичный рафинирующий переплав [10, 40, 49]. Поскольку для сталей, легированных азотом, ни вакуумно-индукционная (ВИП), ни

вакуумно-дуговая плавка (ВДП) не могут использоваться, при выплавке азотсодержащих сталей для изделий ответственного назначения необходим рафинирующий электрошлаковый переплав (ЭШП).

ЭЛЕКТРОШЛАКОВЫЙ ПЕРЕПЛАВ СТАЛЕЙ, ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ

Поскольку растворимость азота в сталях с высоким содержанием хрома, марганца и никеля существенно зависит от температуры, сохранение азота в стали при ЭШП будет определяться температурой протекания процесса. В свою очередь она определяется выбором режима ЭШП. Кроме того, режим ЭШП влияет также на возможность получения слитка с хорошей поверхностью, плотной структурой, низким содержанием вредных примесей и неметаллических включений при высоких энергетических показателях.

Протекание тепловых процессов между перегретым шлаком и жидким металлом характеризует отношение скорости наплавления слитка к мощности, выделяемой в шлаковой ванне ($G/P_{\text{ш}}$) – тепловой КПД. Он зависит от состава шлака, его физических и физико-химических свойств [50, 51]. Шлак выбирают так, чтобы тепловой КПД процесса был не очень велик (0,5 – 0,6), а температура протекания процесса переплава превышала бы температуру ликвидус на 100 – 150 °С. Применение шлаков с более низким тепловым КПД может привести к резкому ухудшению качества поверхности слитка.

Особенность раскисления азотированных сталей заключается в активном участии элементов-раскислителей в формировании не только оксидной, но и нитридной фазы. Поэтому неременным условием при выборе раскислителя является отсутствие образования нитридов в жидкой фазе. Кроме того, режим раскисления металла должен обеспечить уровень содержания кислорода в пределах 0,0030 – 0,0005 %.

Таким образом, электрошлаковый процесс позволяет сохранить азот в процессе переплава азотированных сталей, обеспечить равномерное его распределение по высоте и сечению слитка, получить слитки с хорошей

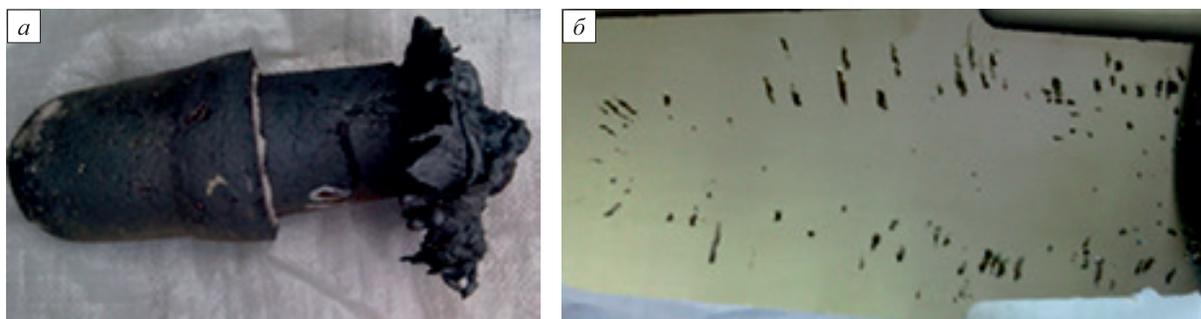


Рис. 6. Газовая пористость в слитках азотсодержащих сталей

Fig. 6. Gas porosity in ingots of nitrogen-containing steels

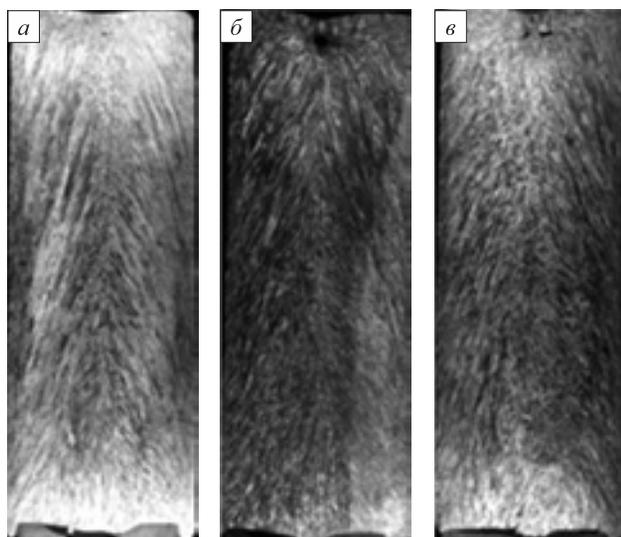
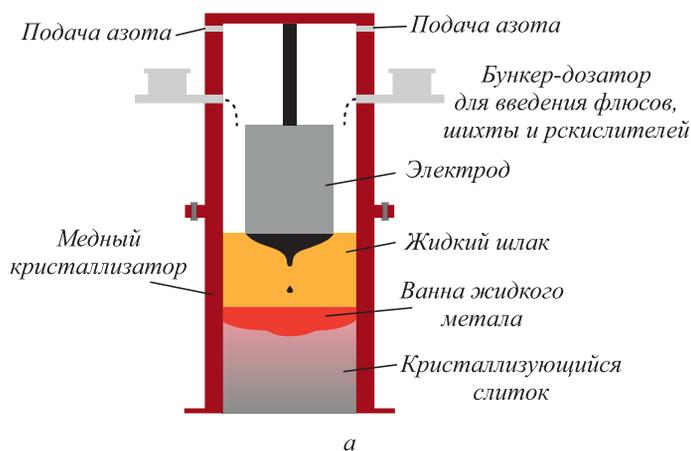


Рис. 7. Макроструктура слитков стали 12X18AG18 с различной концентрацией азота после ЭШП:
a – 0,51 % N; *б* – 0,61 % N; *в* – 0,74 % N

Fig. 7. Macrostructure of 12Kh18AG18 steel ingots with different nitrogen concentration after ESR:
a – 0.51 % N; *б* – 0.61 % N; *в* – 0.74 % N

поверхностью и плотной структурой (рис. 7) с радиально-осевой направленностью без дефектов усадочного характера.

Электрошлаковый переплав, проведенный на опытной базе АО НПО «ЦНИИТМАШ» на установке ЭШП-2ВГ (рис. 8), позволил снизить в металле содержание серы в 2 – 3 раза, кислорода в 3 – 7 раз, неметаллических включений в 2,5 – 3 раза. Чистота по неметаллическим включениям металла ЭШП способствует повышению пластичности азотсодержащей стали, повышению ее ударной вязкости (не менее чем в 1,5 раза), улучшению ее технологичности при горячей пластической деформации [22].



a

Рис. 9. Электрошлаковый переплав под давлением:

a – принципиальная схема [53], *б* – внешний вид установки ЭШПД (АО НПО «ЦНИИТМАШ»)

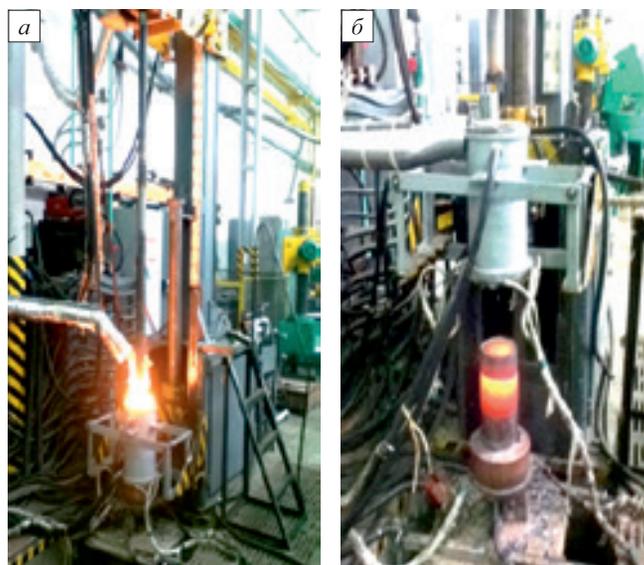
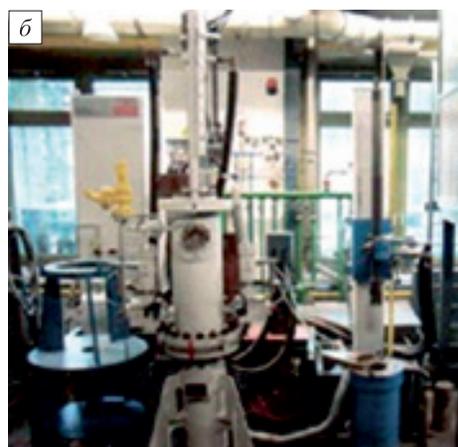


Рис. 8. Установка ЭШП-2ВГ в процессе: наплавления слитка (*a*);
 разведения слитка (*б*)

Fig. 8. Installation ESR-2VG in the process of: melting the ingot (*a*);
 stripping the ingot (*б*)

ЭЛЕКТРОШЛАКОВЫЙ ПЕРЕПЛАВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Повышение парциального давления азота в газовой фазе приводит к резкому увеличению растворимости азота в металле. Поэтому создание методов и устройств для введения азота в металл под давлением открыло новую страницу в использовании азотированных сталей и сплавов. Особенное внимание привлекли методы литья с противодавлением [1, 52] и электрошлакового переплава под давлением (ЭШПД) (рис. 9, *a*). Во многих странах были созданы установки ЭШПД, позволяющие выплавлять промышленные слитки [1, 53], а в Германии работает установка, позволяющая получить слиток ЭШПД массой до 20 т.



б

Fig. 9. PESR:

a – schematic diagram [53], *б* – external view of the PESR installation (JSC “RPA “CNIITMASH”, Moscow)

В России на экспериментальной базе АО НПО «ЦНИИТМАШ» создана лабораторная установка ЭШПД «Автоклав» (рис. 9, б), позволяющая выплавлять слитки металла массой до 20 кг при рабочем давлении в камере до 20 атм [10]. В их числе были получены слитки из сталей, легированных азотом: 38ХНЗМФА с содержанием азота до 0,2 % при равновесном содержании в стандартных условиях менее 0,05 %; X18A06 с содержанием азота 0,6 %; X18AГ12С2 с содержанием азота до 0,7 %, 12X18AГ18 с содержанием выше 1,0 % и другие.

Исследование металла этих слитков показало высокое качество поверхности, плотную, однородную структуру без дефектов усадочного характера, равномерное распределение легирующих элементов, в том числе и азота, по высоте и сечению. На рис. 10 представлен внешний вид слитка ЭШПД из стали X18AГ18 и его макроструктура.

В 2015 г. во ФГУП ФИАМ была введена в эксплуатацию печь ДЭШП-0,1 для выплавки сталей под давлением азота до 30 атм. Эта печь была использована для разработки технологических основ получения стали со сверхравновесной концентрацией азота на материале стали 10X3A [21].

Неоспоримым преимуществом ЭШПД перед другими способами получения азотированных сталей и сплавов является то, что способ позволяет:

- получить содержание азота в металле выше равновесного (при стандартных условиях) и обеспечить его сохранение в процессе кристаллизации;
- получить более плотную структуру слитка;
- получить менее развитую дендритную структуру слитка (особенно при высоких концентрациях азота);
- уменьшить угар легирующих элементов (практически до нуля);
- уменьшить содержание неметаллических включений (особенно оксидных);
- обеспечить практически идеальную экологию производства.

В данном обзоре нельзя не упомянуть также разработанный под руководством Ц.В. Рашева метод боль-

шой сталеплавильной ванны (БСВ). По сравнению с методом ЭШПД метод БСВ обеспечивает в разы более высокую скорость легирования азотом и производительность, в три раза меньший расход электроэнергии, возможность получать концентрации азота до 2,1 %, существенно более широкий сортамент [54]. Ц.В. Рашев отмечал также [55], что метод БСВ дает возможность работы под газовым давлением при минимальных температурах металла, в отличие от всех переплавных процессов под давлением.

Выводы

Легирование сталей азотом позволяет получать материалы с уникальными сочетаниями свойств, в том числе немагнитностью, высокой статической и циклической прочностью, коррозионной- и износостойкостью, хорошей пластичностью и ударной вязкостью. Они находят широкое применение для изготовления изделий ответственного назначения в медицине, машиностроении, на транспорте, добывающих и перерабатывающих отраслях. В настоящее время в РФ доступны технологии получения сталей с высоким содержанием азота с применением как открытой выплавки, так и с применением рафинирующих переплавных процессов – ПДП, ЭШП, в том числе под давлением азота – ЭШПД. Способом ЭШПД можно получить не содержащую (кроме хрома и азота) других легирующих элементов высокопрочную аустенитную сталь с пределом текучести в четыре раза выше, чем у традиционных нержавеющей Cr–Ni, Cr–Ni–Mn сталей. Целями совершенствования процессов производства ВАС являются обеспечение высоких эксплуатационных свойств современных материалов при более низкой цене, конкурентоспособной по сравнению с применяемыми сталями.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рашев Ц. Высокоазотистые стали. Металлургия под давлением. – София: Изд-во Болгарской АН «Проф. Марин Дринов», 1995. – 268 с.
2. Gavriljuk V.G., Berns H. High Nitrogen Steels: Structure, Properties, Manufacture, Applications. – Berlin; Heidelberg; New York: Springer – Verlag, 1999. – 379 p.
3. Stein G., Hucklenbroich I. Manufacturing and applications of high nitrogen steels // Journal Materials and Manufacturing Processes. 2004. Vol. 19. No. 1. P. 7 – 17.
4. High Nitrogen Steels and Stainless Steels. Manufacturing, Properties and Applications. Raj B. ed. Woodhead Publishing, 2004. – 224 p.
5. Гудремон Э. Специальные стали. – М.: Металлургия, 1966. – 1275 с.
6. Mittemeher E.J., Liu Cheng, van der Schaaf P.J. etc. Analysis of nonisothermal transformation kinetics; tempering of iron–carbon and iron–nitrogen martensites // Metallurgical Transactions A. 1988. Vol. 19. No. 4. P. 925 – 932.
7. Shanina B.D., Gavriljuk V.G., Berns H. High strength stainless austenitic CrMnN steels – Part III: Electronic properties // Steel Research Int. 2007. Vol. 78. No. 9. P. 724 – 728.

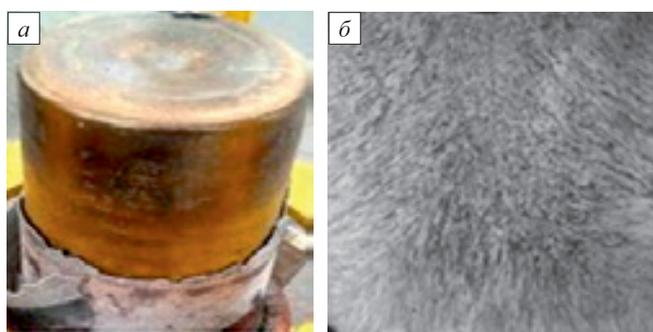


Рис. 10. Слиток ЭШПД из стали X18AГ18 (а) и его макроструктура (б)

Fig. 10. PESR ingot of Kh18AG18 steel (a) and its macrostructure (b)

8. Nakamura N., Tsuchiyama T., Takaki S. Effect of structural factors on the mechanical properties of high nitrogen austenitic steels // HNS'98. Book of abstracts. P. 209 – 214.
9. Костина М.В., Банных О.А., Блинов В.М. Новый немагнитный Fe–Cr–N высокопрочный коррозионно- и износостойкий сплав. Часть I. Влияние хрома и азота на структуру и фазовый состав Fe–Cr–N сплавов // *Электрометаллургия*. 2005. № 12. С. 26 – 32.
10. Ригина Л.Г. Исследование и разработка технологии ЭШП и ЭШПД хромомарганцевых сталей, легированных азотом. Дис... канд. тех. наук. – М.: ЦНИИТМАШ, 2005. – 146 с.
11. Пат. 2158319 РФ. Высокопрочная коррозионно- и износостойкая немагнитная сталь / О.А. Банных, В.М. Блинов, М.В. Костина и др.; опубл. 27.10.2000.
12. EP 1191116 B1, European patent specification “Austenitic steel”, date of filling 27.03.2001.
13. Костина М.В., Банных О.А., Блинов В.М. Новый немагнитный Fe–Cr–N высокопрочный коррозионно- и износостойкий сплав. Часть II. Свойства и применение нового немагнитного Fe–Cr–N высокопрочного коррозионно- и износостойкого сплава // *Электрометаллургия*. 2006. № 2. С. 36 – 41.
14. Kostina M.V., Bannykh O.A., Blinov V.M. New nonmagnetic chromium-nitrogen iron-based steel // *Proceedings of 7th Int. Conference “High Nitrogen Steels”, Belgium, Ostende, 19 – 22 September, 2004*. P. 395 – 403.
15. Norio Maruyama, Sachiko Hiromoto, Eiji Akiyama and Morihiko Nakamura. Fretting fatigue behaviour of Ni-free high-nitrogen stainless steel in a simulated body fluid // *Science and Technology of Advanced Materials*. 2013. Vol. 14. No. 2. Article 025002.
16. Ke Yang, Yibin Ren. Nickel-free austenitic stainless steels for medical applications // *Science and Technology of Advanced Materials*. 2010. Vol. 11. No. 1. P. 13.
17. Berns H., Escher C., Streich W.-D. Martensitic high nitrogen steel for applications at elevated temperature // *Materials Science Forum*. 1999. Vol. 318 – 320. P. 443 – 448.
18. Ritzenhoff R., Hahn A. Corrosion resistance of high nitrogen steels // *Energetechnik-Essen GmbH, Germany*. URL: http://cdn.intechopen.com/pdfs/34481/InTechCorrosion_resistance_of_high_nitrogen_steels.pdf.
19. Schneiders T., Ritzenhoff R., Jung H. etc. Industrial use of austenitic and duplex HNS- manufacture, application and properties // *Proceedings of 12th Int. Conference on High Nitrogen Steels*. Hamburg, 2014. P. 120 – 127.
20. Банных О.А., Блинов В.М., Костина М.В. Структура и свойства низколегированных высокоазотистых мартенситных сталей // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2003. № 2. С. 3 – 7.
21. Костина М.В., Ригина Л.Г., Блинов В.М., Мурадян С.О. Получение мартенситной стали 10X3A со сверхравновесной концентрацией азота методом ЭШПД // Сб. тр. XV Междунар. конгресса сталеплавыльщиков и производителей металла. Москва-Тула, 2018. С. 166 – 172.
22. Ригина Л.Г., Васильев Я.М., Дуб В.С. и др. Легирование сталей азотом // *Электрометаллургия*. 2005. № 2. С. 14 – 19.
23. Han Dong, Yüping Lang, Fan Rong, Jie Su. The recent progress of product technologies of high nitrogen stainless steels in China // *HNS'2009, Moscow Steel and Alloys Institute*. P. 21 – 24.
24. Uggowitzer P., Magdowski R., Speidel M.O. Nickel free high nitrogen austenitic steels // *ISIJ International*. 1996. Vol. 36. No. 7. P. 901 – 908.
25. https://www.dew-stahl.com/fileadmin/files/dew-stahl.com/documents/Publikationen/Broschueren/2016-0060_DEW_Magnadur_GB.pdf.
26. http://www.techman-sbo.com/Data/Page_Downloads/Datasheet/Paket1.pdf
27. Банных О.А., Блинов В.М., Костина М.В. и др. Влияние режимов горячей прокатки и термической обработки на структуру, механические и технологические свойства аустенитной азото-содержащей стали 05X22AG15N8M2Ф-III // *Металлы*. 2006. № 4. С. 33 – 41.
28. Горынин И.В., Мальшевский В.А., Калинин Г.Ю. и др. Коррозионно-стойкие высокопрочные азотистые стали // *Вопросы материаловедения*. 2009. Т. 59. № 3. С. 7 – 16.
29. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.K., Egorkin V.S. etc. Corrosion stability of austenitic steels 05Kh22AG15N8M2F and 12Kh18N10T in chloride-containing media // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2017. Vol. 53. No. 5. P. 910 – 915.
30. Фомина О.В., Калинин Г.Ю., Мушников С.Ю. и др. Исследования структуры и свойств высокопрочной коррозионно-стойкой азотистой стали // *Вопросы материаловедения*. 2006. Т. 45. № 1. С. 45 – 54.
31. Мальшевский В.А., Калинин Г.Ю., Фомина О.В. и др. Особенности формирования структуры азотсодержащей стали при термомодеформационном воздействии и ее взаимосвязь с механическими свойствами // *Электрометаллургия*. 2014. № 9. С. 23 – 31.
32. Пат. 2205889 РФ. Высокопрочная немагнитная коррозионно-стойкая свариваемая сталь / О.А. Банных, В.М. Блинов, М.В. Костина и др.; опубл. 10.06.2003.
33. Костина М.В., Поломошнов П.Ю., Блинов В.М. и др. Хладостойкость новой литейной Cr – Mn – Ni – Mo – N стали с 0,5 % N. Часть 1 // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2019. Т. 62. № 11. С. 894 – 906.
34. Приданцев М.В., Талов Н.П., Левин Ф.М. Высокопрочные аустенитные стали. – М.: Металлургия, 1969. – 247 с.
35. Speidel M.O. Nitrogen containing austenitic stainless steels // *Mat.-wiss. u. Werkstofftech*. 2006. Vol. 37. No. 10. P. 876 – 880.
36. Speidel M.O., Theng-Cui M. High-nitrogen austenitic stainless steels // *HNS'2003: Conference proceedings. – Vdf Hochschulverlag AG ETH Zürich, Switzerland, 2003*. P. 63 – 73.
37. Berns H., Gavriljuk V.G., Riedner S., Tyshchenko A. High strength stainless austeniticCrMnCNsteels – Part I: Alloy design and properties // *Steel Research Int*. 2007. Vol. 78. No. 9. P. 714 – 719.
38. Kitamura Y., Tsuchiya T., Kikuchi M. etc. Effect of nitrogen content of mechanical properties and fatiguebehaviour of 18 % Mn, 18 % Cr steel // *HNS'90. Book of abstracts*. P. 138.
39. Grabke H.J. The role of nitrogen in the corrosion of iron and steels // *ISIJ International*. 1996. Vol. 36. No. 7. P. 777 – 786.
40. Помарин Ю.М. Исследование высокотемпературных процессов взаимодействия азота с расплавами и разработка способа легирования азотом сталей при дугошлаковом переплаве. Автореферат дис. ...д-ра тех. наук. – Киев: ИЭС АН Украины, 1999. – 34 с.
41. Стомахин А.Я., Юрин В.В., Котельников Г.И., Григорян В.А. Термодинамика растворов азота в жидкой стали и оптимизация нитридообразующих микродобавок // *Тр. I Всесоюзной конф. «Высокоазотистые стали»*. Киев, 18 – 20 апреля 1990. С. 35 – 39.
42. Соколов В.М., Ковальчук Л.А. О температурной зависимости растворимости азота в многокомпонентных сплавах на железной основе // *Металлы*. 1986. № 6. С. 15.
43. Satir-Kolorz A., Feichtinger H. On the solubility iron of nitrogen in liquid and steel alloys elevated pressure // *Zeitschrift fur Metallkunde*. 1991. Vol. 82. No. 9. P. 689 – 692.
44. Малкин И.П. Исследование особенностей производства легированных азотом специальных сталей. Дисс... канд. тех. наук. – М.: ЦНИИТМАШ, 1966. – 110 с.
45. Свяжин А.Г., Капуткина Л.М. Азотистые и высокоазотистые стали. Промышленные технологии и свойства // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2019. Т. 62. № 3. С. 173 – 187.
46. Balachandran G. Developments in the manufacture of high nitrogen stainless steels // *High Nitrogen Steels and Stainless Steels-Manufacturing, Properties and Applications*, Alpha Science Int., Pangbourne, UK, 2004. P. 40 – 93.
47. Бережко Б.И., Игнатенко А.Г. Качество аустенитной стали в зависимости от способа выплавки и легирования ее азотом // *Тр. I Всесоюзной конф. «Высокоазотистые стали»*. Киев, 18 – 20 апреля 1990. С. 15 – 16.
48. Zhao L., Tian Z. L., Peng Y. Control of nitrogen content and porosity in gas tungsten arc welding of high nitrogen steel // *Science and Technology of Welding and Joining*. 2009. Vol. 14. No. 1. P. 87 – 92.

49. Ritzenhoff R., Medovar L., Stovpshenko G. Improvements of arc slag remelting technology for HNS manufacturing // Proceedings of 12th Int. Conference of High Nitrogen Steels. – Hamburg, 2014. P. 114 – 117.
50. Никулин А.А., Сафронова Л.А., Волохонский Л.А. и др. Методика определения программы изменения энергетического режима установок ЭШП // Тр. III Всесоюзной конф. по ЭШП. Часть 2. – Киев: Научная мысль, 1968.
51. Никулин А.А., Сафронова Л.А., Волохонский Л.А. и др. Разработка и освоение методики расчета режима ЭШП крупных слитков // Тр. ЦНИИТМАШ. 1980. № 152. С. 5 – 9.
52. Рашев Ц., Венков М., Попов И. и др. Машины для промышленного производства высокоазотистых сталей // Междунар. науч.-технич. конф. «Высокоазотистые стали-89». 1 – 3 октября 1989. Варна. Болгария. С. 25 – 28.
53. Carosi A. etc. Mastering P-ESR technology for high nitrogen steel grades for high value applications. URL: <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/e86e2cee-4fc4-4547-8926-0800c9b1ed8c>.
54. Рашев Ц.В., Жекова Л.Ц., Богев П.В. О развитии металлургии под давлением // Изв. вуз. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 1. С. 60 – 66.
55. Рашев Ц.В., Елисеев А.В., Жекова Л.Ц., Богев П.В. Высокоазотистые стали // Изв. вуз. Черная металлургия. 2019. Т. 62. № 7. С. 503 – 510.

Поступила в редакцию 24 июля 2020 г.

После доработки 6 августа 2020 г.

Принята к публикации 7 августа 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. VOL. 63. No. 8, pp. 606–622.

The article is dedicated to the memory of Professor Tsolo Rashev (Bulgaria), one of the founders of the “Metallurgy under pressure” direction, one of the creators of theoretical foundations, research and development of steels alloyed with nitrogen and methods of their production.

NITROGEN-CONTAINING STEELS AND METHODS OF THEIR PRODUCTION

M.V. Kostina¹, L.G. Rigina²

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

²JSC Russian State Research Center “CNITMASH”, Moscow, Russia

Abstract. The systems of alloying Fe–Cr–N, Fe–Cr–Mn–N, Fe–Cr–Ni–Mn–N, Fe–Cr–Ni–N are considered and attention is paid to the compositions of developed or already used steels. Mechanical, operational and other properties of a number of modern nitrogen-alloyed steels with an equilibrium and super-equilibrium concentration of nitrogen are considered. The optimal intervals of their doping with nitrogen are given and the contribution of nitrogen to formation of the structural-phase state and the complex of their properties is estimated. For example, in the Fe–Cr–N system of practical interest are the austenitic steels Fe–(21–22)Cr–(1.1–1.3)N, solid solution hardened, technologically plastic, with a yield strength of 800 MPa and high corrosion resistance. Corrosion-resistant high-strength austenitic steels are in demand of the Fe–Cr–Mn–N system, such as Fe–(18–21)Mn–(14–22)Cr–(0.4–>0.6)N, in which nickel as austenite-forming element is completely or partially replaced by manganese and nitrogen. Examples of steels of the Fe–Cr–Mn–Ni–N system with high service properties are given. Since alloying steels with nitrogen requires an assessment of the maximum possible level of its content (solubility) in the metal and the creation of conditions for the introduction of nitrogen into the liquid metal and its preservation in the solid metal, attention is paid to: calculations of nitrogen solubility, taking into account the effect on it of the chemical composition of steel, temperature and pressure at which alloying occurs; the concept of compositionally stable nitrogen content and the coefficient of compositional stability. The main methods of production of nitrided steels are considered. The quality of metal in open smelting and after refining electro-slag remelting (ESR) is compared. The latter makes it possible to preserve nitrogen during the remelting of nitrided steels, to ensure its uniform distribution along the height and cross-section of the ingot, to obtain ingots with a good surface and a dense structure with a radial-axial orientation and without shrinkage defects. The advantages of the method of electroslag remelting under pressure (PESR) are noted – the ability to obtain high-quality metal with a nitrogen content above its equilibrium concentration (under standard conditions) and to provide an almost ideal ecology of production.

Keywords: nitrogen, alloying, mechanical properties, corrosion resistance, solubility, temperature, pressure, melting, crystallization.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-8-606-622

REFERENCES

1. Rashev Ts. *High Nitrogen Steels. Metallurgy under Pressure: Monograph*. Sofia: Bulg. Acad. Sci., 1995.
2. Gavriljuk V.G., Berns H. *High Nitrogen Steels: Structure, Properties, Manufacture, Applications*. Berlin; Heidelberg; New York: Springer – Verlag, 1999, 379 p.
3. Stein G., Hucklenbroich I. Manufacturing and applications of high nitrogen steels. *Journal Materials and Manufacturing Processes*. 2004, vol. 19, no. 1, pp. 7–17.
4. *High Nitrogen Steels and Stainless Steels. Manufacturing, Properties and Applications*. Raj B. ed. Woodhead Publishing, 2004, 224 p.
5. Houdremont E. *Especial steel*. Berlin: Springer-Verlag, 1956. (Russ. ed.: Houdremont E. *Spetsial'nye stali*. Moscow: Metallurgiya, 1966).
6. Mittermeier E.J., Liu Cheng, van der Schaaf P.J. etc. Analysis of nonisothermal transformation kinetics; tempering of iron–carbon and iron–nitrogen martensites. *Metallurgical Transactions A*. 1988, vol. 19, no. 4, pp. 925–932.
7. Shanina B.D., Gavriljuk V.G., Berns H. High strength stainless austenitic CrMnN steels – Part III: Electronic properties. *Steel Research Int*. 2007, vol. 78, no. 9, pp. 724–728.
8. Nakamura N., Tsuchiyama T., Takaki S. Effect of structural factors on the mechanical properties of high nitrogen austenitic steels. *HNS'98. Book of abstracts*. pp. 209–214.
9. Kostina M.V., Bannykh O.A., Blinov V.M. New non-magnetic Fe–Cr–N high-strength corrosion and wear-resistant alloy. Part I. Influence of chromium and nitrogen on the structure and phase composition of Fe–Cr–N alloys. *Elektrometallurgiya*. 2005, no. 12, pp. 26–32. (In Russ.).
10. Rigina L.G. *Issledovanie i razrabotka tekhnologii EShP i EShPD khromomargantsevykh staley, legirovannykh azotom: dis... kand. tekhn. nauk* [Research and development of ESR and ESRP technology for chromium-manganese steels alloyed with nitrogen: Cand. Tech. Sci. Diss.]. Moscow: TsNIITMASH, 2005, 146 p. (In Russ.).
11. Bannykh O.A., Blinov V.M., Kostina M.V., Malyshevskii V.A., Rashev Ts.V., Rigina L.G., Dymov A.V., Ustinovshchikov Yu.I.

- Vysokoprochnaya korrozionno- i iznosostoikaya nemagnitnaya stal'* [High strength corrosion and wear-resistant non-magnetic steel]. Patent RF no. 104721. Publ. 27.10.2000. (In Russ.).
12. EP 1191116 B1, *European patent specification "Austenitic steel"*, date of filing 27.03.2001.
 13. Kostina M.V., Bannykh O.A., Blinov V.M. New non-magnetic Fe–Cr–N high-strength corrosion and wear-resistant alloy. Part II. Properties and applications of a new non-magnetic Fe–Cr–N high-strength corrosion and wear-resistant alloy. *Elektrometallurgiya*. 2006, no. 2, pp. 36–41. (In Russ.).
 14. Kostina M.V., Bannykh O.A., Blinov V.M. New nonmagnetic chromium-nitrogen iron-based steel. *Proceedings of 7th Int. Conference "High Nitrogen Steels", Belgium, Ostende, 19–22 Sept. 2004*, pp. 395–403.
 15. Norio Maruyama, Sachiko Hiromoto, Eiji Akiyama and Morihiko Nakamura. Fretting fatigue behaviour of Ni-free high-nitrogen stainless steel in a simulated body fluid. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2013, vol. 14, no. 2, article 025002.
 16. Ke Yang, Yibin Ren. Nickel-free austenitic stainless steels for medical applications. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2010, vol. 11, no. 1, p. 13.
 17. Berns H., Escher C., Streich W.-D. Martensitic high nitrogen steel for applications at elevated temperature. *Materials Science Forum*. 1999, vol. 318-320, pp. 443–448
 18. Ritzenhoff R., Hahn A. *Corrosion Resistance of High Nitrogen Steels*. Energietechnik-Essen GmbH, Germany. Available at URL: http://cdn.intechopen.com/pdfs/34481/InTechCorrosion_resistance_of_high_nitrogen_steels.pdf.
 19. Schneiders T., Ritzenhoff R., Jung H., Herrera C., Bauch A. Industrial use of austenitic and duplex HNS – manufacture, application and properties. *Proceedings of 12th Int. Conference on High Nitrogen Steels. Hamburg, 2014*, pp. 120–127.
 20. Bannykh O.A., Blinov V.M., Kostina M.V. Structure and properties of low-alloy high-nitrogen martensitic steels. *Metal Science and Heat Treatment*. 2003, vol. 45, no. 1-2, pp. 43–48.
 21. Kostina M.V., Rigina L.G., Blinov V.M., Muradyan S.O. Obtaining 10Kh3A martensitic steel with a super-equilibrium nitrogen concentration by the ESRF method. In: *Sbornik trudov: XV Mezhdunarodnyi kongress staleplavil'shchikov i proizvoditelei metalla* [Proceedings of XV Int. Congress of Steelmakers and Metal Producers]. Moscow-Tula, 2018, pp. 166–172. (In Russ.).
 22. Rigina L.G., Vasil'ev Ya.M., Dub V.S. etc. Alloying steels with nitrogen. *Elektrometallurgiya*. 2005, no. 2, pp. 14–19. (In Russ.).
 23. Han Dong, Yuping Lang, Fan Rong, Jie Su. The recent progress of product technologies of high nitrogen stainless steels in China. *HNS'2009*. Moscow Steel and Alloys Institute, pp. 21–24.
 24. Uggowitz P., Magdowski R, Speidel M.O. Nickel free high nitrogen austenitic steels. *ISIJ International*. 1996, vol. 36, no. 7, pp. 901–908
 25. *Nonmagnetic stainless steels Magnadur*. Available at URL: https://www.dew-stahl.com/fileadmin/files/dew-stahl.com/documents/Publikationen/Broschueren/2016-0060_DEW_Magnadur_GB.pdf.
 26. http://www.techman-sbo.com/Data/Page_Downloads/DatasheetPaket1.pdf
 27. Bannykh O.A., Blinov V.M., Kostina M.V., Blinov E.V., Kalinin G.Yu. Effect of hot-rolling and heat-treatment conditions on the structure and mechanical and technological properties of nitrogen-bearing austenitic steel 05Kh22AG15N8M2F-Sh. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2006, vol. 2006, no. 4, pp. 306–313.
 28. Gorynin I.V., Malyshevskii V.A., Kalinin G.Yu., Mushnikova S.Yu., Bannykh O.A., Blinov V.M., Kostina M.V. Corrosion-resistant high-strength nitrogenous steels. *Voprosy materialovedeniya*. 2009, vol. 59, no. 3, pp. 7–16. (In Russ.).
 29. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.K., Egorkin V.S., Vulyi I.E., Imshinetskii I.M., Kostina M.V., Muradyan S.O., Sergienko V.I. Corrosion stability of austenitic steels 05Kh22AG15N8M2F and 12Kh18N10T in chloride-containing media. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2017, vol. 53, no. 5, pp. 910–915.
 30. Fomina O.V., Kalinin G.Yu., Mushnikova S.Yu., Khar'kov A.A., Nesterova E.V. Structure and properties of high-strength corrosion-resistant nitrogen steel. *Voprosy materialovedeniya*. 2006, vol. 45, no. 1, pp. 45–54. (In Russ.).
 31. Malyshevskii V.A., Kalinin G.Yu., Fomina O.V., Vikhareva T.V., Kruglova A.A. Features of formation of structure of nitrogen-containing steel under thermal deformation and its relation to mechanical properties. *Elektrometallurgiya*. 2014, no. 9, pp. 23–31. (In Russ.).
 32. Bannykh O.A., Blinov V.M., Kostina M.V. etc. *Vysokoprochnaya nemagnitnaya korrozionno-stoikaya svarivaemaya stal'* [High strength non-magnetic corrosion-resistant weldable steel]. Patent RF no. 2205889. Publ. 10.06.2003. (In Russ.).
 33. Kostina M.V., Polomoshnov P.Yu., Blinov V.M., Muradyan S.O., Kostina V.S. Cold resistance of new casting Cr–Mn–Ni–Mo–N steel with 0.5 % of N. Part. 1. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019, vol. 62, no. 11, pp. 894–906. (In Russ.).
 34. Pridantsev M.V., Talov N.P., Levin F.M. *Vysokoprochnye austenitnye stali* [High-strength austenitic steels]. Moscow: Metallurgiya, 1969, 247 p. (In Russ.).
 35. Speidel M.O. Nitrogen containing austenitic stainless steels. *Mat-wiss. u. Werkstofftech*. 2006, vol. 37, no. 10, pp. 876–880.
 36. Speidel M.O., Theng-Cui M. High-nitrogen austenitic stainless steels. *HNS'2003: Conference proceedings*. Vdf Hochschulverlag AG ETH Zürich, Switzerland, 2003, pp. 63–73.
 37. Berns H., Gavriljuk V.G., Ri edner S., Tyshchenko A. High strength stainless austenitic CrMnCN steels – Part I: Alloy design and properties. *Steel Research Int*. 2007, vol. 78, no. 9, pp. 714–719.
 38. Kitamura Y., Tsuchiama T., Kikuchi M. etc. Effect of nitrogen content of mechanical properties and fatigue behaviour of 18% Mn, 18% Cr steel. *HNS'90. Book of abstracts*, p. 138.
 39. Grabke H. J. The role of nitrogen in the corrosion of iron and steels. *ISIJ International*. 1996, vol. 36, no. 7, pp. 777–786.
 40. Pomarin Yu.M. *Issledovanie vysokotemperaturnykh protsessov vzaimodeistviya azota s rasplavami i razrabotka sposoba legirovaniya azotom stalei pri dugoshlakovom pereplave: avtoref. dis. ... d-ra tekhn. nauk* [Investigation of high-temperature processes of interaction of nitrogen with melts and development of a method for alloying steels with nitrogen during arc-and-slag remelting: Extended Abstract of Dr. Sci. Diss.]. Kiev: IES AN Ukrainy, 1999, 34 p. (In Russ.).
 41. Stomakhin A.Ya., Yurin V.V., Kotelnikov G.I., Grigoryan V.A. Thermodynamics of nitrogen solutions in liquid steel and optimization of nitride-forming microadditives. In: *Trudy I Vsesoyuznoi konferentsii "Vysokoazotistye stali. Kiev, 18-20 aprelya 1990* [Proceedings of the 1st All-Union Conference "High Nitrogen Steels". Kiev, 18-20 April, 1990]. 1990, pp. 35–39. (In Russ.).
 42. Sokolov V.M., Koval'chuk L.A. Nitrogen solubility in multi-component iron-based melts as a function of temperature. *Russian Metallurgy. Metally*. 1986, no. 6, p. 12–17.
 43. Satir-Kolorz A., Feichtinger H. On the Solubility Iron of Nitrogen in Liquid and Steel Alloys elevated pressure. *Zeitschrift fur Metallkunde*. 1991, vol. 82, no. 9, pp. 689–692.
 44. Malkin I.P. *Issledovanie osobennosti proizvodstva legirovannykh azotom spetsial'nykh stalei: diss... kand. tekhn. nauk* [Study of the peculiarities of the production of nitrogen-alloyed special steels: Cand. Tech. Sci. Diss.]. Moscow: TsNIITMASH, 1966, 110 p. (In Russ.).
 45. Svyazhin A.G., Kaputkina L.M. Nitrogen steels and high nitrogen steels. Industrial technologies and properties. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019, vol. 62, no. 3, pp. 173–187. (In Russ.).
 46. Balachandran G. Developments in the manufacture of high nitrogen stainless steels. In: *High Nitrogen Steels and Stainless Steels-Manufacturing, Properties and Applications*. Alpha Science International, Pangbourne, UK, 2004, pp. 40–93.
 47. Berezhko B.I., Ignatenko A.G. Quality of austenitic steel depending on the method of smelting and alloying it with nitrogen. In: *Trudy I Vsesoyuznoi konferentsii "Vysokoazotistye stali"*, Kiev 18-20 apre-

- lya 1990 [Proceedings of 1st All-Union Conference “High Nitrogen Steels”, Kiev, 18-20 April, 1990]. 1990, pp. 15–16. (In Russ.).
48. Zhao L., Tian Z.L., Peng Y. Control of nitrogen content and porosity in gas tungsten arc welding of high nitrogen steel. *Science and Technology of Welding and Joining*. 2009, vol. 14, no. 1, pp. 87–92.
 49. Ritzenhoff R., Medovar L., Stovpshenko G. Improvements of arc slag remelting technology for HNS manufacturing. *Proceedings of 12th Int. Conference of High Nitrogen Steels*. Hamburg, 2014, pp. 114–117.
 50. Nikulin A.A., Safronova L.A., Volokhonskii L.A. etc. Methodology for determining the program for changing the energy regime of ESR installations. In: *Trudy tret’ei Vsesoyuznoi konferentsii po EShP. Chast’ 2* [Proceedings of the 3rd All-Union Conference on ESR. Part 2]. Kiev: Nauchnaya mysl’, 1968. (In Russ.).
 51. Nikulin A.A., Safronova L.A., Volokhonskii L.A., Artem’ev V.D., Vasil’ev Ya.M., Dub V.S. Development and mastering of the methodology for calculating the ESR mode of large ingots. In: *Trudy TsNIITMASH* [Proceedings of TsNIITMASH]. 1980, no. 152, pp. 5–9. (In Russ.).
 52. Rashev Ts., Venkov M., Popov I. etc. Machines for industrial production of high nitrogen steels. In: *Mezhdunarodnaya nauchno-tekhnicheskaya konferentsiya “Vysokoazotistye stali-89”. 1-3 oktyabrya 1989, Varna, Bolgariya* [Int. Sci.-Tech. Conference “High Nitrogen Steels-89”. October 1-3, 1989, Varna, Bulgaria], pp. 25 – 28. (In Russ.).
 53. Carosi A. etc. *Mastering P-ESR technology for high nitrogen steel grades for high value applications*. Available at URL: <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/e86e2cee-4fc4-4547-8926-0800c9b1ed8c>.
 54. Rashev Ts.V., Zhekova L.Ts., Bogevev P.V. Development of metallurgy under pressure. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017, vol. 60, no. 1, pp. 60–66. (In Russ.).
 55. Rashev Ts.V., Eliseev A.V., Zhekova L.Ts., Bogevev P.V. High nitrogen steels. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019, vol. 62, no. 7, pp. 503–510. (In Russ.). (In Russ.).

Information about the authors:

M.V. Kostina, Dr. Sci. (Eng.), Assist. Professor, Senior Researcher, Head of the Laboratory “Physicochemistry and Mechanics of Metallic Materials” (mvk@imet.ac.ru)

L.G. Rigina, Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher (LGRigina@cniitmash.com)

Received July 24, 2020

Revised August 6, 2020

Accepted August 7, 2020

УДК 669.017.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ СПЛАВА ВТ6 ОТ СЛИТКА К СПЛАВЛЕННОМУ МАТЕРИАЛУ

Логачев И.А.¹, к.т.н., ведущий инженер лаборатории гибридных аддитивных технологий

Железный М.В.^{1,2}, инженер-исследователь лаборатории диагностики материалов

Комолова О.А.^{1,2}, к.т.н., доцент кафедры металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов, старший научный сотрудник лаборатории

диагностики материалов (o.a.komolova@gmail.com)

Григорович К.В.^{1,2}, академик РАН, д.т.н., профессор кафедры металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов, заведующий лабораторией

диагностики материалов

¹ **Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»**

(119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

² **Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН**

(119991, Россия, Москва, Ленинский пр., 49)

Аннотация. Современное развитие технологий и промышленности неразрывно связано с задачами улучшения качества и эксплуатационных характеристик оборудования. Аддитивное производство позволяет изготавливать оптимизированные конструкции или узлы оборудования при сохранении всех эксплуатационных характеристик. Использование аддитивных технологий при производстве деталей и узлов для авиакосмической техники требует тщательного изучения изменений эксплуатационных свойств материалов на каждом этапе производства, проведения сравнительной оценки результатов с параметрами изделий, полученных традиционными технологиями, а также прогнозирования характеристик конечного изделия. В работе проведено исследование изменения химического и фазового состава, микроструктуры и микротвердости образцов сплава ВТ6 на различных этапах производства: исходная заготовка после выплавки; порошок, полученный плазменным центробежным распылением заготовки и слиток после селективного электронно-лучевого сплавления порошка. Анализ элементного состава образцов проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре с волновой дисперсией Rigaku Primus ZSXII, рентгеноструктурные исследования – на дифрактометре Rigaku Mini Flex 600 (CuK_α-излучение, $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$), оснащенном линейным (1-D) полупроводниковым детектором D/teXUltra. Изучение микроструктуры порошковых (гранулированных) образцов проводили с использованием методов оптической и сканирующей электронной микроскопии, измерение микротвердости – с помощью микротвердомера LECO M-400-N по методу Виккерса. Показано, что микроструктура образцов после центробежного распыления представляла собой смесь двух твердых растворов на основе гексагональной модификации титана (ГПУ) с несколькими отличающимися параметрами кристаллической решетки из-за различия в концентрациях легирующих элементов. Элементный состав сплава после селективного лазерного сплавления практически не отличался от сплава в исходном состоянии.

Ключевые слова: аддитивные технологии, ВТ6, селективное лазерное сплавление, порошок, микроструктура.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-8-623-630

ВВЕДЕНИЕ

Развитие современной ракетно-космической отрасли ставит задачи по разработке более эффективных и экологичных технологий [1 – 3]. Эти тенденции неразрывно связаны с улучшением эксплуатационных характеристик двигательных установок и массо-габаритных характеристик самого изделия, что позволит увеличить полезную нагрузку, выводимую на орбиту. Одной из технологий, позволяющих решать такие задачи, является аддитивное производство. Данная технология позволяет производить топологическую оптимизацию конструкции с последующим ее изготовлением при сохранении всех эксплуатационных свойств [4, 5]. Однако применение новой технологии требует исследования свойств с целью оценки применимости в сравне-

нии с традиционными технологиями, а также прогнозирования характеристик конечного изделия. В том числе результаты таких исследований могут быть использованы для разработки материалов для аддитивного производства.

При изготовлении сложных изделий ответственного назначения в последнее время широкое распространение получили технологии сплавления сферических порошковых материалов: прямое лазерное выращивание (ПЛВ), селективное лазерное сплавление (СЛС), селективное электронно-лучевое сплавление (СЭЛС) [6 – 17]. Существует несколько основных технологий получения сферических порошковых материалов: газовая атомизация, вакуумная атомизация и центробежное распыление. Каждая технология имеет свои преимущества и недостатки. Для производства изделий

ответственного назначения, к которым предъявляют повышенные требования, чаще всего применяют порошки, полученные технологиями плазменной атомизации электрода или проволоки. Данный метод производства гарантирует получение плотной структуры порошка (отсутствие газовой пористости) и хорошую сферичность (отсутствие сателлитов), что обеспечивает высокие длительные эксплуатационные характеристики. Такая технология является предпочтительной для производства порошков титановых сплавов, позволяя получать материал чистый по примесям, в том числе газовым [18 – 21].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе проведено исследование изменения химического и фазового составов, микроструктуры и микротвердости образцов сплава ВТ6 на различных этапах производства: исходная заготовка после выплавки; порошок, полученный плазменным центробежным распылением заготовки и слиток после селективного электронно-лучевого сплавления порошка.

Химический состав образцов определяли на рентгенофлуоресцентном спектрометре с волновой дисперсией Rigaku Primus ZSXII, рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре Rigaku Mini Flex 600 (CuK_α-излучение, λ = 1,54178 Å), оснащенном линейным (1-D) полупроводниковым детектором D/teXUltra. Экспериментальные дифракционные спектры обрабатывали методом Ритвельда с помощью программного обеспечения Rigaku PDXL 2 и базы данных фаз неорганических соединений ICDD PDF-2 (версия 2012 г.).

Для изучения микроструктуры порошковых (гранулированных) образцов методами оптической и сканирующей электронной микроскопии готовили металлографические шлифы с применением специальных самотвердеющих смол для холодной заливки. Образцы поэтапно шлифовали на специальных вращающихся дисках с абразивным покрытием из карбида кремния различной шероховатости от 240 до 1200 Grit и полировали на дисках с тканевой основой с добавлением алмазных суспензий с размерами частиц 6, 3 и 1 мкм соответственно.

Микроструктуру образцов выявляли химическим травлением в стандартном реактиве для сплава ВТ6: водный раствор 5 об. % азотной кислоты и 3 об. % плавиковой кислоты. Металлографическое изучение образцов проводили на оптическом микроскопе OLYMPUS PME-3, оснащенном видеокамерой и системой анализа изображений Thixomet Pro при увеличениях 100 – 500. Дополнительные исследования особенности структуры гранулированных (порошковых), литых и сплавленных образцов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan Vega 3SB с ускоряющим напряжением 30 кВ, оснащенного приставкой для энергодисперсионного элементного микроанализа Oxford Instruments.

Измерение микротвердости осуществляли на микротвердомере LECO M-400-H по методу Виккерса. Нагрузка составляла 10 г, время нагружения 20 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исходное состояние. Согласно результатам рентгенофлуоресцентной спектрометрии, элементный состав исходного литого сплава соответствовал требованиям ГОСТ 19807-91 «Титан и сплавы титановые деформируемые. Марки» (табл. 1). На рис. 1 представлены изображения микроструктуры исходного образца, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа в режиме обратно отраженных электронов. Сплав в литом состоянии характеризуется ярко выраженной крупнокристаллической структурой первичных зерен твердого раствора на основе β-Ti с ОЦК кристаллической решеткой, в пределах которых, после фазового превращения, сформировались крупные мартенситные пластинки твердого раствора на основе α-Ti с ГПУ кристаллической решеткой. Наличие в фазовом составе небольшого количества β-Ti (5 об. %) также подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа (табл. 2).

Состояние после плазменного центробежного распыления. Согласно результатам рентгенофлуоресцентного анализа (РФСА) элементный состав порошков (гранул) незначительно отличался от исходного состояния (см. табл. 1). В качестве примера на рис. 2 представлены изображения гранул, на которых видны

Таблица 1

Элементный состав образцов согласно результатам РФСА и МРСА

Table 1. Elemental composition of the samples according to the results of WDXRF and SEM-EDX

Основные элементы	Исходный образец	Порошок (0 – 40 мкм)	Порошок (40 – 64 мкм)	Порошок (64 – 80 мкм)	Образец после СЛС
Ti	90,3 / 89,5	90,1 / 89,7	90,9 / 90,2	90,3 / 88,9	90,8 / 90,6
Al	5,9 / 6,8	5,6 / 6,6	5,1 / 6,1	5,0 / 5,9	5,4 / 5,6
V	3,8 / 3,7	4,3 / 3,7	4,0 / 3,7	4,7 / 5,2	3,8 / 3,8

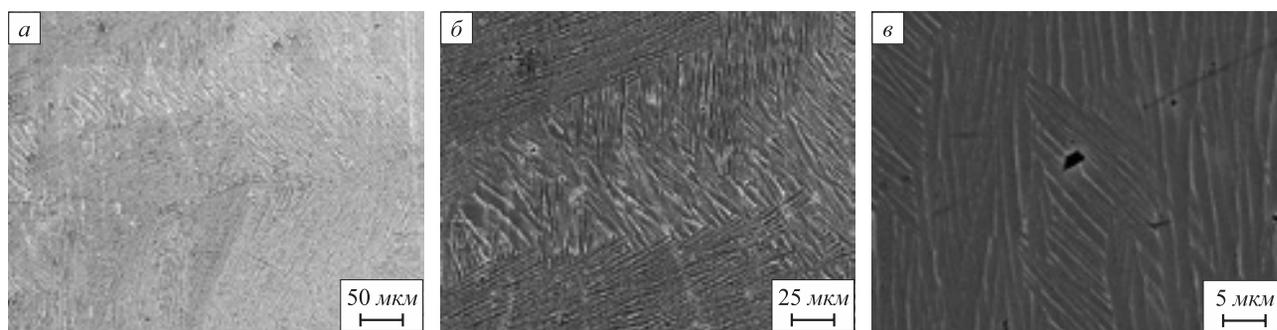


Рис. 1. Микроструктура образца слитка при различных увеличениях (СЭМ, режим обратно отраженных электронов)

Fig. 1. Images of the microstructure of an ingot sample at different magnifications (SEM, backscattered electrons mode)

особенности морфологии их поверхности. Гранулы имели форму сфер с незначительным содержанием сателлитов. На поверхности гранул в пределах крупных зерен можно наблюдать дендритную ликвацию, которая связана с особенностями ускоренной кристаллизации в процессе центробежного распыления.

На рис. 3 в качестве примера представлены карты распределения основных элементов сплава в пределах сечения гранулы, на которых можно наблюдать равномерное распределение элементов.

Однородность исследуемого порошка была подтверждена результатами микрорентгеноспектрального анализа сечений нескольких гранул, элементный состав которых отличался незначительно (рис. 4).

Из результатов рентгеноструктурных исследований, которые показаны в табл. 2, следует, что образцы после центробежного распыления представляли собой смесь двух твердых растворов на основе гексагональной модификации титана (ГПУ) с несколько отличающимися параметрами кристаллической решетки. Это

связано с различным содержанием таких легирующих элементов, как алюминий, ванадий и др. Первый твердый раствор на основе титана, обозначенный как α_1 -Ti, обеднен легирующими элементами по сравнению со вторым твердым раствором, обозначенным как α_2 -Ti. Это следует из сопоставления с экспериментальными зависимостями параметров кристаллической решетки ГПУ титана от содержания легирующих элементов. На рис. 5 в качестве примера представлена рентгеновская дифрактограмма образца после центробежного распыления с дисперсностью гранул 40 – 64 мкм.

Согласно результатам фазового анализа, при увеличении дисперсности гранул порошка (при уменьшении среднего размера гранул) объемная доля α_1 -Ti монотонно увеличилась с 35 до 45 об. %, а объемная доля α_2 -Ti соответственно уменьшилась от 65 до 55 об. % (рис. 6).

Параметры a и c кристаллической ячейки фазы α_1 -Ti монотонно увеличились с 2,929 до 2,932 Å и с 4,651 до 4,671 Å соответственно при повышении дисперсности гранул порошка. Параметр решетки a фазы

Таблица 2

Результаты фазового анализа сплава VT6 в различных структурных состояниях

Table 2. Results of XRD-analysis of VT6 alloy in various structural states

Состояние образца	Фаза (пространственная группа)	Содержание, об. %	Параметры кристаллической элементарной ячейки	
			a , Å	c , Å
Исходный слиток	α -Ti ($P6_3/mmc$)	95,0	2,924	4,669
	β -Ti ($Im-3m$)	5,0	3,087	3,087
Порошок (40 мкм)	α_1 -Ti ($P6_3/mmc$)	45,0	2,932	4,671
	α_2 -Ti ($P6_3/mmc$)	55,0	2,917	4,523
Порошок (40 – 64 мкм)	α_1 -Ti ($P6_3/mmc$)	40,0	2,930	4,663
	α_2 -Ti ($P6_3/mmc$)	60,0	2,914	4,667
Порошок (64 – 80 мкм)	α_1 -Ti ($P6_3/mmc$)	35,0	2,929	4,651
	α_2 -Ti ($P6_3/mmc$)	65,0	2,907	4,650
После СЛС	α -Ti ($P6_3/mmc$)	97,0	2,947	4,703
	β -Ti ($Im-3m$)	3,0	3,168	3,168

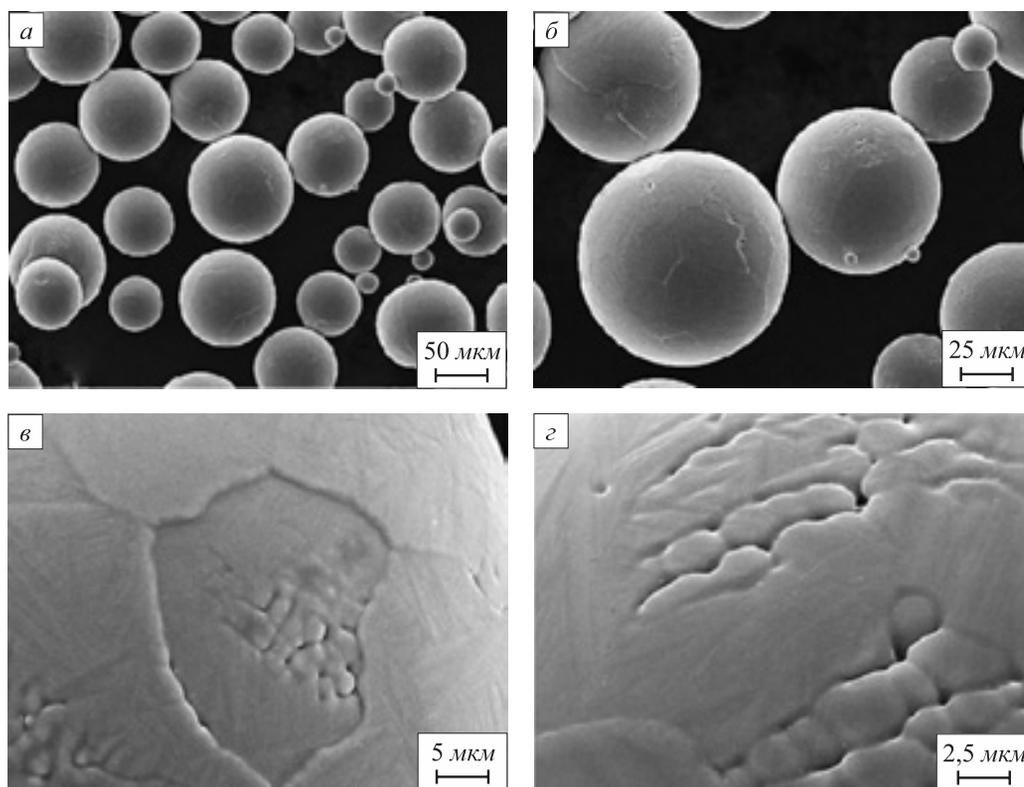


Рис. 2. Морфология поверхности гранул после центробежного распыления (СЭМ, режим вторичных электронов)

Fig. 2. Surface morphology of the granules after centrifugal sputtering (SEM, secondary electrons mode)

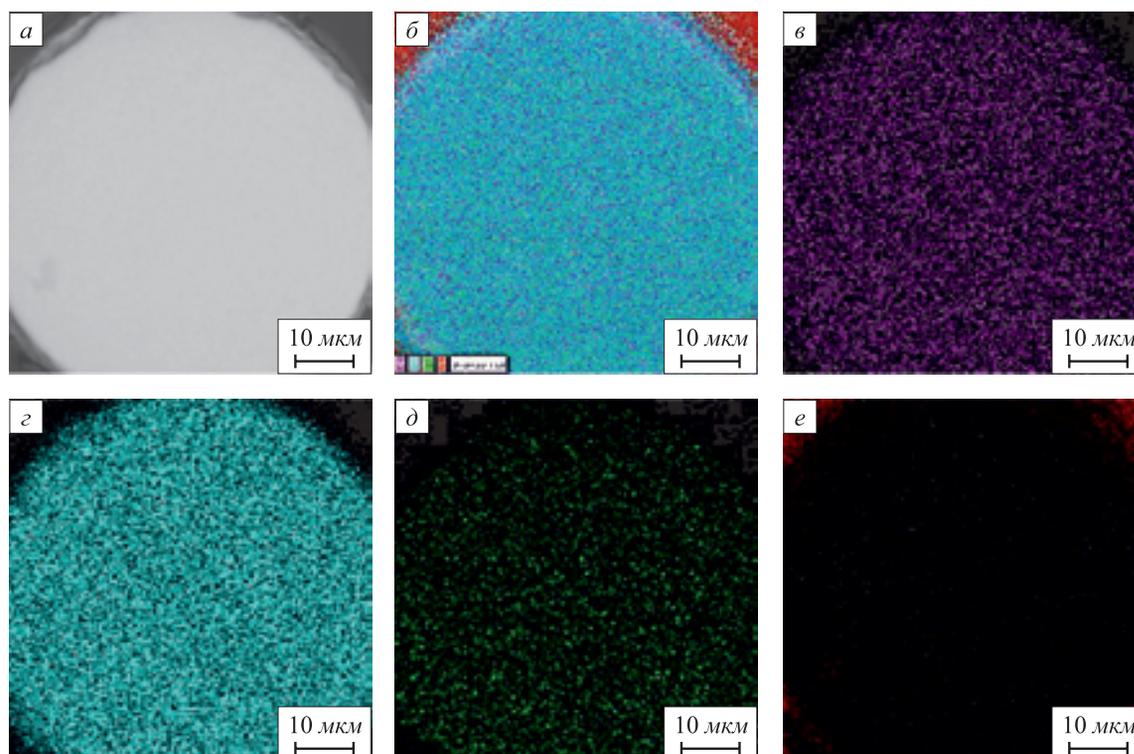
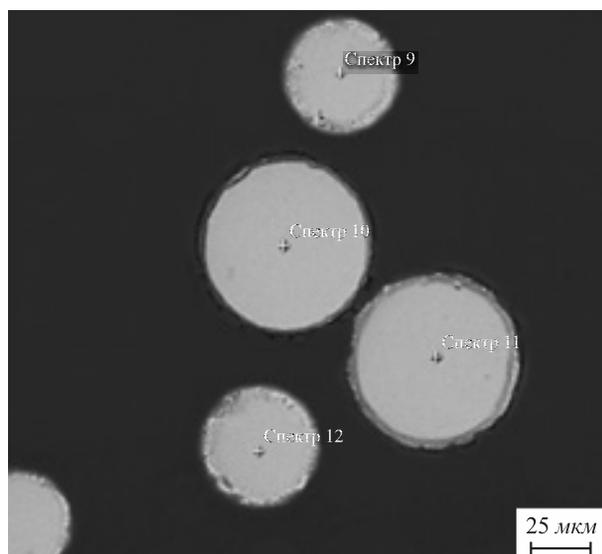


Рис. 3. Распределение основных элементов по сечению гранулы (СЭМ, картирование распределения химических элементов, характеристическое рентгеновское излучение):

a – общий вид; *б* – многослойная карта энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС 3); *в* – $VK_{\alpha 1}$; *г* – $TiK_{\alpha 1}$; *д* – $AlK_{\alpha 1}$; *е* – $СК_{\alpha 1}$

Fig. 3. Distribution of the main elements over the section of the granule (SEM-EDX, chemical mapping, characteristic X-ray signals):

a – general view; *б* – multilayer card of energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS 3); *в* – $VK_{\alpha 1}$; *г* – $TiK_{\alpha 1}$; *д* – $AlK_{\alpha 1}$; *е* – $СК_{\alpha 1}$



Элемент	Спектр 9	Спектр 10	Спектр 11	Спектр 12
Ti	88,9 %	89,5 %	89,2 %	88,4 %
Al	5,9 %	6,1 %	6,1 %	6,5 %
V	5,2 %	4,4 %	4,7 %	5,1 %

Рис. 4. Изображение сечений нескольких гранул в отраженных электронах и результаты микрорентгеноспектрального анализа (СЭМ, МРСА)

Fig. 4. Image of the sections of several granules in reflected electrons and the results of X-ray spectral microanalysis (SEM-EDX)

α_2 -Ti монотонно увеличился с 2,907 до 2,917 Å при повышении дисперсности гранул порошка, а параметр решетки c немонотонно изменился с 4,650 до 4,523 Å, достигая наибольшего значения, равного 4,667 Å, при дисперсности гранул 40 – 64 мкм. Рассмотренные изменения фазового состояния и параметров твердых растворов в зависимости от дисперсности гранул связаны с неравновесными процессами кристаллизации

и перераспределения элементов, которые происходят в них при ускоренном охлаждении при центробежном распылении.

Состав и микроструктура образцов после селективного лазерного спекания. Согласно результатам РФСА и МРСА, химический состав сплава после СЛС практически не отличался от исходного состояния (см. табл. 1). На рис. 7 для сравнения представлены изображения микроструктур исходного слитка и образца после СЛС, которые характеризуются существенно большей дисперсностью мартенситной составляющей и меньшими размерами первичных зерен β -Ti, в пределах которых проходило полиморфное превращение.

Из результатов рентгенофазового анализа следует, что основной фазой сплава VT6 после СЛС является α -Ti с ГПУ кристаллической решеткой. При этом содержание остаточного β -Ti с ОЦК решеткой не превышало 3 об. % (см. табл. 2). Параметры a и c кристаллической решетки составляли 2,947 и 4,703 Å соответственно. Из сопоставления периодов кристаллической решетки, представленных в табл. 2, следует, что в образце после СЛС фаза α -Ti обеднена, а фаза β -Ti, наоборот, обогащена легирующими элементами по сравнению с исходным состоянием.

Микротвердость. На рис. 8 представлены результаты определения микротвердости (в единицах HV 0,01) исследованных образцов сплава VT6 в рассматриваемых состояниях. Из представленной диаграммы видно, что микротвердость монотонно увеличилась от 392 для литого сплава до 507 HV 0,01 для образцов после СЛС. Возрастание микротвердости гранул по сравнению с исходным состоянием и при увеличении дисперсности можно объяснить размерным эффектом в соответствии с законом Петча-Холла. Дополнительное возрастание микротвердости сплава после СЛС по сравнению с гранулированным состоянием было связано с увеличением плотности образца и дополнительным упрочнением,

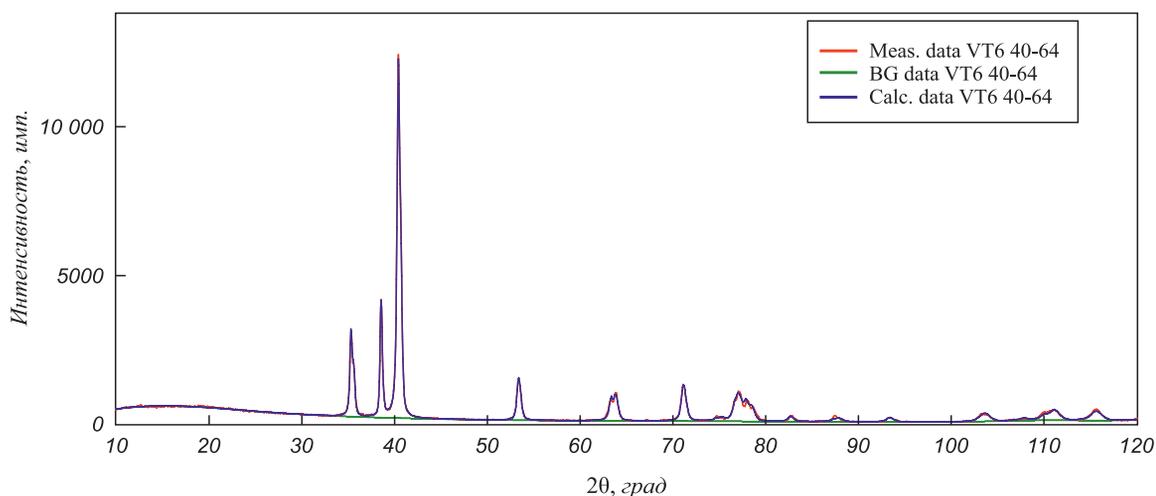


Рис. 5. Рентгеновская дифрактограмма гранул сплава VT6 с дисперсностью 40 – 64 мкм после центробежного распыления

Fig. 5. X-ray diffraction pattern of VT6 alloy granules with a dispersion of 40 – 64 μm after centrifugal sputtering

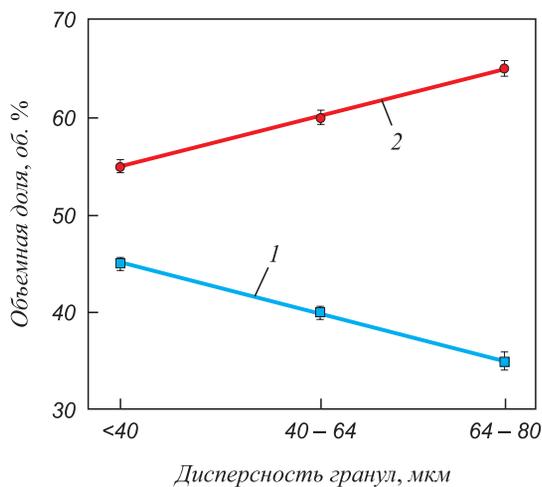


Рис. 6. Зависимость объемной доли фаз от дисперсности гранул сплава ВТ6:
1 – $\alpha_1\text{-Ti}$; 2 – $\alpha_2\text{-Ti}$

Fig. 6. Dependence of the volume fraction of phases on dispersity of VT6 alloy granules:
1 – $\alpha_1\text{-Ti}$; 2 – $\alpha_2\text{-Ti}$

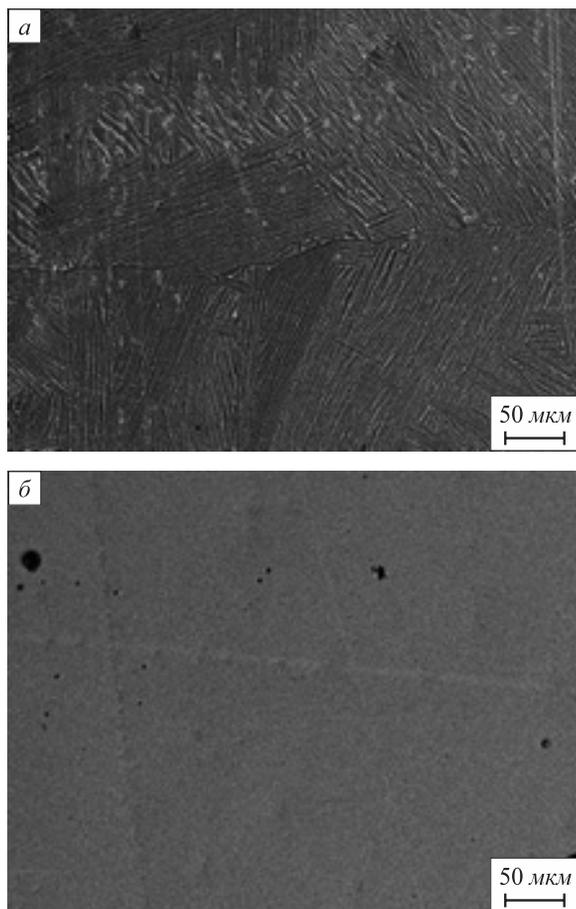


Рис. 7. Микроструктура исходного слитка (а) и образца после селективного лазерного сплавления (б) (СЭМ, режим обратно отраженных электронов)

Fig. 7. Microstructure of the initial ingot (a) and the sample after selective laser melting (b) (SEM, backscattering electron mode)

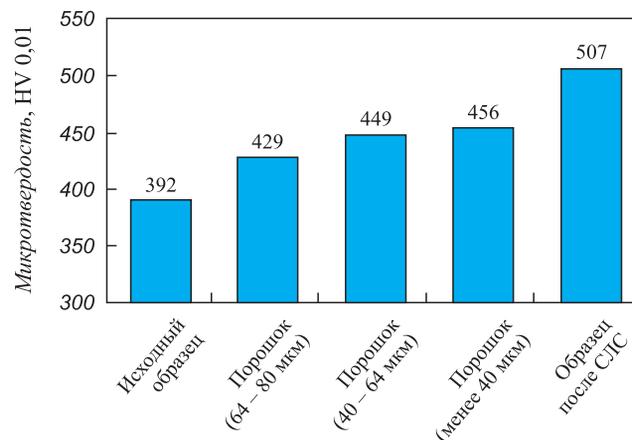


Рис. 8. Значение микротвердости сплава ВТ6 в различных структурных состояниях

Fig. 8. Microhardness values of VT6 alloy in various structural states

происходящем при ускоренных фазово-структурных превращениях.

Выводы

В работе представлены результаты исследования элементного и фазового состава, микроструктуры и микротвердости сплава ВТ6 в исходном (литом) состоянии, гранул после центробежного распыления и образцов после селективного лазерного сплавления.

Установлено, что микроструктура образцов после центробежного распыления представляла собой смесь двух твердых растворов на основе гексагональной модификации титана (ГПУ) с несколько отличающимися параметрами кристаллической решетки из-за различия в концентрациях легирующих элементов. Показано, что элементный состав сплава после СЛС практически не отличался от сплава в исходном состоянии. Результаты рентгенофазового анализа образцов показали, что основной фазой сплава ВТ6 после СЛС является $\alpha\text{-Ti}$ с ГПУ кристаллической решеткой. При этом содержание остаточного $\beta\text{-Ti}$ с ОЦК решеткой не превышает 3 об. %. Установлено, что микроструктура сплава после центробежного распыления и СЛС характеризуется большей однородностью и дисперсностью по сравнению с исходным состоянием и, как следствием этого, повышенной микротвердостью.

Результаты испытаний показали, что полученные гранулы полностью удовлетворяют требованиям, предъявляемым к порошковому материалу для технологий селективного лазерного сплавления.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Добровольский М.В. Жидкостные ракетные двигатели. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2005. – 486 с.
2. Пацук Е.Б., Коршакевич И.С. Проблемы и перспективы развития ракетно-космической отрасли // Актуальные проблемы авиации и космонавтики. 2017. Т. 3. № 13. С. 392 – 394.

3. Криштофор А.П. Изменение конкурентных позиций России на мировом рынке космической продукции // Вестник университета. 2019. № 5. С. 86 – 92.
4. Milewski J.O. Additive Manufacturing of Metals. – Springer Series in Materials Science. 2017. – 343 p.
5. Логачева А.И., Сентюрина Ж.А., Логачев И.А. Аддитивные технологии производства ответственных изделий из металлов и сплавов (обзор) // Перспективные материалы. 2015. № 5. С. 5 – 15.
6. Gasser A., Backes G., Kelbassa I. etc. Laser additive manufacturing. Laser metal deposition (LMD) and selective laser melting (SLM) in turbo-engine application // Laser Technik Journal. 2010. Vol. 7. No. 2. P. 58 – 63.
7. Carter L.N., Martin C., Withers Ph.J., Attallah M.M. The influence of the laser scan strategy on grain structure and cracking behaviour in SLM powder-bed fabricated nickel superalloy // Journal of Alloys and Compounds. 2014. Vol. 615. P. 338 – 347.
8. Bikas H., Stavropoulos P., Chryssolouris G. Additive manufacturing methods and modeling approaches: a critical review // Int. Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2016. Vol. 83. No. 1 – 4. P. 389 – 405.
9. Yadroitsev I., Bertrand Ph., Smurov I. Parametric analysis of the selective laser melting process // Applied Surface Science. 2007. Vol. 253. No. 19. P. 8064 – 8069.
10. Sudarshan T.S. Additive Manufacturing: Innovations, Advances, and Applications. – Taylor & Francis Group, LLC, 2016. – 476 p.
11. Kruth J.-P., Vandenbroucke B., Van Vaerenbergh J., Mercelis P. Benchmarking of different SLM/SLS processes as rapid manufacturing techniques // Int. Conf. Polymers and Moulds Innovations (PMI), Gent, Belgium, April 2005. Available at URL: <https://ris.utwente.nl/ws/portalfiles/portal/5676701/Wa1021.pdf>.
12. Yadroitsev I., Thivillon L., Bertrand Ph., Smurov I. Strategy of manufacturing components with designed internal structure by selective laser melting of metallic powder // Applied Surface Science. 2007. Vol. 254. No. 4. P. 980 – 983.
13. Meier H., Haberland Ch., Matwiss U. Experimental studies on selective laser melting of metallic parts // Werkstofftech. 2008. Vol. 39. No. 9. P. 665 – 670.
14. Yasa E., Kruth J.-P. Microstructural investigation of Selective Laser Melting 316L stainless steel parts exposed to laser remelting // Procedia Engineering. 2011. Vol. 19. P. 389 – 395.
15. Kruth J.P., Froyen L., Van Vaerenbergh J. etc. Selective laser melting of iron-based powder // Journal of Materials Processing Technology. 2004. Vol. 149. No. 1 – 3. P. 616 – 622.
16. Chen G., Zhao S.Y., Tan P. etc. A comparative study of Ti-6Al-4V powders for additive manufacturing by gas atomization, plasma rotating electrode process and plasma atomization // Powder Technology. 2018. Vol. 333. P. 38 – 46.
17. SunYu, Aindow M., Hebert R.J. Comparison of virgin Ti-6Al-4V powders for additive manufacturing // Additive Manufacturing. 2018. Vol. 21. P. 544 – 555.
18. Ashgriz N. Handbook of Atomization and Sprays. Theory and Applications. – Springer, 2011. – 951p.
19. Логачев И.А., Потапкин П.А., Григорович К.В. и др. Эволюция структуры и состава сплава ВТ6 от слитка к сплавленному материалу // Тез. докл. Междунар. науч. конф. «Современные материалы и передовые производственные технологии» (СМПТТ-2019). 2019. С. 86.
20. Логачев И.А., Железный М.В., Потапкин П.А. и др. Исследование образцов сплава ВТ6 на всех этапах производства детали методом СЛС // Сб. тезисов: «Физико-химические основы металлургических процессов. Международная научная конференция имени академика А.М. Самарина». 2019. С. 95.
21. Озерской Н.Е., Попович А.А., Ермаков Б.С. Получение сферических порошков сплава ВТ6 для применения в технологии селективного лазерного плавления // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. 2019. № 14. С. 107 – 115.

Поступила в редакцию 8 августа 2020 г.
 После доработки 8 августа 2020 г.
 Принята к публикации 12 августа 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. VOL. 63. NO. 8, pp. 623–630.

CHANGE DYNAMICS OF ALLOY VT6 STRUCTURE FROM INGOT TO ALLOYED MATERIAL

I.A. Logachev¹, M.V. Zheleznyi^{1,2}, O.A. Komolova^{1,2},
 K.V. Grigorovich^{1,2}

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

² Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Moscow,
 Russia

Abstract. The modern development of technology and industry depends to a large extent on improving the quality and performance of equipment. Additive technologies allow production of optimized designs and equipment while maintaining all operational characteristics. The use of additive technologies in the production of parts for aerospace engineering requires a thorough study of the operational properties of materials at each stage of production, a comparative assessment of the test results with the parameters of products obtained by traditional technologies, as well as predicting the characteristics of the final product. In this work, a study of changes in the chemical and phase compositions, microstructure and microhardness of the VT6 titanium alloy samples was carried out at various stages of production: initial cast billet; a powder obtained by plasma centrifugal spraying of an ingot and a product obtained by selective laser melting (SLM). Analysis of the samples' chemical composition was carried out on an X-ray fluorescence spectrometer with wave dispersion Rigaku Primus ZSX II, X-ray structural studies – on a Rigaku MiniFlex 600 diffractometer

(CuK_α-radiation, λ = 1.54178 Å), equipped with a linear (1-D) D/teX semiconductor detector. Study of the microstructure of powder (granular) samples was carried out using the methods of optical and scanning electron microscopy, the measurement of microhardness – on a microhardness tester LECO M-400-H by the Vickers method. It was shown that microstructure of the samples after centrifugal sputtering was a combination of two solid solutions based on the hexagonal titanium modification (HCP) with slightly different crystal lattice parameters due to difference in concentrations of the alloying elements. Chemical composition of the alloy after selective laser melting practically did not differ from the alloy in the initial state.

Keywords: additive technologies, VT6, selective laser melting, powder, microstructure.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-8-623-630

REFERENCES

1. Dobrovolskii M.V. *Zhidkostnye raketnye dvigateli* [Liquid propellant rocket engines]. Moscow: Izd-vo MGTU im. N.E. Bauman, 2005, 486 p. (In Russ.).
2. Patsuk E.B., Korshakevich I.S. Problems and prospects for development of rocket and space industry. *Aktual'nye problemy aviatsii i kosmonavтики*. 2017, vol. 3, no. 13, pp. 392–394. (In Russ.).

3. Krishtofor A.P. Changes in Russia's competitive position in the market of global space products. *Vestnik universiteta*. 2019, no. 5, pp. 86–92. (In Russ.).
4. Milewski J.O. *Additive Manufacturing of Metals*. Springer Series in Materials Science, 2017, 351 p.
5. Logacheva A.I., Sentyurina Zh.A., Logachev I.A. Additive technologies for production of critical products from metals and alloys (Review). *Perspektivnye materialy*. 2015, no. 5, pp. 5–15. (In Russ.).
6. Gasser A., Backes G., Kelbassa I., Weisheit A., Wissenbach K. Laser additive manufacturing. Laser metal deposition (LMD) and selective laser melting (SLM) in turbo-engine application. *Laser Technik Journal*. 2010, vol. 7, no. 2, pp. 58–63.
7. Carter L.N., Martin C., Withers Ph.J., Attallah M.M. The influence of the laser scan strategy on grain structure and cracking behaviour in SLM powder-bed fabricated nickel superalloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014, vol. 615, pp. 338–347.
8. Bikas H., Stavropoulos P., Chryssolouris G. Additive manufacturing methods and modeling approaches: a critical review. *Int. Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2016, vol. 83, no. 1–4, pp. 389–405.
9. Yadroitsev I., Bertrand Ph., Smurov I. Parametric analysis of the selective laser melting process. *Applied Surface Science*. 2007, vol. 253, no. 19, pp. 8064–8069.
10. Sudarshan T.S. *Additive Manufacturing: Innovations, Advances, and Applications*. Taylor & Francis Group, LLC, 2016, 476 p.
11. Kruth J.-P., Vandenbroucke B., Van Vaerenberg J., Mercelis P. Benchmarking of different SLM/SLS processes as rapid manufacturing techniques. *Int. Conf. Polymers and Moulds Innovations (PMI), Gent, Belgium, April 2005*. Available at URL: <https://ris.utwente.nl/ws/portalfiles/portal/5676701/Wa1021.pdf>
12. Yadroitsev I., Thivillon L., Bertrand Ph., Smurov I. Strategy of manufacturing components with designed internal structure by selective laser melting of metallic powder. *Applied Surface Science*. 2007, vol. 254, no. 4, pp. 980–983.
13. Meier H., Haberland Ch., Matwiss U. Experimental studies on selective laser melting of metallic parts. *Werkstofftech*. 2008, vol. 39, no. 9, pp. 665–670.
14. Yasa E., Kruth J.-P. Microstructural investigation of Selective Laser Melting 316L stainless steel parts exposed to laser remelting. *Procedia Engineering*. 2011, vol. 19, pp. 389–395.
15. Kruth J.P., Froyen L., Van Vaerenbergh J., Mercelis P., Rombouts M., Lauwers B. Selective laser melting of iron-based powder. *Journal of Materials Processing Technology*. 2004, vol. 149, no. 1–3, pp. 616–622.
16. Chen G., Zhao S.Y., Tan P., Wang J., Xiang C.S., Tanga H.P. A comparative study of Ti-6Al-4V powders for additive manufacturing by gas atomization, plasma rotating electrode process and plasma atomization. *Powder Technology*. 2018, vol. 333, pp. 38–46.
17. Sun Yu, Aindow M., Hebert R.J. Comparison of virgin Ti-6Al-4V powders for additive manufacturing. *Additive Manufacturing*. 2018, vol. 21, pp. 544–555
18. Ashgriz N. *Handbook of Atomization and Sprays. Theory and Applications*. Springer, 2011, 951 p.
19. Logachev I.A., Potapkin P.A., Grigorovich K.V., Zheleznyi M.V., Komolova O.A. Evolution of the structure and composition of VT6 alloy from ingot to alloyed material. In: *Tezisy докладov mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii "Sovremennye materialy i pereodnye proizvodstvennye tekhnologii (SMPPT-2019)"* [Abstracts of the Int. Sci. Conf. Modern materials and Advanced Production Technologies]. 2019, p. 86. (In Russ.).
20. Logachev I.A., Zheleznyi M.V., Potapkin P.A., Komolova O.A., Grigorovich K.V. Investigation of VT6 alloy samples at all stages of part production using SLS method. In: *Sbornik tezisev: Fiziko-khimicheskie osnovy metallurgicheskikh protsessov. Mezhdunarodnaya nauchnaya konferentsiya, imeni akademika A.M. Samarina* [Collection of abstracts: Physical and Chemical Foundations of Metallurgical Processes. Int. Sci. Conf. named after Academician A.M. Samarin]. 2019, p. 95. (In Russ.).
21. Ozerskoi N.E., Popovich A.A., Ermakov B.S. Preparation of spherical powders of VT6 alloy for use in selective laser melting technology. *Nauchno-tekhnicheskie vedomosti SPBPU. Estestvennye i inzhenernye nauki*. 2019, no. 14, pp. 107–115. (In Russ.).

Information about the authors:

I.A. Logachev, Cand. Sci. (Eng.), Leading Engineer of the Laboratory of Hybrid Additive Technologies

M.V. Zheleznyi, Research Engineer of the Laboratory of Materials Diagnostics

O.A. Komolova, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection, Senior Researcher of the Laboratory of Materials Diagnostics (o.a.komolova@gmail.com)

K.V. Grigorovich, Academician, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection, Head of the Laboratory of Materials Diagnostics

Received August 8, 2020

Revised August 8, 2020

Accepted August 12, 2020

УДК 669.187.2: 628.511/.512: 504.05

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА БЕЗУГЛЕРОДНОГО СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦИНКА И СВИНЦА ИЗ ПЫЛИ ДСП*

Симомян Л.М., д.т.н., профессор кафедры металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов (lmsimonyan@yandex.ru)

Демидова Н.В., аспирант кафедры металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов (ndemidova_n@mail.ru)

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

Аннотация. В электросталеплавильной пыли содержание цинка может достигать 43 %, содержание свинца 4 %, содержание таких экотоксикантов, как диоксины и фураны (ДиФ), адсорбированных на частицах пыли, 500 нг/кг пыли. Обычно цинк и свинец восстанавливают из их оксидов углеродом (расход углерода составляет в среднем 500 кг/т пыли). Результаты термодинамических расчетов и экспериментальных исследований показали, что эти металлы могут быть извлечены из пыли без участия углерода или при его малом содержании (менее 3 %). Для извлечения свинца требуется температура порядка 1400 К, а для цинка – 2000 К. Температуры их извлечения зависят от состава пыли, в частности, от содержания углерода, хлора и соотношения О/С. Они могут зависеть также от фазового и дисперсного состава пыли. Проведен физико-химический анализ процессов пылеобразования в дуговых сталеплавильных печах (ДСП), изучены состав и свойства пыли, проведены экспериментальные исследования процесса селективного извлечения цинка и свинца в лабораторных условиях. Разработана технология переработки пыли и оценен возможный инновационный потенциал ожидаемых результатов. Предлагаемые подходы базируются на исследовании непрерывного двухстадийного процесса безуглеродного и селективного извлечения цинка и свинца из пыли ДСП разного состава. Одним из главных результатов работы, наряду с созданием технологии, обеспечивающей селективное извлечение цинка и свинца до 99 %, является разработка процесса обезвреживания пыли от ДиФ до экологически безопасного уровня.

Ключевые слова: черная металлургия, цветные металлы, сталеплавильная пыль, пыль ДСП, безуглеродный процесс, селективное извлечение, испарение, цинк, свинец, железо, вторичные ресурсы, ресурсосбережение, загрязнители, класс опасности, экологическая безопасность.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-8-631-638

ВВЕДЕНИЕ

В отвалах металлургических предприятий накопилось достаточное количество отходов, в частности сталеплавильной пыли, содержащей ценные компоненты, которые в настоящее время могут стать дополнительным ресурсом сырья для ряда производств. В то же время эти отходы на протяжении многих лет являются источниками негативного воздействия на окружающую среду из-за наличия в них токсичных веществ [1]. В электросталеплавильной пыли содержание цинка может достигать 43 %, содержание свинца 4 %, содержание таких экотоксикантов, как диоксины и фураны (ДиФ), адсорбированных на частицах пыли, 500 нг/кг пыли. Изучение физико-химических закономерностей поведения компонентов пыли с целью ресурсосберегающего и экологически безопасного извлечения цинка, свинца, железа и обезвреживания при этом хлора и его органических соединений является актуальной задачей устойчивого промышленного развития.

Прогнозы, основанные на динамике образования цинксодержащей пыли в ДСП, показывают, что при ее

переработке методом безуглеродного селективного извлечения до 128 тыс. т цинка и 6,5 тыс. т свинца в год могут быть возвращены в производство в качестве вторичного сырья. При этом железосодержащий остаток (около 400 тыс. т/год с содержанием оксидов железа 65 – 70 %) может быть возвращен в агломерационное производство.

Новизна работы заключается в том, что предлагаемый процесс селективного извлечения цветных металлов является безуглеродным, т. е. осуществляется без использования восстановителя. Сокращение промышленного потребления углерода является одной из основных задач стран БРИКС, что связано с необходимостью предотвращения изменения климата. При этом одним из основных способов снижения эмиссии парниковых газов признается значительное сокращение норм эмиссии парниковых газов на государственном уровне [2]. В связи с этим переход на безуглеродные технологии в металлургии является необходимым: экономия потребления углерода до 0,5 т/т пыли позволит предотвратить выбросы CO₂, основного парникового газа, на 1,1 млн т/год.

Следует обратить внимание на то, что процесс переработки цинксодержащих металлургических отходов (пыли) не единственный способ вовлечения вторичных

* Работа выполнена при поддержке Фонда содействия инновациям в рамках программы «УМНИК», договор № 12699ГУ/2017.

ресурсов цинка и свинца в производство. По мнению авторов, научные исследования целесообразно группировать по трем направлениям, в зависимости от варианта решения проблемы переработки пыли. Вес каждого из этих направлений разный, поскольку решаемые задачи имеют разную степень сложности (в научном плане).

Первый вариант основывается на идее предварительной подготовки шихтовых материалов перед плавкой в ДСП. Если отходы оцинкованной стали перед подачей в ДСП предварительно нагреть до температуры 1250 К, то цинк, температура кипения которого составляет 1180 К, испарится [3]. Температура процесса может быть снижена до 850 – 900 К за счет применения восстановительного синтез-газа [4]. Степень извлечения цинка составляет более 97 % в зависимости от продолжительности нагрева; содержание цинка в уловленной пыли – более 90 %.

Второй вариант основан на том, что в период расплавления шихты, содержащей отходы оцинкованной стали, в первую очередь испаряются легколетучие компоненты, в частности, цинк. Если их улавливать отдельно от основной массы пыли, то можно получить обогащенный цинковый концентрат. Степень извлечения цинка из шихты может достигать 99,5 %, свинца 97,5 % [5]. Особое внимание при этом следует уделять поведению полихлордифенилов и полихлордифенилофуранов (ДДФ) из-за их высокого содержания в улавливаемой пыли – 474 нг/кг пыли [6, 7]. Для предотвращения образования ДДФ в процессе охлаждения газов в ряде случаев используют закалку водой или охлажденным воздухом [8, 9]. Однако, по предположению авторов, эффективность обработки известковым молочком будет выше и, на основании расчетов, выполненных с помощью программы термодинамического моделирования Tetra, составлять 95,3 % [10].

Третий вариант, которому посвящена настоящая работа, основан на возможности рециклинга накопленной на полигонах цинксодержащей пыли. Истощение запасов богатых цинксодержащих руд в ближайшем будущем приведет к повышению рыночной стоимости цветных металлов, что, в свою очередь, повысит экономическую эффективность переработки металлургической пыли [11]. Предлагаемый вариант может быть реализован параллельно с одним из первых вариантов или без.

В мировой практике существует несколько направлений использования пыли ДСП – от обезвреживания пыли (стеклования) и захоронения до извлечения цветных металлов (восстановление из оксидов). Они, главным образом, основываются на эколого-экономических требованиях законодательства по защите окружающей среды. Наряду с гидрометаллургическими способами, предлагаются термические, в том числе высокотемпературные источники нагрева (дуговой, плазменный). Для селективного извлечения цветных металлов предлагаются довольно сложные многостадийные процессы [12 – 16]. В последние годы широко обсуждается

вопрос утилизации ПВХ при совместной переработке с пылью ДСП [17].

Проблема извлечения цветных металлов из отходов сталеплавильного производства не нова. Несмотря на существование большого числа методов переработки отходов, во всем мире ведутся поиски более экономичных и безопасных способов [1]. Поиск оптимального решения осложняется тем, что характеристики пыли ДСП значительно отличаются между собой даже в пределах одного предприятия. Главным образом наблюдаются отличия по химическому и фазовому составу частиц разного размера, что существенно влияет на выбор методов переработки [18].

Анализ состояния исследований по проблеме утилизации токсичной цинксодержащей пыли показывает, что основные направления проводятся в рамках традиционных представлений – с использованием восстановителей (углерода) для снижения температуры начала восстановления цинка и других металлов, что делает невозможным их селективное извлечение. Даже при использовании плазменного и дугового нагрева сохраняется эта тенденция, хотя высокие температуры позволяют изменить условия проведения процесса, например, раздельно извлекать металлы (цинк и свинец) без использования углерода.

В работе исследуется безуглеродный селективный способ получения цинка, свинца или их оксидов. Результаты термодинамических расчетов и экспериментальных исследований показали, что эти металлы могут быть извлечены без участия углерода или его малом содержании (менее 3 %) [19]. Идея базируется на разнице температур испарения (разложения) оксидов цинка и свинца в слабовосстановительных условиях (при определенном соотношении C/O в системе) [20]. Исследования в этой области новы и достаточно актуальны. При реализации результатов работы предполагается получить весомый экологический эффект за счет снижения объема складированных на полигонах отходов, снижения токсичности пыли, а также выбросов парникового газа CO₂ в атмосферу.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ

Объект исследования – образцы пыли ДСП, полученные из рукавных фильтров нескольких предприятий. Согласно данным, представленным предприятиями, в полученных образцах пыли содержание значимых для исследований компонентов различаются в несколько раз, % (по массе): оксида цинка 9,4 – 28,5; оксида свинца 0,8 – 2,1; углерода 1,2 – 5,2; хлора 1,3 – 5,7. Суммарное содержание оксидов щелочных металлов составляет от 2 до 12 %. Различия в содержаниях значимых компонентов важно с точки зрения методики исследований. Следует отметить, что оксидный состав пыли, представленный предприятиями, как правило, базируется на стехиометрическом пересчете из эле-

ментного состава. Он не всегда отвечает истинному составу, поскольку в ряде образцов достаточно высокое содержание хлора и щелочных металлов, что предполагает наличие хлоридов. Кроме того, термодинамические расчеты показали, что часть элементов в пыли находится в составе хлоридов, карбонатов и др., что подтвердилось экспериментально [14, 18, 21 – 22].

Для выявления условий, позволяющих проводить селективное извлечение цинка и свинца из электросталеплавильной пыли, необходимо определить температуры испарения соединений цинка и свинца и влияние на них состава пыли ДСП. Термодинамическое моделирование выполнено с помощью программной системы для моделирования фазового и химического равновесия «Terra» [23].

Для селективного извлечения свинца в печи необходимо создавать восстановительную атмосферу, содержащую не более 60 % CO. Повышение содержания CO приведет к совместному восстановлению свинца, цинка и железа [24]. В этой связи необходимо не только создать требуемые температурные зоны, но и подходящие к ним окислительно-восстановительные условия. Для количественного обозначения окислительно-восстановительных условий системы оценивали соотношение кислорода и углерода, т. е. отношение содержания кислорода к содержанию углерода.

Для электросталеплавильной пыли ПАО «Северсталь» определены температуры извлечения свинца (его оксидов) и цинка (его оксидов) при отношении кислорода к углероду в системе от 5 до 25. Результат моделирования представлен на рис. 1.

Установлено, что наиболее благоприятные условия для селективного извлечения цинка и свинца наблюдаются при отношении кислорода к углероду в диапазоне 12,7 – 25,0 (при содержании углерода не более 3 %). В этом случае извлечение цинка (его оксида) протекает при 1800 – 2050 К, извлечение свинца (оксида свинца) при 1350 – 1400 К. Из пыли ДСП при содержании углерода в интервале 2 – 3 % селективно извлекается цинк, в то время как в свинец может перейти до 5 % цинка.

Температура «безуглеродного» извлечения цинка из электросталеплавильной пыли достаточно высока, поэтому для этой цели предлагается использовать плазменный нагрев.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования поведения цинка и свинца при высокотемпературной обработке пыли проводили в лабораторной плазменно-дуговой печи. Описание установки и методика проведения экспериментов приведены в работе [25]. При использовании односекционного тигля не удалось зафиксировать момент извлечения свинца без цинка. Из-за высоких скоростей нагрева пыли до температур 2273 – 2473 К (170 – 340 К/с) они удалялись почти одновременно.

Чтобы решить задачу раздельного извлечения цинка и свинца в лабораторной плазменной печи, изменили конструкцию анодного узла. Был разработан многосекционный тигель с различными температурными зонами нагрева в разных секциях. Образцы после обработки проанализированы на остаточное содержание цинка и свинца. Одновременно анализировали остаточное содержание хлора и его соединений, в том числе ДиФ по методике, описанной в работах [6, 7].

Поскольку для удаления свинца требуются невысокие температуры, было целесообразно для извлечения свинца использовать муфельную печь с контролируемой температурой до 1423 К (1150 °С). Представляло интерес также поведение всех значимых элементов. Экспериментально определены их температуры испарения, степень извлечения (удаления), изучены возможные химические реакции, протекающие при разных температурах и составах системы.

Элементный состав пыли определяли методами рентгенофлуоресцентной спектроскопии, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (для определения содержания свинца и цинка), сжигания в токе кислорода с последующей ИК-спектроскопией (для определения содержания серы и углерода), гравиметрии (определение содержания влаги) в ООО «Аналитический сертификационный и эколого-аналитический центр «Ансертэко». Поскольку хлор представляет отдельный интерес, его содержание в пыли дополнительно определяли химическим методом в научно-учебной испытательной лаборатории физико-химии углей НИТУ «МИСиС». Содержание ДиФ, адсорбированных на пыли, определяли в лаборатории аналитической экотоксикологии ИПЭЭ РАН им. А.Н. Северцова.

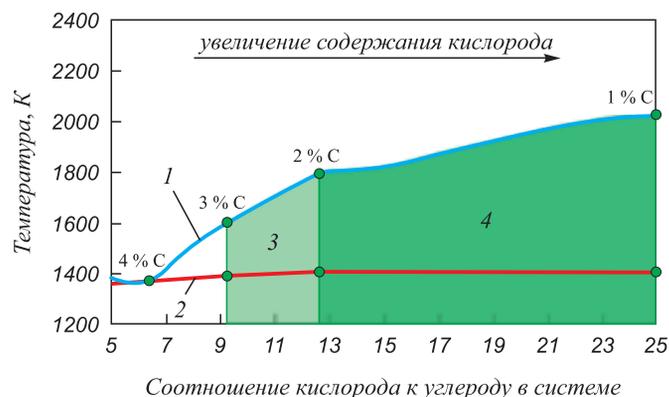


Рис. 1. Влияние отношения кислорода к углероду в системе на возможность селективного извлечения цинка и свинца из пыли ДСП [20]:

1 – Zn; 2 – Pb; 3 – зона, обеспечивающая селективное извлечение Zn; 4 – зона, обеспечивающая селективное извлечение Zn и Pb

Fig. 1. Influence of the oxygen to carbon ratio in the system on possibility of selective extraction of zinc and lead from EAF dust [2]:

1 – Zn; 2 – Pb; 3 – zone providing selective extraction of Zn; 4 – zone providing selective extraction of Zn and Pb

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объект исследования – электросталеплавильная пыль ПАО «Северсталь». Содержание элементов, % (по массе): Fe – 40,0; Zn – 13,7; Ca – 6; Na – 2,8; Mn – 2,6; Cl – 1,8 (1,3); C – 1,74; Mg – 1,5; Si – 1,3; K – 1,0; Pb – 0,8; S – 0,47; Al – 0,2; Cr – 0,2; Cu – 0,2; P – 0,1; Ti – 0,05; W(влаги) – 0,25. Остальное в образце предположительно кислород. Суммарное содержание ДиФ в пробе составляет 474 нг/кг пыли ДСП. Наблюдается превышение ПДК почвы населенных мест в 9,5 раза, поэтому пыль может быть размещена только на промышленных полигонах [26].

Расчетное значение отношения содержания кислорода к содержанию углерода (согласно элементному составу пыли ДСП) составило $26,3/1,74 = 15,1$. Предположительно требуемая для извлечения свинца температура – 1408 ± 10 К, для цинка – 1816 ± 10 К (см. рис. 1).

ЭКСПЕРИМЕНТЫ В ПЛАЗМЕННО-ДУГОВОЙ ПЕЧИ

Электросталеплавильная пыль представляет собой мелкодисперсный порошок, поэтому ее необходимо предварительно окомковать для предотвращения выдувания порошка плазменной дугой. Организация раз-

личных температурных зон выполнена посредством осесимметричной укладки окатышей ($d \approx 5$ мм) в соответствии с рис. 2.

Параметры эксперимента, проводимого в плазменно-дуговой установке: $U = 30$ В, $I = 117$ А, $P_{\text{камера}} = 0,75 - 1,0$ атм, расход аргона – 2 л/мин, $t_{\text{нагрева}} = 40$ с. Каждая температурная зона имеет форму кольца. Радиусы окружностей, формирующих зоны, мм: зона 1 – 4 и 10; зона 2 – 13 и 19; зона 3 – 19 и 25. Расчетная усредненная температура поверхности образцов, К: зона 1 – 2774; зона 2 – 1992; зона 3 – 1383 [27].

После плазменной обработки образцы из разных зон анализировали на содержание свинца и цинка. На основании полученных данных определена степень извлечения цинка и свинца. Результаты представлены в табл. 1.

Получено, что в зоне 1 с температурой у поверхности образцов около 2500 – 3000 К степень извлечения цинка и свинца превышает 99 %. В двух других зонах, где температура дуги составляет примерно 1100 – 2300 К, свинец извлекается интенсивнее, чем цинк: степень извлечения металлов из электросталеплавильной пыли равна 50 и 20 % соответственно.

Исследования в плазменной печи показали, что степень извлечения цинка и свинца при высоких температу-

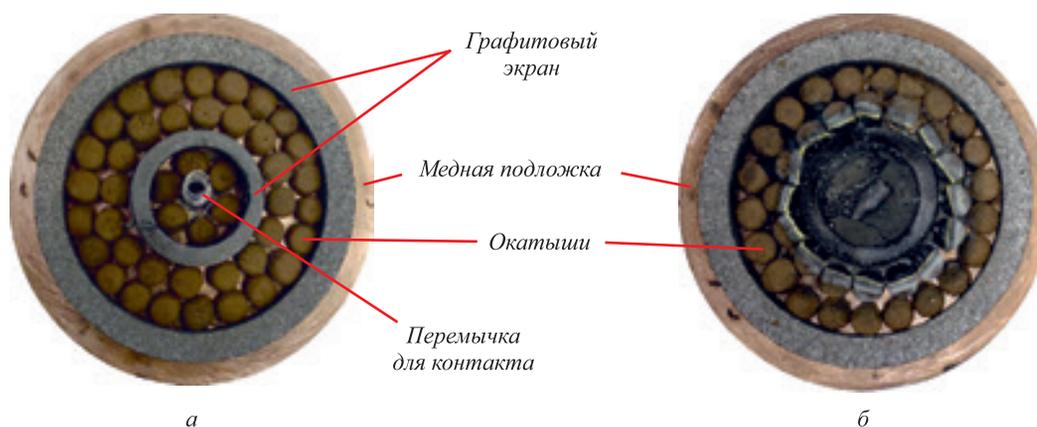


Рис. 2. Образцы до (а) и после эксперимента (б)

Fig. 2. Samples before (a) and after the experiment (b)

Таблица 1

Степень извлечения цинка и свинца из пыли ДСП ПАО «Северсталь» после плазменной обработки

Table 1. Extraction degree of zinc and lead from EAF dust of JSC «Severstal» after plasma treatment

Зона	До эксперимента			После эксперимента			$\beta_{\text{Zn}}, \%$	$\beta_{\text{Pb}}, \%$
	масса образца, г	содержание, %		масса образца, г	содержание, %			
		цинк	свинец		цинк	свинец		
1	4,02	13,70	0,80	1,72	0,23	0,0085	99,27	99,53
2	9,81			9,40	11,1	0,415	22,40	50,00
3	14,40			14,34	11,0	0,40	20,07	50,43

рах превышает 99 %, и хотя в низкотемпературных зонах степень извлечения свинца выше, чем степень извлечения цинка, раздельное извлечение не было достигнуто. Использование многосекционного тигля не позволяло регулировать температуру во второй секции на уровне 1408 К, поэтому для изучения поведения свинца при нагреве электросталеплавильной пыли была использована лабораторная муфельная печь СНОЛ 3/11-В.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ В МУФЕЛЬНОЙ ПЕЧИ

Нагрев образцов в муфельной печи выполняли при 573, 873, 1173, 1423 К. Обработка пыли при заданной температуре осуществлялась отдельно. Скорость нагрева образцов составляла 5 К/мин, начальная температура – 298 К, длительность выдержки – 1 ч. Нагрев и выдержка проводились при воздушной атмосфере. Муфельная печь оснащена системой отвода газов.

Для равномерного нагрева пыли по высоте навеску пыли (150 г) укладывали в шесть алундовых тиглей ($D = 52$ мм; $d = 26$ мм; $H = 38$ мм) равными слоями (по 25 г в каждый). Высота слоя составляла примерно 2,5 – 3,0 см. После извлечения образцов пыли из муфельной печи их помещали в эксикатор для охлаждения (на сутки).

Фактическая убыль массы электросталеплавильной пыли при термической обработке составила: при $T = 573$ К – 0,544 %; при $T = 873$ К – 1,060 %; при $T = 1173$ К – 2,753 %; при $T = 1423$ К – 5,613 %.

Все образцы до и после проведения эксперимента были направлены в лабораторию для определения химического состава (табл. 2). Степень извлечения цинка и свинца из пыли ДСП после нагрева представлена на рис. 3.

В ходе проведения эксперимента установлено, что при нагреве пыли до 1423 К содержание в ней С, Na,

Таблица 2

Содержание химических элементов в образцах (пересчет на исходное количество с учетом потерь)

Table 2. Content of chemical elements in the samples (recalculation to the initial amount with account for losses)

Элемент	Содержание элементов, г				
	298 К	573 К	873 К	1173 К	1423 К
Pb	0,80	0,736	0,801	0,613	0,132
Zn	13,70	12,830	12,961	13,128	13,025
C	1,74	1,571	0,524	0,010	0,009
Na	2,80	1,508	1,617	1,028	0,000
Cl	1,80	1,790	1,583	1,361	0,000
K	1,00	0,995	0,890	0,875	0,189
ДиФ, мг/кг пыли	474	440	0,35	0,1	0,1

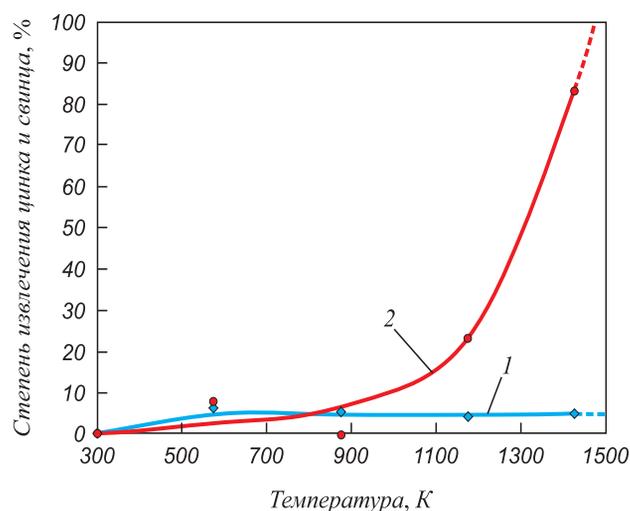


Рис. 3. Зависимость степени извлечения свинца и цинка из пыли ДСП от температуры нагрева и выдержки: \blacklozenge – Zn; \bullet – Pb; 1 – Zn усреднение; 2 – Pb усреднение

Fig. 3. Dependence of extraction degrees of lead and zinc from EAF dust on temperature of heating and holding: \blacklozenge – Zn; \bullet – Pb; 1 – average Zn; 2 – average Pb

Cl снижается до следов; содержание К уменьшается на 81 %; Pb – на 83,5 %. Снижение содержания цинка не превышает 5 %. Подтверждено преимущественное нахождение хлора в неорганических соединениях в виде NaCl, KCl, наряду с незначительным присутствием ZnCl, PbCl и PbCl₂ [21, 22]. Испарение хлоридов может приводить к загрязнению извлекаемых цветных металлов [28].

Экстраполяция экспериментальных данных показывает, что содержание свинца в рассматриваемом образце снижается до следов при нагреве пыли до температуры около 1483 К (максимальная температура нагрева образцов в муфельной печи составляла 1423 К).

Важно отметить, температурные интервалы извлечения цинка и свинца из пыли ДСП зависят от содержания в ней углерода и кислорода. Принятое при моделировании содержание кислорода в системе (а значит и значение отношения кислорода к углероду) может отличаться от реального, что возможно приведет к ошибке в выборе температурного режима селективного извлечения свинца и цинка для рассматриваемого состава пыли. Эти вопросы и наблюдаемое частичное извлечение цинка при низкой температуре требует дальнейших исследований.

Согласно экспериментальным данным, наиболее интенсивно удаление ДиФ протекает в температурном интервале 473 – 873 К. Поскольку разрушение ДиФ протекает при температурах свыше 1073 – 1123 К [29, 30], можно предположить, что наблюдается десорбция диоксинов и фуранов с поверхности пыли ДСП без их разрушения. В связи с этим, поиск технологий, направленных на сокращение эмиссии ДиФ в процессе электроплавки, становится более значимым.

Выводы

Выполнено термодинамическое моделирование процесса селективного извлечения цинка и свинца из пыли ДСП. Установлено, что наиболее благоприятные условия наблюдаются при отношении кислорода к углероду в пыли в диапазоне 12,7 – 25,0 (при содержании углерода не более 3 %). В этом случае извлечение цинка (его оксида) протекает при 1800 – 2050 К, извлечение свинца (оксида свинца) при 1350 – 1400 К.

Эксперименты в лабораторной муфельной печи подтвердили, что при нагреве пыли до 1423 К содержание в ней свинца уменьшается на 83,5 %. Снижение содержания цинка не превышает 5 %. Экстраполяция экспериментальных данных показывает, что содержание свинца в рассматриваемом образце снизится до следов при нагреве пыли до температуры около 1483 К.

Экспериментальные исследования в плазменной печи показали, что степень извлечения цинка при высоких температурах (2500 – 3000 К) превышает 99 %. Таким образом, использование плазменной технологии для переработки пыли ДСП, предварительно очищенной от свинца, позволит получить чистый цинковый продукт, наиболее востребованный для отрасли. Это повысит как производственную, так и экономическую эффективность переработки электросталеплавильной пыли, снизит нагрузку на экосистему. К тому же отказ от использования дополнительного восстановителя позволит существенно сократить эмиссию CO₂ – основного парникового газа.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Патрушов А.Е. Оценка технико-экономической эффективности пирометаллургической технологии переработки пылей электросталеплавильного производства // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2020. Т. 24. № 3. С. 672 – 683.
- Festus Fatai Adedoyin, Moses Iga Gumede, Festus Victor Bekun etc. Modelling coal rent, economic growth and CO₂ emissions: Does regulatory quality matter in BRICS economies? // Science of the Total Environment. 2020. Vol. 710. Article 136284.
- Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник / Под общ. ред. В.А. Рабиновича. – Л.: Изд-во «Химия», 1977. – 376 с.
- Porzio G.F., Colla V., Fornai B. etc. Process integration analysis and some economic-environmental implications for an innovative environmentally friendly recovery and pre-treatment of steel scrap // Applied Energy. 2016. Vol. 161. P. 656 – 672.
- Симомян Л.М., Алпатова А.А. Прогнозирование поведения цинка и свинца при выплавке электростали // Металлург. 2016. № 7. С. 36 – 37.
- Симомян Л.М., Демидова Н.В. Диоксины и фураны в цинкодержательной металлургической пыли: процессы формирования и поведение // Изв. вуз. Черная металлургия. 2019. Т. 62. № 7. С. 557 – 563.
- Симомян Л.М., Демидова Н.В. Изучение поведения диоксинов и фуранов в процессе удаления цинка и свинца из пыли ДСП // Изв. вуз. Черная металлургия. 2019. Т. 62. № 11. С. 840 – 845.
- Еланский Г.Н., Медведев М.Н. Диоксины – экологическая опасность // Сталь. 2000. № 2. С. 82 – 86.
- Караченцова А.Н., Пономарев А.Я. Проблемные вопросы обеспечения экологической безопасности при утилизации хлорорганических пестицидов // Модели, системы, сети в экономике, технике, природе и обществе. 2014. № 4. С. 208 – 213.
- Иванов А.И., Ляндрес М.Б., Прокофьев О.В. Производство магния. – М.: Металлургия, 1979. – 376 с.
- Stewart D.J.C., Barron A.R. Pyrometallurgical removal of zinc from basic oxygen steelmaking dust – A review of best available technology // Resources, Conservation & Recycling. 2020. Vol. 157. Article 104746.
- Halli P., Agarwal V., Partinen J. etc. Recovery of Pb and Zn from a citrate leach liquor of a roasted EAF dust using precipitation and solvent extraction // Separation and Purification Technology. 2020. Vol. 236. Article 116264.
- Siame M.C., Kaoma J., Hlabangana N. etc. An attainable region approach for the recovery of iron and zinc from electric arc furnace dust // South African Journal of Chemical Engineering. 2019. Vol. 27. P. 35 – 42.
- Xiaolong Lin, Zhiwei Peng, Jiaxing Yan etc. Pyrometallurgical recycling of electric arc furnace dust // Journal of Cleaner Production. 2017. Vol. 149. P. 1079 – 1100.
- Parsa Khanmohammadi Hazaveh, Saaid Karimi, Fereshteh Rashchi etc. Purification of the leaching solution of recycling zinc from the hazardous electric arc furnace dust through an as-bearing jarosite // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2020. Vol. 202. Article 110893.
- Lanzerstorfer C. Electric arc furnace (EAF) dust: Application of air classification for improved zinc enrichment in in-plant recycling // Journal of Cleaner Production. 2018. Vol. 174. P. 1 – 6.
- Al-harahsheh M., Al-Nu'airat J., Al-Otoom A. etc. Treatments of electric arc furnace dust and halogenated plastic wastes: A review // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2019. Vol. 7. No. 1. Article 102856.
- Omran M., Fabritius T. Effect of steelmaking dust characteristics on suitable recycling process determining: Ferrochrome converter (CRC) and electric arc furnace (EAF) dusts // Powder Technology. 2017. Vol. 308. P. 47 – 60.
- Пат. 2623509 RU. Устройство для селективного получения цинка и свинца из пыли электросталеплавильного производства / Симомян Л.М., Шкурко Е.Ф., Алпатова А.А.; заявл. 23.06.16; опубл. 27.06.17. Бюл. № 18.
- Пат. 2710250 RU. Способ безуглеродного селективного извлечения цинка и свинца из пыли электросталеплавильного производства и устройство для его реализации / Симомян Л.М., Демидова Н.В.; заявл. 24.07.19; опубл. 25.12.19. Бюл. № 36.
- Bruckard W.J., Davey K.J., Rodopoulos T. etc. Water leaching and magnetic separation for decreasing the chloride level and upgrading the zinc content of EAF steelmaking baghouse dusts // Int. Journal of Mineral Processing. 2005. No. 75. P. 1 – 20.
- Wei-Sheng Chen, Yun-Hwei Shen, Min-Shing Tsai, Fang-Chih Chang. Removal of chloride from electric arc furnace dust // Journal of Hazardous Materials. 2011. No.190. P. 639 – 644.
- Трусов Б.Г. Программная система TERRA для моделирования фазовых и химических равновесий // Тез. докл. XIV Междунар. конф. по химической термодинамике. – СПб: НИИ Химии СПбГУ, 2002. С. 483.
- Марченко Н.В., Вершинина Е.П., Гильдебрандт Э.М. Металлургия тяжелых цветных металлов: электрон. учеб. пособие [Электронный ресурс]. – Красноярск: ИПК СФУ, 2009. URL: <https://c-metal.ru/image/catalog/books/Marchenko.pdf> (дата обращения 04.07.2020).
- Демидова Н.В. Исследование поведения цинка, свинца, диоксинов и фуранов при термической обработке металлургической пыли: Дис. магистра. – М.: МИСиС, 2019. – 119 с.
- ГН 2.1.7.3298–15. Ориентировочные допустимые концентрации (ОДК) полихлорированных дибензо-*h*-диоксинов и дибензофуранов (в пересчете на 2,3,7,8-тетрахлордibenзо-пара-диоксин

и его аналоги) в почве населенных мест, сельскохозяйственных угодий и промышленной площадки. URL: <http://docs.cntd.ru/document/420306463> (дата обращения 04.06.2020).

27. Рыкалин Н.Н., Николаев А.В., Горонков О.А. Расчет плотности тока в анодном пятне дуги // Теплофизика высоких температур. 1971. Т. 9. № 5. С. 981 – 985.
28. Walburga Keglevich de Buzin P.J., Heck N.C., Faria Vilela A.C. EAF dust: An overview on the influences of physical, chemical and mineral features in its recycling and waste incorporation routes // Journal of Materials Research & Technology. 2016. No. 4. P. 194 – 202.

29. Antunes P., Viana P., Vinhas T. etc. Emission profiles of polychlorinated dibenzodioxins, polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs), dioxin-like PCBs and hexachlorobenzene (HCB) from secondary metallurgy industries in Portugal // Chemosphere. 2012. Vol. 88. No. 11. P. 1332 – 1339.
30. Davy C.W. Legislation with respect to dioxins in the workplace // Environment Int. 2004. Vol. 30. No. 2. P. 219 – 233.

Поступила в редакцию 29 июля 2020 г.

После доработки 29 июля 2020 г.

Принята к публикации 7 августа 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. VOL. 63. NO. 8, PP. 631–638.

SELECTIVE EXTRACTION OF CARBON-FREE ZINC AND LEAD FROM EAF-DUST

L.M. Simonyan, N.V. Demidova

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

Abstract. In electric-arc furnace dust zinc content can reach 43 %, lead content can reach 4 %. The content of ecotoxicants such as dioxins and furans (D&F) adsorbed on dust particles achieve 500 ng/kg of dust. Generally, zinc and lead are reduced from their oxides by dint of carbon (an average of 500 kg/t dust). The results of thermodynamic calculations and experimental studies have shown that these metals can be extracted from dust without the participation of carbon or at its low content (less than 3 %) [1]. Temperature of about 1400 K is required to extract lead, and about 2000 K is required for zinc extraction. The temperatures of their extraction depend on the dust composition, in particular, on the content of carbon, chlorine and the O/C ratio [2]. They can also depend on phase and dispersed composition of the dust. A physicochemical analysis of the dust formation processes in electric arc furnaces (EAF) has been carried out, the composition and properties of dust have been investigated, and experimental studies of the zinc and lead selective extraction process in laboratory conditions have been led. A dust processing technology has been developed and the possible innovative potential of the expected results has been assessed. The approaches we propose are based on the study of a continuous two-stage process of carbon-free and zinc and lead selective extraction from EAF dust of different composition. One of the main results of the work, along with the creation of a technology that ensures the selective zinc and lead extraction up to 99 %, is the development of a process for neutralizing EAF dust from D&F to an environmentally safe level.

Keywords: ferrous metallurgy, non-ferrous metals, steel dust, electric-arc furnace dust (EAF dust, EAFD), carbon-free process, selective extraction, evaporation, zinc, lead, iron, secondary resources, resource saving, pollutants, hazard class, environmental safety.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-8-631-638

REFERENCES

1. Patrushov A.E. Technical and economic efficiency evaluation of pyrometallurgical technology for EAF dust processing. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2020, vol. 24, no. 3, pp. 672–683. (In Russ.).
2. Festus Fatai Adedoyin, Moses Iga Gumede, Festus Victor Bekun etc. Modelling coal rent, economic growth and CO₂ emissions: Does regulatory quality matter in BRICS economies? *Science of the Total Environment*. 2020, vol. 710, article 136284.
3. Rabinovich V.A., Khavin Z.Ya. *Kratkii khimicheskii spravochnik* [A short chemical reference book]. Rabinovich V.A. ed. Leningrad: Izdatel'stvo “Kimiya”, 1977, 376 p. (In Russ.).
4. Porzio G.F., Colla V., Fornai B. etc. Process integration analysis and some economic-environmental implications for an innovative

environmentally friendly recovery and pre-treatment of steel scrap. *Applied Energy*. 2016, vol. 161, pp. 656–672.

5. Simonyan L.M., Alpatova A.A. Prediction of zinc and lead behavior during steel electric smelting. *Metallurgist*. 2016, vol. 60, no. 7-8, pp. 676-678.
6. Simonyan L.M., Demidova N.V. Dioxins and furans in zinc-containing metallurgical dust: behavior and formation processes. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019, vol. 62, no. 7, pp. 557–563. (In Russ.).
7. Simonyan L.M., Demidova N.V. Dioxins and furans` behavior in the process of zinc and lead removing from EAF dust. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019, vol. 62, no. 11, pp. 840–845. (In Russ.).
8. Elanskii G.N., Medvedev M.N. Dioxins – ecological hazard. *Stal'*. 2000, no. 2, pp. 82–86. (In Russ.).
9. Karachentsova A.N., Ponomarev A.Ya. Problematic issues of ensuring environmental safety in the disposal of organochlorine pesticides. *Modeli, sistemy, seti v ekonomike, tekhnike, prirode i obshchestve*. 2014, no. 4, pp. 208–213. (In Russ.).
10. Ivanov A.I., Lyandres M.B., Prokof'ev O.V. *Proizvodstvo magniya* [Magnesium production]. Moscow: Metallurgiya, 1979, 376 p. (In Russ.).
11. Stewart D.J.C., Barron A.R. Pyrometallurgical removal of zinc from basic oxygen steelmaking dust – A review of best available technology. *Resources, Conservation & Recycling*. 2020, vol. 157, article 104746.
12. Halli P., Agarwal V., Partinen J. etc. Recovery of Pb and Zn from a citrate leach liquor of a roasted EAF dust using precipitation and solvent extraction. *Separation and Purification Technology*. 2020, vol. 236, article 116264.
13. Siame M.C., Kaoma J., Hlabangana N. etc. An attainable region approach for the recovery of iron and zinc from electric arc furnace dust. *South African Journal of Chemical Engineering*. 2019, vol. 27, pp. 35–42.
14. Xiaolong Lin, Zhiwei Peng, Jiaying Yan etc. Pyrometallurgical recycling of electric arc furnace dust. *Journal of Cleaner Production*. 2017, vol. 149, pp. 1079–1100.
15. Parsa Khanmohammadi Hazaveh, Saeid Karimi, Fereshteh Rashchi etc. Purification of the leaching solution of recycling zinc from the hazardous electric arc furnace dust through an as-bearing jarosite. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2020, vol. 202, article 110893.
16. Lanzerstorfer C. Electric arc furnace (EAF) dust: Application of air classification for improved zinc enrichment in in-plant recycling. *Journal of Cleaner Production*. 2018, vol. 174, pp. 1–6.
17. Al-harshsheh M., Al-Nu'airat J., Al-Otoom A. etc. Treatments of electric arc furnace dust and halogenated plastic wastes: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019, vol. 7, no. 1, article 102856.
18. Omran M., Fabritius T. Effect of steelmaking dust characteristics on suitable recycling process determining: Ferrochrome converter

- (CRC) and electric arc furnace (EAF) dusts. *Powder Technology*. 2017, vol. 308, pp. 47–60.
19. Simonyan L.M., Shkurko E.F., Alpatova A.A. *Ustroistvo dlya selektivnogo polucheniya tsinka i svintsa iz pyli elektrostalelavil'nogo proizvodstva* [Device for selective obtaining zinc and lead from EAF dust]. Patent RF no. 2623509 MPK C22B7/02. *Bulleten' izobretenii*. 2017, no 33. (In Russ.).
 20. Simonyan L.M., Demidova N.V. *Sposob bezuglerodnogo selektivnogo izvlecheniya tsinka i svintsa iz pyli elektrostalelavil'nogo proizvodstva i ustroistvo dlya ego realizatsii* [Method of carbon-free selective extraction of zinc and lead from EAF dust and device for its implementation]. Patent RF no. 2710250 MPK C22B 7/02, F27B 17/00. *Bulleten' izobretenii*. 2019, no 33. (In Russ.).
 21. Bruckard W.J., Davey K.J., Rodopoulos T., Woodcock J.T., Italiano J. Water leaching and magnetic separation for decreasing the chloride level and upgrading the zinc content of EAF steelmaking baghouse dusts. *Int. Journal of Mineral Processing*. 2005, no. 75, pp. 1–20.
 22. Wei-Sheng Chen, Yun-Hwei Shen, Min-Shing Tsai, Fang-Chih Chang. Removal of chloride from electric arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials*. 2011, no. 190, pp. 639–644.
 23. Trusov B.G. TERRA software system for modeling phase and chemical equilibria. In: *Tez. dokl. XIV Mezhd. konf. po khim. termodinamike* [Abstracts of the XIV Int. Conf. on Chemical Thermodynamics]. St. Petersburg: NII Khimii SPbGU, 2002, p. 483. (In Russ.).
 24. Marchenko N.V. *Metallurgiya tyazhelykh tsvetnykh metallov* [Metallurgy of heavy non-ferrous metals]. Available at URL: <https://c-metal.ru/image/catalog/books/Marchenko.pdf> (Accessed 04.07.2020). (In Russ.).
 25. Demidova N.V. *Issledovanie povedeniya tsinka, svintsa, dioksinov i furanov pri termicheskoi obrabotke metallurgicheskoi pyli: Dis. magistra* [Study of the behavior of zinc, lead, dioxins and furans during heat treatment of metallurgical dust: Master's diss.]. Moscow: MISiS, 2019, 119 p. (In Russ.).
 26. GN 2.1.7.3298–15. *Orientirovochnye dopustimye kontsentratsii (ODK) polikhlorirovannykh dibenzo-n-dioksinov i dibenzofuranov (v pereschete na 2,3,7,8-tetrakhlordibenzo-para-dioksin i ego analogi) v pochve naseleennykh mest, sel'skokhozyaistvennykh ugo-*
dii i promyshlennoi ploshchadki [GN 2.1.7.3298-15. Approximate permissible concentrations (APC) of polychlorinated dibenzo-*n*-dioxins and dibenzofurans (in terms of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*para*-dioxin and its analogs) in the soil of populated areas, agricultural land and industrial sites]. Available at URL: <http://docs.cntd.ru/document/420306463> (Accessed 04.06.2020). (In Russ.).
 27. Rykalin N.N., Nikolaev A.V., Goronkov O.A. Calculation of current density in anode arc spot. *Teplofizika vysokikh temperatur*. 1971, vol. 9, no. 5, pp. 981–985. (In Russ.).
 28. Walburga Keglevich de Buzin P.J., Heck N.C., Faria Vilela A.C. EAF dust: An overview on the influences of physical, chemical and mineral features in its recycling and waste incorporation routes. *Journal of Materials Research & Technology*. 2016, no. 4, pp. 194–202.
 29. Antunes P., Viana P., Vinhas T. etc. Emission profiles of polychlorinated dibenzodioxins, polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs), dioxin-like PCBs and hexachlorobenzene (HCB) from secondary metallurgy industries in Portugal. *Chemosphere*. 2012, vol. 88, no. 11, pp. 1332–1339.
 30. Davy C.W. Legislation with respect to dioxins in the workplace. *Environment Int.* 2004, vol. 30, no. 2, pp. 219–233.
- Funding.** The work was financially supported by the Fund for the Promotion of Innovations within the framework of the program “UMNIK”, contract No. 12699GU/2017.
- Information about the authors:**
- L.M. Simonyan**, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection (lmsimonyan@yandex.ru)
- N.V. Demidova**, Postgraduate of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection (ndemidova_n@mail.ru)

Received July 29, 2020
 Revised July 29, 2020
 Accepted August 7, 2020

УДК 621.77.621.892.(03)

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЗИЧЕСКОГО КОЭФФИЦИЕНТА ТРЕНИЯ ПРИ ХОЛОДНОЙ ПРОКАТКЕ МЕТОДАМИ ПРИНУДИТЕЛЬНОГО ТОРМОЖЕНИЯ ПОЛОСЫ И КРУТЯЩЕГО МОМЕНТА

Василев Я.Д., д.т.н., профессор кафедры «Обработка металлов давлением» (rz90@i.ua)

Национальная металлургическая академия Украины
(49600, Украина, Днепр, пр. Гагарина, 4)

Аннотация. В работе представлены результаты сравнительного исследования точности определения физического коэффициента трения при холодной прокатке методами принудительного торможения полосы f_Q и крутящего момента f_M , предложенные И.М. Павловым и Д. Блендом совместно с Г. Фордом. Сравнимые методы имеют достаточное теоретическое обоснование, что способствовало их широкому применению. Они основаны на экспериментальном измерении силы торможения заднего конца полосы Q , равнодействующей нормальных сил при прокатке N и крутящего момента M . Показано, что из-за приближенного определения положения точки приложения равнодействующей силы прокатки на дуге контакта значения коэффициента трения по методу принудительного торможения полосы получаются всегда завышенными. Метод крутящего момента лишен этого недостатка. Выполнено сравнительное экспериментальное исследование физического коэффициента трения при холодной прокатке с применением технологической смазки в лабораторных условиях. Установлено, что при прочих равных условиях значения коэффициента трения по методу принудительного торможения полосы являются в 1,25 – 1,40 раза более высокими, чем по методу крутящего момента, подтвердив тем самым справедливость теоретических выводов. Показано, что метод крутящего момента является более точным, чем метод принудительного торможения полосы и относится к числу наиболее надежных методов определения физического коэффициента трения при холодной прокатке.

Ключевые слова: физический коэффициент трения, эксперимент, метод, холодная прокатка, сила торможения, крутящий момент, точка приложения равнодействующей, точность.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-8-639-643

В соответствии с законом Амонтона физический коэффициент трения f в условиях однозначного скольжения представляет собой отношение силы трения T к нормальной силе N [1 – 4]:

$$F = \frac{T}{N}. \quad (1)$$

Под термином коэффициент трения f при прокатке подразумевают некое среднее значение данного параметра для всего очага деформации [5 – 10]. Коэффициент трения оказывает большое влияние на все параметры процесса холодной прокатки, поэтому получение точных данных о его величине актуально.

Теоретическое определение коэффициента трения при прокатке в настоящее время невозможно. В связи с этим о коэффициенте трения при прокатке судят только по экспериментальным данным [2, 3, 5, 8 – 11]. Практически все известные методы экспериментального исследования коэффициента трения при прокатке, а их около 20, описаны подробно в работах [1, 7, 9 – 12]. Опубликованные в литературе данные о коэффициенте трения при холодной прокатке получены давно и должны быть расширены [6, 12 – 14]. Нуждаются в критическом осмыслении и совершенствовании и сами методы экспериментального определения коэффициента трения при прокатке. Отсутствуют также прием-

лемые модели для прогнозирования коэффициента трения при холодной прокатке [2, 6, 14, 15], поэтому при выполнении технологических расчетов величину этого параметра обычно выбирают из имеющихся экспериментальных данных или просто назначают, что недопустимо. Имеются также спорные вопросы и разные взгляды по контактному трению [16 – 21] в связи с использованием коэффициента трения в моделях напряжений трения при прокатке, несмотря на то, что определенный положительный опыт в этом направлении уже имеется [14, 22, 23].

Настоящая работа посвящена сравнительному исследованию точности определения физического коэффициента трения при холодной прокатке методами принудительного торможения полосы f_Q и крутящего момента f_M . Эти методы предложены соответственно И.М. Павловым [1, 2] и Д. Блендом совместно с Г. Фордом [2, 5, 9, 11]. Они имеют достаточное теоретическое обоснование и основаны на экспериментальном измерении силовых параметров прокатки в условиях однозначного скольжения, поэтому результаты определения коэффициента обоими методами должны совпадать. Однако опыт показывает, что значения коэффициента трения по методу принудительного торможения полосы f_Q получаются всегда более высокими, чем по методу крутящего момента f_M . Ниже дан теоретический анализ причин отмеченного несоответствия.

Для определения коэффициентов трения f_Q и f_M авторами рекомендованы следующие формулы [1, 2, 5, 9, 11]:

$$f_Q = \frac{Q}{2N} + \operatorname{tg}\left(\frac{\alpha}{2}\right); \quad (2)$$

$$f_M = \frac{M}{NR}, \quad (3)$$

где Q – сила торможения полосы; N – равнодействующая нормальных сил при прокатке; M – «чистый» крутящий момент на бочке одного валка при симметричном процессе прокатки, когда опережение равно нулю; α – угол контакта полосы с валком; R – радиус валка.

В действительности при проведении экспериментов измеряют не силу N , а вертикальную составляющую силы прокатки P_B при отсутствии опережения. Поэтому на практике при определении коэффициента трения по этим методам пользуются несколько иной записью приведенных выше формул:

$$f_Q = \frac{Q}{2P_B} + \operatorname{tg}\left(\frac{\alpha}{2}\right); \quad (4)$$

$$f_M = \frac{M}{P_B R}. \quad (5)$$

Формула (4) получена при допущении, что точка приложения равнодействующей силы прокатки находится посередине длины очага деформации и характеризуется углом $\alpha/2$. При прокатке с тормозящей силой Q , т. е. с задним натяжением, положение этой точки смещается ближе к сечению выхода металла из валков [6, 8, 9, 14] и характеризуется уже углом $\varphi < (\alpha/2)$ [6, 8, 12, 14]. В связи с этим формулу (4) следует записывать в виде

$$f_Q = \frac{Q}{2P_B} + \operatorname{tg} \varphi. \quad (6)$$

Величину угла φ определяли аналитически. Пользуясь схемой действия сил при симметричном процессе прокатки, когда к заднему концу полосы приложена тормозящая сила Q (см. рисунок), записали следующую зависимость для определения крутящего момента на одном валке:

$$M = Pa = PR \sin(\varphi + \Theta), \quad (7)$$

откуда

$$\begin{aligned} \varphi &= \arcsin\left(\frac{M}{PR}\right) - \Theta = \\ &= \arcsin\left(\frac{M}{R} \sqrt{P_B^2 + P_r^2}\right) - \operatorname{arctg}\left(\frac{P_r}{P_B}\right), \end{aligned} \quad (8)$$

где P , P_r , P_B – равнодействующая сила прокатки и ее горизонтальная и вертикальная составляющие соответ-

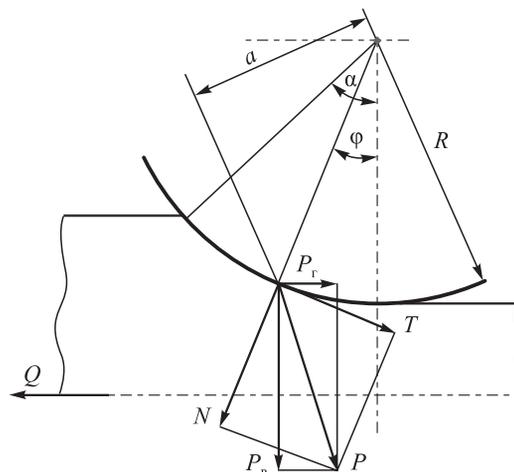


Схема действия сил при прокатке с задним натяжением

Scheme of the forces action during rolling with a back tension

венно; a – плечо силы P ; Θ – угол, характеризующий ее отклонение от вертикали.

В момент, непосредственно предшествующий выклиниванию зоны опережения, $P_r = 0,5Q$, $P = \sqrt{P_B^2 + 0,25Q^2}$, поэтому выражение (8) представлено в виде

$$\varphi = \arcsin\left(\frac{M}{R} \sqrt{P_B^2 + 0,25Q^2}\right) - \operatorname{arctg}\left(\frac{0,5Q}{P_B}\right). \quad (9)$$

Таким образом, величина угла φ , характеризующая положение точки приложения силы P при выклинивании зоны опережения, определяется только силовыми параметрами, что логично и корректно [8, 14]. После подстановки (9) в (6) получим новую и более точную запись формулы для определения коэффициента трения методом торможения полосы:

$$\begin{aligned} f_Q &= \frac{0,5Q}{P_B} + \operatorname{tg}\left[\arcsin\left(\frac{M}{R} \sqrt{P_B^2 + 0,25Q^2}\right) - \right. \\ &\quad \left. - \operatorname{arctg}\left(\frac{0,5Q}{P_B}\right)\right]. \end{aligned} \quad (10)$$

Эта формула физически обоснована и точнее формулы И.М. Павлова (4). Однако для ее реализации требуется измерять уже не два, а три параметра: P_B , Q , M . В этом смысле она характеризует уже возможности нового, комбинированного метода определения коэффициента трения f_{QM} . При этом очевидно, что $f_{QM} = f_Q$. В условиях холодной прокатки тригонометрические функции, входящие в формулу (10), пренебрежимо малы. Если также пренебречь вторым членом подкоренного выражения, то она приводится к виду (5). Это означает, что формулы (5), (6) и (10) равноценны, следовательно, и экспериментальные значения физического коэффициента трения по методам принудительного торможения и крутящего момента одинаковы.

Приведены результаты экспериментального исследования физического коэффициента трения по сравнимым методам, полученные в соответствии с методиками, изложенными в работах [2, 5]. Прокатывали предварительно наклепанные ($\epsilon_{пр} = 0,05 - 0,50$) образцы $1,5 \times 50 \times 500$ мм из стали 08пс с применением высокоэффективных технологических смазок на лабораторном стане, оснащённом валками диаметром 133,3 мм. Твердость и шероховатость поверхности валков, изготовленных из хромистой стали, составила 90 Hsh и $R_a = 0,6$ мкм. Результаты определения физического коэффициента трения f_Q, f_M и f_{QM} по формулам (4), (5), (6), (10) (последние две формулы идентичны) представлены в таблице. Для удобства анализа в этой таблице, наряду с исходными данными, приведены также численные значения отношений f_Q/f_M и $\varphi/0,5\alpha$. Угол контакта α в формуле (4) рассчитывали с учетом упругого сжатия валков на основе известного решения Хитчкока [8, 9, 12]. Величину угла φ вычисляли по формуле (9).

Из таблицы видно, что экспериментальные значения физического коэффициента трения по методу принуди-

тельного торможения f_Q во всем диапазоне исследованных условий прокатки превышают значения коэффициента трения, полученные по крутящему моменту f_M в 1,25 – 1,40 раза и более. Отмеченные превышения являются следствием завышенных значений второго слагаемого правой части формулы (4), поскольку $0,5\alpha \gg \varphi$. В случае использования корректного решения для вычисления угла φ с учетом влияния натяжения, т. е. формулы (9), точность определения физического коэффициента трения по методу торможения полосы повышается. Это подтверждается тем, что значения физического коэффициента трения, полученные методом крутящего момента f_M и комбинированным методом f_{QM} , практически совпадают.

Выводы. На основании сравнительного теоретического и экспериментального исследования физического коэффициента трения при холодной прокатке методами принудительного торможения f_Q и крутящего момента f_M установлено, что из-за отсутствия учета влияния натяжения на положение точки приложения равнодействующей силы прокатки значения коэффициента трения по методу принудительного торможения f_Q получаются

Результаты сравнительного экспериментального исследования физического коэффициента трения при холодной прокатке методами принудительного торможения полосы f_Q , крутящего момента f_M и комбинированным методом f_{QM}

Results of a comparative experimental study of physical friction coefficient during cold rolling by the methods of forced strip braking f_Q , torque method f_M , and the combined method f_{QM}

Технологическая смазка	Параметры прокатки при проведении исследований									Коэффициент трения			f_Q/f_M
	$\epsilon_{пр}$	Δh , мм	ϵ	Q , кН	P_B , кН	M , кН·м	$0,5\alpha$, рад	φ , рад	$\varphi/0,5\alpha$	f_Q	f_M	f_{QM}	
Полимеризированное хлопковое масло	0,05	0,19	0,127	11,30	90,6	0,795	0,0241	0,0036	0,149	0,0864	0,0658	0,0656	1,31
	0,05	0,20	0,133	10,40	92,1	0,704	0,0249	0,0012	0,048	0,0820	0,0583	0,0583	1,43
	0,05	0,24	0,160	10,50	103,0	0,832	0,0266	0,0086	0,323	0,0787	0,0606	0,0605	1,30
	0,05	0,21	0,140	10,80	95,1	0,765	0,0253	0,0037	0,146	0,0821	0,0604	0,0603	1,36
	0,50	0,16	0,107	10,48	140,0	0,780	0,0207	0,0044	0,213	0,0571	0,0418	0,0418	1,39
	0,50	0,17	0,113	10,10	153,5	0,842	0,0213	0,0083	0,390	0,0542	0,0411	0,0411	1,32
	0,50	0,12	0,080	10,80	151,8	0,806	0,0173	0,0036	0,208	0,0529	0,0399	0,0399	1,33
	0,50	0,15	0,100	11,07	151,8	0,812	0,0196	0,0037	0,189	0,0561	0,0401	0,0401	1,40
	0,50	0,20	0,133	10,48	158,7	0,900	0,0235	0,0095	0,404	0,0565	0,0424	0,0424	1,33
	0,50	0,20	0,133	11,15	151,8	0,852	0,0236	0,0056	0,237	0,0603	0,0421	0,0421	1,43
	0,50	0,17	0,113	11,30	144,5	0,815	0,0214	0,0035	0,164	0,0605	0,0423	0,0423	1,43
	0,50	0,16	0,107	10,80	145,5	0,801	0,0206	0,0044	0,214	0,0577	0,0413	0,0413	1,40
Брайтсток	0,28	0,22	0,147	13,96	132,2	1,100	0,0254	0,0099	0,398	0,0782	0,0627	0,0626	1,25
	0,28	0,21	0,140	13,96	127,3	1,065	0,0248	0,0083	0,335	0,0796	0,0631	0,0630	1,26
	0,28	0,24	0,160	13,73	132,2	1,080	0,0267	0,0093	0,292	0,0786	0,0613	0,0612	1,28
	0,28	0,19	0,127	14,93	132,2	1,090	0,0232	0,0055	0,237	0,0797	0,0620	0,0619	1,29
	0,43	0,22	0,147	16,65	153,0	1,190	0,0251	0,0043	0,171	0,0795	0,0625	0,0624	1,27
	0,43	0,23	0,153	16,40	153,0	1,210	0,0258	0,0063	0,244	0,0795	0,0637	0,0636	1,25
	0,43	0,24	0,161	15,90	153,0	1,185	0,0266	0,0066	0,248	0,0792	0,0623	0,0621	1,27
	0,43	0,25	0,167	14,93	151,0	1,220	0,0271	0,0099	0,365	0,0761	0,0611	0,0610	1,25

всегда завышенными и должны рассматриваться как приближенные. Метод крутящего момента лишен указанного недостатка. Он обеспечивает получение более точных и надежных данных о величине физического коэффициента трения при холодной прокатке, что позволяет рекомендовать его в качестве основного метода для экспериментального определения данного параметра.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Павлов И.М. Теория прокатки. – М.: Металлургиздат, 1950. – 610 с.
2. Грудев А.П. Внешнее трение при прокатке. – М.: Металлургия, 1973. – 288 с.
3. Павлов И.М., Шелест А.Е. Исследование коэффициента трения при прокатке титана и его сплавов // Научные доклады высшей школы. 1959. № 1. С. 105 – 112.
4. Тарновский И.Я., Леванов А.Н., Поксеваткин М.И. Контактные напряжения при пластической деформации. – М.: Металлургия, 1966. – 279 с.
5. Грудев А.П., Зильберг Ю.В., Тилик В.Т. Трение и смазки при обработке металлов давлением: Справ. изд. – М.: Металлургия, 1982. – 312 с.
6. Грудев А.П. Теория прокатки. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Интермет Инжиниринг, 2001. – 280 с.
7. Грудев А.П. Современные методы исследования внешнего трения при прокатке // Теория прокатки: Матер. конф. по теоретическим вопросам прокатки. – М.: Металлургиздат, 1962. С. 82 – 100.
8. Целиков А.И., Никитин Г.С., Рокотян С.Е. Теория продольной прокатки. – М.: Металлургия, 1980. – 320 с.
9. Робертс В. Холодная прокатка стали / Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1982. – 544 с.
10. Смирнов В.С. Теория прокатки. – М.: Металлургия, 1967. – 460 с.
11. Bland D.R., Ford H. The calculation of roll force and torque in cold strip rolling with tensions // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. 1948. Vol. 159. No. 1. P. 144 – 163.
12. Василев Я.Д., Минаев А.А. Теория продольной прокатки: Учебник для магистрантов вузов. – Донецк: УНИТЕХ, 2010. – 456 с.
13. Лаптев А.М., Ткаченко Я.Ю., Жабин В.И. Построение диаграммы для определения коэффициента трения в формуле Леванова по методу осадки кольца // Обработка металлов давлением: Сб. науч. тр. – Краматорск: ДГМА, 2011. № 3(28). С. 129 – 132.
14. Василев Я.Д. Основы теории продольной холодной прокатки // Пластическая деформация металлов: Коллективная монография. – Днепропетровск: Акцент ПП, 2014. С. 107 – 125.
15. Управление качеством тонколистового проката // В.Л. Мазур, А.М. Сафьян, И.Ю. Приходько, А.И. Яценко. – К.: Техника, 1997. – 384 с.
16. Хайкин Б.Е. Модель трения в условиях обработки металлов давлением // Изв. вуз. Черная металлургия. 1982. № 9. С. 57 – 61.
17. Хайкин Б.Е. Операционалистический подход к проблеме трения в условиях обработки металлов давлением // Изв. вуз. Черная металлургия. 2000. № 11. С. 26 – 27.
18. Леванов А.Н. Состояние и перспективы исследований контактного трения в процессах обработки металлов давлением // Сталь. 2000. № 9. С. 31 – 35.
19. Зильберг Ю.В. Закон и модели пластического трения // Изв. вуз. Черная металлургия. 2000. № 11. С. 22 – 24.
20. Хайкин Б.Е. Рецензия на статью Ю.В. Зильберга «Закон и модели пластического трения» // Изв. вуз. Черная металлургия. 2000. № 11. С. 24 – 25.
21. Огинский И.К. Спорные положения и противоречия современной теории прокатки // Пластическая деформация металлов: Коллективная монография. – Днепропетровск: Акцент ПП, 2014. С. 131 – 141.
22. Василев Я.Д., Дементенко А.В. Модель напряжений трения при тонколистовой прокатке // Изв. вуз. Черная металлургия. 2002. № 5. С. 19 – 23.
23. Василев Я.Д., Завгородний М.И., Самокиш Д.Н. Исследование положения максимума контактных нормальных напряжений относительно нейтрального сечения при холодной прокатке // Изв. вуз. Черная металлургия. 2014. № 4. С. 21 – 24.

Поступила в редакцию 27 апреля 2018 г.
После доработки 25 сентября 2018 г.
Принята к публикации 15 июня 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. VOL. 63. NO. 8, PP. 639–643.

ACCURACY OF DETERMINING THE PHYSICAL FRICTION COEFFICIENT AT COLD ROLLING BY METHODS OF STRIP FORCED BRAKING AND TORQUE MOMENT

Ya.D. Vasilev

National Metallurgical Academy of Ukraine, Dnipro, Ukraine

Abstract. The paper presents a comparative study of the accuracy of determining the physical friction coefficient during cold rolling by the methods of forced strip braking f_Q and torque f_M , proposed by I.M. Pavlov and D. Bland together with G. Ford. The compared methods have a sufficient theoretical basis, which contributed to their widespread use. They are based on experimental measurement of the braking force of the rear end of the strip Q , the resultant of normal rolling forces N and torque M . It is shown that, because of the approximate determination of position of the point of resultant rolling force application on the contact arc, the friction coefficient values are always overstated when determined by the method of forced strip braking. The method of torque moment is devoid of this shortcoming. It provides more accurate and reliable data on the value of the physical friction coefficient at cold rolling and allows us to recommend it as the main method for the experimental determination of this parameter. A comparative experimental study of the physical friction coefficient was performed

during cold rolling using technological lubrication under laboratory conditions. It is established that, other things being equal, the values of the friction coefficient found by the method of forced strip braking are 1.25 – 1.40 times higher than by the torque method, thereby confirming the validity of theoretical conclusions. It is shown that the torque method is more accurate than the method of strip forced braking and is one of the most reliable methods for determining the physical coefficient of friction during cold rolling.

Keywords: physical friction coefficient, experiment, method, cold rolling, brake force, torque, point of the application of the resultant of the point of application, accuracy.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-8-639-643

REFERENCES

1. Pavlov I.M. *Teoriya prokatki* [Theory of rolling]. Moscow: Metallurgizdat, 1950, 610 p. (In Russ.).
2. Grudev A.P. *Vneshnee trenie pri prokatke* [External friction at rolling]. Moscow: Metallurgiya, 1973, 288 p. (In Russ.).

3. Pavlov I.M., Shelest A.E. Investigation of the friction coefficient at rolling of titanium and its alloys. *Nauchnye doklady vysshei shkoly*. 1959, no. 1, pp. 105–112. (In Russ.).
4. Tarnovskii I.Ya., Levanov A.N., Poksevatkin M.I. *Kontaktnye napryazheniya pri plasticheskoi deformatsii* [Contact stresses during plastic deformation]. Moscow: Metallurgiya, 1966, 279 p. (In Russ.).
5. Grudev A.P., Zil'berg Yu.V., Tilik V.T. *Trenie i smazki pri obrabotke metallov davleniem. Sprav. izd.* [Friction and lubrication in metal forming. Reference book]. Moscow: Metallurgiya, 1982, 312 p.
6. Grudev A.P. *Teoriya prokatki* [Theory of rolling]. Moscow: Intermet Inzhiniring, 2001, 280 p. (In Russ.).
7. Grudev A.P. Modern methods of investigating external friction during rolling. In: *Teoriya prokatki: Materialy konferentsii po teoreticheskim voprosam prokatki* [Theory of rolling: Proceedings of the Conf. on Theoretical Rolling Issues]. Moscow: Metallurgizdat, 1962, pp. 82–100. (In Russ.).
8. Tselikov A.I., Nikitin G.S., Rokotyanyan S.E. *Teoriya prodol'noi prokatki* [Theory of longitudinal rolling]. Moscow: Metallurgiya, 1980, 320 p. (In Russ.).
9. Roberts William L. *Cold rolling of steel*. New York; Basel: Marcel Dekker, Inc., 1978. (Russ. ed.: Roberts W.L. *Kholodnaya prokatka stali*. Moscow: Metallurgiya, 1982, 544 p.).
10. Smirnov V.S. *Teoriya prokatki* [Theory of rolling]. Moscow: Metallurgiya, 1967, 460 p. (In Russ.).
11. Bland D.R., Ford H. The calculation of roll force and torque in cold strip rolling with tensions. *Proceeding of the Institution of Mechanical Engineers*. 1948, vol. 159, no. 1, pp. 144–163.
12. Vasilev Ya.D., Minaev A.A. *Teoriya prodol'noi prokatki. Uchebnik dlya magistrantov VUZov* [Theory of longitudinal rolling. Textbook for master students]. Donetsk: UNITEKh, 2010, 456 p. (In Russ.).
13. Laptev A.M., Tkachenko Ya.Yu., Zhabin V.I. Construction of a diagram for determining the friction coefficient by Levanov formula by the method of ring shrink-off. In: *Obrabotka metallov davleniem: Sbornik nauchnykh trudov* [Metal forming. Coll. of sci. papers]. Kramatorsk: DGMA, 2011, no. 3(28), pp. 129–132. (In Russ.).
14. Vasilev Ya.D. Fundamentals of the theory of longitudinal cold rolling. In: *Plasticheskaya deformatsiya metallov: Kollektivnaya monografiya* [Plastic deformation of metals: Collective monograph]. Dnepropetrovsk: Aktsent PP, 2014, pp. 107–125. (In Russ.).
15. Mazur V.L., Saf'yan A.M., Prikhod'ko I.Yu., Yatsenko A.I. *Upravlenie kachestvom tonkolistovogo prokata* [Quality management of thin sheet metal]. Kiev: Tekhnika, 1997, 384 p. (In Russ.).
16. Khaikin B.E. Model of friction in conditions metal forming. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1982, no. 9, pp. 57–61. (In Russ.).
17. Khaikin B.E. Operational approach to the problem of friction in conditions of metal forming. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2000, no. 11, pp. 26–27. (In Russ.).
18. Levanov A.N. State and perspectives of research of contact friction in metal forming processes. *Stal'*. 2000, no. 9, pp. 31–35. (In Russ.).
19. Zil'berg Yu.V. Rules and models of external friction. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2000, no. 11, pp. 22–24. (In Russ.).
20. Khaikin B.E. Review of the article Yu.V. Zilberg "Rules and models of external friction". *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2000, no. 11, pp. 24–25. (In Russ.).
21. Oginskii I.K. Controversial provisions and contradictions of modern rolling theory. In: *Plasticheskaya deformatsiya metallov: Kollektivnaya monografiya* [Plastic deformation of metals: Collective monograph]. Dnepropetrovsk: Aktsent PP, 2014, pp. 131–141. (In Russ.).
22. Vasilev Ya.D., Dementienko A.V. Model of friction tension at thin sheet rolling. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2002, no. 5, pp. 19–23. (In Russ.).
23. Vasilev Ya.D., Zavgorodnii M.I., Samokish D.N. The investigation of the maximum position in contact normal stresses relative to the neutral plane at cold rolling. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2014, no. 4, pp. 21–24. (In Russ.).

Information about the author:

Ya.D. Vasilev, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair "Metal Forming"
(r290@i.ua)

Received April 27, 2018

Revised September 25, 2018

Accepted June 16, 2020

УДК 669.18

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ОТЛИВОК ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБАХ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ ЖИДКОЙ И КРИСТАЛЛИЗУЮЩЕЙСЯ СТАЛИ

*Чернышов Е.А.¹, д.т.н., профессор кафедры «Металлургические технологии и оборудование»
Баев И.В.², заместитель директора по спецтехнике
Романов А.Д.¹, инженер (nil_st@nntu.ru)*

¹ Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева
(603022, Россия, Нижний Новгород, ул. Минина, 24)

² ПАО «Завод «Красное Сормово»
(603951, Россия, Нижний Новгород, ул. Баррикад, 1)

Аннотация. В работе приведены исследования по влиянию внешнего воздействия при заливке высокопрочной легированной стали в тонкостенные металлооболочковые формы с внешним охлаждением и в такие же формы с суспензионной заливкой – комплексное воздействие на затвердевающую отливку. Рассматриваются предпосылки для выбора данных технологий. В качестве контрольного металла исследовали отливку, полученную в объемной жидкостекольной форме. Исследовали макроструктуру, излом и механические свойства металла при нормальной (+20 °С) и повышенной (+350 °С) температурах. Наиболее плотная и однородная структура и излом получены у отливки при комплексном воздействии. Установлено, что главное преимущество предлагаемых технологий – повышение однородности механических свойств по сечению и высоте отливки, особенно пластических свойств и ударной вязкости. Анизотропия свойств по сечению и высоте опытных отливок значительно меньше, чем в контрольной отливке. В результате проведенных исследований установлено, что внешнее и комплексное воздействие на формирующуюся отливку позволяет повысить ее механические свойства при различных температурах испытания образцов. У отливки, полученной в металлооболочковой форме с принудительным охлаждением, не наблюдается заметной разницы в механических свойствах как по ее высоте, так и по сечению. При этом прочностные свойства в среднем на 100 МПа выше, чем у контрольной отливки, при сохранении высоких значений пластичности и ударной вязкости.

Ключевые слова: сталь, механические свойства, излом, структура, кристаллизация, суспензионная заливка, отливка, неметаллические включения, металлооболочковая форма, объемная форма.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-8-644-650

ВВЕДЕНИЕ

Создание материалов для корпусных конструкций и энергетических установок сопряжено с решением целого ряда технических проблем, связанных с экстремальными условиями работы материалов [1 – 6]. В судостроении и энергомашиностроении широко применяются высокопрочные низкоуглеродистые легированные стали. Получение таких сталей традиционными металлургическими методами, только за счет легирования, практически невозможно [7 – 12]. В настоящее время как в мировой, так и в отечественной практике обеспечение высокого металлургического качества стали решается в процессе внепечной обработки жидкого металлического полуфабриката, выплавленного в любом сталеплавильном агрегате. Применение внепечной обработки металла с точки зрения резкого снижения содержания вредных примесей, газов, неметаллических включений, модифицирования и изменения морфологии последних, а также защиты жидкого металла от вторичного окисления в процессе разлива [7, 8, 11, 13 – 16] позволяет получить стальные изделия с высоким уровнем пластичности и ударной вязкости. При

этом считается, что весь комплекс механических характеристик (прочность, пластичность, ударная вязкость и др.) литого металла значительно уступает металлу, подвергнутому термомеханической обработке.

Проблема повышения качества литых заготовок, плотных и однородных по всему объему, несмотря на большие успехи в литейном производстве полностью не решена и остается актуальной на современном этапе развития отечественной техники и металлургии. Это особенно важно вследствие развития специальных отраслей машиностроения, в которых все шире используются литые заготовки из сложнолегированных сталей. Поэтому широко применяются различные способы внешнего воздействия на кристаллизующуюся отливку. В работах [17 – 20] показано положительное влияние инокуляторов на механические и служебные свойства отливок.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Целью настоящей работы является исследование структуры и комплекса механических свойств металла крупных фасонных отливок из Cr–Ni–Mo–V стали,

полученных по различным технологиям. В процессе формирования отливки подвергали внешнему и комплексному воздействию на процесс кристаллизации и затвердевания. Внешнее воздействие заключалось в том, что отливки получали в тонкостенных металлооболочковых формах (ТМОФ) с внешним водовоздушным охлаждением и дифференцированным по высоте облицовочным слоем из огнеупорной смеси. При комплексном воздействии отливки получали в таких же условиях с одновременным вводом в струю жидкого металла при заливке 2 % дисперсных твердых частиц, т. е. осуществляли суспензионную заливку (ТМОФ СЗ). Для сравнения такие же отливки получали в объемную жидкостекольную форму по традиционной технологии, т. е. без какого-либо воздействия на формирующуюся отливку (контрольный вариант).

Предпосылкой для выбора данных технологий послужили предварительные исследования и литературные данные, которые показали следующее: интенсивное охлаждение жидкого металла отливок в металлооболочковой форме способствует развитию последовательной кристаллизации, изменению структуры и повышению плотности и механических свойств металла. Однако возможности влияния внешнего охлаждения на процесс затвердевания ограничены, так как с нарастанием толщины затвердевающей корки ее тепловое сопротивление начинает лимитировать теплоотдачу от кристаллизующегося расплава. В этом случае использование только внешнего охлаждения металлооболочковой формы становится неэффективным.

Известно, что при суспензионной заливке вводимые твердые порошкообразные частицы (микрохолодильники, инокуляторы, дисперсионные частицы) равномерно распределяются в объеме заливаемого металла и оказывают теплофизическое и модифицирующее воздействие как в процессе заливки, так и при последующем затвердевании отливки в форме. Вместе

с тем, иногда отмечается противоречивость данных об их эффективности и в настоящее время интерес к этому прогрессивному способу снижается. Главной проблемой, сдерживающей более широкое применение этого прогрессивного способа для ответственных изделий, является повышенное содержание неметаллических включений в металле отливки.

Тем не менее, отмечается что отливки, полученные по этим вариантам, имеют высокие механические свойства, в частности пластичность и ударную вязкость. Однако вопросы влияния рассматриваемых технологий на механические свойства легированных стальных крупных отливок практически не исследованы.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Методика проведения исследования состояла из нескольких этапов. На первом этапе были получены отливки из сложнолегированной стали по трем вышеуказанным технологиям.

Отливка представляет собой полый цилиндр с патрубками (рис. 1), ее масса составляет 8 т. Для исследования качества металла из полученных отливок вырезали продольные темплеты и пробы. Для выполнения анализа микроструктуры по всей высоте отливки вырезка продольных темплетов осуществлялась из под прибылей без патрубков. Макроструктуру исследовали после травления 15 %-ным раствором персульфата аммония.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На темплетях, вырезанных из под прибылей без отверстий, исследовали макроструктуру (рис. 2) и дендритную структуру центральных зон (рис. 3), на пробах – излом (рис. 4) и механические свойства при нормальной (+20 °С, ГОСТ 1497-84) и повышенной (+350 °С, ГОСТ 9651-84) температурах (табл. 1, 2).

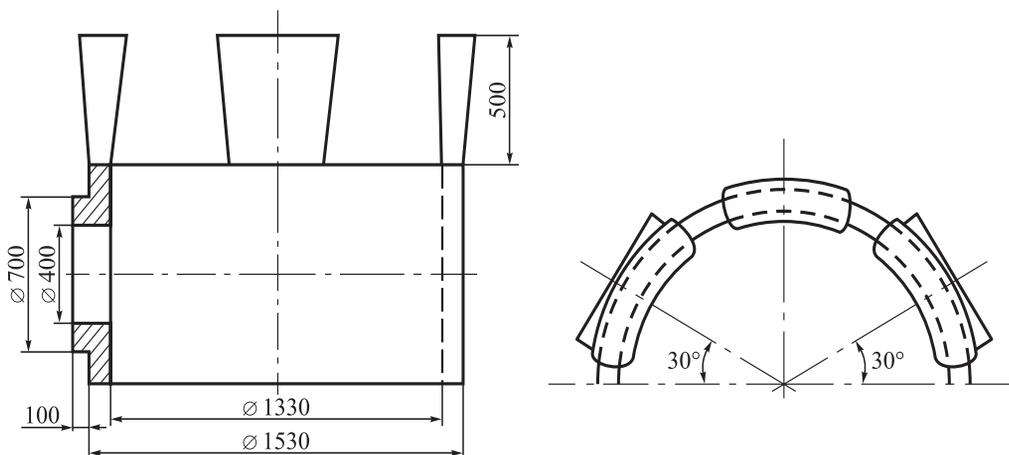


Рис. 1. Общий вид отливки

Fig. 1. General view of the casting

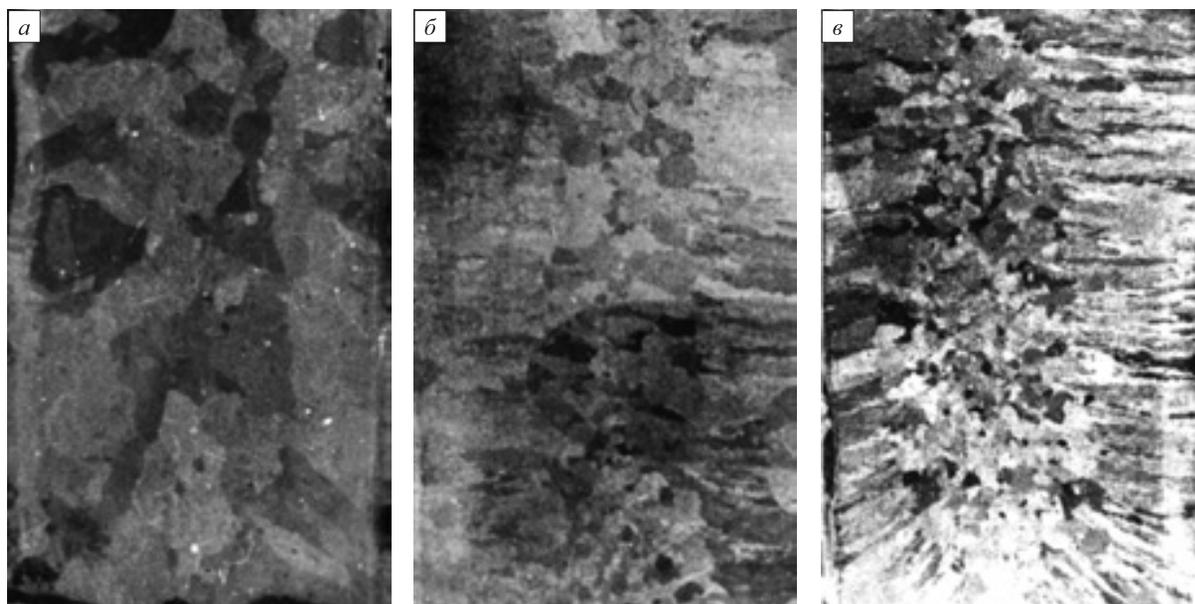


Рис. 2. Макроструктура отливки:
a – объемная форма; *б* – металлооболочковая форма с принудительным охлаждением; *в* – комплексное воздействие

Fig. 2. Casting macrostructure:
a – volume form; *б* – metal-shell form with forced cooling; *в* – complex influence

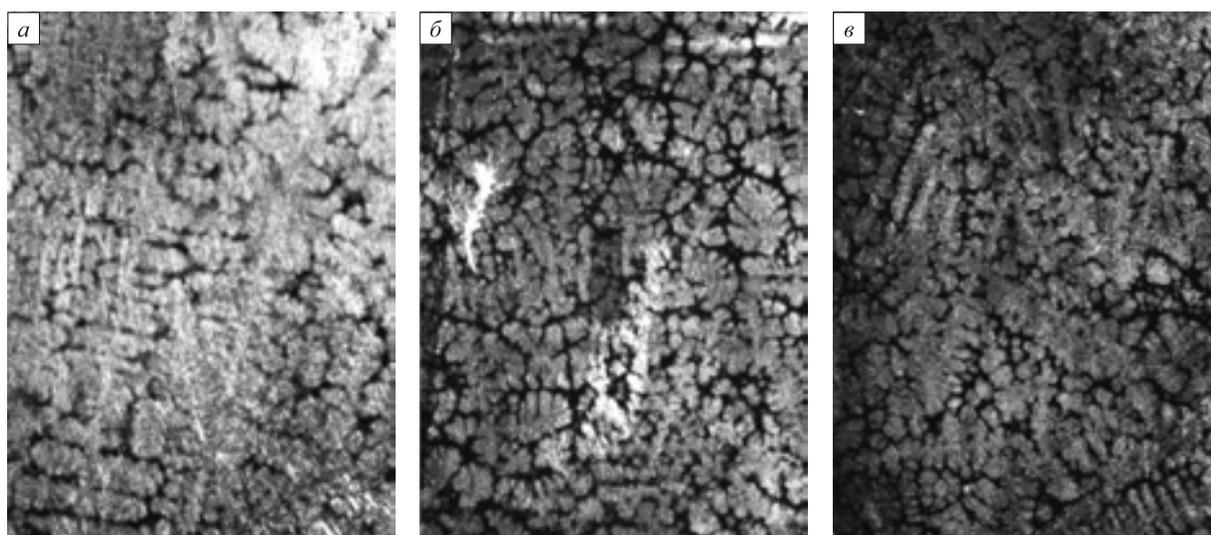


Рис. 3. Дендритная структура центральных зон отливки:
a – объемная форма; *б* – металлооболочковая форма с принудительным охлаждением; *в* – комплексное воздействие

Fig. 3. Dendritic structure of casting central zones:
a – volume form; *б* – metal-shell form with forced cooling; *в* – complex influence

Анализ макроструктуры показал, что контрольная отливка, полученная в объемной форме, отличается крупнозернистым строением и наличием пористости в центральной части отливки (рис. 2, *a*). При затвердевании отливки в ТМОФ с принудительным охлаждением макроструктура существенно отличается – видна плотная зона столбчатых кристаллов, что свидетельствует об увеличении градиента температур по сечению отливки (рис. 2, *б*). При комплексном воздействии на затвердевающую отливку зона столбчатых кристаллов

и мелких равноосных кристаллов значительно измельчается, отливка имеет более плотное и однородное строение (рис. 2, *в*).

Интенсивное охлаждение поверхности тонкостенной формы способствует развитию более последовательной кристаллизации и повышению плотности металла. Размеры дендритов и их разветвленность уменьшаются, в результате чего затвердевающие участки идеально питаются жидким металлом. У отливки, полученной в объемной форме, сохраняется

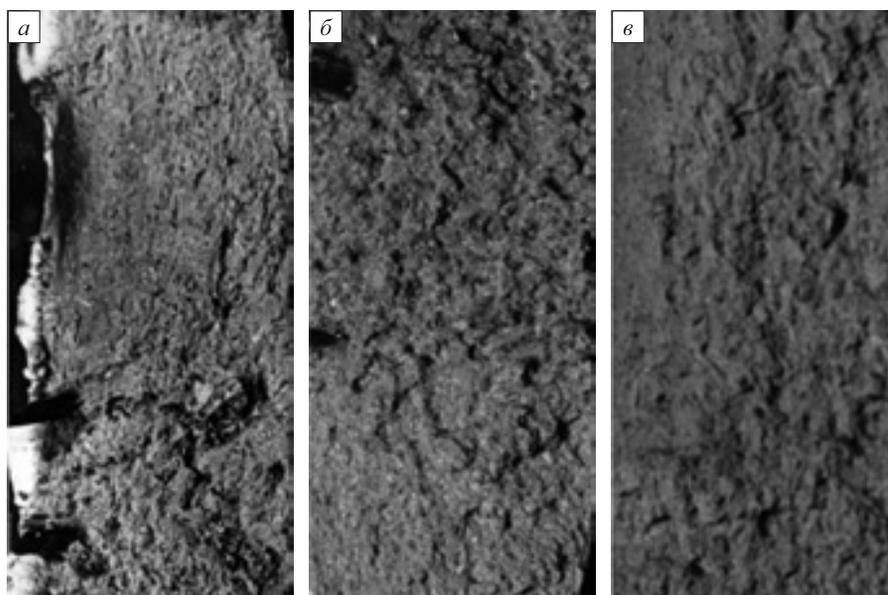


Рис. 4. Макроизломы отливок:
a – объемная форма; *б* – металлооболочковая форма с принудительным охлаждением; *в* – комплексное воздействие

Fig. 4. Macro cross-sectional view of the castings:
a – volume form; *b* – metal-shell form with forced cooling; *c* – complex influence

Таблица 1

**Механические свойства образцов, вырезанных из опытных и контрольных отливок
 (температура испытания +20 °С)**

*Table 1. Mechanical properties of the samples which were cut out from pilot and control castings
 (testing temperature + 20 °С)**

Условия формирования отливки	Направление вырезки образцов	Уровень вырезки образцов	σ_T , МПа	σ_B , МПа	δ , %	ψ , %	KCU, МДж/м ²
Контрольная отливка	Тангенциальное	Верх	<u>683</u> 630	<u>750</u> 686	<u>13,6</u> 10,5	<u>59,7</u> 41,3	<u>1,48</u> 1,13
		Низ	<u>695</u> 673	<u>750</u> 748	<u>14,5</u> 14,1	<u>62,0</u> 58,0	<u>1,65</u> 1,51
	Продольное	Верх	698	756	13,9	57,7	1,55
		Низ	701	776	15,3	65,0	1,70
Внешнее воздействие	Тангенциальное	Верх	<u>767</u> 740	<u>807</u> 775	<u>17,5</u> 17,5	<u>67,7</u> 64,3	<u>1,66</u> 1,48
		Низ	<u>767</u> 753	<u>827</u> 803	<u>18,0</u> 17,3	<u>68,7</u> 67,0	<u>1,70</u> 1,68
	Продольное	Верх	763	827	17,8	68,7	1,75
		Низ	777	833	18,2	68,7	1,80
Комплексное воздействие	Тангенциальное	Верх	<u>720</u> 713	<u>770</u> 755	<u>16,8</u> 18,5	<u>69,0</u> 66,0	<u>1,88</u> 1,80
		Низ	<u>730</u> 723	<u>780</u> 767	<u>17,8</u> 17,5	<u>69,7</u> 68,0	<u>2,03</u> 1,88
	Продольное	Верх	737	783	18,3	69,7	1,91
		Низ	747	793	18,8	71,3	2,02

Примечание. В числителе указаны механические свойства образцов, вырезанных из периферийной зоны, в знаменателе – из центра отливки.

Механические свойства образцов, вырезанных из опытных и контрольных отливок (температура испытания +350 °С)

Table 2. Mechanical properties of the samples which were cut out from pilot and control castings (testing temperature + 350 °C)

Условия формирования отливки	Направление вырезки образцов	Уровень вырезки образцов	σ_t , МПа	σ_b , МПа	δ , %	ψ , %	KCU, МДж/м ²
Нормируемые показатели для деформированного металла			>535	>490	>14,0	>55,0	>0,80
Контрольная отливка	Тангенциальное	Верх	494	555	11,7	50,5	1,30
		Низ	589	617	15,0	62,3	1,65
	Продольное	Верх	516	542	12,0	52,5	1,40
		Низ	587	633	15,6	67,3	1,74
Внешнее воздействие	Тангенциальное	Верх	640	679	18,0	68,6	1,83
		Низ	641	685	18,5	69,5	1,78
	Продольное	Верх	645	688	18,0	67,5	1,87
		Низ	683	698	19,2	68,4	1,85
Комплексное воздействие	Тангенциальное	Верх	619	650	17,7	72,7	2,01
		Низ	638	668	18,7	70,7	2,14
	Продольное	Верх	638	661	18,5	71,6	2,05
		Низ	641	673	19,7	73,4	2,17

более правильное дендритное строение. У опытного металла в центральных зонах отливок дендриты не имеют типичной структуры, а приобретают глобулярную форму. Причем у отливки с вводом микрохолодильников глобулярная дендритная структура более мелкая (рис. 3).

На практике одним из важных критериев для оценки качества стали является вид излома, определенный на пробах, который включается в технические условия на приемку и сдачу изделий из легированных марок стали. Поэтому в данной работе оценку качества полученных отливок после термической обработки начинали с вида излома (рис. 4).

Макроизлом заготовок термически обработанных отливок для всех трех вариантов заливки вязкий. Наиболее плотная структура у отливки, полученной при комплексном воздействии.

В табл. 1, 2 показаны механические свойства металла по сечению и высоте отливки при различных температурах испытаний. Анализируя их, можно отметить следующее: в контрольной отливке механические свойства существенно зависят от места вырезки образцов как по высоте, так и по сечению (табл. 1). Если на нижнем уровне и в периферийных зонах отливки механические свойства находятся на должном уровне, то в центральных зонах, особенно на верхнем уровне, не удается получать значения, удовлетворяющие техническим условиям, причем наблюдается довольно заметная анизотропия свойств. При затвердевании отливки в объемной форме наиболее существенно изме-

няются пластические свойства и ударная вязкость. Так, например, если прочностные свойства по сечению отливки изменяются с 750 МПа у периферии до 686 МПа в центре отливки, то величина относительного удлинения соответственно с 13,6 до 10,5 %, а относительного сужения с 59,7 до 41,3 %. Ударная вязкость при этом также падает с 1,48 до 1,13 МДж/м².

Таким образом, по сечению в контрольной отливке прочность падает приблизительно на 9 %, относительное удлинение и сужение соответственно на 23 и 29 %, а ударная вязкость на 30 %. В центральных зонах по высоте отливки заметна еще большая разница в механических свойствах: σ_b уменьшается на 19 %, δ – на 26 %, относительное сужение на 30 %, а ударная вязкость на 32 %.

Аналогичная зависимость изменения механических свойств по высоте и сечению отливок, полученных по разным вариантам, наблюдается и при температуре испытания +350 °С (табл. 2). Механические свойства в опытных отливках значительно выше, чем у контрольных. Анизотропия свойств по сечению и высоте значительно меньше и отличается большей однородностью во всем объеме металла отливки.

Выводы

В результате проведенных исследований можно констатировать, что исследуемые варианты внешнего и комплексного воздействия на формирующуюся отливку являются весьма перспективными и позволяют получать

ответственные отливки с высокими и однородными механическими свойствами по высоте и сечению при нормальной и повышенной температурах.

Наилучшим сочетанием механических свойств обладает отливка, полученная в металлооболочковой форме с комплексным воздействием на затвердевающий металл путем принудительного охлаждения и ввода инокулятора. При этом получают наиболее высокие пластические свойства и ударная вязкость, а в целом механические свойства – более однородные по сечению и высоте отливки.

Сравнивая механические свойства контрольной отливки и отливки, полученной с вводом инокулятора, видно, что наиболее существенная разница наблюдается в центральных зонах. Так, пластические свойства в указанных зонах изменяются на 35 – 45 %, ударная вязкость – на 35 – 40 %.

Ускоренное охлаждение (как внешнее, так и комплексное) оказывает благоприятное воздействие в первую очередь на пластические свойства и ударную вязкость металла. За счет измельчения структуры усиливается эффект суспензионного питания в процессе затвердевания отливки. В сочетании с преимуществами ТМОФ, отмеченными выше, повышаются механические свойства отливки. Лучшим сочетанием свойств обладает сталь, залитая с вводом микрохолодильников в ТМОФ с принудительным охлаждением.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Горынин И.В., Малышевский В.А., Хлусова Е.И. и др. Экономнолегированные стали с наномодифицированной структурой для эксплуатации в экстремальных условиях // Вопросы материаловедения. 2008. № 2 (54). С. 7 – 19
2. Орыщенко А.С., Голосиенко С.А. Новое поколение высокопрочных судостроительных корпусных сталей // Судостроение. 2013. № 4. С. 73 – 76.
3. Holmquist T.J. Strength and fracture characteristics of HY-80, HY-100, and HY-130 steels subjected to various strains, strain rates, temperatures, and pressures // Final report by Honeywell Inc., Armament Systems Division. 1987. September. – 64 p.
4. Wilson A.D. Production experience with new heavy plate grades for bridge and shipbuilding using microalloying // AIST Conference on Micro Alloyed Steels, July 2007. P. 47 – 58.
5. Base Materials for Critical Application: Requirements for Low Alloy Steel Plate, Forgings, Castings, Shapes, Bars, and Heads of HY 80/100/130 and HSLA 80/100 // US Navy, Naval Sea Systems Command, NAVSEA Technical Publication T9074-BD-GIB-010/0300. 2012. – 228 p.
6. Чернышов Е.А., Романов А.Д., Романова Е.А. Высокопрочные судостроительные стали и сплавы // Металлург. 2016. № 2. С. 59 – 63.
7. Fruehan R.J., Nassaralla C.L. Evaluation of new steelmaking technologies // McLean Symposium Proceedings, Iron & Steel Society, Warrendale, 1998. P. 205 – 216.
8. Senuma T. Physical metallurgy of modern high strength steel sheets (Review) // ISIJ International. 2001. Vol. 41. No. 6. P. 520 – 532.
9. High performance steel and titanium castings. National materials advisory board. National Academy of Sciences – National Academy of Engineering. Report NMAB-296. 1973. – 155 p.
10. Wilson A. Clean steel technology - fundamental to the development of high performance steels // Advances in the Production and Use of Steel with Improved Internal Cleanliness / J. Mahaney ed. – West Conshohocken, PA: ASTM International, 1999. P. 73 – 88.
11. Рыбин В.В., Малышевский В.А., Хлусова Е.И. Технологии создания конструкционных наноструктурированных сталей // Металловедение и термическая обработка металлов. 2009. № 6. С. 3 – 7.
12. Campbell J. Melting, remelting, and casting for clean steel // Steel Research Int. 2017. Vol. 88. No. 1. Article 1600093.
13. High Chromium Ferritic and Martensitic Steels for Nuclear Applications. R.L. Klueh, D.R. Harries eds. – PA: ASTM, 2001. – 90 p.
14. Manning C.P., Fruehan R.J. Emerging technologies of iron and steelmaking // JOM – Journal of the Minerals, Metals & Materials Society. 2001. Vol. 53. No. 10. P. 36 – 43.
15. Чернышов Е.А., Романов А.Д., Романова Е.Д. Развитие металлургических технологий производства и получения ответственных изделий из высокопрочных судостроительных сталей // Черные металлы. 2015. № 3. С. 33 – 37.
16. Чернышов Е.А., Романов А.Д., Полихина Е.Ю., Романова Е.А. Повышение качества жидкого металла и отливок из среднелегированной высокопрочной стали // Черные металлы. 2015. № 9. С. 6 – 9.
17. Протопопов Е.В., Комшуков В.П., Ганзер Л.А., Фойгт Д.Б. Перспективные технологии модифицирования металла нанопорошковыми инокуляторами // Черная металлургия. Бюл. ин-та «Черметинформация». 2011. № 6 (1338). С. 39 – 44.
18. Руцкий Д.В., Гаманюк С.Б., Зюбан Н.А. и др. Влияние технологии жидко-твердой разливки на особенности строения литой структуры и распределения неметаллических включений в слитке массой 24,2 т стали 38ХНЗМФА // Металлы. 2017. № 3. С. 21 – 28.
19. Гузенков С.А., Федоров Д.Н., Руцкий Д.В. Повышение конструкционной прочности литой стали модифицированием дисперсионными порошками // Сталь. 2010. № 3. С. 101 – 104.
20. Сидельников В.В., Гурдин В.И. Влияние ультрадисперсных порошков на форму кристаллов и свойства кристаллизующихся систем // Металлургия машиностроения. 2004. № 6. С. 24 – 26.

Поступила в редакцию 1 августа 2017 г.

После доработки 3 июня 2020 г.

Принята к публикации 6 июня 2020 г.

IZVESTIYA VUZov. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. Vol. 63. No. 8, pp. 644–650.

MECHANICAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF CASTINGS AT DIFFERENT LADLE PROCESSING OF LIQUID AND CRYSTALIZING STEEL

E.A. Chernyshov¹, I.V. Baev², A.D. Romanov¹

¹ Nizhny Novgorod State Technical University named after R.E. Alekseev, Nizhny Novgorod, Russia

² PJSC “Krasnoe Sormovo”, Nizhny Novgorod, Russia

Abstract. The paper presents studies on the effect of external influences when pouring-in high-strength alloyed steel into thin-walled metal-shell molds with external cooling and into the same molds with suspension pouring-in (complex effect on hardened casting). Prerequisites for the selection of these technologies are considered. As control metal,

we have investigated the casting received in volume liquid glass form. Macrostructure, cross-sectional view and mechanical properties of the metal at normal (+20 °C) and raised (+350 °C) temperatures were studied. The most dense and uniform structure and cross-sectional view were received in casting at complex influence. It was established that the main advantage of the offered technologies is increase in uniformity of mechanical properties on the section and height of castings, especially of plastic properties and impact strength. The anisotropy of properties on the section and height of pilot castings is much less, than in control casting. As a result of the studies, it was found that the external and complex effect on the forming casting allows one to affect the macrostructure and to improve the mechanical properties of castings at various test temperatures of the samples. In castings obtained in a metal-shell form with forced cooling, there is no noticeable difference in the mechanical properties both in height and in cross section of the casting. Moreover, the strength properties are by an average 100 MPa higher than that of the control casting, while maintaining high values of ductility and toughness.

Keywords: steel, mechanical properties, kink, structure, crystallization, suspension priming, casting, nonmetallic inclusions, metal-shell form, volume form.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-8-644-650

REFERENCES

- Gorynin I.V., Malyshevskii V.A., Khlusova E.I., Nesterova E.V., Orlov V.V. Economically alloyed steels with nano-modified structure intended for operation in extreme conditions. *Voprosy materialovedeniya*. 2008, no. 2 (54), pp 7–19. (In Russ.).
- Oryshchenko A.S., Golosienko S.A. A new generation of high-strength shipbuilding hull steels. *Sudostroenie*. 2013, no. 4, pp. 73–76. (In Russ.).
- Holmquist T.J. *Strength and fracture characteristics of HY-80, HY-100, and HY-130 steels subjected to various strains, strain rates, temperatures, and pressures*. Final report by Honeywell Inc., Armament Systems Division. 1987, September, 64 p.
- Wilson A.D. Production experience with new heavy plate grades for bridge and shipbuilding using microalloying. *AIST Conference on Micro Alloyed Steels*. July 2007, pp. 47–58.
- Base Materials for Critical Application: Requirements for Low Alloy Steel Plate, Forgings, Castings, Shapes, Bars, and Heads of HY 80/100/130 and HSLA 80/100*. US Navy, Naval Sea Systems Command, NAVSEA Technical Publication T9074-BD-GIB-010/0300. 2012, 228 p.
- Chernyshov E.A., Romanov A.D., Romanova E.A. High-strength shipbuilding steels and alloys. *Metallurgist*. 2016, vol. 60, no. 1-2, pp. 186–190.
- Fruehan R.J., Nassaralla C.L. Evaluation of new steelmaking technologies. In: *McLean Symposium Proceedings, Iron & Steel Society, Warrendale, 1998*, pp. 205–216.
- Senuma T. Physical metallurgy of modern high strength steel sheets (Review). *ISIJ International*. 2001, vol. 41, no. 6, pp. 520–532.
- High performance steel and titanium castings. National materials advisory board*. National Academy of Sciences – National Academy of Engineering. Report NMAB-296. 1973, 155 p.
- Wilson A. Clean Steel Technology – Fundamental to the Development of High Performance Steels. In: *Advances in the Production and Use of Steel with Improved Internal Cleanliness*. Mahaney J. ed. West Conshohocken, PA: ASTM International, 1999, pp. 73–88.
- Rybin V.V., Malyshevskii V.A., Khlusova E.I. Technology for creating nanostructured construction steels. *Metal Science and Heat Treatment*. 2009, vol. 51, no. 5-6, pp. 267–271.
- Campbell J. Melting, remelting, and casting for clean steel. *Steel Research Int.* 2017, vol. 88, no. 1, article 1600093.
- High Chromium Ferritic and Martensitic Steels for Nuclear Applications*. Klueh R.L., Harries D.R. eds. PA: ASTM, 2001, 90 p.
- Manning C.P., Fruehan R.J. Emerging technologies of iron and steelmaking. *JOM – Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*. 2001, vol. 53, no. 10 pp. 36–43
- Chernyshov E.A., Romanov A.D., Romanova E.D. Development of metallurgical technologies for the production of critical products from high-strength shipbuilding steels. *Chernye metally*. 2015, no. 3, pp. 33–37. (In Russ.).
- Chernyshov E.A., Romanov A.D., Polikhina E.Yu., Romanova E.A. Improving the quality of liquid metal and castings of medium alloyed high-strength steel. *Chernye metally*. 2015, no. 9, pp. 6–9. (In Russ.).
- Protopopov E.V., Komshukov V.P., Ganzer L.A., Foigt D.B. Promising technologies for metal modification with nanopowder inoculators. *Chernaya metallurgiya. Byul. in-ta "Chermetinformatsiya"*. 2011, no. 6 (1338), pp. 39–44. (In Russ.).
- Rutskii D.V., Gamanuk S.B., Zyuban N.A., Petrova V.F., Palatkina L.V. Effect of liquid–solid pouring on the as-cast structure and the distribution of nonmetallic inclusions in a 24.2-t steel 38KhN3MFA ingot. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2017, vol. 2017, no. 5, pp. 376–383.
- Guzenkov S.A., Fedorov D.N., Rutskii D.V. Increasing the structural strength of cast steel by powder modification. *Steel in Translation*. 2010, vol. 40, no. 3, pp. 294–297.
- Sidel'nikov V.V., Gurdin V.I. Effect of ultrafine powders on the shape of crystals and properties of crystallizing systems. *Metallurgiya mashinostroeniya*. 2004, no. 6, pp. 24–26. (In Russ.).

Information about the authors:

E.A. Chernyshov, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair "Metallurgical Technology and Equipment"

I.V. Baev, Deputy Director on Special-Purpose Equipment

A.D. Romanov, Engineer (nil_st@nntu.ru)

Received August 1, 2017

Revised June 3, 2020

Accepted June 6, 2020

УДК 669.15:544.35:546.17:546.711

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПАРАМЕТР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕРВОГО ПОРЯДКА АЗОТА С МАРГАНЦЕМ В ЖИДКОЙ СТАЛИ

Большов Л.А., д.ф.-м.н., профессор кафедры математики (labolshov@mail.ru)

Корнейчук С.К., к.ф.-м.н., доцент кафедры физики (korn62@mail.ru)

Большова Э.Л., доцент кафедры английского языка

Вологодский государственный университет

(160000, Россия, Вологда, ул. Ленина, 15)

Аннотация. Предложена простая теория термодинамических свойств жидких растворов азота в сплавах системы Fe–Mn. Эта теория полностью аналогична теории для жидких растворов азота в сплавах системы Fe–Cr, предложенной авторами ранее (2019 г.). Теория основана на решеточной модели растворов Fe–Mn. Предполагается модельная решетка типа ГЦК. В узлах этой решетки располагаются атомы железа и марганца. Атомы азота располагаются в октаэдрических междоузлиях. Атом азота взаимодействует лишь с атомами металлов, находящимися в соседних с этим атомом узлах решетки. Это взаимодействие парное. Предполагается, что энергия этого взаимодействия не зависит ни от состава сплава, ни от температуры. Принимается, что жидкие растворы в системе Fe–Mn являются совершенными. В рамках предложенной теории получено соотношение, которое выражает значение константы закона Сивертса для растворимости азота в жидком марганце через значение аналогичной величины для растворимости азота в жидком железе и значение вагнеровского параметра взаимодействия N–Mn в растворах на основе железа. Значения констант закона Сивертса в этом соотношении взяты непосредственно из эксперимента по измерению растворимости азота в жидких железе и марганце. При этом записанное соотношение рассматривается как уравнение относительно вагнеровского параметра взаимодействия N–Mn. Решение этого уравнения дает значение вагнеровского параметра взаимодействия $\varepsilon_N^{Mn} = -5,25$ в жидкой стали при температуре 1873 К. Вагнеровский параметр взаимодействия связан с лангенберговским параметром взаимодействия e_N^{Mn} соотношением, выведенным Люписом и Эллиотом в 1965 г. В это соотношение входят атомные массы железа и марганца. Подставляя в рассматриваемое соотношение найденное значение вагнеровского параметра взаимодействия и решая полученное уравнение относительно лангенберговского параметра взаимодействия, находим $e_N^{Mn} = -0,0230$. Это значение отвечает экспериментальным данным Бира (1961 г.). Оно представляется одним из наиболее правдоподобных экспериментальных значений для жидкой стали при температуре 1873 К. Другим таким значением представляется $e_N^{Mn} = -0,0209$, полученное Шинном с сотрудниками в 2011 г.

Ключевые слова: термодинамика, растворы, азот, марганец, железо, коэффициенты активности, вагнеровский параметр взаимодействия, лангенберговский параметр взаимодействия, закон Сивертса.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-8-651-656

Марганец был открыт в 1774 г. [1] химиком Шееле. Этот элемент сыграл важную роль в развитии черной металлургии. Широкое применение марганцевых руд в производстве стали началось с изобретением в 1856 г. бессемеровского процесса [2]. В этом же году Мюшет предложил использование марганца при производстве стали в качестве раскислителя. В 1882 г. Гадфильдом была изобретена высокомарганцовистая сталь [3, 4].

В настоящее время на легирование, раскисление и десульфурацию стали расходуется 90 % добываемого марганца [1]. При этом марганец используется в основном в виде ферромарганца. Всего в мире в 2015 г. производство марганца составило 18 млн т [5]. В 2018 г. в мире выплавлено 1808,6 млн т стали [6]. По этим данным легко оценить среднее содержание марганца в стали. Оно равно 0,9 % (по массе). Это приблизительно согласуется с оценками [2, 7]. В углеродистых сталях содержание марганца составляет от 0,25 до 1,3 % [2]. Однако существуют стали, для которых эта величина на порядок больше. Эти стали называются высокомарганцовистыми. Примером такой стали является сталь 110Г13Л, содержащая 13 % Mn (сталь Гадфильда [8]).

Это сталь аустенитного класса. Она отличается высокой износостойкостью и сопротивляемостью ударным нагрузкам. Подобные стали применяются в транспортном и дорожном машиностроении, а также для производства деталей дробильно-размольного оборудования.

В последние два десятилетия большое внимание уделяется высокомарганцовистым аустенитным сталям, называемым ТВИП сталями [9]. Такие стали содержат более 20 % марганца и порядка 3 % алюминия или кремния [10]. Данные стали обладают исключительной пластичностью. Они находят применение в автомобилестроении.

Существует ряд других областей применения высокомарганцовистых сталей.

Основным промышленным методом производства высокомарганцовистых сталей в настоящее время является выплавка в дуговых сталеплавильных печах. При этом требуется контроль за содержанием азота в расплаве стали. Поэтому представляет интерес термодинамический анализ взаимодействия марганца в расплаве с азотом из газовой фазы.

Анализ основывается на понятии термодинамической активности компонента раствора, введенном Льюисом в 1907 г. [11, 12]. Рассмотрим жидкий раствор системы Fe–Mn–N. Концентрации компонентов раствора, выраженные в мольных долях, обозначим как c_{Fe} , c_{Mn} , c_N соответственно. Введем коэффициент активности азота в сплаве $\gamma_N = \frac{a_N}{c_N}$. Коэффициенты такого типа иногда называют рациональными коэффициентами активности. Рассмотрим термодинамический параметр взаимодействия первого порядка [13] азота с марганцем в малоцентрированных сплавах на основе железа:

$$\varepsilon_N^{Mn} = \frac{\partial \ln \gamma_N}{\partial c_{Mn}} \text{ при } c_{Fe} \rightarrow 1.$$

Параметры взаимодействия такого типа впервые были введены Вагнером [14] и часто называются вагнеровскими параметрами взаимодействия. Эти параметры широко применяются в теоретических работах по термодинамике малоцентрированных сплавов.

Однако в практической металлургии принято измерять концентрации в процентах по массе. То же самое можно сказать об исследованиях прикладного характера. При таком способе выражения концентраций вместо концентраций c_{Fe} , c_{Mn} , c_N имеем величины [% Fe], [% Mn], [% N] соответственно. Вместо коэффициента активности γ_N имеем коэффициент активности $f_N = \frac{a_N}{[\% N]}$. Вместо вагнеровского параметра взаимодействия ε_N^{Mn} имеем параметр взаимодействия e_N^{Mn} :

$$e_N^{Mn} = \frac{\partial \lg f_N}{\partial [\% N]} \text{ при } [\% Fe] \rightarrow 100.$$

Параметры взаимодействия такого типа впервые введены Лангенбергом в 50-х годах прошлого века. Поэтому их можно назвать лангенберговскими параметрами взаимодействия.

Связь между вагнеровским и лангенберговским параметрами взаимодействия легко установить, исходя из инвариантности дифференциала логарифма активности компонента раствора. Таким образом, в работе [15] установлено соотношение, которое для параметров взаимодействия ε_N^{Mn} и e_N^{Mn} запишется в виде:

$$\varepsilon_N^{Mn} = 230,3 \frac{A_{Mn}}{A_{Fe}} e_N^{Mn} + \frac{A_{Fe} - A_{Mn}}{A_{Fe}}, \quad (1)$$

где A_{Fe} и A_{Mn} – атомные массы железа и марганца соответственно ($A_{Fe} = 55,847$, $A_{Mn} = 54,938$ [1]). Число $230,3 \approx 100 \ln 10$.

Чтобы рассчитать значение растворимости азота в стали, содержащей марганец, необходимо знать величину параметра взаимодействия ε_N^{Mn} или e_N^{Mn} [16 – 18] в жидких сплавах на основе железа. Эту величину

можно оценить по экспериментальной зависимости растворимости азота в расплавах системы Fe–Mn от концентрации марганца при постоянной температуре. Такую зависимость можно получить, измеряя растворимость азота в этих сплавах методом Сивертса [19], методом закалки образцов или методом левитационного плавления. Данные по значениям лангенберговского параметра взаимодействия ε_N^{Mn} в жидкой стали, полученные по данным измерений растворимости азота в жидких сплавах системы Fe–Mn, проведенных с 1949 по 2011 гг. включительно, собраны в работе [20] и представлены в таблице.

В таблице присутствуют данные, полученные методом Сивертса (например, [24]), методом закалки образцов (например, [20, 25]) и методом левитационного плавления, которые относятся к температуре 1873 К. Данные в таблице варьируются от значения $e_N^{Mn} = -0,010$ до $e_N^{Mn} = -0,040$. Среднее арифметическое значение составляет $-0,0218$.

Следует также указать на значения параметра взаимодействия e_N^{Mn} при температуре 1873 К, принятые в известных источниках: $e_N^{Mn} = -0,036$ [13] и $e_N^{Mn} = -0,020$ [35]. Можно сделать вывод, что цитируемые экспериментальные значения параметра e_N^{Mn} весьма разноречивы. Целью настоящей работы является выбор наиболее правдоподобных значений этого параметра. Выбор среднего значения $e_N^{Mn} = -0,0218$ в качестве наиболее правдоподобного сам по себе не представляется достаточно обоснованным, так как применение принципов математической статистики оправдано лишь для статистически устойчивых явлений.

Параметры взаимодействия ε_N^{Mn} в жидкой стали при $T = 1873$ К [20]

Interaction coefficient ε_N^{Mn} in liquid steel at a temperature of 1873 K [20]

Исследователи	Год	e_N^{Mn}
Вентруп, Райф [21]	1949	-0,0245
Саито [22]	1949	-0,0180
Маекава, Накагава [23]	1960	-0,0200
Пельке, Эллиот [24]	1960	-0,0200
Бир [25]	1961	-0,0230
Додд, Гоккен [26]	1961	-0,0130
Шенк и др. [27]	1962	-0,0100
Нарита, Макино [28]	1968	-0,0400
Косма [29]	1970	-0,0137
Григоренко и др. [30]	1974	-0,0170
Вада, Пельке [31]	1977	-0,0360
Ишии и др. [32]	1982	-0,0200
Вада и др. [33]	1986	-0,0121
Роверс, Гоккен [34]	1993	-0,0391
Шин и др. [20]	2011	-0,0209

В работе [36] предложена простая модель жидкого раствора системы Fe–Cr–N. Методом статистической механики для этой модели получено выражение, связывающее значения констант закона Сивертса для растворимости азота в жидком железе и в жидком хроме, а также значение вагнеровского параметра взаимодействия ε_N^{Cr} в сплавах на основе железа. Аналогичную модель применим к расплавам Fe–Mn–N. Закон Сивертса для этих расплавов запишем в виде [36]:

$$[\% N]^* = K' \sqrt{\frac{P_{N_2}}{P_0}},$$

где $[\% N]^*$ – растворимость азота в сплаве, выраженная в процентах по массе; P_{N_2} – парциальное давление азота в газовой фазе; P_0 – стандартное давление, $P_0 = 1 \text{ атм} \approx 0,101 \text{ МПа}$; K' – константа закона Сивертса. Значение константы закона Сивертса для растворимости азота в чистом железе обозначим как $K'(Fe)$, а для растворимости азота в чистом марганце – как $K'(Mn)$.

В рассматриваемой модели атомы железа и марганца занимают узлы модельной решетки. Структуру решетки примем ГЦК. Предположим, что энергия сплавов Fe–Mn не зависит от атомной конфигурации. Будем учитывать лишь конфигурационную составляющую энтропии сплава.

Пусть атомы азота в данной модели могут занимать лишь октаэдрические междоузлия ГЦК решетки. Таким образом, каждый атом азота оказывается окруженным δ атомами металлов ($\delta = 6$). Пусть атом азота взаимодействует лишь с атомами металлов, находящимися в его ближайшем окружении. Это взаимодействие парное. Энергии этого взаимодействия пусть равны U_{N-Fe} и U_{N-Mn} для атомов железа и марганца соответственно. Рассмотрим величину $h = U_{N-Mn} - U_{N-Fe}$. Пусть эта величина не зависит ни от состава сплава, ни от температуры. Будем считать, что вклад позиционной энтропии в парциальную энтропию азота также не зависит от переменных c_{Mn} и T (T – абсолютная температура).

Пользуясь результатами работы [36] для рассматриваемой модели, имеем:

$$K'(Mn) = K'(Fe) \frac{A_{Fe}}{A_{Mn}} \left(1 - \frac{1}{6} \varepsilon_N^{Mn} \right)^6. \quad (2)$$

Современное экспериментальное значение константы закона Сивертса $K'(Fe)$ для растворимости азота в жидком железе при температуре 1873 К составляет 0,044 % [16, 37]. Оно получено на основе измерений растворимости азота методом Сивертса. Труднее указать значение величины $K'(Mn)$.

Измерение растворимости азота в жидком марганце методом Сивертса невозможно из-за высокой упругости паров марганца [38]. Поэтому эту величину измеряют методом закалки образцов. В начальный период изучения исследователи не могли обнаружить отклоне-

ния от закона Сивертса для растворимости азота в жидком марганце вплоть до парциального давления азота $P_{N_2} = P_0 = 1 \text{ атм}$. Поэтому за константу Сивертса $K'(Mn)$ принимали величину растворимости азота $[\% N]^*$ при $P_{N_2} = P_0$. Температура плавления марганца составляет 1517 К [1]. Растворимость азота в жидком марганце обычно измеряют при температурах не выше 1823 К. Поэтому значение величины $K'(Mn)$ при 1873 К получают путем экстраполяции. Экстраполяцию величины $\ln K'(Mn)$ осуществляют с помощью линейной функции аргумента $1/T$. Так, из данных работы [38] следует, что при $T = 1873 \text{ К}$ $K'(Mn) = 1,41 \%$ (по массе). Однако этот результат не заслуживает большого доверия, поскольку в рассматриваемой работе игнорируются отклонения от закона Сивертса.

В 70-х годах прошлого века появились экспериментальные работы по измерению растворимости азота в жидком марганце, в которых обнаружены отклонения от закона Сивертса при $P_{N_2} < P_0$ [39]. Более современной работой в данном направлении является [40], где исследовался интервал температур от 1623 до 1823 К. Найдено стандартное изменение парциального термодинамического потенциала Гиббса ΔG_N° при растворении азота в марганце. Стандартное состояние для газа N_2 – идеальный газ при $P_{N_2} = P_0$. Стандартное состояние для растворенного азота – бесконечно разбавленный раствор азота в марганце с концентрацией $[\% N] = 1$. По данным [40]

$$\Delta G_N^\circ = -67\,222 + 30,32T \text{ Дж/моль.}$$

При этом

$$\ln K'(Mn) = -\frac{\Delta G_N^\circ}{RT},$$

где R – универсальная газовая постоянная. Отсюда легко найти значение $K'(Mn)$ при $T = 1873 \text{ К}$. Получается $K'(Mn) = 1,95 \%$ (по массе).

Подставим в уравнение (2) значения $K'(Fe) = 0,044 \%$ и $K'(Mn) = 1,95 \%$.

Решим полученное уравнение относительно вагнеровского параметра взаимодействия ε_N^{Mn} в стали. Найдим, что $\varepsilon_N^{Mn} = -5,25$ в стали при $T = 1873 \text{ К}$. Затем подставим найденное значение ε_N^{Mn} в уравнение (1). Решим уравнение (1) относительно параметра e_N^{Mn} . Найдим значение лангенберговского параметра взаимодействия $e_N^{Mn} = -0,023$ в жидкой стали при $T = 1873 \text{ К}$. Заметим, что в таблице ближайшими к среднему арифметическому значению $e_N^{Mn} = -0,0218$ являются значения $e_N^{Mn} = -0,0209$ [20] и $e_N^{Mn} = -0,023$ [25].

В результате есть основание считать $e_N^{Mn} = -0,023$ одним из наиболее правдоподобных значений параметра взаимодействия первого порядка между азотом и марганцем в жидкой стали при $T = 1873 \text{ К}$. Другим таким значением следует считать $e_N^{Mn} = -0,0209$ [20]. Оба из

предлагаемых значений отличаются друг от друга на сравнительно небольшую величину с точки зрения точности термодинамического эксперимента. Поэтому представляется невозможным сделать выбор в пользу какого либо одного из них.

Выводы. Наиболее правдоподобными из всех экспериментальных значений лангенберговского параметра взаимодействия e_N^{Mn} в жидкой стали при $T = 1873$ К представляются значения $-0,023$ [25] и $-0,0209$ [20].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 1. – М.: Химия, 1973. – 656 с.
2. Салихов Д.Н., Ковалев С.Г., Брусницын А.И. и др. Полезные ископаемые Республики Башкортостан (марганцевые руды). – Уфа: Экология, 2002. – 242 с.
3. Гудремон Э. Специальные стали. Т. 1. – М.: Металлургия, 1966. – 736 с.
4. Çakir O. Machinery of Hadfield steel: An overview // 2nd Int. Conference on Advances in Mechanical Engineering, Istanbul, Turkey (10 – 13 May, 2016). Proceeding book. P. 227 – 232.
5. Wikipedia. List of countries by manganese production. [Electronic resource]. Available at URL: https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_countries_by_manganese_production (Accessed 10.30.2019).
6. Wikipedia. List of countries by steel production. [Electronic resource]. Available at URL: https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_countries_by_steel_production (Accessed 10.30.2019).
7. Дашевский В.Я., Александров А.А., Леонтьев Л.И., Овсянникова Г.А. Марганцевые ферросплавы из отечественных руд // Институт металлургии и материаловедения им. Байкова РАН – 80 лет. Сборник научных трудов. – М.: Интерконтакт Наука, 2018. С. 313 – 316.
8. Wikipedia. Mangalloy. [Electronic resource]. Available at URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Mangalloy> (Accessed 10.30.2019).
9. Wikipedia. TWIP steel. [Electronic resource]. Available at URL: https://en.wikipedia.org/wiki/TWIP_steel (Accessed 10.30.2019).
10. Grässel O., Frommter G. Effect of martensitic phase transportation and deformation twinning on mechanical properties of Fe–Mn–Si–Al steels // Material Science and Technology. 1998. Vol. 14. No. 2. P. 2013 – 2016.
11. Thermodynamic activity. [Electronic resource]. Available at URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Thermodynamic_activity (Accessed 10.30.2019).
12. Jensen W.B. Gilbert N. Lewis. American chemist (Encyclopaedia Britannica). [Electronic resource]. Available at URL: <https://www.britannica.com/biography/Gilbert-N-Lewis> (Accessed 10.30.2019).
13. Люпис К. Химическая термодинамика материалов. – М.: Металлургия, 1989. – 503 с.
14. Вагнер К. Термодинамика сплавов. – М.: Металлургиздат, 1957. – 179 с.
15. Lupis C.H.P., Elliott J.F. Thetherelation between interaction coefficients ϵ and e // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. 1965. Vol. 233. No. 1. P. 257 – 258.
16. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. – М.: Металлургия, 1987. – 272 с.
17. Большов Л.А. О растворимости азота в жидких многокомпонентных сплавах железа с переходными металлами // Изв. вуз. Черная металлургия. 1982. № 1. С. 8 – 10.
18. Большов Л.А. Статистическая теория многокомпонентных и малокоцентрированных сплавов: Дисс ... докт. физ.-мат. наук. – М.: МГУ, 1991. – 496 с.
19. Sieverts A. Zur Kenntnis der Okklusion und Diffusion von Gasen in Metalle // Zeitschrift für physikalische Chemie. 1907. Bd. 60. No. 2. S. 129 – 201.
20. Jachang Shin, Joonho Lee, Dong Joan Min, Joojin Park. Solubility of nitrogen in high manganese steel (HMnS) melts: interaction parameter between Mn and N // Metallurgical and Materials Transactions B. 2011. Vol. 42. No. 6. P. 1081 – 1085.
21. Wentrup H., Reif O. Über die Löslichkeit von Stickstoff in Eisen-schmelzen mit Chrom-, Mangan- und Nickelzusätzen // Archiv für das Eisenhüttenwesen. 1949. Bd. 20. No. 11 – 12. S. 359 – 362.
22. Saito T. Absorption of nitrogen by molten iron alloys. II. Study of Fe–Ni, Fe–Cr, and Fe–Mn alloys // Science Reports of the Research Institutes, Tohoku University. 1949. Vol. 1-A. P. 419 – 425.
23. Maekawa S., Nakagawa Y. Solubility of nitrogen in liquid iron and effect of carbon, silicon and manganese on the solubility // Tetsu-to-Hagane. 1960. Vol. 26. No. 7. P. 748 – 753.
24. Pehlke R.D., Elliott J.F. Solubility of nitrogen in liquid iron alloys // Trans. Met. Soc. AIME. 1960. Vol. 218. No. 6. P. 1088 – 1101.
25. Beer S.Z. Solubility of nitrogen in molten iron-manganese alloys // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. 1961. Vol. 221. No. 1. P. 2 – 8.
26. Dodd R.A., Gokcen N.A. Solubility of nitrogen in liquid iron-manganese alloys // Transaction of the Metallurgical Society of AIME. 1961. Vol. 221. P. 233 – 236.
27. Schenck H., Froberg M.G., Heinemann H. Untersuchungen zur Stickstoffaufnahme in flüssigen Eisenlegierungen in Druckbereich bis zu vier Atmosphären // Archiv für das Eisenhüttenwesen. 1962. Bd. 33. No. 9. S. 593 – 600.
28. Narita K., Makino T. Report of Central Research Labs. No. 2087, Kobe Steel Works, 1968.
29. Cosma D. Dissolution of nitrogen in melts of Cr-, Mn-, Ni-, and N-alloyed stainless steel // Archivfür das Eisenhüttenwesen. 1970. Bd. 41. No. 2. S. 195 – 205.
30. Григоренко Г.М., Помарин Ю.М., Лакомский В.И., Шереверова А.М. Влияние температуры на растворимость азота в расплавах железо-марганец // Известия АН СССР. Металлы. 1974. № 6. С. 11 – 15.
31. Wada H., Pehlke R.D. Solubility of nitrogen in liquid Fe–Cr–Ni alloys containing manganese and molybdenum // Metallurgical and Materials Transactions B. 1977. Vol. 8B. No. 4. P. 675 – 682.
32. Ishii F., Ban-ya S., Fuwa T. Solubility of nitrogen in liquid iron alloys // Tetsu-to-Hagane. 1982. Vol. 68. P. 1551 – 1559.
33. Wada H., Lee S.W., Pehlke R.D. Nitrogen solubility in liquid Fe and Fe–Mn alloys // Metallurgical Transactions B. 1986. Vol. 17. No. 1. P. 238 – 239.
34. Rawers J.C., Gokcen N.A. Nitrogen concentration in liquid Fe–Mn alloys at high pressure // Phase Equilibria. 1993. Vol. 14. No. 2. P. 179 – 183.
35. Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов / В.А. Григорян, А.Я. Стомахин, Ю.И. Уточкин и др. – М.: МИСиС, 2007. – 318 с.
36. Большов Л.А., Корнейчук С.К. Термодинамика жидких растворов азота в хrome // Изв. вуз. Черная металлургия. 2019. Т. 62. № 5. С. 387 – 393.
37. Turnock H.H., Penlke R.D. The solubility of nitrogen in multi-component liquid iron alloys // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. 1966. Vol. 236. No. 11. P. 1540 – 1547.
38. Бараташвили И.Б., Федотов В.П., Самарин А.М., Бережани В.М. Растворимость азота в жидком марганце // Доклады Академии наук СССР. 1961. Т. 139. № 6. С. 1354 – 1355.
39. Kor C.J.W. The solubility of nitrogen in liquid manganese // Metallurgical Transactions B. 1978. Vol. 9. No. 2. P. 97 – 99.
40. Eui-Jun Kim, Jong-Jin Pak, Byng-Don You. Nitrogen solubility in liquid manganese and ferromanganese alloys // Metallurgical and Materials Transactions B. 2001. Vol. 32. No. 4. P. 659 – 668.

Поступила в редакцию 7 ноября 2019 г.
После доработки 26 марта 2020 г.
Принята к публикации 2 июня 2020 г.

THERMODYNAMIC FIRST ORDER INTERACTION COEFFICIENT BETWEEN NITROGEN AND MANGANESE IN LIQUID STEEL

L.A. Bol'shov, S.K. Korneichuk, E.L. Bol'shova

Vologda State University, Vologda, Russia

Abstract. A simple theory of thermodynamic properties of liquid nitrogen in Fe–Mn alloys is proposed. This theory is completely analogous to the theory for liquid nitrogen solution in alloys of the Fe–Cr system proposed previously by the authors in 2019. The theory is based on lattice model of the considered Fe–Mn solutions. The model assumes a FCC lattice. In the sites of this lattice are the atoms of Fe and Mn. Nitrogen atoms are located in octahedral interstices. The nitrogen atom interacts only with the metal atoms located in the lattice sites neighboring to it. This interaction is pairwise. It is assumed that the energy of this interaction depends neither on the composition nor on the temperature. It is supposed that the solution in the Fe–Mn system is perfect. Within the framework of the proposed theory, a relation was obtained that expresses the value of the Sieverts law constant for solubility of N in liquid Mn through the similar constant for the solubility of N in liquid Fe and the Wagner N–Mn interaction coefficient in liquid Fe. The values of the Sieverts law constants in this relation are taken directly from the experimental measurements of the solubility of N in liquid Fe and in liquid Mg. In this case, the obtained relation is considered as an equation with respect to the Wagner interaction coefficient $\varepsilon_N^{\text{Mn}}$. The solution of this equation gives the value of Wagner interaction coefficient $\varepsilon_N^{\text{Mn}} = -5.25$ in liquid steel at a temperature of 1273 K. Wagner interaction coefficient $\varepsilon_N^{\text{Mn}}$ is related with Langenberg interaction coefficient e_N^{Mn} by the relation deduced by Lupis and Elliott in 1965. The relation includes the atomic masses of Fe and Mn. Substituting to the relation under consideration the value $\varepsilon_N^{\text{Mn}} = -5.25$ and solving the resulting equation with respect to e_N^{Mn} we obtain the value $e_N^{\text{Mn}} = -0.0230$. This value corresponds to the experimental data of Beer (1961). It seems to us that is one of the most probable of all experimental values of e_N^{Mn} for liquid steel at 1873 K. Another such value is $e_N^{\text{Mn}} = 0.0209$ obtained by Shin with coworkers in 2011.

Keywords: thermodynamics, solutions, nitrogen, manganese, iron, activity coefficient, Wagner interaction coefficient, Langenberg interaction coefficient, Sieverts law.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-8-651-656

REFERENCES

1. Nekrasov B.V. *Osnovy obshchei khimii. T. 1* [Fundamentals of general chemistry. Vol.1]. Moscow: Khimiya, 1973, 636 p. (In Russ.).
2. Salikhov D.N., Kovalev S.G., Brusnitsyn A.I., Belikova G.I., Berdnikov P.G., Sergeeva E.A., Semkova T.A. *Poleznye iskopaemye Respubliki Bashkortostan (margantsevye rudy)* [Resources of the Bashkortostan Republic (manganese ores)]. Ufa: Ekologiya, 2002, 242 p. (In Russ.).
3. Houdremont E. *Especial steel*. Berlin: Springer-Verlag, 1956. (Russ. ed.: Houdremont E. *Spetsial'nye stali*. Vol. 1. Moscow: Metallurgiya, 1966, 344 p.).
4. Çakir O. Machinery of Hadfield steel: An overview. In: *2nd Int. Conference on Advances in Mechanical Engineering, Istanbul, Turkey (10-13 May, 2016)*. Proceeding book, pp. 227–232.
5. *Wikipedia. List of countries by manganese production*. Electronic resource. Available at URL: https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_countries_by_manganese_production (Accessed 10.30.2019).
6. *Wikipedia. List of countries by steel production*. Electronic resource. Available at URL: https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_countries_by_steel_production (Accessed 10.30.2019).
7. Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Leont'ev L.I., Ovchinnikova G.A. Manganese ferroalloys of home-produced ores. In: *Institut metallurgii i materialovedeniya im. A.A. Baikova RAN – 80 let. Sbornik nauchnykh trudov* [A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS – 80 years. Transactions. Moscow]. Moscow: Interkontakt Nauka, 2018, pp. 313–326. (In Russ.).
8. *Wikipedia. Mangalloy*. Electronic resource. Available at URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Mangalloy> (Accessed 10.30.2019).
9. *Wikipedia. TWIP steel*. Electronic resource. Available at URL: https://en.wikipedia.org/wiki/TWIP_steel (Accessed 10.30.2019).
10. Grässel O., Frommenter G. Effect of martensitic phase transportation and deformation twinning on mechanical properties of Fe–Mn–Si–Al steels. *Material Science and Technology*. 1998, vol. 14, no. 2, pp. 2013–2016.
11. *Thermodynamic activity*. Electronic resource. Available at URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Thermodynamic_activity (Accessed 10.30.2019).
12. Jensen W.B. *Gilbert N. Lewis. American chemist (Encyclopaedia Britannica)*. Electronic resource. Available at URL: <https://www.britannica.com/biography/Gilbert-N-Lewis> (Accessed 10.30.2019).
13. Lupis C.H.P. *Chemical Thermodynamics of Materials*. New York: North Holland, 1983, 581 p. (Russ. ed.: Lupis K. *Khimicheskaya termodinamika materialov*. Moscow, Metallurgiya, 1989, 503 p.).
14. Wagner Carl. *Thermodynamics of Alloys*. Cambridge, Addison-Wesley Press, 1952, 162 p. (Russ. ed.: Wagner K. *Termodinamika splavov*. Moscow: Metallurgizdat, 1957, 179 p.).
15. Lupis C.H.P., Elliott J.F. The relation between interaction coefficients ε and e . *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 1965, vol. 233, no. 1, pp. 257–258.
16. Grigoryan V.A., Belyanchikov L.N., Stomakhin A.Ya. *Teoreticheskie osnovy elektrometallurgicheskikh protsessov* [Theoretical fundamentals of electric steelmaking processes.]. Moscow: Metallurgiya, 1987, 272 p. (In Russ.).
17. Bol'shov L.A. On solubility of nitrogen in liquid multicomponent alloys with transition metals. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1982, no. 1, pp. 8–10. (In Russ.).
18. Bol'shov L.A. *Statisticheskaya teoriya mnogokomponentnykh i malokontsentrirrovannykh splavov: diss...doktora fiz.-mat. nauk* [Statistical theory of multicomponent and low-concentrated alloys. Dr. Phys.-Math. Sci. Diss.]. Moscow: 1991, 496 p. (In Russ.).
19. Sieverts A. Zur Kenntnis der Okklusion und Diffusion von Gasen in Metalle. *Zeitschrift für physikalische Chemie*. 1907, vol. 60, no. 2, pp. 129–201. (In Germ.).
20. Jachang Shin, Joonho Lee, Dong Joan Min, Joojin Park. Solubility of nitrogen in high manganese steel (HMnS) melts: Interaction parameter between Mn and N. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2011, vol. 42, no. 6, pp. 1081–1085.
21. Wentrup H., Reif O. Über die Löslichkeit von Stickstoff in Eisen-schmelzen mit Chrom-, Mangan- und Nickelzusätzen. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*. 1949, vol. 20, no. 11-12, pp. 359–362. (In Germ.).
22. Saito T. Absorption of nitrogen by molten iron alloys. II Study of Fe–Ni, Fe–Cr, and Fe–Mn alloys. *Science Reports of the Research Institutes, Tohoku University*. 1949, vol. 1-A, pp. 419–425.
23. Maekawa S., Nakagawa Y. Solubility of nitrogen in liquid iron and effect of carbon, silicon and manganese on the solubility. *Tetsu-to-Hagane*. 1960, vol. 26, no. 7, pp. 748–753.
24. Pehlke R.D., Elliott J.F. Solubility of nitrogen in liquid iron alloys. I. Thermodynamics. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 1960, vol. 218, no. 6, pp. 1088–1101.
25. Beer S.Z. Solubility of nitrogen in molten iron–manganese alloys. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 1961, vol. 221, no. 1, pp. 2–8.

26. Dodd R.A., Gokcen N.A. Solubility of nitrogen in liquid iron-manganese alloys. *Transaction of the Metallurgical Society of AIME*. 1961, vol. 221, pp. 233–236.
27. Schenck H., Froberg M.G., Heinemann H. Untersuchungen zur Stickstoffaufnahme in flüssigen Eisenlegierungen in Druckbereich bis zu vier Atmosphären. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*. 1962, vol. 33, no. 9, pp. 593–600. (In Germ.).
28. Narita K., Makino T. Report of Central Research Labs. No. 2087. *Technical Reports of Kobe Steel*. 1968.
29. Cosma D. Dissolution of nitrogen in melts of Cr-, Mn-, Ni-, and N-alloyed stainless steel. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*. 1970, vol. 41, no. 2, pp. 195–205.
30. Grigorenko G.M., Pomarin Yu.M., Lakomskii V.I., Sherevera A.M. Effect of temperature on the solubility of nitrogen in Fe–Mn melts. *Izvestiya AN SSSR. Metall.* 1974, no. 6, pp. 11–15. (In Russ.).
31. Wada H., Pehlke R.D. Solubility of nitrogen in liquid Fe–Cr–Ni alloys containing manganese and molybdenum. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1977, vol. 8B, no. 4, pp. 675–682.
32. Ishii F., Ban-ya S., Fuwa T. Solubility of nitrogen in liquid iron alloys. *Tetsu-to-Hagane*. 1982, vol. 68, pp. 1551–1559.
33. Wada H., Lee S.W., Pehlke R.D. Nitrogen solubility in liquid Fe and Fe–Mn alloys. *Metallurgical Transactions B*. 1986, vol. 17, no. 1, pp. 238–239.
34. Rawers J.C., Gokcen N.A. Nitrogen concentration in liquid Fe–Mn alloys at high pressure. *Phase Equilibria*. 1993, vol. 14, no. 2, pp. 179–183.
35. Grigoryan V.A., Stomakhin A.Ya., Utochkin Yu.I., Ponomarenko A.G., Belyanchikov L.N., Kotel'nikov G.I., Ostrovskii O.I. *Fisiko-khimicheskie raschety elektrostaleplavil'nykh protsessov* [Physico-chemical calculations of electric steelmaking processes]. Moscow: MISIS, 2007, 318 p. (In Russ.).
36. Bol'shov L.A., Korneichuk S.K. Thermodynamics of liquid nitrogen solutions in chromium. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019, vol. 62, no. 5, pp. 387–393 (In Russ.).
37. Turnock H.H., Penke R.D. The solubility of nitrogen in multicomponent liquid iron alloys. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 1966, vol. 236, no. 11, pp. 1540–1547.
38. Baratashvili I.B., Fedotov V.P., Samarin A.M., Berezhiani V.M. Solubility of nitrogen in liquid manganese. *Doklady Akademii nauk SSSR*. 1961, vol. 139, no. 6, pp. 1354–1355. (In Russ.).
39. Kor C.J.W. The solubility of nitrogen in liquid manganese. *Metallurgical Transactions B*. 1978, vol. 9, no. 2, pp. 97–99.
40. Eui-Jun Kim, Jong-Jin Pak, Byng-Don You. Nitrogen solubility in liquid manganese and ferromanganese alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2001, vol. 32, no. 4, pp. 659–668.

Information about the authors:

L.A. Bol'shov, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor of the Chair of Mathematics (labolshov@mail.ru)

S.K. Korneichuk, Cand. Sci. (Phys.–Math.), Assist. Professor of the Chair of Physics (korn62@mail.ru)

E.L. Bol'shova, Assist. Professor of the Chair of English

Received November 11, 2019

Revised March 26, 2020

Accepted June 2, 2020

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ ПО СЕЧЕНИЮ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ*

Аникеев А.Н., к.т.н., доцент кафедры «Техника и технологии производства материалов» (anikeevan@susu.ru)

Чуманов И.В., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Техника и технологии производства материалов» (chumanoviv@susu.ru)

Алексеев А.И., магистрант кафедры «Техника и технологии производства материалов» (79058311597@ya.ru)

Седухин В.В., аспирант, инженер кафедры «Техника и технологии производства материалов» (sedukhinvv@susu.ru)

Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоуст
(456209, Россия, Челябинская обл., Златоуст, ул. Тургенева, 16)

Аннотация. В статье представлен процесс создания компьютерной модели для прогнозирования распределения частиц в процессе центробежного литья с помощью программного модуля ANSYS FLUENT 16.0. Для прогнозирования распределения частиц по объему в мире на сегодняшний момент существует несколько математических моделей. Большинство из них основаны на допущении об установившемся состоянии: модели, описывающие критерии отбрасывания частиц растущим фронтом кристаллизации и модели, рассчитывающие критические скорости поглощения частиц растущими дендритными кристаллами. Некоторые модели делают попытку описать динамическое состояние системы или определить критерий улавливания неметаллических включений фронтом затвердевания при центробежной разливке металла. Для разрабатываемой модели описан процесс ее создания, схема и геометрия. Препроцессором модели учтены такие явления, как двухфазное течение, уравнение энергии, ламинарное течение, введение дискретных фаз (упрочняющих частиц), плавление/кристаллизация. Модель учитывает взаимодействие двух жидких фаз: воздуха и стального расплава, межфазное взаимодействие описывается уравнением поверхностного натяжения. В качестве основного металла авторами использована сталь 12X18H10T, в качестве вводимых частиц – карбиды вольфрама, бора и оксид иттрия. При проведении моделирования учтены физико-химические параметры данных веществ. Представлен процесс моделирования распределения частиц при центробежном литье с помощью вычислительного кластера «Скиф-Урал», входящего в ТОП-500 самых мощных компьютеров мира. В результате проведенного моделирования, помимо графического отображения, получены массивы данных, описывающих координаты каждой частицы в каждый момент времени с шагом 0,00001 с, что позволяет прогнозировать точное местонахождение каждой частицы в каждый момент разливки. Результаты работ свидетельствуют о том, что технология центробежного литья с введением дисперсных частиц в процессе разливки позволяет получить дисперсно-упрочненные металлические материалы с прогнозированием распределения тугоплавких частиц.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, ANSYS, центробежное литье, карбид вольфрама, карбид бора, оксид иттрия, упрочненные материалы.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-8-657-664

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важнейших задач, стоящих перед металлургией и машиностроением, является разработка и внедрение новых металлосберегающих технологий, которые могли бы служить основой получения новых металлических материалов с улучшенными функциональными свойствами. В этом плане несомненно большой интерес представляют литейные технологии, которые благодаря простоте реализации и возможности

получения изделий, близких к конечной продукции, позволяют существенно снизить затраты на последующую металлообработку [1 – 3].

В последние годы актуальность приобретают работы по созданию принципиально новых материалов, в которых искусственно объединены высокопластичные металлические матрицы и тугоплавкие высокопрочные, высокомодульные наполнители [4 – 6]. При таком сочетании фаз достигается значительное повышение несущих способностей улучшенного таким образом материала – высокая износостойкость и задиростойкость, стойкость против абразивного изнашивания и даже к воздействию различных видов излучения [7, 8]. Армирующие наполнители с резко отличной

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках федеральной целевой программы по Соглашению № 05.608.21.0276 от 4.12.2019 г. (уникальный идентификатор RFMEFI60819X0276).

от основной матрицы твердостью не только повышают износостойкость металлических материалов, но и выполняют роль поддерживающих опор, могут существенно снизить потери на трение и расширить диапазон нагружения [9, 10]. В тоже время, для ряда сталей движение дислокаций тормозится введением в металлическую матрицу дисперсных термодинамически стабильных неметаллических (керамических) частиц. При этом, как известно, движение дислокаций аналогично движению вакансий [11].

При упрочнении материалов дисперсными частицами во время разлива основным критерием, обеспечивающим получение задаваемых свойств, выступает распределение частиц по объему получаемых деталей [12, 13]. Одним из перспективных направлений, позволяющих управлять расположением дисперсных частиц при кристаллизации металла, является введение в металл дисперсно-упрочняющих частиц в процессе центробежного литья [14]. При реализации данного способа возникает проблема прогнозирования распределения дисперсных частиц по сечению получаемой заготовки, ввиду чего возникает необходимость в создании компьютерной модели.

Для прогнозирования распределения частиц по объему в мире на сегодняшний момент существует несколько математических моделей. Большинство из них основаны на допущении об установившемся состоянии: модели, описывающие критерии отбрасывания частиц растущим фронтом кристаллизации [13] и модели, рассчитывающие критические скорости поглощения частиц растущими дендритными кристаллами [15].

Некоторые модели делают попытку описать динамическое состояние системы [13] или определить критерий улавливания неметаллических включений фронтом затвердевания при центробежной разливке металла [16]. Отдельные исследователи используют существующие модели не для прогноза распределения вводимых частиц, а для более эффективного удаления существующих оксидных частиц из металла и повышения его свойств [17, 18].

Для построения модели был выбран программный модуль ANSYS FLUENT 16.0 [19, 20]. ANSYS – универсальная программная система конечно-элементного (МКЭ) анализа, существующая и развивающаяся на протяжении последних 30 лет. Она является довольно популярной у специалистов в сфере автоматизированных инженерных расчетов (САПР или CAE). Также она применяется для решения методом конечных элементов линейных и нелинейных, стационарных и нестационарных пространственных задач механики деформируемого твердого тела и механики конструкций (включая нестационарные геометрически и физически нелинейные задачи контактного взаимодействия элементов конструкций), задач механики жидкости и газа, теплопередачи и теплообмена, электродинамики, акустики, а также механики связанных полей. ANSYS

также занимается перспективным бизнесом, создавая инструменты визуализации для быстрорастущего сегмента 3D-печати. Решения ANSYS позволяют проектировать изделия для трехмерной печати из разных материалов, включая лазерную печать SLM из мелкодисперсных металлических порошков. В настоящее время решения ANSYS охватывают практически все сегменты инженерной отрасли: от тяжелого машиностроения, оборонной промышленности и аэрокосмической техники до микроэлектроники, медицины и симуляторов для тестирования программного обеспечения.

СОЗДАНИЕ МОДЕЛИ

С точки зрения геометрического построения главным принципом является создание такой модели, которая позволяет осуществить протекание всех физических процессов в заданном масштабе. Необходимо заранее определить роль всех плоскостей модели и, как минимум, создать все необходимые плоскости, предназначенные для ограничения движения веществ или являющихся их источниками или стоками. Дополнительно рекомендуется создавать модель из простейших правильных геометрических фигур для упрощения построения расчетной сетки.

Схема модели представлена на рис. 1. Ее геометрия состоит из трех основных частей: вращающейся изложницы, носка и цилиндрического ковша с коническим дном. Сетка конечных элементов тетраэдрическая. Минимальный размер ячейки составляет 0,0855 мм, максимальный размер ячейки – 3 мм. Минимальный коэффициент ортогональности элементов 0,24.

Препроцессор модели учитывает следующие явления: двухфазное течение, уравнение энергии, ламинарное течение, введение дискретных фаз (упрочняющих частиц), плавление/кристаллизация. В процессе разлива взаимодействуют фазы (жидкие) следующего состава:

- основная фаза – жидкий расплав коррозионностойкой стали (08X18H10T);
- вторичная фаза – воздушная атмосфера;
- дискретные фазы – частицы дисперсных карбидов WC, V_4C и оксида Y_2O_3 .

Изложница выполнена в виде горизонтально расположенного цилиндра. На правом торце изложницы сделано отверстие, соединяющее ее с ковшом через тороидальный носок. Носок выполнен в виде четверти тороидального кольца, концы которого соединяют изложницу с ковшом. Изложница совершает вращение вокруг своей оси со скоростью в пределах от 500 до 1000 оборотов в минуту.

Ковш имеет цилиндрическую форму, а также дополнительный элемент, являющийся дном ковша, выполненным в виде усеченного конуса для предотвращения возникновения остатка жидкого металла в ковше при его опустошении.

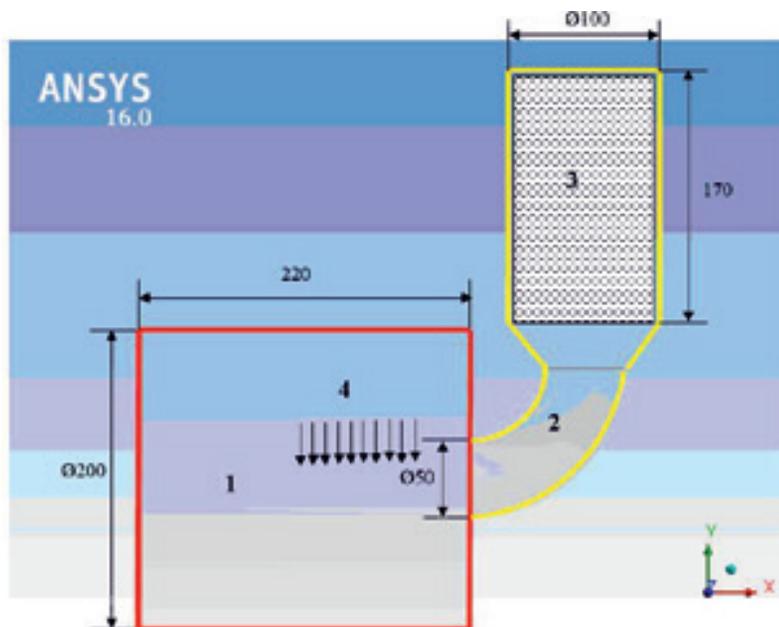


Рис. 1. Схема модели разливки с основными размерами, мм:

- 1 – вращающаяся изложница (материал стенки – сталь 20, температура стенки – 1000 К, скорость вращения ~600 об/мин);
 2 – носок (материал стенки – шамотный кирпич, температура стенки – 2000 К); 3 – цилиндрический ковш со стальным расплавом
 (материал стенки – шамотный кирпич, температура стенки – 2000 К); 4 – инжекторы дисперсных карбидов

Fig. 1. Scheme of the model of casting with the main dimensions in millimeters:

- 1 – rotating mold: wall material – steel 20, wall temperature – 1000 K, rotation speed ~600 rpm; 2 – sock: wall material – fireclay brick, wall temperature – 2000 K; 3 – cylindrical ladle with steel melt: wall material – chamotte brick, wall temperature – 2000 K; 4 – dispersed carbide injectors

В модели присутствуют объекты с округлой формой внешней поверхности, за исключением торцов изложницы и ковша. Это необходимо для создания сетки конечных элементов достаточного качества. Несмотря на то, что на первый взгляд было бы логично оставить тело разливочного носка и ковша в форме правильных параллелепипедов, опыт показывает, что генератор сетки не может выполнить сетку достаточного качества для элементов такой формы. Также в дополнение к этому существовала бы необходимость создания переходных элементов с круглыми и прямоугольными торцами одновременно, что вызывает дополнительную сложность в генерации сетки по причине того, что для объектов круглой и прямоугольной форм оптимальная форма простейшей ячейки отличается по числу углов объемной фигуры (простейшей ячейки). По этой причине суммарный максимальный коэффициент ортогональности модели снижается, что является одним из основных критериев оценки качества расчетной сетки.

Модель учитывает взаимодействие двух жидких фаз: воздуха и стального расплава. Межфазное взаимодействие описывается уравнением поверхностного натяжения. Коэффициент поверхностного натяжения между жидкой сталью и воздухом взят 1,5 Н/м.

Принцип работы модели объема жидкости заключается в отслеживании состояния элементарной ячейки. В математическом смысле существует некоторая дробная функция C , которая является результатом ин-

тегрирования характеристических функций жидкости в объеме. Если объем внутри элементарной ячейки сетки полностью заполнен, то C для данной ячейки равен 1, иначе 0. Функция C может принимать промежуточные значения от 0 до 1, которые выражают степень заполнения клетки жидкостью.

Данный алгоритм выполняет лишь отслеживающую роль, что позволяет наблюдать действительную картину процесса в целом, но не является конечным алгоритмом расчета.

В качестве используемых материалов были взяты сталь 12X18H10T (основной металл), карбид вольфрама WC , карбид бора B_4C , оксид иттрия Y_2O_3 . Физико-химические параметры данных веществ также учитывались при проведении моделирования.

ПРОВЕДЕНИЕ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Моделирование производилось с использованием мощностей ЦКП «Суперкомпьютерное моделирование» ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)».

В результате проведенного моделирования были получены массивы данных, необходимых для анализа. Все результаты моделирования представлены далее в графическом виде. Сведения носят описательный характер о распределении частиц внутри литой заготовки. Далее на рис. 2, 4, 6 представлены общие картины распределения частиц B_4C , Y_2O_3 , WC соответственно. На

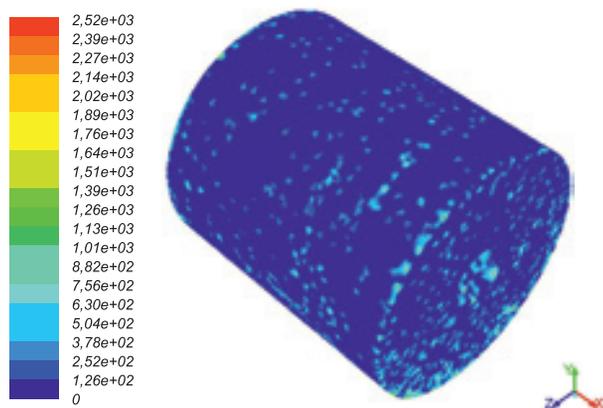


Рис. 2. Общая картина распределения частиц B_4C в момент 2,5 с

Fig. 2. General view of the distribution of B_4C particles at the moment of 2.5 seconds

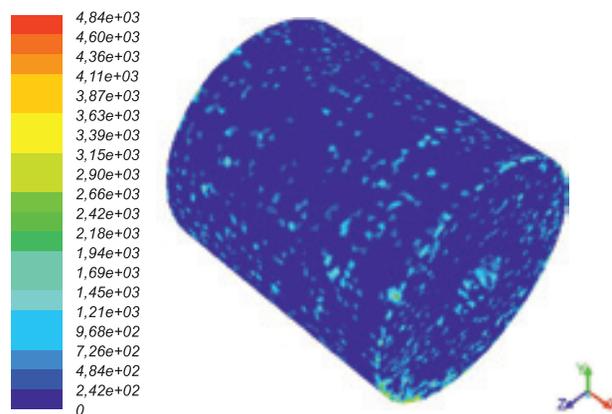


Рис. 4. Общая картина распределения частиц Y_2O_3 в момент 2,5 с

Fig. 4. General view of the distribution of Y_2O_3 particles at the moment of 2.5 seconds

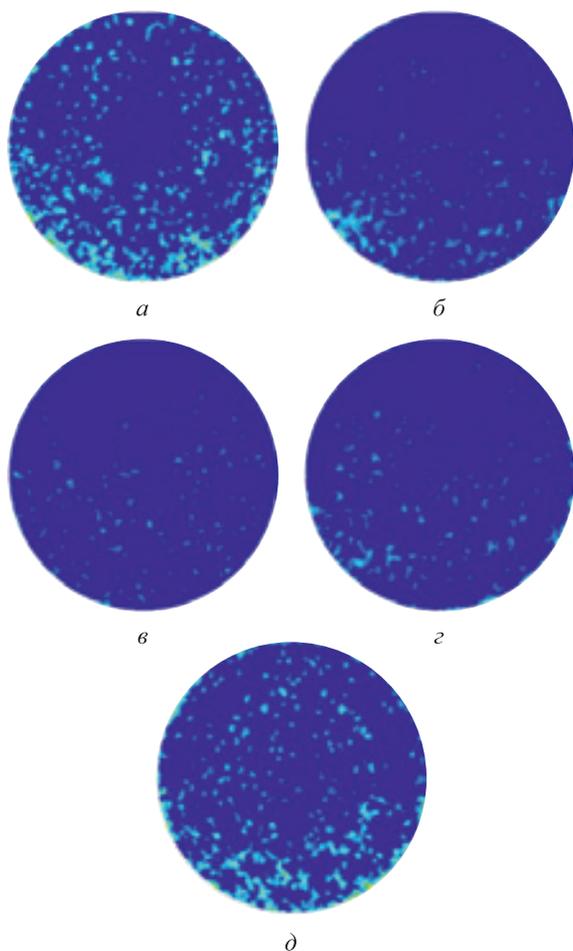


Рис. 3. Распределение частиц B_4C в поперечном сечении изложницы:

a – 0 мм (первый торец) от начала изложницы; $б$ – 5 мм (граница торцевой корки) от начала изложницы; $в$ – 110 мм (середина) от начала изложницы; $г$ – 215 мм (граница корки заднего торца) от начала изложницы; $д$ – 220 мм (задний торец) от начала изложницы

Fig. 3. Distribution of B_4C particles in the cross section of the mold from its beginning at a distance of:
 a – 0 mm (first end); $б$ – 5 mm (border of the end crust);
 $в$ – 110 mm (middle); $г$ – 215 mm (border of the crust of the posterior end); $д$ – 220 mm (rear end)

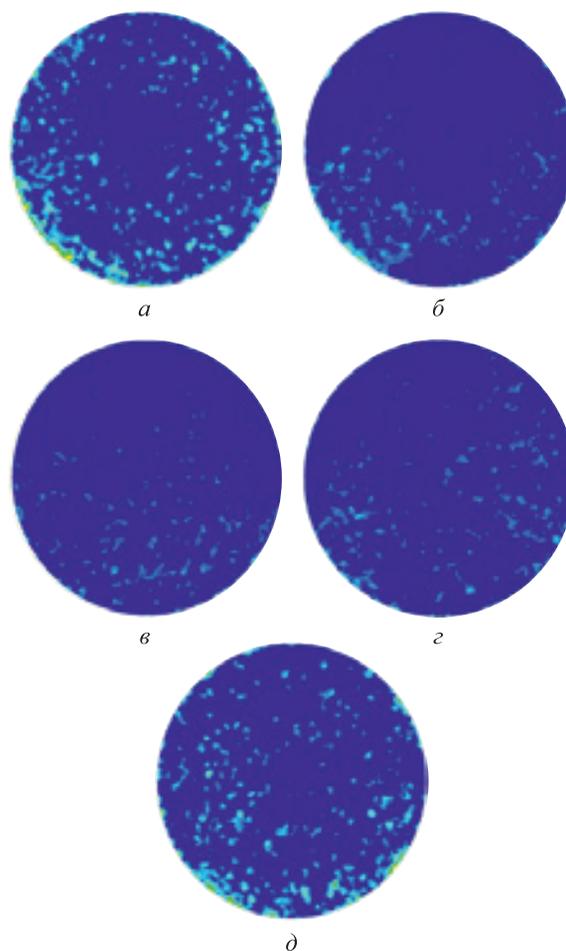


Рис. 5. Распределение частиц Y_2O_3 в поперечном сечении изложницы:

a – 0 мм (первый торец) от начала изложницы; $б$ – 5 мм (граница торцевой корки) от начала изложницы; $в$ – 110 мм (середина) от начала изложницы; $г$ – 215 мм (граница корки заднего торца) от начала изложницы; $д$ – 220 мм (задний торец) от начала изложницы

Fig. 5. Distribution of Y_2O_3 particles in the cross section of the mold from its beginning at a distance of:
 a – 0 mm (first end); $б$ – 5 mm (border of the end crust);
 $в$ – 110 mm (middle); $г$ – 215 mm (border of the crust of the posterior end); $д$ – 220 mm (rear end)

представленных рисунках градиент отображает скопление дисперсных частиц, описываемое их плотностью, а на рис. 3, 5 и 7 – распределение частиц W_4C , Y_2O_3 , WC в поперечном сечении изложницы соответственно.

В результате проведенного моделирования, помимо графического отображения, получены массивы данных, описывающих координаты каждой частицы в каждый момент времени с шагом 0,00001 с, что позволяет прогнозировать точное местонахождение каждой частицы в каждый момент разливки.

На рис. 8 представлена часть массива данных с отображением координат дисперсных частиц. Стандартные манипуляции сортировки и фильтрации ячеек позволяют определить точную концентрацию вплоть до одной частицы в любой точке модели.

На рис. 8 указаны следующие данные:

- «Particle number» – порядковый номер частицы;
- «Particle X position» – координата частицы по оси X;
- «Particle Y position» – координата частицы по оси Y;

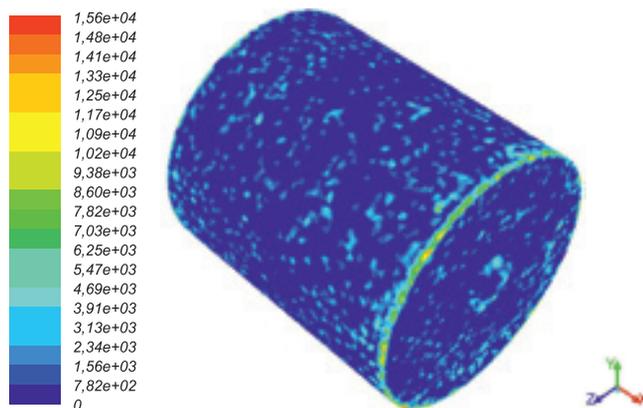


Рис. 6. Общая картина распределения частиц WC в момент 2,5 с

Fig. 6. General view of the distribution of WC particles at the moment of 2.5 seconds

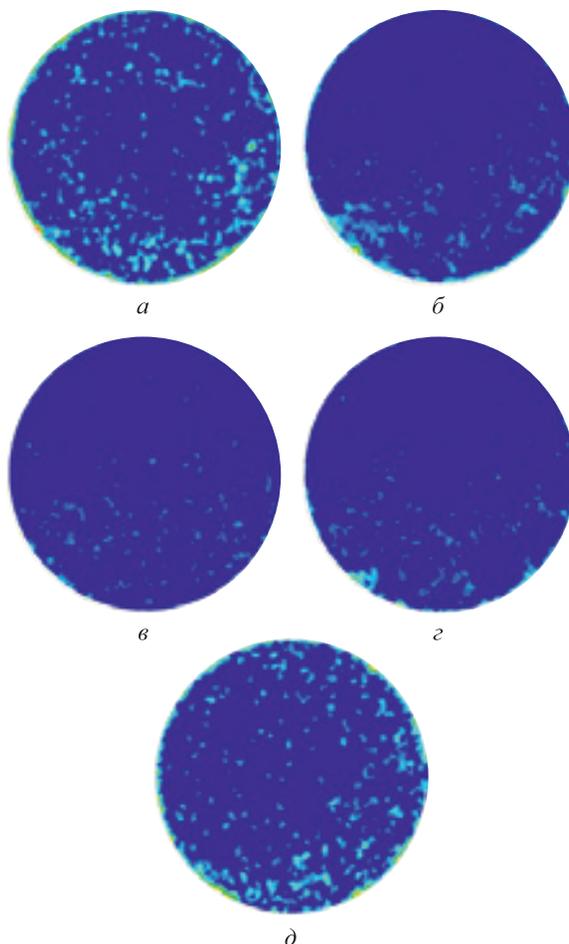


Рис. 7. Распределение частиц WC в поперечном сечении изложницы:

a – 0 мм (первый торец) от начала изложницы; *b* – 5 мм (граница торцевой корки) от начала изложницы; *c* – 110 мм (середина) от начала изложницы; *d* – 215 мм (граница корки заднего торца) от начала изложницы; *d* – 220 мм (задний торец) от начала изложницы

Fig. 7. Distribution of WC particles in the cross section of the mold from its beginning at a distance of:

a – 0 mm (first end); *b* – 5 mm (border of the end crust); *c* – 110 mm (middle); *d* – 215 mm (border of the crust of the posterior end); *d* – 220 mm (rear end)

ParticleNumber	ParticleXPos[0]	ParticleYPos[0]	ParticleZPos[0]	ParticleXPos[1]	ParticleYPos[1]	ParticleZPos[1]	ParticleXPos[2]	ParticleYPos[2]	ParticleZPos[2]	ParticleXPos[3]	ParticleYPos[3]	ParticleZPos[3]
1	-1.677448e-01	5.866096e-02	4.910000e+01	5.866096e-02								
2	-1.611810e-01	-6.216550e-02	4.910000e+01	-6.216550e-02	3.577270e-02	-4.168210e-01	5.283780e-01	6.021470e-02	1.200000e-01	4.682560e-12	3.840730e-11	3.840730e-11
3	-1.483336e-01	-2.149770e-02	4.910000e+01	-2.149770e-02	-1.911360e-02	-2.628030e-01	-1.609870e-01	5.158830e-02	2.300000e-01	3.840730e-11	3.840730e-11	3.840730e-11
4	-1.248270e-01	1.721790e-02	4.910000e+01	1.721790e-02	8.788255e-01	2.728840e-02	1.229770e-01	1.221270e-01	1.800000e-01	2.581340e-15	2.581340e-15	2.581340e-15
5	-1.617930e-01	7.213010e-02	4.910000e+01	7.213010e-02	6.811170e-02	-2.588930e-04	-6.479110e-04	6.737940e-04	1.200000e-01	4.682560e-12	4.682560e-12	4.682560e-12
6	8.816570e-02	-3.772010e-02	4.910000e+01	-3.772010e-02	2.286120e-02	1.391780e-01	3.299420e-01	1.884580e-01	2.300000e-01	3.840730e-11	3.840730e-11	3.840730e-11
7	-7.504570e-02	1.368800e-02	4.910000e+01	1.368800e-02	1.104500e-02	3.342420e-01	1.716780e-01	4.149220e-02	1.800000e-01	2.581340e-15	2.581340e-15	2.581340e-15
8	-7.127960e-02	3.862330e-02	4.910000e+01	3.862330e-02	8.491180e-02	1.229930e-01	1.181910e-01	2.363410e-01	1.200000e-01	4.682560e-12	4.682560e-12	4.682560e-12
9	4.212220e-01	9.704830e-02	4.910000e+01	9.704830e-02	1.967940e-02	1.966817e-04	4.828420e-04	4.124080e-04	2.300000e-01	3.840730e-11	3.840730e-11	3.840730e-11
10	-3.192770e-01	-9.798440e-02	4.910000e+01	-9.798440e-02	1.888490e-02	5.259880e-01	1.111680e-01	7.489200e-01	1.800000e-01	2.581340e-15	2.581340e-15	2.581340e-15
11	8.181890e-02	5.349310e-02	4.910000e+01	5.349310e-02	4.817830e-02	-3.489840e-01	1.284830e-01	1.262700e-01	1.200000e-01	4.682560e-12	4.682560e-12	4.682560e-12
12	-1.866130e-01	1.777820e-02	4.910000e+01	1.777820e-02	8.181890e-02	2.291750e-01	1.641900e-01	5.998130e-01	2.300000e-01	3.840730e-11	3.840730e-11	3.840730e-11
13	-4.797090e-02	-6.924810e-01	4.910000e+01	-6.924810e-01	5.424000e-02	1.538180e-01	-6.546000e-02	1.419180e-01	1.800000e-01	2.581340e-15	2.581340e-15	2.581340e-15
14	-7.121810e-02	-7.121810e-02	4.910000e+01	-7.121810e-02	6.1117050e-02	-1.717960e-01	-6.622230e-01	-1.259020e-01	1.200000e-01	4.682560e-12	4.682560e-12	4.682560e-12
15	-4.780600e-02	7.054010e-02	4.910000e+01	7.054010e-02	5.131820e-02	2.258200e-01	5.800840e-01	1.784780e-01	2.300000e-01	3.840730e-11	3.840730e-11	3.840730e-11
16	-1.431960e-01	-6.163960e-02	4.910000e+01	-6.163960e-02	-6.656990e-02	-1.189050e-01	2.882290e-01	4.169510e-01	1.800000e-01	2.581340e-15	2.581340e-15	2.581340e-15
17	4.144180e-02	5.993280e-02	4.910000e+01	5.993280e-02	8.991890e-01	2.830280e-01	1.989130e-01	1.911130e-01	1.200000e-01	4.682560e-12	4.682560e-12	4.682560e-12
18	-6.894320e-01	-9.314000e-02	4.910000e+01	-9.314000e-02	1.0232820e-02	1.5421310e-04	-2.405040e-01	-6.704740e-01	2.300000e-01	3.840730e-11	3.840730e-11	3.840730e-11
19	-1.271130e-01	8.259120e-02	4.910000e+01	8.259120e-02	5.389290e-02	6.409300e-04	-9.516730e-04	4.191780e-04	1.800000e-01	2.581340e-15	2.581340e-15	2.581340e-15
20	-4.627060e-02	7.020110e-02	4.910000e+01	7.020110e-02	4.521990e-02	-1.519480e-02	2.292280e-02	2.021120e-02	1.200000e-01	4.682560e-12	4.682560e-12	4.682560e-12
21	-2.427990e-04	7.251880e-02	4.910000e+01	7.251880e-02	3.136460e-02	1.953430e-01	4.093340e-01	2.370510e-01	2.300000e-01	3.840730e-11	3.840730e-11	3.840730e-11
22	-6.811010e-02	5.847940e-02	4.910000e+01	5.847940e-02	7.424410e-02	7.814030e-01	1.997920e-01	5.897790e-01	1.800000e-01	2.581340e-15	2.581340e-15	2.581340e-15
23	5.991880e-02	1.622590e-01	4.910000e+01	1.622590e-01	4.104730e-02	1.891110e-01	-4.416660e-01	2.631110e-01	1.200000e-01	4.682560e-12	4.682560e-12	4.682560e-12

Рис. 8. Часть массива данных с отображением координат дисперсных частиц

Fig. 8. Part of the data array with display of the dispersed particles' coordinates

- «Particle Z position» – координата частицы по оси Z;
- «Particle radial position» – радиальная координата частицы;
- «Particle X velocity» – скалярное значение вектора скорости частицы по оси X;
- «Particle Y velocity» – скалярное значение вектора скорости частицы по оси Y;
- «Particle Z velocity» – скалярное значение вектора скорости частицы по оси Z;
- «Particle diameter» – диаметр частицы в м;
- «Particle mass» – масса частицы в кг.

Выводы

Разработана компьютерная модель распределения дисперсных частиц по сечению цилиндрических дисперсно-упрочненных металлических материалов. Модель реализована в программной среде ANSYS и позволяет прогнозировать распределение до 40 млрд частиц одновременно в каждый момент разлива на машине центробежного горизонтального литья. С использованием мощностей ЦКП «Суперкомпьютерное моделирование» проведено моделирование степени распределения частиц в зависимости от различных факторов и технологических параметров. Результаты работ свидетельствуют о том, что технология центробежного литья с введением дисперсных частиц в процессе разлива позволяет получить дисперсно-упрочненные металлические материалы с прогнозированием распределения тугоплавких частиц.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гузенков С.А., Федоров Д.Н., Рущий Д.В., Гаманюк С.Б. Повышение конструкционной прочности литой стали модифицированием дисперсными порошками // *Сталь*. 2010. № 3. С. 101 – 103.
2. Коростелев А.Б., Жеребцов С.Н., Соколов И.П., Чумак-Жуль Д.А. Модифицирование жаропрочных никелевых сплавов комплексным инокулятором // *Металлург*. 2010. № 10. С. 73 – 74.
3. Kuzmanov P., Dimitrova R., Lazarova R., etc. Investigation of the structure and mechanical properties of castings of alloy AlSi7Mg, cast iron GG15 and GG25 and steel GX120Mn12, modified by nanosized powders // *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part N: Journal of Nanoengineering and Nanosystems*. 2014. Vol. 228. No. 1. P. 11 – 18.
4. Lamei C., Guangxun L., Huaipeng G. Modification of the structure and properties of heat-resistant alloys with the help of nanopowders of refractory compounds // *Manufacturing and Measurement on the Nanoscale, 3M-NANO: Int. Conference on Manipulation*. 2012. P. 385 – 388.
5. Harris I.R., Jones I.P. *Grain Boundaries: Their Character, Characterisation and Influence on Properties*. – London: IOM Communications Ltd., 2001. – 456 p.
6. Chumanov I.V., Anikeev A.N., Chumanov V.I. Fabrication of functionally graded materials by introducing wolframiumcarbide dispersed particles during centrifugal casting and examination of FGM's structure // *Procedia Engineering*. 2015. Vol. 129. P. 816 – 820.
7. Kiviö M., Holappa L., Louhenkilpi S. etc. Studies on interfacial phenomena in titanium carbide/liquid steel systems for development of functionally graded material // *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*. 2016. Vol. 47. No. 4. P. 2114 – 2122.
8. Комшук В.П., Черепанов А.Н., Протопопов Е.В. и др. Исследование влияния модифицирования металла нанопорошковыми материалами на качество сортовой непрерывнолитой заготовки // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2010. № 8. С. 57 – 63.
9. Watanabe Y., Inaguma O., Sato H. etc. Novel fabrication method for functionally graded materials under centrifugal force: the centrifugal mixed-powder method // *Materials*. 2009. Vol. 2. No. 4. P. 2510 – 2525.
10. Chumanov I.V., Chumanov V.I., Anikeev A.N. Investigating the effect of carbide disperse particles on hardness and wear resistance of experimental materials in cast and deformed conditions // *Indian Journal of Science and Technology*. 2015. Vol. 8. No. 34. P. 1 – 7.
11. Zemtsova E.G., Yurchuk D.V., Smirnov V.M. Creation of heterogeneity on the basis of carbide nanostructures in the volume of metal (iron) matrix for regulation of mechanical properties // *Materials Physics and Mechanics*. 2013. Vol. 18. No. 1. P. 42 – 52.
12. El-Hadad S., Sato H., Miura-Fujiwara E. etc. Fabrication of Al/Al₃Ti functionally graded materials by reaction centrifugal mixed-powder method // *Japanese Journal of Applied Physics*. 2011. Vol. 50. No. 1S1. Article 01AJ02.
13. Han Q., Hunt D. Particle pushing: critical flow rate required to put particles into motion // *Journal of Crystal Growth*. 1995. Vol. 152. No. 3. P. 221 – 227.
14. Чуманов В.И., Чуманов И.В., Анিকেев А.Н. Упрочнение поверхностных слоев при формировании полой заготовки методом центробежного литья // *Электрометаллургия*. 2010. № 1. С. 33 – 36.
15. Wildeaj G., Perepezko H. Experimental study of particle incorporation during dendritic solidification // *Materials Science and Engineering: A*. 2000. Vol. 283. No.1 – 2. P. 25 – 37.
16. Wang Q., Zhang L. Detection of non-metallic inclusions in centrifugal continuous casting steel billets // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2016. Vol. 47. No. 3. P. 1594 – 1612.
17. Catalina A.V., Mukherjee S., Stefanescu D. A dynamic model for the interaction between a solid particle and an advancing solid/liquid interface // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2000. Vol. 31. No. 10. P. 2559 – 2568.
18. Wang Q., Zhang L. Determination for the entrapment criterion of nonmetallic inclusions by the solidification front during steel centrifugal continuous casting // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2016. Vol. 31. No. 10. P. 1933 – 1949.
19. Алексеев И.А., Анিকেев А.Н. Модель распределения дисперсных частиц по объему центробежно-литой заготовки // *Наука ЮУрГУ. Матер. 70-й науч. конф.* 2018. С. 820 – 826.
20. Kostenetskiy P.S., Safonov A.Y. SUSU Supercomputer Resources // *Proceedings of the 10th Annual Int. Sci. Conference on Parallel Computing Technologies (PCT 2016)*. Arkhangelsk, Russia, March 29 – 31, 2016. CEUR Workshop Proceedings. 2016. Vol. 1576. P. 561 – 573.

Поступила в редакцию 27 января 2020 г.
 После доработки 18 февраля 2020 г.
 Принята к публикации 7 августа 2020 г.

COMPUTER MODELING OF DISTRIBUTION OF DISPERSED PARTICLES BY THE CROSS-SECTION OF CYLINDRICAL DISPERSION-STRENGTHENED METAL MATERIALS

A.N. Anikeev, I.V. Chumanov, A.I. Alekseev, V.V. Sedukhin

Zlatoust branch of the South Ural State University, Zlatoust, Chelyabinsk Region, Russia

Abstract. The article presents the process of creating a computer model for predicting the distribution of particles during centrifugal casting using the ANSYS FLUENT 16.0 software module. To predict the distribution of particles by volume in the world at the moment there are several mathematical models. Most of them are based on the steady state assumption: models describing the criteria for dropping particles by a growing crystallization front and models calculating critical particle absorption rates by growing dendritic crystals. Some models attempt to describe the dynamic state of the system or to determine the criterion for capturing non-metallic inclusions by the solidification front during centrifugal casting of metal. The process of creating the new model, its scheme and geometry are described. Its preprocessor takes into account such phenomena as two-phase flow, energy equation, lamellar flow, introduction of discrete phases (strengthening particles), melting/crystallization. The model considers account of interaction of two liquid phases: air and steel melt; interfacial interaction is described by the equation of surface tension. As the materials used, the authors used steel grade 12Kh18N10T as the base metal, carbides of tungsten, boron and yttrium oxide as input particles. During simulation, the physico-chemical parameters of these substances were taken into account. The process of modeling the distribution of particles during centrifugal casting using the Skif-Ural computing cluster, included in the TOP-500 of the world's most powerful computers, is presented. As a result of the simulation, in addition to graphical display, data arrays were obtained that describe the coordinates of each particle at each moment in time in increments of 0.00001 seconds, which allows us to predict the exact location of each particle at each moment of casting. The results of the work indicate that centrifugal casting technology with the introduction of dispersed particles during the casting process allows obtaining dispersion-strengthened metal materials with predicting the distribution of refractory particles.

Keywords: computer modeling, ANSYS, centrifugal casting, tungsten carbide, boron carbide, yttrium oxide, hardened materials.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-8-657-664

REFERENCES

1. Guzenkov S.A., Fedorov D.N., Rutskii D.V., Gamanyuk S.B. Increasing the structural strength of cast steel by powder modification. *Steel in Translation*. 2010, vol. 40, no. 3, pp. 2894–297.
2. Korostelev A.B., Zherebtsov S.N., Sokolov I.P., Chumak-Zhun D.A. Modification of heat-resistant nickel alloy with a combined inoculator. *Metallurgist*. 2011, vol. 54, no. 9–10, pp. 711–713.
3. Kuzmanov P., Dimitrova R., Lazarova R. etc. Investigation of the structure and mechanical properties of castings of alloy AlSi7Mg, cast iron GG15 and GG25 and steel GX120Mn12, modified by nanosized powders. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part N: Journal of Nanoengineering and Nanosystems*. 2014, vol. 228, no. 1, pp. 11–18.
4. Lamei C., Guangxun L., Huaipeng G. Modification of the structure and properties of heat-resistant alloys with the help of nanopowders of refractory compounds. *Manufacturing and Measurement on the Nanoscale, 3M-NANO: Int. Conference on Manipulation*. 2012, pp. 385–388.
5. Harris I.R., Jones I.P. *Grain Boundaries: Their Character, Characterisation and Influence on Properties*. London: IOM Communications Ltd., 2001, 456 p.
6. Chumanov I.V., Anikeev A.N., Chumanov V.I. Fabrication of functionally graded materials by introducing wolframium carbide dispersed particles during centrifugal casting and examination of FGM's structure. *Procedia Engineering*. 2015, vol. 129, pp. 816–820.
7. Kiviö M., Holappa L., Louhenkilpi S., Nakamoto M., Tanaka T. Studies on interfacial phenomena in titanium carbide/liquid steel systems for development of functionally graded material. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*. 2016, vol. 47, no. 4, pp. 2114–2122.
8. Komshukov V.P., Cherepanov A.N., Protopopov E.V. etc. Influence study of metal modification with nanopowder materials on continuously cast rod billet quality. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2010, no. 8, pp. 57–63.
9. Watanabe Y., Inaguma O., Sato H. etc. Novel fabrication method for functionally graded materials under centrifugal force: the centrifugal mixed-powder method. *Materials*. 2009, vol. 2, no. 4, pp. 2510–2525.
10. Chumanov I.V., Chumanov V.I., Anikeev A.N. Investigating the effect of carbide disperse particles on hardness and wear resistance of experimental materials in cast and deformed conditions. *Indian Journal of Science and Technology*. 2015, vol. 8, no. 34, pp. 1–7.
11. Zemtsova E.G., Yurchuk D.V., Smirnov V.M. Creation of heterogeneity on the basis of carbide nanostructures in the volume of metal (iron) matrix for regulation of mechanical properties. *Materials Physics and Mechanics*. 2013, vol. 18, no. 1, pp. 42–52.
12. El-Hadad S., Sato H., Miura-Fujiwara E. etc. Fabrication of Al/Al₃Ti functionally graded materials by reaction centrifugal mixed-powder method. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2011, vol. 50, no. 1S1, article 01AJ02
13. Han Q., Hunt D. Particle pushing: critical flow rate required to put particles into motion. *Journal of Crystal Growth*. 1995, vol. 152, no. 3, pp. 221–227.
14. Chumanov V.I., Chumanov I.V., Anikeev A.N. etc. Hardening of the surface layers of a hollow billet formed by centrifugal casting. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2010, vol. 2010, no. 12, pp. 1125–1128.
15. Wildeaj G., Perepezko H. Experimental study of particle incorporation during dendritic solidification. *Materials Science and Engineering: A*. 2000, vol. 283, no. 1–2, pp. 25–37.
16. Wang Q., Zhang L. Detection of non-metallic inclusions in centrifugal continuous casting steel billets. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2016, vol. 47, no. 3, pp. 1594–1612.
17. Catalina A.V., Mukherjee S., Stefanescu D. A dynamic model for the interaction between a solid particle and an advancing solid/liquid interface. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2000, vol. 31, no. 10, pp. 2559–2568.
18. Wang Q., Zhang L. Determination for the entrapment criterion of nonmetallic inclusions by the solidification front during steel centrifugal continuous casting. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2016, vol. 31, no. 10, pp. 1933–1949.
19. Alekseev I.A., Anikeev A.N. Model of the distribution of dispersed particles over the volume of a centrifugally cast billet. In: *Nauka YuUrGU. Materialy 70-i nauchnoi konferentsii* [Science of SUSU. Materials of the 70th Sci. Conference]. 2018, pp. 820–826. (In Russ.).
20. Kostenetskiy P.S., Safonov A.Y. SUSU Supercomputer Resources. In: *Proceedings of the 10th Annual Int. Sci. Conference on Parallel Computing Technologies (PCT 2016)*. Arkhangelsk, Russia,

March 29-31, 2016. CEUR Workshop Proceedings. 2016, vol. 1576, pp. 561–573.

Funding. The work was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation within the framework of the federal target program under Agreement No. 05.608.21.0276 from December 4, 2019 (unique identifier RFMEFI60819X0276).

Information about the authors:

A.N. Anikeev, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair "Technique and Technology of Materials Production" (anikeevan@susu.ru)

I.V. Chumanov, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Chair "Technique and Technology of Materials Production" (chumanoviv@susu.ru)

A.I. Alekseev, MA Student "Technique and Technology of Materials Production" (79058311597@ya.ru)

V.V. Sedukhin, Postgraduate, Engineer of the Chair "Technique and Technology of Materials Production" (sedukhinvv@susu.ru)

Received January 27, 2020

Revised February 18, 2020

Accepted August 7, 2020

УДК 621.771.001.057

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДА МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПРОКАТКИ КОЛЬЦЕВЫХ ЗАГОТОВОК НА РАДИАЛЬНО-ОСЕВОМ КОЛЬЦЕПРОКАТНОМ СТАНЕ

Снитко С.А.¹, д.т.н., доцент, заведующий кафедрой «Обработка металлов давлением» (snitko_sa@mail.ru)

Яковченко А.В.¹, д.т.н., профессор кафедры «Обработка металлов давлением» (mond1991@mail.ru)

Пилипенко В.В.¹, аспирант кафедры «Обработка металлов давлением» (VictorPilipenkoDNTU@gmail.com)

Ивлева Н.И.², прикладной программист (ivl22@mail.ru)

¹Донецкий национальный технический университет
(83001, Украина, Донецк, ул. Артема, 58)

²Частное научно-производственное предприятие «МОНД»
(83001, Украина, Донецк, бульвар Пушкина, 12)

Аннотация. На базе радиально-осевой прокатки кольцевых заготовок созданы ресурсосберегающие технологии обработки металлов давлением. Определение рациональных параметров этого процесса при освоении новых профилей является актуальной научно-технической задачей. Метод трехмерного конечно-элементного моделирования процесса является наиболее эффективным инструментом совершенствования технологических режимов процесса прокатки колец. Однако, как показала практика, метод конечно-элементного моделирования требует адаптации применительно к каждому процессу обработки металлов давлением. Этому вопросу и посвящена настоящая работа. Обоснована целесообразность использования для конечно-элементного моделирования процессов прокатки колец зависимости для расчета напряжения течения металла, разработанной на базе теории, учитывающей химический состав конструкционной углеродистой стали, ее температуру, скорость деформации, накопленную деформацию, а также процессы динамического преобразования структуры металла при горячей прокатке. Создана компьютерная программа автоматизированного определения параметров зависимости. Выполнен анализ точности полученной зависимости по отношению к экспериментальным данным. В ходе этих расчетов использовали метод автоматизированного определения напряжения течения металла путем сплайн-интерполяции экспериментальных данных, входящих в компьютерную базу цифровой информации для конкретной марки стали. Средняя относительная погрешность расчетных значений напряжения течения металла относительно экспериментальных составила 8 %. Предложен усовершенствованный метод выполнения расчетов параметров процесса прокатки кольцевых заготовок и выхода на требуемую скорость роста диаметра кольца. Метод реализуется в системе конечно-элементного моделирования, который аналогичен способу работы системы управления кольцепрокатным станом при решении этой же задачи (выхода на требуемую скорость роста диаметра кольца) при осуществлении соответствующей прокатки на практике. При вычислении величин обжатий использовали итерационный процесс и метод половинного деления. Средние отклонения расчетных величин параметров процесса прокатки кольцевых заготовок от экспериментальных не превысили 12,4 %, что дает возможность применения предложенного подхода для изучения закономерностей процесса прокатки колец и совершенствования технологии их прокатки.

Ключевые слова: прокатка кольцевой заготовки, кольцепрокатный стан, метод конечно-элементного моделирования, напряжение течения металла, промышленный эксперимент, скорость роста диаметра кольца.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-8-665-673

ВВЕДЕНИЕ

В технической литературе на базе специализированных систем автоматизированного проектирования и конечно-элементного моделирования проведены исследования многих процессов и получены решения широкого круга задач в области металлургического и машиностроительного производства [1 – 9]. Нестационарный характер процесса прокатки кольцевых заготовок определяет как его сложность, так и значительный круг научно-технических задач, направленных на повышение эффективности производства,

которые не утратили своей актуальности [10 – 14]. Одним из наиболее часто поднимаемых вопросов является выход на требуемую скорость роста наружного диаметра кольца, а также поиск рационального графика движения валка-оправки [15 – 19] и, соответственно, распределения суммарного радиального обжатия. В связи с этим поставлена задача усовершенствовать метод конечно-элементного моделирования процесса прокатки кольцевых заготовок, обеспечивающий выполнение расчетов параметров процесса прокатки с учетом выхода на требуемую скорость роста наружного диаметра кольца.

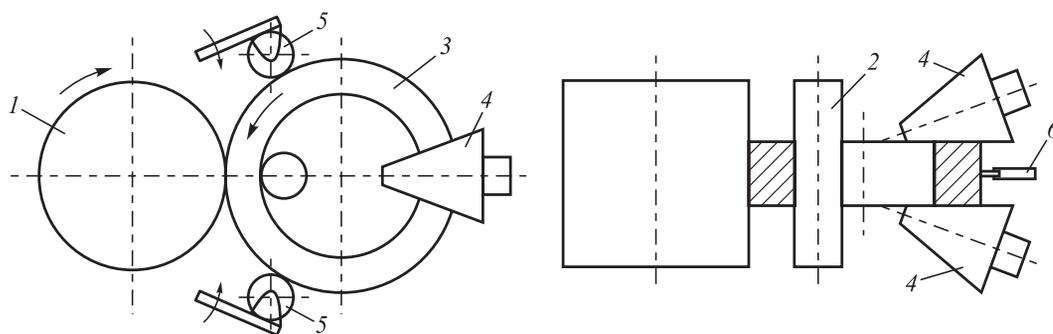


Рис. 1. Схема радиально-осевого кольцепрокатного стана:
 1 – главный приводной валок; 2 – валок-оправка; 3 – кольцо; 4 – конические валки; 5 – центрирующие ролики;
 6 – устройство для измерения скорости роста диаметра кольца

Fig. 1. Scheme of radial-axial ring-rolling mill:

1 – main driver roll; 2 – mandrel; 3 – ring; 4 – axial rolls; 5 – centering rollers; 6 – device for measuring the growth rate of ring diameter

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Процесс прокатки кольцевых заготовок на кольцепрокатном стане реализован в программной среде DEFORM 3D. Построение модели осуществляли в шаблоне RingRolling, который является специализированным модулем, разработанным для решения указанных задач [20 – 23].

В процессе моделирования использовали главный приводной валок 1, валок-оправку 2, конические валки 4. Учтено также влияние центрирующих роликов 5, что исключило отклонение оси кольца при его прокатке от оси прокатного стана (рис. 1).

При проектировании сетки заготовки применяли функции «однородной толщины слоя в окружном направлении» и «грубой внутренней сетки». Боковая поверхность заготовки образована прямоугольными элементами размером 8×3,25 мм, что позволило достаточно точно описать ее криволинейную боковую поверхность (рис. 2).

Для кольцевой заготовки использовали пластическую модель материала. В качестве материала применяли углеродистую конструкционную сталь 45, для ко-

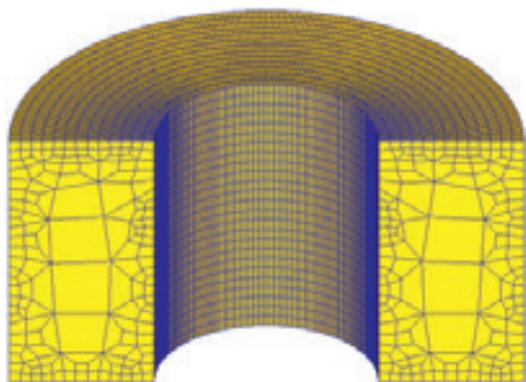


Рис. 2. Объемная сетка кольцевой заготовки

Fig. 2. Volumetric mesh of the ring billet

торой параметры, характеризующие теплофизические свойства, взяли из базы данных DEFORM 3D. Температура окружающей среды $t_{окр}$ и коэффициент конвекции α_k были приняты постоянными и равными 20 °С и 20 Вт/(м²·°С) соответственно.

Поведение материала заготовки в процессе решения описывали на базе диаграммы «напряжение течения – деформация».

При моделировании использовали концепцию напряжения течения, в соответствии с которой материал деформируется пластически, а сумма напряжений определяется в зависимости от пошаговой суммы деформаций по кривой течения.

Авторами обоснована целесообразность использования для конечно-элементного моделирования процессов прокатки колец зависимости для расчета напряжения течения металла σ , разработанной на базе теории [24]. Поставлена задача определения параметров этой зависимости, в которой учитывается химический состав конструкционной углеродистой стали 45, температура, скорость деформации, накопленная деформация, а также процессы динамического преобразования структуры металла в процессе горячей прокатки. Выбор этой стали связан с необходимостью конечно-элементного моделирования процесса прокатки колец, для которого в работе [25] имеются результаты эксперимента, выполненного в промышленных условиях. Экспериментальные кривые течения стали 45 [26] показаны на рис. 3 в окне снятия экспериментальной информации и контрольного построения соответствующих сплайн-кривых.

В работе [27] изложен метод автоматизированного определения напряжения течения металла σ в зависимости от фиксированных значений степени деформации ϵ , скорости деформации U и температуры T , основанный на использовании компьютерных баз цифровой информации (рис. 4).

На рис. 5 показано окно компьютерной программы определения параметров зависимости для расче-

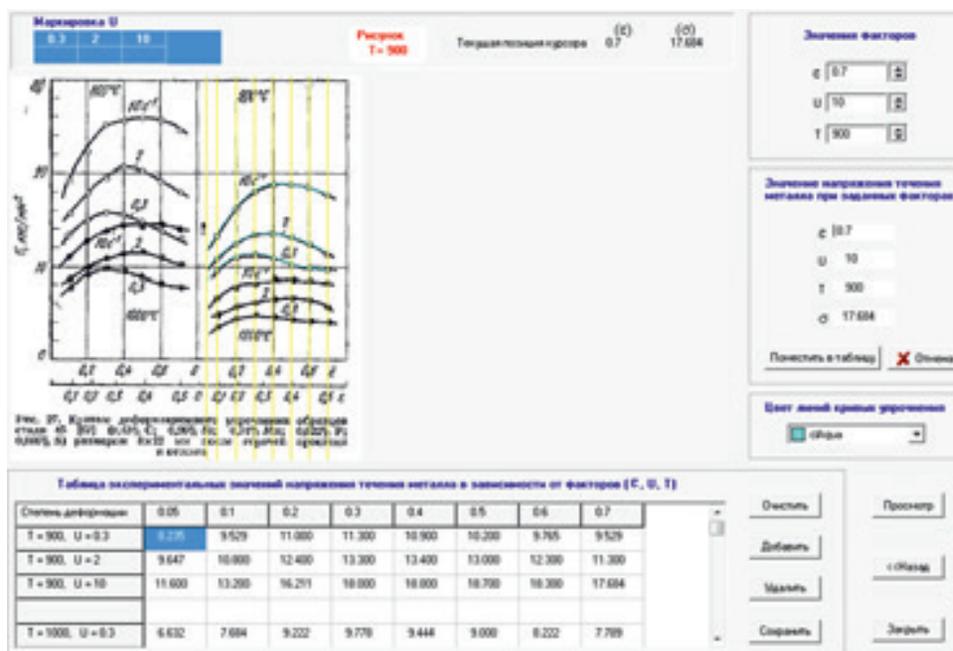


Рис. 3. Окно снятия экспериментальной информации и контрольного построения сплайн-кривых течения стали 45

Fig. 3. Window for reading experimental information and control construction of spline flow curves of steel 45

Наименование марки: Сталь 45

Имя файла: КАТАЛОГ\1\Сталь 45.стр. 104_рис.27

Таблица экспериментальных значений напряжений течения металла σ (МПа) в зависимости от факторов: ϵ , U (1/с), T (град. С)

Степень деформации	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	1.2
T = 900, U = 0.3	8.205	9.529	10.780	11.0.740	106.820	99.960	95.637	93.394	93.394
T = 900, U = 2	9.647	10.840	12.520	13.340	131.320	127.400	120.540	110.740	110.740
T = 900, U = 10	11.680	12.360	15.868	17.600	184.240	183.260	179.340	173.303	173.303
T = 1000, U = 0.3	6.632	7.533	9.037	9.824	92.551	88.200	80.576	76.332	76.332
T = 1000, U = 2	7.737	8.537	9.980	10.620	111.720	113.680	107.800	99.960	99.960
T = 1000, U = 10	9.800	10.780	12.852	13.512	142.395	143.394	144.423	138.229	138.229
T = 1200, U = 0.3	26.460	34.300	43.120	46.050	45.080	43.120	41.160	39.200	39.200
T = 1200, U = 2	43.120	47.040	55.960	59.790	63.700	64.680	61.740	55.960	55.960
T = 1200, U = 10	51.940	64.680	76.440	78.400	83.016	81.859	81.859	78.400	78.400

Рис. 4. Окно программы с изображением компьютерной базы цифровой информации о кривых течения стали 45

Fig. 4. Program window of computer database of digital information on flow curves of steel 45

та напряжения течения металла σ на базе теории [24]. Указанная зависимость представлена в правой части окна.

Актуальной задачей является выполнение на основе соответствующего планируемого эксперимента научно-обоснованного анализа точности полученной зависимости для расчета напряжения течения металла σ , для которой в окне программы (см. рис. 5) определены искомые термокинетические параметры применительно к стали 45.

В работе использована компьютерная программа [27], которая на первом этапе в автоматизированном режиме формирует план-матрицу планируемого

эксперимента, обеспечивающую научно-обоснованный выбор наиболее рациональных точек в области изменения факторов ϵ , U , T , а на следующем этапе определяет соответствующие экспериментальные значения $\sigma_{\text{эксп}}$. Метод автоматизированного определения экспериментальных значений напряжения течения металла σ [27] в зависимости от фиксированных значений степени деформации ϵ , скорости деформации U и температуры T основан на использовании компьютерной базы цифровой информации и ее компьютерной сплайн-интерполяции (см. рис. 4).

Выполнена разработка функций компьютерной программы определения соответствующих расчетных

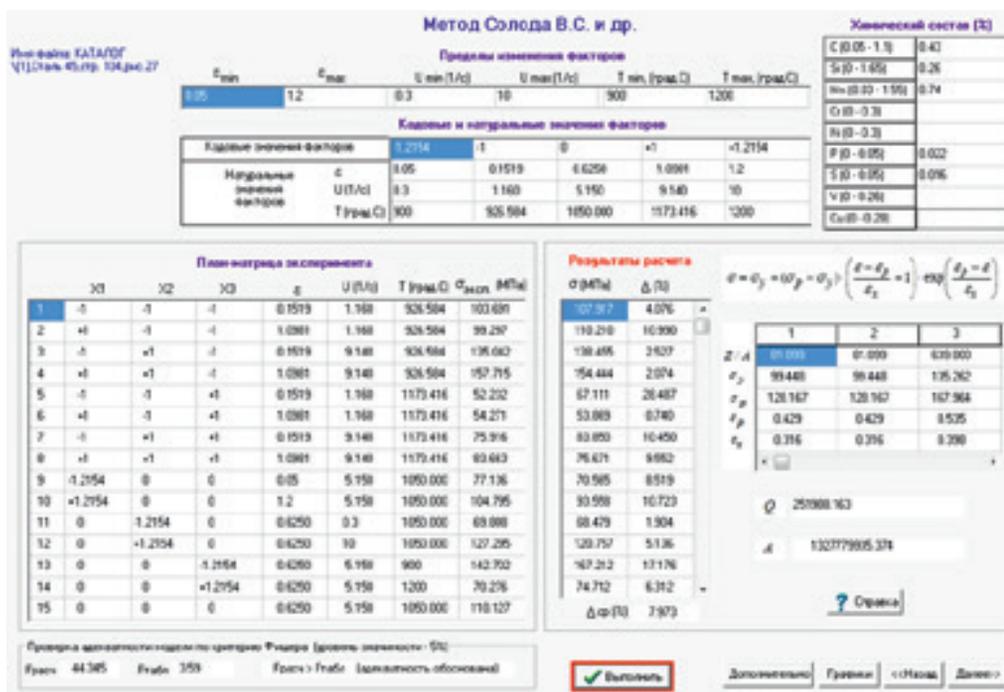


Рис. 5. Окно программы планирования эксперимента, определения термокинетических параметров зависимости расчета напряжения течения σ для стали 45 на базе теории [24] и проверки ее адекватности

Fig. 5. Window of the program for planning the experiment, determining the thermokinetic parameters of the dependence of calculating the flow stress σ for steel 45 based on the theory [24] and verifying its adequacy

значений $\sigma_{\text{расч}}$ для каждого из пятнадцати опытов на основе полученной зависимости. С учетом значений $\sigma_{\text{экс}}$ в окне программы (см. рис. 5) для стали 45 определена средняя относительная погрешность по всему планируемому эксперименту, которая составила 8 %.

Проверка адекватности модели с помощью критерия Фишера также реализована в компьютерной программе, окно которой показано на рис. 5. Указанная проверка дала удовлетворительный результат.

Выполнена разработка функций компьютерной программы расчета и построения зависимостей напряжения течения металла ($\sigma_{\text{расч}}$, $\sigma_{\text{экс}}$) от степени суммарной относительной деформации ε при фиксированных значениях скорости деформации U (0,3 с⁻¹) и температуры T (1000, 1200 °С). При указанных значениях факторов ε и U исходные экспериментальные кривые (см. рис. 3) позволяют выполнить их экстраполяцию в диапазоне ε от 0,7 до большей величины. Это связано с тем, что по каждой из двух указанных кривых при определенных значениях ε зафиксировано разупрочнение металла и величина $\sigma = \text{const}$. В дальнейшем интервал по степени истинной деформации рассмотрен от 0,7 до 1,2. Это нашло отражение в компьютерной базе цифровой информации о кривых течения стали 45, представленной на рис. 4. В свою очередь, это позволило выполнить проверку расчетных кривых в более широком диапазоне изменения ε .

Результаты, представленные на рис. 6, позволяют сделать вывод о том, что расчетные кривые адекватно

описывают экспериментальные кривые течения для стали 45.

В процессе конечно-элементного моделирования предусмотрен режим компенсации изменения объема заготовки. В качестве целевого был выбран объем исходной заготовки, задаваемый в программу вместе с файлом для описания геометрии.

Для валков выбран недеформируемый тип материала. Дополнительно указаны: направление перемещения, тип зависимости и закон перемещения валка; координаты оси вращения валка, тип зависимости и закон вращения валка. Температура главного валка $t_{\text{гл.в}} = 100$ °С, валка-оправки $t_{\text{в-опр}} = 200$ °С, наклонных валков $t_{\text{накл.в}} = 150$ °С. Коэффициент теплопередачи $\alpha_{\text{т}} = 1000$ Вт/(м²·°С). В качестве модели контактного трения принята сдвиговая модель (показатель сил трения равен 0,7).

Исходная информация, используемая в процессе конечно-элементного моделирования, представлена в таблице. При проведении эксперимента в промышленных условиях [25] кольцо при прокатке формировалось между неприводным валком-оправкой и главным приводным валком, которые установлены вертикально. Обжатие стенки кольца и соответствующее увеличение его диаметра осуществлялось перемещением валка-оправки в сторону главного валка с помощью гидравлического привода. Стан имеет два конических валка, выполняющих обжатие кольца по высоте, которые установлены диаметрально про-

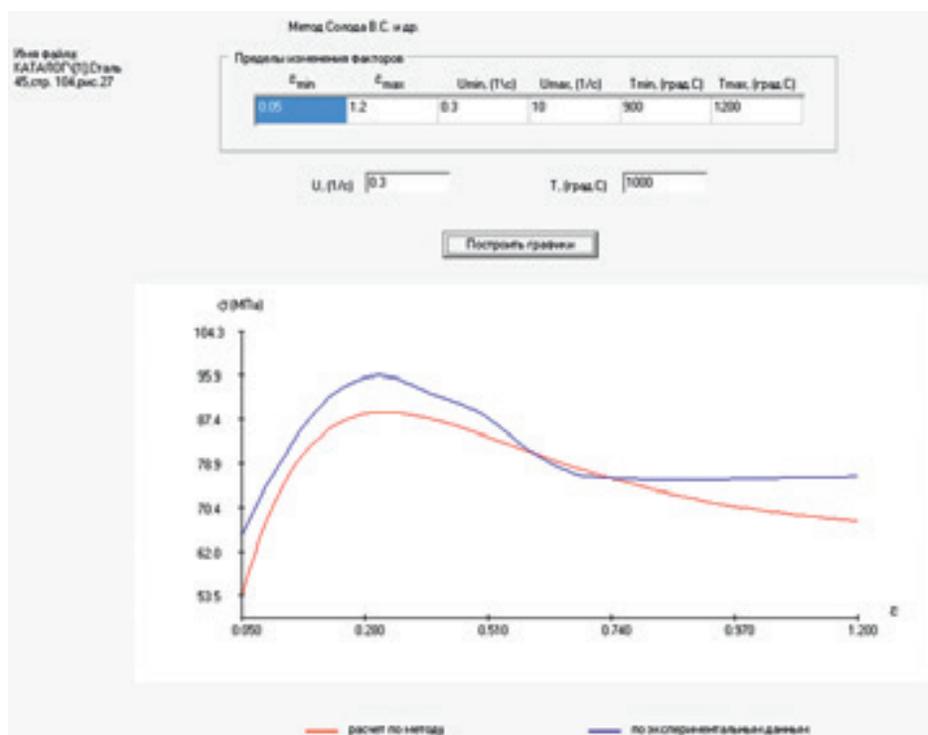


Рис. 6. Окно программы с изображением расчетной и экспериментальной кривой при фиксированных значениях U и T ($U = 0,3 \text{ с}^{-1}$, $T = 1000 \text{ °C}$)

Fig. 6. Program window of calculated and experimental curves at fixed value U and T ($U = 0,3 \text{ s}^{-1}$, $T = 1000 \text{ °C}$)

Основные параметры прокатки колец из стали 45 при эксперименте [25]

The main parameters of rolling the rings of steel 45 during the experiment [25]

Параметр	Единица измерения	Обозначение	Значение параметра
Высота кольцевой заготовки	мм	B_o	200,0
Толщина кольцевой заготовки	мм	H_o	105,1
Наружный диаметр заготовки	мм	D_o	372,7
Внутренний диаметр заготовки	мм	D_B	162,5
Высота кольца	мм	b_K	200,0
Толщина кольца	мм	h_K	18,6
Наружный диаметр кольца	мм	d	1530,7
Внутренний диаметр кольца	мм	d_B	1493,5
Скорость прокатки	м/с	V_B	1,2
Диаметр главного валка	мм	D	850
Диаметр валка-оправки	мм	d_o	160
Время прокатки	с	t	105
Температурный интервал прокатки	°C	$\theta_H - \theta_K$	1040 – 890

типоволюжно вертикальным валкам. При прокатке кольцо центрируется роликами (см. рис. 1), которые удерживают его на оси стана и обеспечивают минимальную овальность кольца. При проведении экспериментальных измерений использован комплекс тензометрической аппаратуры, установленной на стане стационарно [25].

В процессе проведения экспериментальной прокатки в течение 5 с был выполнен выход на скорость роста наружного диаметра кольца V_d , которая системой управления станом с определенной точностью выдерживалась постоянной на основном этапе прокатки кольца (до 0,9 наружного диаметра кольца). Средняя скорость роста наружного диаметра кольца на указан-

ном этапе по экспериментальным данным составила $V_d = 13,4$ мм/с.

При конечно-элементном моделировании, показанном на рис. 7, также выдерживали указанную скорость роста диаметра кольца, которая по существу и определила параметры, которые были измерены в процессе проведения экспериментальной прокатки.

Скорость роста наружного диаметра кольца зависит от величины обжатия Δh . Требуется, чтобы выполнялось условие:

$$|V_d - Sr| < \delta, \quad (1)$$

где Sr – требуемое значение скорости роста наружного диаметра кольца; δ – заданная величина, определяющая точность выхода на требуемую скорость роста наружного диаметра кольца.

Для обеспечения этого условия используем итерационный процесс для определения Δh . Опишем этот процесс. Зададимся начальной величиной $\Delta h = \eta$. Будем давать некоторое приращение величине Δh и вычислять соответствующее значение V_d . Начальная величина приращения $d\Delta h$ пусть также будет также равна η .

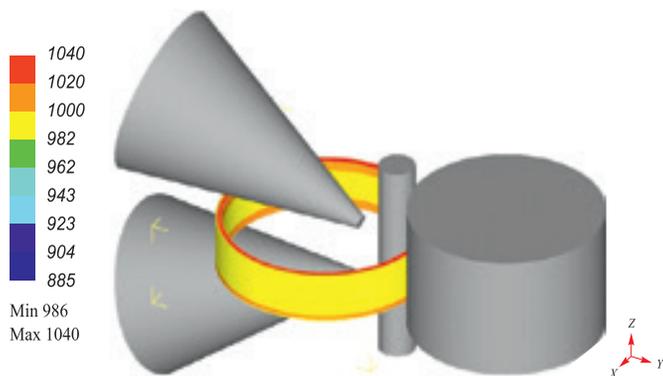


Рис. 7. Визуализация конечно-элементного моделирования процесса прокатки кольца (распределение температуры кольца)

Fig. 7. Visualization of finite element modeling of the ring rolling process (ring temperature distribution)

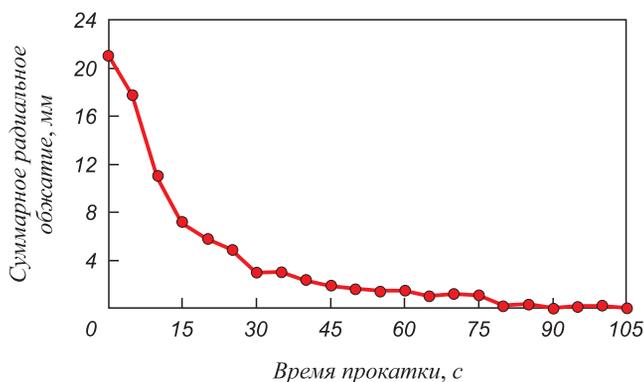


Рис. 8. Расчетная величина суммарного радиального обжатия

Fig. 8. Calculated value of the total radial reduction

Наращивая Δh с шагом $d\Delta h$ может оказаться, что при некотором значении Δh условие (1) выполнится, значит поиск Δh можно прекратить.

Если этого не произошло, продолжаем наращивать Δh до тех пор, пока соответствующее значение V_d не превысит Sr более, чем на δ . Тогда приращение $d\Delta h$ делим на два и с этим приращением начинаем уменьшать значение Δh .

Если окажется, что значение V_d меньше Sr более, чем на δ , текущее приращение $d\Delta h$ снова делим на два и с этим приращением начинаем увеличивать Δh .

Таким образом, приращение $d\Delta h$ делим на два каждый раз, когда увеличение обжатия Δh изменяем на его уменьшение, а также когда уменьшение обжатия Δh изменяем на его увеличение. Этот процесс продолжаем до тех пор, пока не выполнится условие (1).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

По существу предложенный и реализованный метод выполнения расчетов параметров процесса прокатки кольцевых заготовок на базе конечно-элементного моделирования при выходе на требуемую в соответствии с экспериментом скорость роста диаметра кольца, аналогичен способу работы системы управления кольце-прокатным станом при решении этой же задачи в ходе реализации соответствующей экспериментальной прокатки. Расчетные величины суммарных радиальных обжатий, обеспечившие выполнение условия (1), представлены на рис. 8.

Установлено, что среднее отклонение расчетной величины скорости роста наружного диаметра кольца (рис. 9) от экспериментальной составляет 12,2 %.

Максимальное отклонение расчетной величины наружного диаметра прокатанного кольца (рис. 10) от экспериментальной составляет 1,8 %. Среднее отклонение расчетной величины силы прокатки (рис. 11) от экспериментальной – 12,4 %.

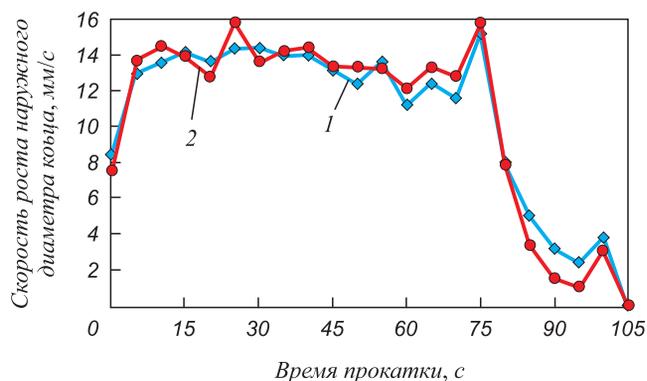


Рис. 9. Скорость роста наружного диаметра кольца:
1 – $V_{d \text{ эксп}}$; 2 – $V_{d \text{ расч}}$

Fig. 9. Growth rate of the ring outer diameter:
1 – $V_{d \text{ exp}}$; 2 – $V_{d \text{ calc}}$

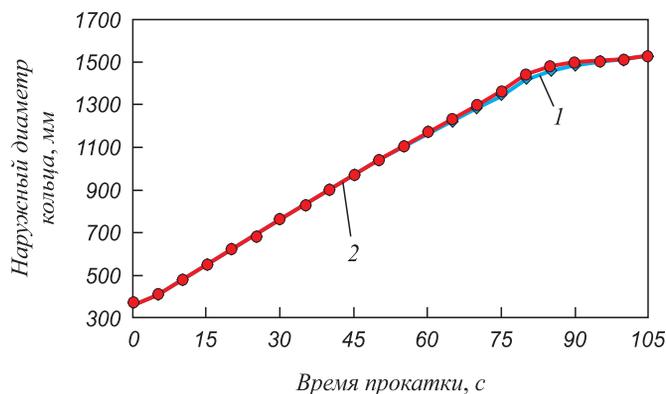


Рис. 10. Изменение наружного диаметра кольца:
 $1 - D_{\text{эксп}}; 2 - D_{\text{расч}}$

Fig. 10. Change of the ring outer diameter:
 $1 - D_{\text{exp}}; 2 - D_{\text{calc}}$

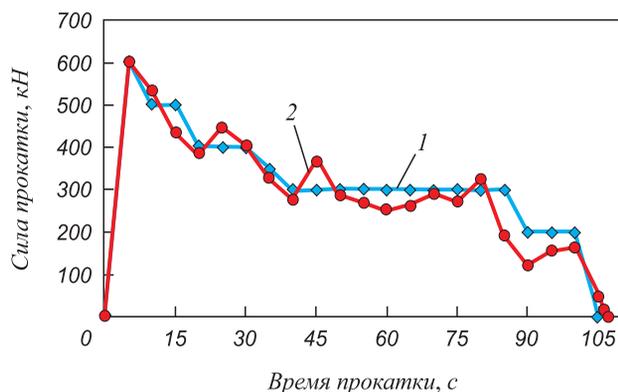


Рис. 11. Сила прокатки:
 $1 - P_{\text{эксп}}; 2 - P_{\text{расч}}$

Fig. 11. Rolling force:
 $1 - P_{\text{exp}}; 2 - P_{\text{calc}}$

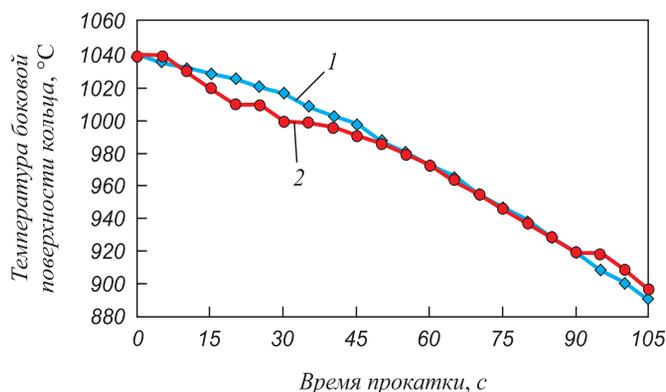


Рис. 12. Температура боковой поверхности кольца:
 $1 - T_{\text{эксп}}; 2 - T_{\text{расч}}$

Fig. 12. The temperature of the side surface of the ring:
 $1 - T_{\text{exp}}; 2 - T_{\text{calc}}$

Максимальное отклонение расчетной величины температуры поверхности кольца (рис. 12) от экспериментальной составляет 1,8 %.

Выводы

Совершенствование метода моделирования процесса прокатки кольцевых заготовок на радиально-осевом кольцепрокатном стане заключается в следующем:

- определение напряжения течения металла при конечно-элементном моделировании процесса прокатки кольцевых заготовок выполнено на базе зависимости, учитывающей процессы динамического преобразования структуры при горячей прокатке;
- предложен усовершенствованный метод выполнения расчетов параметров процесса прокатки кольцевых заготовок и выхода на требуемую скорость роста диаметра кольца. Метод реализуется в системе конечно-элементного моделирования, который аналогичен способу работы системы управления кольцепрокатным станом при решении этой же задачи (выхода на требуемую скорость роста диаметра кольца) при реализации соответствующей прокатки на практике.

Качественный ход расчетных кривых (скорости роста наружного диаметра кольца, величины наружного диаметра кольца, силы прокатки и температуры боковой поверхности кольца) соответствует экспериментальным кривым. Средние отклонения расчетных величин от экспериментальных не превышают 12,4 %, что позволяет сделать вывод о возможности применения предложенного подхода для изучения закономерностей процесса прокатки колец и совершенствования технологии их прокатки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Gorbatyuk S.M., Kochanov A.V. Method and equipment for mechanically strengthening the surface of rolling-mill rolls // Metallurgist. 2012. Vol. 56. No. 3 – 4. P. 279 – 283.
2. Снитко С.А., Яковченко А.В., Сотников А.Л. Влияние схем штамповки колесных заготовок на силовые режимы работы формовочного пресса и износ инструмента деформации // Изв. вуз. Черная металлургия. 2018. Т. 61. № 5. С. 385 – 392.
3. Efremov D.B., Gerasimova A.A., Gorbatyuk S.M., Chichenev N.A. Study of kinematics elastic-plastic deformation for hollow shapes used in energy absorption devices // CIS Iron and Steel Review. 2019. Vol. 18. No. 2. P. 30 – 34.
4. Belevitin V.A., Smyrnov Y.N., Kovalenko S.Y. etc. Modeling of the energy potential saving in the production of seamless pipes // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. 2017. Vol. 52. No. 4. P. 718 – 723.
5. Zakharov A.N., Gorbatyuk S.M., Borisevich V.G. Modernizing a press for making refractories // Metallurgist. 2008. Vol. 52. No. 7 – 8. P. 420 – 423.
6. Смирнов Е.Н., Смирнов А.Н., Скляр В.А. и др. Оценка технологической целесообразности снижения температуры начала прокатки в условиях стана с обжимными клетями трио // Сталь. 2018. № 6. С. 21 – 26.
7. Gorbatyuk S.M., Pavlov S.M., Shapoval A.N., Gorbatyuk M.S. Experimental use of rotary rolling mills to deform compacts of refractory metals // Metallurgist. 1998. Vol. 42. No. 5 – 6. P. 178 – 183.
8. Смирнов Е.Н., Скляр В.А., Смирнов А.Н. и др. Исследование влияния температурного состояния торцевой области кратной непрерывнолитой сортовой заготовки на растрескивание торцов раската при прокатке // Изв. вуз. Черная металлургия. 2019. Т. 62. № 7. С. 539 – 547.

9. Горбатюк С.М., Морозова И.Г., Наумова М.Г. Разработка рабочей модели процесса реиндустриализации производства термической обработки штамповых сталей // Изв. вуз. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 5. С. 410 – 415.
10. Seitz J., Schwich G., Guenther S., Hirt G. Investigation of a composite ring rolling process by FEM and experiment // The 12th Int. Conference on Numerical Methods in Industrial Forming Process (NUMIFORM) 2016, 4 – 7.7.2016, Troyes (France). – Troyes: Curran Associates, Inc., 2016. P. 622 – 629.
11. Gorbatyuk S.M., Osadchii V.A., Tuktarov E.Z. Calculation of the geometric parameters of rotary rolling by using the automated design system autodesk inventor // Metallurgist. 2011. Vol. 55. No. 7 – 8. P. 543 – 546.
12. Lee K.H., Ko D.C., Kim D.H. etc. Design method for intermediate roll in multi-stage profile ring rolling process: the case for excavator idler rim // Int. Journal of Processing and Manufacturing. 2014. Vol. 15. No. 3. P. 503 – 512.
13. Seitz J., Jenkouk V., Hirt G. Manufacturing dish shaped rings on radial-axial ring rolling mills // Production Engineering. 2013. Vol. 7. No. 6. P. 611 – 618.
14. Li L., Yang H., Guo L., Sun Z. A control method of guide rolls in 3D-FE simulation of ring rolling // Journal of Materials Processing Technology. 2008. Vol. 205. No. 1 – 3. P. 99 – 110.
15. Park M., Lee Chanjoo, Lee Jungmin etc. Development of L-sectioned ring for construction machines by profile ring rolling process // Int. Journal of Processing and Manufacturing. 2016. Vol. 17. No. 2. P. 233 – 240.
16. Sun B., Xu J., Xing C. Numerical and experimental investigations on the effect of mandrel feeding speed for high-speed rail bearing inner ring // The Int. Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2018. Vol. 100. No. 5 – 8. P. 1993 – 2006.
17. Giorleo L., Ceretti E., Giardini C. Speed roll laws influence in a ring rolling process // Key Engineering Materials. 2013. Vol. 554 – 557. P. 337 – 334.
18. Giorleo L., Ceretti E., Giardini C. Speed idle roll law optimization in a ring rolling process // Key Engineering Materials. 2015. Vol. 651 – 653. P. 248 – 253.
19. Allegri G., Giorleo L., Ceretti E., Giardini C. Driver roll speed influence in ring rolling process // 12th Int. Conference on the Technology of Plasticity (ITCP), 17 – 22.9.2017, Cambridge (United Kingdom). – Cambridge: Procedia Engineering. P. 1230 – 1235.
20. Giorleo L., Giardini C., Ceretti E. Validation of hot ring rolling industrial process 3D simulation // Int. Journal of Material Forming. 2013. Vol. 6. No. 1. P. 145 – 152.
21. Zhou P., Zhang L., Gu S. etc. Mathematic modeling and FE simulation of radial-axial ring rolling large L-section ring by shape axial roll // Int. Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2014. Vol. 72. No. 5 – 8. P. 729 – 738.
22. Kang J.H. Research on filling limit of profile ring rolling on circumferential surface // Int. Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering. 2014. Vol. 4. No. 12. P. 40 – 45.
23. Deform 3D v6.1. Ring Rolling System Manual. – Columbus: Scientific Forming Technologies Corporation, 2007. – 30 p.
24. Солод В.С., Бейгельзимер Я.Е., Кулагин Р.Ю. Математическое моделирование сопротивления деформации при горячей прокатке углеродистых сталей // Металл и литье Украины. 2006. № 7 – 8. С. 52 – 56.
25. Яковченко А.В. Экспериментальные исследования энергосиловых и температурных параметров при нестационарном процессе прокатки колец // Металл и литье Украины. 1997. № 1. С. 44 – 45.
26. Полухин П.И., Гун Г.Я., Галкин А.М. Сопротивление пластической деформации металлов и сплавов: Справочник. – М.: Металлургия, 1976. – 488 с.
27. Яковченко А.В., Снитко С.А., Ивлева Н.И. Методы компьютерного моделирования напряжения течения металла в процессах горячей пластической деформации: Учеб. пособие. – Донецк: ДонНТУ, 2018. – 197 с.

Поступила в редакцию 24 марта 2020 г.

После доработки 27 марта 2020 г.

Принята к публикации 12 августа 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. VOL. 63. NO. 8, pp. 665–673.

MODELING OF RING BILLETS ROLLING ON RADIAL-AXIAL RING-ROLLING MILL

S.A. Snitko¹, A.V. Yakovchenko¹, V.V. Pilipenko¹, N.I. Ivleva²

¹Donetsk National Technical University, Donetsk, Ukraine

²Private research and production enterprise “MOND”, Donetsk, Ukraine Donetsk, Ukraine

Abstract. On the basis of radial-axial rolling of ring billets, resource-saving technologies for metal forming have been created. Determining the rational parameters of this process is the actual scientific and technical task at development of new profiles. The method of three-dimensional finite element modeling is the most effective tool for improving the technological conditions of ring rolling process. However, as practice has shown, the finite element modeling method requires adaptation to each process of metal forming. This is the subject of the present work. The expediency of using dependency for calculating the metal flow stress for finite-element modeling of ring-rolling processes is substantiated. This dependence was developed on the basis of a theory that takes into account the chemical composition of structural carbon steel, its temperature, strain rate, accumulated deformation, and also the processes of dynamic transformation of the metal structure during hot rolling. A computer program for automated determination of dependency parameters has been developed. The analysis of the accuracy of the obtained dependence was performed in relation to the experimental data. In the course of these calculations, the method of automated determination of the metal flow stress was used by spline interpolation

of the experimental data included in the computer database of digital information for a particular steel grade. The average relative error of calculated values of the metal flow stress was 8 % relative to the experimental ones. An improved method is proposed for calculating the parameters of ring billets rolling and reaching the required growth rate of the ring diameter implemented in a finite element modeling system, which is similar to the way the control system of the ring-rolling mill works in solving the same problem (reaching the required growth rate of the ring diameter) when implemented appropriate rolling in practice. When calculating the size of the compression, the iterative process and the method of half division were used. The average deviations of calculated values of the parameters of ring billets rolling from the experimental did not exceed 12.4 %, which makes it possible to apply the proposed approach to study the patterns of the rings rolling process and to improve the rolling technology.

Keywords: ring billet rolling, ring-rolling mill, finite element modeling method, metal flow stress, industrial experiment, growth rate of ring diameter.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-8-665-673

REFERENCES

1. Gorbatyuk S.M., Kochanov A.V. Method and equipment for mechanically strengthening the surface of rolling-mill rolls. *Metallurgist*. 2012, vol. 56, no. 3-4, pp. 279–283.

2. Snitko S.A., Yakovchenko A.V., Sotnikov A.L. Influence of wheel billet stamping schemes on power modes of forming press operation and on wear of the deformation tool. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2018, vol. 61, no. 5, pp. 385–392. (In Russ.).
3. Efremov D.B., Gerasimova A.A., Gorbatyuk S.M., Chichenev N.A. Study of kinematics elastic-plastic deformation for hollow shapes used in energy absorption devices. *CIS Iron and Steel Review*. 2019, vol. 18, no. 2, pp. 30–34.
4. Belevitin V.A., Smyrnov Y.N., Kovalenko S.Y., Suvorov A.V., Skliar V.A. Modeling of the energy potential saving in the production of seamless pipes. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2017, vol. 52, no. 4, pp. 718–723.
5. Zakharov A.N., Gorbatyuk S.M., Borisevich V.G. Modernizing a press for making refractories. *Metallurgist*. 2008, vol. 52, no. 7-8, pp. 420–423.
6. Smirnov E.N., Sklyar V.A., Smirnov A.N., Belevitin V.A., Eron'ko S.P., Pivovarov R.E. Effects of decreasing the initial rolling temperature in three-high roughing stands. *Steel in Translation*. 2018, vol. 48, no. 6, pp. 381–387.
7. Gorbatyuk S.M., Pavlov S.M., Shapoval A.N., Gorbatyuk M.S. Experimental use of rotary rolling mills to deform compacts of refractory metals. *Metallurgist*. 1998, vol. 42, no. 5-6, pp. 178–183.
8. Smirnov E.N., Sklyar V.A., Smirnov A.N., Belevitin V.A., Pivovarov R.E. Influence of thermal state of the end area of multiple continuous-cast billet on cracking of the ends of hot-rolled breakdown at rolling. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019, vol. 62, no. 7, pp. 539–547. (In Russ.).
9. Gorbatyuk S.M., Morozova I.G., Naumova M.G. Development of the working model of production reindustrialization of die steel heat treatment. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017, vol. 60, no. 5, pp. 410–415. (In Russ.).
10. Seitz J., Schwich G., Guenther S., Hirt G. Investigation of a composite ring rolling process by FEM and experiment. In: *The 12th Int. Conference on Numerical Methods in Industrial Forming Process (NUMIFORM)*. 2016, 4-7.7.2016, Troyes (France). Troyes: Curran Associates, Inc., 2016, pp. 622–629.
11. Gorbatyuk S.M., Osadchii V.A., Tuktarov E.Z. Calculation of the geometric parameters of rotary rolling by using the automated design system autodesk inventor. *Metallurgist*. 2011, vol. 55, no. 7-8, pp. 543–546.
12. Lee K.H., Ko D.C., Kim D.H., Lee S.B., Sung N.M., Kim B.M. Design method for intermediate roll in multi-stage profile ring rolling process: the case for excavator idler rim. *Int. Journal of Processing and Manufacturing*. 2014, vol. 15, no. 3, pp. 503–512.
13. Seitz J., Jenkouk V., Hirt G. Manufacturing dish shaped rings on radial-axial ring rolling mills. *Production Engineering*. 2013, vol. 7, no. 6, pp. 611–618.
14. Li L., Yang H., Guo L., Sun Z. A control method of guide rolls in 3D-FE simulation of ring rolling. *Journal of Materials Processing Technology*. 2008, vol. 205, no. 1-3, pp. 99–110.
15. Park M., Lee Chanjoo, Lee Jungmin, Lee Inkyu, Kim B., Lee Kyunghun. Development of L-sectioned ring for construction machines by profile ring rolling process. *Int. Journal of Processing and Manufacturing*. 2016, vol. 17, no. 2, pp. 233–240.
16. Sun B., Xu J., Xing C. Numerical and experimental investigations on the effect of mandrel feeding speed for high-speed rail bearing inner ring. *Int. Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2018, vol. 100, no. 5-8, pp. 1993–2006.
17. Giorleo L., Ceretti E., Giardini C. Speed roll laws influence in a ring rolling process. *Key Engineering Materials*. 2013, vol. 554-557, pp. 337–334.
18. Giorleo L., Ceretti E., Giardini C. Speed idle roll law optimization in a ring rolling process. *Key Engineering Materials*. 2015, vol. 651-653, pp. 248–253.
19. Allegri G., Giorleo L., Ceretti E., Giardini C. Driver roll speed influence in ring rolling process. In: *12th Int. Conference on the Technology of Plasticity (ITCP)*, 17-22.9.2017, Cambridge (United Kingdom). Cambridge: Procedia Engineering, pp. 1230–1235.
20. Giorleo L., Giardini C., Ceretti E. Validation of hot ring rolling industrial process 3D simulation. *Int. Journal of Material Forming*. 2013, vol. 6, no. 1, pp. 145–152.
21. Zhou P., Zhang L., Gu S., Ruan J., Teng L. Mathematic modeling and FE simulation of radial-axial ring rolling large L-section ring by shape axial roll. *Int. Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2014, vol. 72, no. 5-8, pp. 729–738.
22. Kang J.H. Research on filling limit of profile ring rolling on circumferential surface. *Int. Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*. 2014, vol. 4, no. 12, pp. 40–45.
23. *Deform 3D v6.1. Ring Rolling System Manual*. Columbus: Scientific Forming Technologies Corporation, 2007, 30 p.
24. Solod V.S., Beigel'zimer Ya.E., Kulagin R.Yu. Mathematical modeling of deformation stress during hot rolling of carbon steels. *Metall i lit'e Ukrainy*. 2006, no. 7-8, pp. 52–56. (In Russ.).
25. Yakovchenko A.V. Experimental studies of power and temperature parameters during non-stationary ring rolling process. *Metall i lit'e Ukrainy*. 1997, no. 1, pp. 44–45. (In Russ.).
26. Polukhin P.I., Gun G.Ya., Galkin A.M. *Soprotivlenie plasticheskoi deformatsii metallov i splavov: spravochnik* [Plastic strength of metals and alloys: Guide]. Moscow: Metallurgiya, 1976, 488 p. (In Russ.).
27. Yakovchenko A.V., Snitko S.A., Ivleva N.I. *Metody komp'yuternogo modelirovaniya napryazheniya techeniya metalla v protsessakh goryachei plasticheskoi deformatsii: ucheb. posobie* [Computer modeling techniques for metal flow stresses during hot plastic deformation: Manual]. Donetsk: DonNTU, 2018, 197 p. (In Russ.).

Information about the authors:

S.A. Snitko, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor, Head of the Chair "Metal Forming" (snitko_sa@mail.ru)

A.V. Yakovchenko, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair "Metal Forming" (mond1991@mail.ru)

V.V. Pilipenko, Postgraduate of the Chair "Metal Forming" (VictorPilipenkoDNTU@gmail.com)

N.I. Ivleva, Application Programmer (ivl22@mail.ru)

Received March 24, 2020

Revised March 27, 2020

Accepted August 12, 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 25.09.2020. Формат 60×90 ¹/₈. Бум. офсетная № 1.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 12,5. Заказ 11471. 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

PROBLEM OF MANGANESE IN RUSSIAN METALLURGY

UTILIZATION OF DISPERSED WASTE OF FERROALLOY PRODUCTION ON THE BASIS OF METALLURGICAL SHS-PROCESS

CURRENT STATE OF FERROALLOYS PRODUCTION IN RUSSIA AND CIS

NITROGEN-CONTAINING STEELS AND METHODS OF THEIR PRODUCTION

CHANGE DYNAMICS OF ALLOY VT6 STRUCTURE FROM INGOT TO ALLOYED MATERIAL

SELECTIVE EXTRACTION OF CARBON-FREE ZINC AND LEAD FROM EAF-DUST

ACCURACY OF DETERMINING THE PHYSICAL FRICTION COEFFICIENT AT COLD ROLLING BY METHODS OF STRIP FORCED BRAKING AND TORQUE MOMENT

MECHANICAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF CASTINGS AT DIFFERENT LADLE PROCESSING OF LIQUID AND CRYSTALIZING STEEL

THERMODYNAMIC FIRST ORDER INTERACTION COEFFICIENT BETWEEN NITROGEN AND MANGANESE IN LIQUID STEEL

COMPUTER MODELING OF DISTRIBUTION OF DISPERSED PARTICLES BY THE CROSS-SECTION OF CYLINDRICAL DISPERSION-STRENGTHENED METAL MATERIALS

MODELING OF RING BILLETS ROLLING ON RADIAL-AXIAL RING-ROLLING MILL