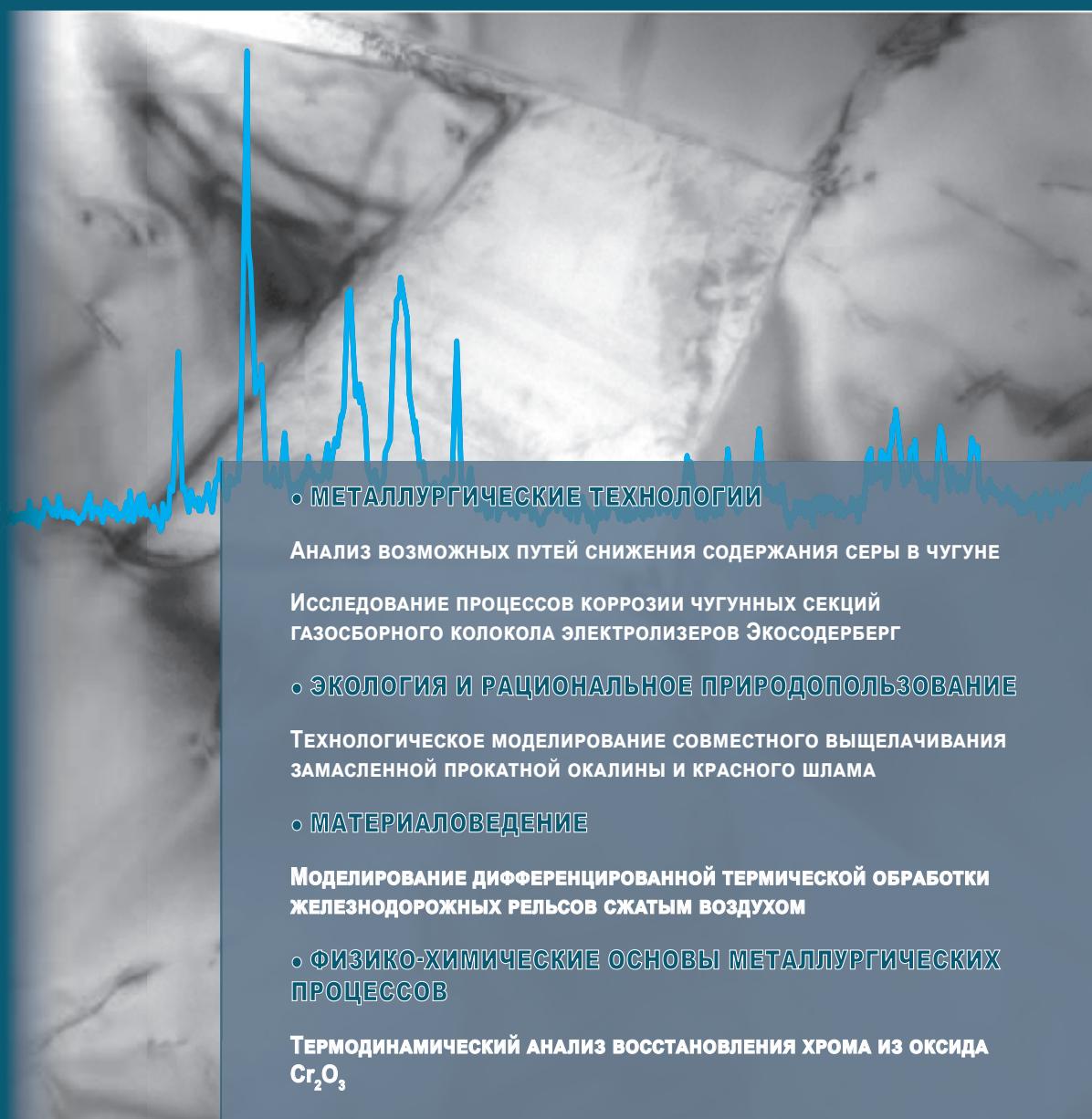


ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 63 Номер 11-12 2020



• МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Анализ возможных путей снижения содержания серы в чугунах

Исследование процессов коррозии чугунных секций
газосборного колокола электролизеров ЭкоСодерберг

• ЭКОЛОГИЯ И РАЦИОНАЛЬНОЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЕ

Технологическое моделирование совместного выщелачивания
замасленной прокатной окалины и красного шлама

• МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Моделирование дифференцированной термической обработки
железнодорожных рельсов сжатым воздухом

• ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Термодинамический анализ восстановления хрома из оксида
 Cr_2O_3



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

№ 11-12, 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)

Заместитель ответственного секретаря: БАЩЕНКО Л.П.
(Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк)

Члены редакционной коллегии:

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

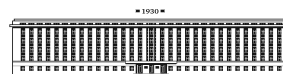
КОЛОКОЛЬЦЕВ В.М. (Магнитогорский государственный технический университет, г. Магнитогорск)
КОСТИНА М.В. (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва)
КОСЫРЕВ К.Л. (АО «НПО «ЦНИИТМаш», г. Москва)
КУРГАНОВА Ю.А. (МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва)
КУРНОСОВ В.В. (Национальный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

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
Сибирским государственным индустриальным университетом

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: redjizvz@sibsiu.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: LEONTEV L.I.
(Russian Academy of Sciences, Moscow)

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

Deputy Coordinating Editor: BASHCHENKO L.P.
(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. TEMLYANTSEV (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
Siberian State Industrial University

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@sisu.ru
www.fermet.misis.ru

654007, Novokuznetsk,
Kemerovo Region – Kuzbass, 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

СТАЛИ ОСОБОГО НАЗНАЧЕНИЯ

- Бродов А.А., Грибков А.А., Углов В.А., Мухатдинов Н.Х. Тенденции российского рынка и производства медицинской продукции на основе металлов 867

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

- Леонтьев Л.И., Цуканов В.В., Смирнова Д.Л. Роль Д.К. Чернова в создании и развитии учения о современной металлургии и металловедении. Часть 2. Научно-практическое подтверждение идей Д.К. Чернова 873
- Мясоедов С.В., Филатов С.В., Пантелеев В.В., Листопадов В.С., Загайнов С.А. Анализ возможных путей снижения содержания серы в чугуне 878
- Юрьев А.Б., Темлянец М.В., Деев В.Б., Феоктистов А.В., Пинаев Е.А. Коррозия чугунных секций газосборного колокола электролизера ЭкоСодерберг 883

ЭКОЛОГИЯ И РАЦИОНАЛЬНОЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЕ

- Танутров И.Н., Свиридова М.Н., Чесноков Ю.А., Маршук Л.А. Технологическое моделирование совместного выщелачивания замасленной прокатной окалины и красного шлама 891

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

- Мазничевский А.Н., Гойхенберг Ю.Н., Сприкут Р.В. Влияние кремния, бора и РЗМ на коррозионную стойкость аустенитной хромоникелевой стали 899
- Сарычев В.Д., Молотков С.Г., Кормышев В.Е., Невский С.А., Полевой Е.В. Моделирование дифференцированной термической обработки железнодорожных рельсов сжатым воздухом 907
- Попова Н.А., Никоненко Е.Л., Табиева Е.Е., Узырханова Г.К., Громов В.Е. Влияние поверхностной закалки на морфологию и фазовый состав феррито-перлитной стали 915
- Осколкова Т.Н., Симачев А.С., Ярьеско С.И. Влияние импульсно-плазменного модифицирования титаном и карбидом кремния поверхности твердого сплава ВК10КС на его структуру и свойства 922
- Домбровский Ю.М., Степанов М.С. Влияние параметров микродуговой цементации и борирования стали на строение диффузионного слоя 929

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

- Кузнецов Ю.С., Качурина О.И. Термодинамический анализ восстановления хрома из оксида Cr_2O_3 935
- Уполовникова А.Г., Бабенко А.А., Смирнов Л.А. Равновесное содержание лантана в металле под шлаком системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{La}_2\text{O}_3-15\% \text{Al}_2\text{O}_3-8\% \text{MgO}$ 946
- Косдаулетов Н., Рошин В.Е. Определение условий селективного восстановления железа из железомарганцевой руды 952

ИННОВАЦИИ В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМ ПРОМЫШЛЕННОМ И ЛАБОРАТОРНОМ ОБОРУДОВАНИИ, ТЕХНОЛОГИЯХ И МАТЕРИАЛАХ

- Лехов О.С., Михалев А.В. Расчет температуры и термоупругих напряжений в бойках с буртами установки совмещенного процесса непрерывного литья и деформирования при получении стальных сортовых заготовок. Сообщение 1 960

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Редькина Н.В. Изменение насыщения матрицы легирующими элементами при первичной термоциклической обработке сплава 44НХТЮ 965

- Указатель статей, помещенных в 2020 г., том 63 967

CONTENTS

SUPERDUTY STEEL

- A.A. Brodov, A.A. Gribkov, V.A. Uglov, N.Kh. Mukhatdinov Trends of manufacture and the Russian market of metallic medical products 867

METALLURGICAL TECHNOLOGIES

- L.I. Leont'ev, V.V. Tsukanov, D.L. Smirnova D.K. Chernov's role in creating and developing the doctrine of modern metallurgy and metal science. Part 2. Scientific and practical confirmation of D.K. Chernov's ideas 873
- S.V. Myasoedov, S.V. Filatov, V.V. Panteleev, V.S. Listopadov, S.A. Zagainov Analysis of possible ways to reduce sulfur content in pig iron 878
- A.B. Yur'ev, M.V. Temlyantsev, V.B. Deev, A.V. Feoktistov, E.A. Pinaev Corrosion of cast iron sections of gas-collecting bells of EcoSoderberg electrolyser 883

ECOLOGY AND RATIONAL USE OF NATURAL RESOURCES

- I.N. Tanutrov, M.N. Sviridova, Yu.A. Chesnokov, L.A. Marshuk Technological modeling of joint leaching of oily rolling scale and red mud 891

MATERIAL SCIENCE

- A.N. Maznichenkovskii, Yu.N. Goikhenberg, R.V. Sprikut Influence of silicon, boron and rare-earth metals on corrosion resistance of austenitic chromium-nickel steel 899
- V.D. Sarychev, S.G. Molotkov, V.E. Kormyshev, S.A. Nevskii, E.V. Polevoi Simulation of differentiated thermal processing of railway rails by compressed air 907
- N.A. Popova, E.L. Nikonenko, E.E. Tabieva, G.K. Uzayrkhanova, V.E. Gromov Influence of surface quenching on morphology and phase composition of ferritic-pearlitic steel 915
- T.N. Oskolkova, A.S. Simachev, S.I. Yares'ko Influence of pulse-plasma modification with titanium and silicon carbide of the surface of hard VK10KS alloy on its structure and properties 922
- Yu.M. Dombrovskii, M.S. Stepanov Impact of microarc carburizing and boriding of steel on diffusion layer structure 929

PHYSICO-CHEMICAL BASICS OF METALLURGICAL PROCESSES

- Yu.S. Kuznetsov, O.I. Kachurina Thermodynamic analysis of chromium reduction from oxide Cr_2O_3 935
- A.G. Upolovnikova, A.A. Babenko, L.A. Smirnov Equilibrium content of lanthanum in metal under the slag of $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{La}_2\text{O}_3-15\% \text{Al}_2\text{O}_3-8\% \text{MgO}$ system 946
- N. Kosdauletov, V.E. Roshchin Definition of conditions of selective iron reduction from iron-manganese ore 952

INNOVATIONS IN METALLURGICAL INDUSTRIAL AND LABORATORY EQUIPMENT, TECHNOLOGIES AND MATERIALS

- O.S. Lekhov, A.V. Mikhalev Calculation of temperature and thermoelastic stresses in backups with collars of the unit of combined continuous casting and deformation in steel billets production. Report 1 960

SHORT REPORTS

- N.V. Red'kina Change in matrix saturation with alloying elements at primary thermocyclic processing of 44NKhTY alloy 965

- Index of articles "Izvestiya. Ferrous Metallurgy" for 2020. Vol. 63 967

УДК 669.18:616-7

ТЕНДЕНЦИИ РОССИЙСКОГО РЫНКА И ПРОИЗВОДСТВА МЕДИЦИНСКОЙ ПРОДУКЦИИ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ

Бродов А.А., к.э.н., советник генерального директора

Грибков А.А., д.т.н., директор Научного центра анализа и мониторинга
металлургии (НЦАММ) (andarmo@yandex.ru)

Углов В.А., к.т.н., первый заместитель генерального директора

Мухатдинов Н.Х., к.т.н., заместитель директора Научного центра анализа
и мониторинга металлургии (НЦАММ)

Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина
(105005, Россия, Москва, ул. Радио, 23/9, стр. 2)

Аннотация. В статье отражено состояние российского рынка металлургической продукции для медицинского инструмента и оборудования, объемы производства, импорта и экспорта медицинского инструмента на основе металлов, а также дана оценка импортной зависимости по различным сегментам рынка. Проведенный сравнительный анализ отечественных сплавов и материалов, выпускаемых зарубежными фирмами, показал, что в России разработаны уникальные сплавы и стали, не имеющие аналогов за рубежом, с улучшенными показателями коррозионной стойкости, износостойкости, статической и циклической прочности. Однако металлургическая продукция, поставляемая для медицинской промышленности, не всегда отвечает требованиям качества, и предприятия медицинской отрасли используют импортные виды металлопродукции. Следует отметить, что для медицинских целей требуются малотоннажные партии, производство которых связано с повышенными затратами. Положение усугубляется тем, что часть предприятий, производивших малотоннажные партии специальных сталей и сплавов, были вообще ликвидированы. В связи с этим требуется создание специализированного производства специальных сталей и сплавов. Приведены результаты анализа российского рынка специальных металлов и сплавов, используемых для нужд медицины, и предлагаются пути решения проблемы импортозамещения на этом рынке.

Ключевые слова: металлы, специальные стали и сплавы, медицинские инструменты и оборудование различных видов.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-11-12-867-872

Одним из важнейших потребителей металлопродукции в стране является производство готовых медицинских изделий и инструментов.

Марки стали, соответствующие металлопродукции, используемой для нужд медицины, производятся крупными металлургическими предприятиями России для применения преимущественно в других отраслях. В частности, практически вся номенклатура такой металлопродукции производится предприятиями группы «Мечел»: Челябинский металлургический комбинат, «Уральская Кузница», «Ижсталь» и Белорецкий металлургический завод производят хромистые стали, хромоникелевые сплавы, высоколегированные стали и другую металлопродукцию. Однако основными потребителями являются не предприятия медицинской промышленности, а нефтегазовое и химическое машиностроение, а также инструментальная промышленность [1].

Требования по качеству продукции, применяемой для нужд медицины, имеют свою специфику. Поэтому металлопродукция даже той же марки не может быть использована для производства медицинской продукции без необходимой сертификации. По действующим

правилам для металлов медицинского назначения необходимо регистрационное удостоверение Минздрава, допускающее применение данной продукции в медицинской деятельности. Поэтому обеспечение медицинской промышленности отечественной металлопродукцией потребует проведения соответствующих работ в области ее сертификации.

Проведенный анализ объемов и структуры российского импорта, экспорта и производства медицинских изделий на основе металлов позволил оценить объем российского рынка специальных сталей и сплавов, используемых для производства медицинской продукции. В 2018 г. объем рынка составил 915 т, в 2017 г. – 963 т (табл. 1).

Значимым потребителем специальных сталей и сплавов медицинского назначения является производство металлического хирургического инструмента (14 % общего объема потребления в 2018 г.). Для данного производства (скальпели, лезвия, ножи, хирургические иглы, пилы, долота, кусачки и др.) используются преимущественно хромистые стали (20X13, 40X13, 45X14, 65X13, 95X13, 50X14МФ и др.), титановые сплавы и др. [2].

Существенная часть потребляемых специальных сталей и сплавов идет на производство инъекционных

Таблица 1

**Структура российского рынка специальных сталей и сплавов по сегментам потребления, т
(экспертная оценка на основе данных Росстата, ФТС и предприятий)**

*Table 1. Structure of the Russian market of special steels and alloys by consumption segments
(expert assessment based on data from Rosstat, Federal Customs Service and enterprises), tons*

Год	Металлические хирургические инструменты	Инъекционные иглы и аналогичная продукция	Прочий металлический медицинский инструмент	Медицинская техника	Итого
2017	137,7	215,2	328,7	281,8	963,4
2018	128,5	271,8	276,2	238,6	915,1

игл и аналогичной продукции (шприцы с иглами, спинальные иглы и др.). В 2018 г. доля производства в суммарном потреблении составила около 30 %. Для данного производства используют высоколегированные стали (04X18H10), хромоникелевые сплавы (08X16H11M3, 08X17H13M2T, 10X17H13M2T) и др.

В 2018 г. общий объем потребления металлопродукции для нужд медицины составил около 2,34 тыс. т (в 2017 г. – 1,07 тыс. т). Из этого объема лишь часть (в 2018 г. порядка 40 %, в 2017 г. около 90 %) потребления приходится на специальные стали и сплавы, а остальная металлопродукция – массовая нержавеющая сталь, используемая для медицинской посуды, медицинской мебели и прочей аналогичной продукции, а также цветные металлы (титан, сплавы на основе никеля, меди и др.).

Некоторая часть потребления специальных сталей и сплавов формируется в производстве медицинской техники. Удельное содержание этих материалов в медицинском оборудовании, приборах, устройствах невелико, однако общий объем потребляемой металлопродукции оказывается существенным (26 % общего объема потребления в 2018 г.).

В настоящее время основная часть продукции на рынке специальных сталей и сплавов медицинского назначения – импортная. Импортная зависимость рынка в 2017 г. составила 85 %, а в 2018 г. – 87 %.

Производство специальных сталей и сплавов (к которым традиционно относятся жаропрочные, нержавеющие, быстрорежущие, инструментальные, подшипниковые и прецизионные стали и сплавы) в СССР в основном было сосредоточено на 12 специализированных предприятиях, относящихся к объединению «Спецсталь», которое в плановом порядке с учетом кооперации решало вопросы обеспечения необходимых поставок для нужд народного хозяйства.

Следует отметить, что для медицинских целей требуются малотоннажные партии. Величина таких партий колеблется от 10 до 100 кг. На отечественных предприятиях объем выплавки на сталеплавильных агрегатах составляет от 3 до 350 т. Резкое увеличение расходных коэффициентов делает выполнение данных заказов экономически нецелесообразным.

Кроме того, имеющееся на предприятиях прокатное производство и агрегаты финишной отделки физически и морально устарели и требуют серьезной модернизации, так как они не могут обеспечить возросшие требования к качеству и служебным характеристикам металлопродукции.

Положение усугубляется тем, что часть предприятий, производивших малотоннажные партии специальных сталей и сплавов, были вообще ликвидированы. К числу таких ликвидированных предприятий относятся Уральский завод прецизионных сплавов, «Серп и молот», опытное производство «ЦНИИЧермета», «Сибэлектросталь».

Проведенный сравнительный анализ отечественных сплавов и материалов, выпускаемых зарубежными фирмами, показал, что в России разработаны уникальные сплавы и стали, не имеющие аналогов за рубежом (45KXBH, 40K27XHM с танталом), с улучшенными показателями коррозионной стойкости, износостойкости, статической и циклической прочности [3]. Однако металлургическая продукция, поставляемая для медицинской промышленности, не всегда отвечает требованиям качества, поэтому предприятия медицинской отрасли используют импортные виды металлопродукции [4].

Для решения проблем создания малотоннажного производства для инновационных отраслей промышленности, в том числе медицинской, нужно системно решать вопрос обеспечения отраслей такой металлопродукцией.

По инициативе Минпромторга России на площадке ФГУП «ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина» был создан экспериментально-промышленный комплекс по малотоннажному производству специальных сталей и сплавов с общим объемом производства до 25 т/год. Сегодня комплекс работает и может обеспечивать потребителей продукцией партиями от 1 до 300 кг, но его мощности невелики по сравнению со спросом на рынке России на подобную металлопродукцию.

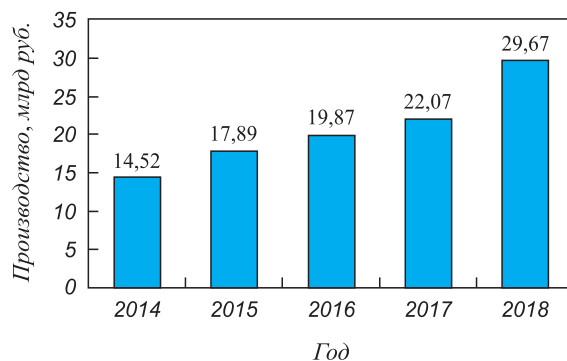
Мировой опыт показывает, что для решения проблемы импортозамещения в сегменте специальных сталей и сплавов (в том числе медицинского назначения) необходимо создание специализированного производства с широкой номенклатурой выпускаемой продукции на базе одного из существующих предприятий. Другим

вариантом может быть создание нового предприятия, способного системно обеспечить выполнение малотоннажных и мелкосерийных заказов для высокотехнологичных, наукоемких отраслей промышленности, в том числе и для медицинской отрасли [5 – 10]. Кроме того, необходим более тесный контакт специалистов металлургической отрасли с представителями медицины для решения задач стандартизации материалов и организации их аттестации [11]. Сплавы для медицины должны быть выделены в отдельную информационную категорию. В результате могут быть определены перспективы дальнейшего развития металлургической отрасли для обеспечения текущих и перспективных потребностей медицинской промышленности.

Российское производство медицинского инструмента и оборудования в 2018 г. составило 29,7 млрд руб., что существенно превышает уровень 2017 г. (22,1 млрд руб. в текущих ценах и 26,6 млрд руб. в ценах 2018 г.). Все последние годы данное производство показывает устойчивый рост (см. рисунок).

Крупным сегментом в производстве медицинских инструментов и оборудования является изготовление медицинских инструментов. Согласно данным Казанского медико-инструментального завода [12] (являющегося ведущим российским производителем металлического медицинского инструмента), в 2018 г. объем производства такой продукции в России составил 19,0 млрд руб., в том числе инструментов для хирургии и стоматологии – 3,6 млрд руб. В предыдущие годы объемы производства были ниже. В 2017 г. объем производства медицинского инструмента составлял 16,9 млрд руб., в 2016 г. – 13,6 млрд руб., в 2015 г. – 12,1 млрд руб. Объем производства инструмента для хирургии и стоматологии в 2017 г. составлял 3,4 млрд руб., в 2016 и 2015 г. – по 3,2 млрд руб.

Исследования российского рынка металлического медицинского инструмента, основанные на анализе данных Росстат, ФТС, маркетингового агентства DISCOVERY



Производство медицинских инструментов и оборудования, млрд руб. в текущих ценах (на основе данных Росстат)

Production of medical instruments and equipment, bln. rubles at current prices (based on Rosstat data)

Research Group [13] и других консалтинговых компаний, работающих в области анализа рынка металлургической продукции, а также данных от российских компаний – производителей медицинского инструмента показали (табл. 2), что в настоящее время объем рынка составляет 26,2 млрд руб. В 2017 г. объем рынка (суммарное потребление) составлял 23,2 млрд руб.

На российском рынке металлического медицинского инструмента преобладает импортная продукция. В целом импортная зависимость рынка составляет около 96 %. В сегменте металлического хирургического инструмента импортная зависимость в 2018 г. составила 80 %, в 2017 г. – 82 %.

Основными российскими производителями металлических инструментов для хирургии являются: АО «Можайский МИЗ», ОАО «МИЗ имени Горького», АО «Казанский МИЗ», ОАО «МИЗ Ворсма», ПАО «Красногвардеец», ООО «Микрохирургические инструменты» (дочернее предприятие АО «Казанский МИЗ»), ООО ПТО «Медтехника», ЗАО «Нижнетагильский МИЗ» и др. Ключевым производителем металлических хирургических

Таблица 2

Российский рынок медицинского инструмента на основе металлов, млн руб.
(на основе данных Росстата и ФТС России)

Table 2. Russian market of metallic medical instruments, mln. rubles
(based on data from Rosstat and the Federal Customs Service of Russia)

Группа продукции	Производство		Импорт		Экспорт		Потребление	
	2017	2018	2017	2018	2017	2018	2017	2018
Металлический хирургический инструмент	325	365	1119	1170	79	73	1364	1463
Инъекционные иглы и аналогичная продукция	162	185	14 165	16 283	304	428	14 023	16 040
Прочий металлический медицинский инструмент	1127	1377	6837	7622	186	280	7778	8718
Итого	1614	1927	22 121	25 075	569	781	23 166	26 221

инструментов в России является АО «Казанский МИЗ». На втором месте находится ОАО «МИЗ им. Горького».

Наиболее крупным сегментом рынка металлического медицинского инструмента является рынок инъекционных игл и аналогичной продукции. В 2018 г. суммарное потребление такой продукции достигло 16,0 млрд руб.

По оценке Discovery Research Group [13] объем российского производства инъекционных игл в 2018 г. составил 13,6 млн штук или 36,9 млн руб. При этом объем российского рынка медицинских инъекционных игл в 2018 г. достиг 2,88 млрд руб., что эквивалентно 951,8 млн шт.

Рынок инъекционных игл преимущественно формируется за счет импортных поставок. Темп прироста объема рынка медицинских инъекционных игл в 2018 г. в стоимостном выражении составил 2 %, объем импорта снизился на 2 %, а экспорт увеличился на 68 %. Доля российских производителей на рынке инъекционных игл и аналогичной продукции в 2018 г. – чуть более 1 % (объем российского производства инъекционных игл в 2018 г. составил менее 37 млн руб.).

В настоящее время холдинг «Росэлектроника» Госкорпорации Ростех при поддержке Фонда развития промышленности (ФРП) создает в Ярославской области первое в России производство инъекционных медицинских игл полного цикла мощностью до 700 млн изделий в год, что позволит более, чем на 50 % обеспечить потребности внутреннего рынка в такой продукции.

Производство шприцев, игл, катетеров, канюлей и аналогичных инструментов в России в последние годы сохраняется на уровне 800 – 900 млн шт./год. В 2018 г. производство составило 846 млн шт. Стоимость произведенной продукции может быть оценена на уровне 2,36 млрд руб.

Объем рынка шприцев в России в 2018 г. составил 21,5 млрд руб. (2,81 млрд шт.), в 2017 г. – 16,9 млрд руб. (3,72 млрд шт.) [14]. Производство шприцев в 2018 г. увеличилось по сравнению с 2017 г. на 2 %, экспорт и импорт повысились на 109 % и 28 % соответственно. Импортная зависимость рынка шприцев в 2018 г. (в натуральном выражении) – около 64 %.

Объем производства оборудования и приборов для облучения, реабилитации, электрического диагностического и терапевтического, применяемого в медицинских целях, в 2018 г. составил 18,3 млрд руб. Для сравнения, в 2017 г. производство составляло 15,4 млрд руб., а в 2015 г. – 13,5 млрд руб. [15, 16].

Наряду с ростом отечественного производства медицинской продукции высокие темпы роста демонстрирует импорт. Объем российского импорта медицинской продукции на основе специальных металлов и сплавов в 2018 г. составил 841 млн долл., что на 9,6 % (по стоимости) превышает уровень 2017 г. (табл. 3).

Основную часть импорта медицинской продукции на основе специальных металлов и сплавов составля-

ет импорт медицинских инструментов. В 2018 г. объем импорта такой продукции – 400 млн долл. (105,4 % по стоимости от уровня 2017 г.).

По некоторым группам продукции наблюдается сокращением импорта, по другим объем импорта увеличивается. В частности, импорт игл для наложения швов сократился в натуральном выражении в 1,47 раз, в стоимостном выражении – на 4,7 %. Импорт игл трубчатых металлических, напротив, вырос на 10,9 % в натуральном выражении и на 12,7 % в стоимостном выражении.

Основными поставщиками медицинской продукции на основе специальных металлов и сплавов в 2018 г. были страны ЕС (373 млн долл. или 44 % общего объема импорта) и США (138 млн долл. или 16 %).

Объем российского экспорта в 2018 г. составил 25,2 млн долл., что на 7,5 % (по стоимости) превышает уровень 2017 г. Экспорт медицинских инструментов на основе специальных металлов и сплавов в 2018 г. составил 12,5 млн долл. (127,8 % от уровня 2017 г.).

По всем группам медицинских инструментов в 2018 г. наблюдался рост экспорта. Значения роста по отдельным группам превышают 30 % по стоимости и 50 % по весу продукции.

Еще более высокие темпы роста экспорта наблюдаются по медицинской продукции, не относящейся к инструменту. В частности, в 2018 г. экспорт кардиостимуляторов повысился более, чем 3 раза (в стоимостном выражении).

Около 75 % российского экспорта медицинской продукции на основе специальных сталей и сплавов в 2018 г. направлялось в страны ЕС (8,7 млн долл. или 35 %), ЕАЭС (7,7 млн долл. или 31 %), другие страны СНГ (2,2 млн долл. или 9 %). Остальные покупали: Украина (2,5 млн долл. или 10 %), Египет (2 %), Турция, Китай, США, ОАЭ и Израиль (по 1 %) и др.

Выводы. Исходя из проведенного в статье анализа, можно сделать следующие заключения.

Российский рынок медицинской продукции характеризуется высокой импортной зависимостью. При этом отечественное производство медицинской продукции успешно развивается и на среднесрочную перспективу (10 – 15 лет) можно ожидать сохранения этой тенденции, а значит и тенденции роста потребления специальной металлопродукции для нужд медицины.

Объем рынка специальных сталей и сплавов, используемых для нужд медицинской промышленности в России, в настоящее время очень невелик (около 1 тыс. т в год), но при этом формируется в основном импортной металлопродукцией.

Отечественная металлургическая промышленность имеет необходимые технологические возможности для создания малотоннажного производства специальных сталей и сплавов (в том числе для нужд медицины). Проблема заключается в незаинтересованности металлургических предприятий в их производстве из-за высоких затрат на малотоннажные партии.

**Импорт медицинской продукции на основе специальных металлов и сплавов в 2017 – 2018 гг.
(база данных ФТС России)**

**Table 3. Import of medical products based on special metals and alloys in 2017 – 2018
(database of the Federal Customs Service of Russia)**

Код ТН ВЭД – Наименование	2017 г.			2018 г.		
	тыс. шт.	т	тыс. долл.	тыс. шт.	т	тыс. долл.
9018321000 – Иглы трубчатые металлические	–	1430	40 394	–	1587	45 512
9018329000 – Иглы для наложения швов	–	18,9	6233	–	12,8	5942
9018390000 – Иглы прочие	295 817	2411	196 296	255 373	2479	208 292
9018410000 – Бормашины	53,3	1750	33 448	22,0	1823	34 763
9018491000 – Боры, диски, наконечники и щетки для использования в бормашинах	20 077	38,4	25 018	15 784	35	21 101
9018499000 – Прочие инструменты	167 345	918	78 004	211 494	1053	84 368
Инструменты, всего	–	6566	379 393	–	6990	399 978
9021219000 – Зубы искусственные из других материалов (не пластмассы)	–	0,6	80,8	–	1,4	1071
9021290000 – Зубы прочие	–	49,3	92 277	–	66,3	96 292
9021310000 – Суставы искусственные	–	137	100 512	–	142	100 571
9021500000 – Кардиостимуляторы	23,0	9,5	18 194	29,6	11,8	26 748
9021909001 – Стенты коронарные	272	47,0	69 338	231	42,5	65 401
Прочее	–	186	114 679	–	209	151 164
Всего	–	6996	774 474	–	7462	841 226

Эффективное малотоннажное производство специальных сталей и сплавов для медицины может быть создано. Мировой опыт показывает, что возможности сделать малотоннажное производство рентабельным связаны с организацией выпуска максимально широкой номенклатуры специальных сталей и сплавов для нужд различных отраслей.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Хлобыстов Д.О., Негодин Д.А., Москалев А.Е. и др. Результаты освоения производства в АО «ЧМЗ» горячедеформированных прутков и поковок из титановых сплавов для нужд российских производителей машиностроительной, судостроительной, авиационной и медицинской продукции // Титан. 2018. № 3 (61). С. 40 – 47.
2. Семенов Г.М. Современные хирургические инструменты. – 2-е изд. – СПб., 2012. – 352 с.
3. Молотиллов Б.В. Проблемы разработки и производства прецизионных сплавов и специальных электротехнических сталей // Сталь. 2017. № 2. С. 59.
4. Галкин М.П., Жданова А.С., Красных В.И., Молотиллов Б.В. Прецизионные сплавы и стали для обеспечения потребности медицинской отрасли // Сталь. 2019. № 2. С. 59 – 64.
5. Соснин В.В., Новичкова О.В. Возможности импортозамещения в медицине на основе прецизионных сплавов отечественного производства // Сталь. 2018. № 3. С. 52 – 55.
6. Молотиллов Б.В., Еремин Г.Н., Мозжухин А.М. Разработка металлических материалов для изделий, вживляемых в организм человека // Сталь. 2018. № 5. С. 59 – 61.
7. Bozorth A. Ferromagnetism. – Toronto, New York, London, 1951. – 968 p.
8. Mani Gopinath, Feldman Marc D., Patel Devang, Agrawal C. Mauili. Coronary stents: A materials perspective // Biomaterials. 2007. Vol. 28. No. 9. P. 1689 – 1710.
9. Молотиллов Б.В., Еремин Г.Н., Шестакова Т.А. Содружество металлургов и медиков – от простого к сложному // Сталь. 2018. № 12. С. 54 – 55.
10. Бродов А.А., Грибков А.А., Мухатдинов Н.Х. Текущее состояние и перспективы импортозамещения металлопродукции для нужд медицины // Сталь. 2019. № 9. С. 75 – 80.
11. Еремин Г.Н. Стандартизация электротехнических и прецизионных видов металлопродукции. Пути совершенствования // Сталь. 2017. № 2. С. 55 – 58.
12. Сетевое издание «Сайт раскрытия информации СКРИН», страница компании «КМИЗ». URL: <https://disclosure.skrin.ru/disclosure/1659012514> (дата обращения 11.06.2019).
13. Сайт маркетингового агентства Discovery Research Group: URL: <https://drgroup.ru/518-analiz-rynka-medicinskih-shpriczev-i-igl.html> (дата обращения 11.06.2019).
14. Анализ рынка медицинских шприцев и игл в России. Ноябрь 2019 г. URL: <https://marketing.rbc.ru/research/27546/> (дата обращения 05.06.2019).
15. Отгружено товаров собственного производства, выполнено работ и услуг собственными силами (без НДС, акцизов и аналогичных обязательных платежей) по «чистым» видам деятельности (оперативные данные) с 2017 г. URL: <https://www.fedstat.ru/indicator/57722> (дата обращения 10.06.2019).
16. Рынок МИ в РФ 2019. URL: <https://news.medreestr.ru/2019/12/20/rynok-mi-v-rf-2019/> (дата обращения 20.12.2019).

Поступила в редакцию 22 апреля 2020 г.
После доработки 23 июня 2020 г.
Принята к публикации 1 декабря 2020 г.

TRENDS OF MANUFACTURE AND THE RUSSIAN MARKET OF METALLIC MEDICAL PRODUCTS

A.A. Brodov, A.A. Gribkov, V.A. Uglov, N.Kh. Mukhatdinov

I.P. Bardin Central Research Institute for Ferrous Metallurgy, Moscow, Russia

Abstract. The article describes state of the Russian market of medical instruments and equipment, the volume of production, import and export of medical instruments based on metals, and assesses the import dependence on various market segments. The comparative analysis of domestic alloys and materials produced by foreign companies has shown that Russia has developed unique alloys and steels that have no analogues abroad, with improved indicators of corrosion resistance, wear resistance, static and cyclic strength. However, metallurgical products supplied to the medical industry do not always meet the quality requirements, and medical industry enterprises use imported types of metallic products. It should be noted that for medical purposes, low-tonnage production batches are required, which are associated with increased costs. The situation is aggravated by the fact that some of the enterprises that produced low-tonnage batches of special steels and alloys were completely liquidated. In this regard, it is necessary to create a specialized manufacture of such materials. Results of the analysis of the Russian market of special metals and alloys used for medical needs are presented, and ways to solve the problem of import substitution in this market are suggested.

Keywords: metals, special steels and alloys, medical instruments, medical equipment of various types.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-11-12-867-872

REFERENCES

1. Khlobystov D.O., Negodin D.A., Moskalev A.E., Dubovitskaya I.A., Kozlova I.R. Results of mastering the production of hot-deformed rods and forgings from titanium alloys at JSC Chepetsk Mechanical Plant for the needs of Russian manufacturers of engineering, shipbuilding, aviation and medical products. *Titan*. 2018, no. 3 (61), pp. 40–47. (In Russ.).
2. Semenov G.M. *Sovremennye khirurgicheskie instrumenty* [Modern Surgery Instruments]. St. Petersburg, 2012, 352 p. (In Russ.).
3. Molotilov B.V. Problems of development and production of precision alloys and special electrical steels. *Stal'*. 2017, no. 2, p. 59. (In Russ.).
4. Galkin M.P., Zhdanova A.S., Krasnykh V.I., Molotilov B.V. Precision alloys and steels for medical use. *Steel in Translation*. 2019, vol. 49, no. 2, pp. 141–146.
5. Sosnin V.V., Novichkova O.V. Import substitution in medicine on the basis of Russian precision alloys. *Steel in Translation*. 2018, vol. 48, no. 3, pp. 202–205.
6. Molotilov B.V., Eremin G.N., Mozhukhin A.M. Metals for human implants. *Steel in Translation*. 2018, vol. 48, no. 5, pp. 335–337.
7. Bozorth A. *Ferromagnetism*. Toronto, New York, London, 1951, 968 p.
8. Mani Gopinath, Feldman Marc D., Patel Devang, Agrawal C. Muli. Coronary stents: A materials perspective. *Biomaterials*. 2007, vol. 28, no. 9, pp. 1689–1710.
9. Molotilov B.V., Eremin G.N., Shestakova T.A. Collaborations between metallurgy and medicine. *Steel in Translation*. 2018, vol. 48, no. 12, pp. 818–819.
10. Brodov A.A., Gribkov A.A., Mukhatdinov N.Kh. Current state and prospects of import substitution of metal products for medical needs. *Stal'*. 2019, no. 9, pp. 75–80. (In Russ.).
11. Eremin G.N. Improved standards regarding electrical steel and precision alloys. *Steel in Translation*. 2017, vol. 47, no. 2, pp. 144–147.
12. *Setevoe izdanie "Sait raskrytiya informatsii SKRIN", straniitsa kompanii "KMIZ"* [Online edition "Information disclosure website SKRIN", page of KMIZ Company]. Available at URL: <https://disclosure.skrin.ru/disclosure/1659012514> (Accessed 11.06.2019). (In Russ.).
13. *Discovery Research Group*. Available at URL: <https://drgroup.ru/518-analiz-rynka-medicinskih-shpricev-i-igl.html> (Accessed 11.06.2019). (In Russ.).
14. *Analiz rynka meditsinskikh shpritsev i igl v Rossii. Noyabr' 2019 g.* [Analysis of the Russian market of medical syringes and needles. November' 2019]. Available at URL: <https://marketing.rbc.ru/research/27546/> (Accessed 05.06.2019). (In Russ.).
15. *Otgruzhenno tovarov sobstvennogo proizvodstva, vypolneno rabot i uslug sobstvennymi silami (bez NDS, aktsizov i analogichnykh obyazatel'nykh platezhei) po "chistym" vidam deyatel'nosti (operativnye dannye) s 2017 g.* [Shipped goods of own production, performed works and services on their own (excluding VAT, excise taxes and similar obligatory payments) for "pure" types of activity (operational data) since 2017]. Available at URL: <https://www.fedstat.ru/indicator/57722> (Accessed 10.06.2019). (In Russ.).
16. *Rynok MI v RF 2019* [Russian market of medical instruments in 2019]. Available at URL: <https://news.medreestr.ru/2019/12/20/rynok-mi-v-rf-2019/> (Accessed 20.12.2019). (In Russ.).

Information about the authors:

A.A. Brodov, Cand.Sci. (Economics), Advisor to the General Director
A.A. Gribkov, Dr. Sci. (Eng.), Director of the Scientific Center for Analysis and Monitoring of Metallurgy (NCAMM)
 (andarmo@yandex.ru)
V.A. Uglov, Cand. Sci. (Eng.), Deputy General Director
N.Kh. Mukhatdinov, Dr. Sci. (Eng.), Deputy Director of the Scientific Center for Analysis and Monitoring of Metallurgy (NCAMM)

Received April 22, 2020

Revised June 23, 2020

Accepted December 1, 2020

УДК 669.01

РОЛЬ Д.К. ЧЕРНОВА В СОЗДАНИИ И РАЗВИТИИ УЧЕНИЯ О СОВРЕМЕННОЙ МЕТАЛЛУРГИИ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИИ. ЧАСТЬ 2. НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЕ ПОДТВЕРЖДЕНИЕ ИДЕЙ Д.К. ЧЕРНОВА

Леонтьев Л.И.^{1,2,3}, академик РАН, советник, д.т.н., профессор,
главный научный сотрудник (leo@presidium.ras.ru)

Цуканов В.В.⁴, д.т.н., начальник лаборатории (mail@crism.ru)

Смирнова Д.Л.⁴, инженер третьей категории

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

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

³ Президиум РАН
(119071, Россия, Москва, Ленинский пр., 14)

⁴ ЦНИИ КМ «Прометей» имени академика И.В. Горынина НИЦ «Курчатовский институт»
(191015, Россия, Санкт-Петербург, ул. Шпалерная, 49)

Аннотация. Вторая часть статьи посвящена практическим воплощениям научных «предвидений» Д.К. Чернова, подтвержденных им в реализации понятий точек «а» и «б», строении слитка и возможности с учетом знаний данных температурных границ строить базовые режимы деформирования стальных слитков с последующей термической обработкой. Данные материалы подкреплены современной трактовкой этих положений и дополнительной информацией от авторов.

Ключевые слова: Чернов Д.К., металлы, металлургия, ученые-металлурги, история металлургии, металловедение, металлография, рекристаллизация, дилатометрия, фазовый состав, диаграмма превращения Fe – C.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-11-12-873-877

Определение или, лучше сказать, открытие Д.К. Черновым точек «а» и, особенно, «б» позволило научно обосновать новые подходы в теории и практике деформирования и термической обработки ствольных орудий и снарядов крупного калибра, что дало толчок стремительному развитию не только этой отрасли производства, но и всего машиностроения в России и за ее пределами.

Исходя из пояснений Д.К. Черновым точки «б», авторы в соответствии с ними предлагают рис. 1 – схему режимаковки и последующей термической обработки, итогом которой получается мелкозернистая феррито-перлитная структура.

В настоящее время хорошей иллюстрацией к пониманию смысла точки «б» по Д.К. Чернову является серия фотографий микроструктуры легированной стали мартенситного класса с 0,2 % C (рис. 2) [1].

Эксперимент был построен следующим образом:

- нагрев до 1200 °C с последующим охлаждением – появление игл мартенсита и развитие мартенситного превращения, крупноиглового в крупном зерне;
- дальнейший нагрев 900 → 1050 °C – прохождение диапазона рекристаллизации, зерно размельчается и при охлаждении получается измельченное зерно.

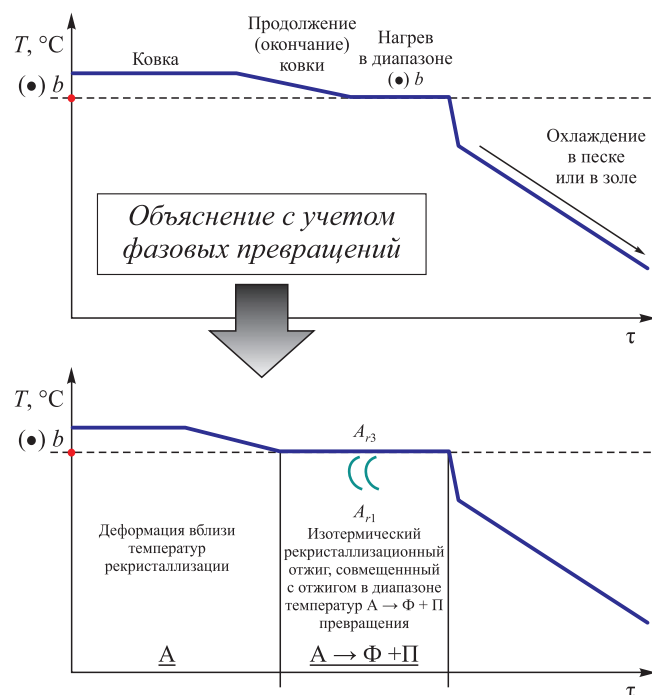


Рис. 1. Схема режимаковки и последующей термической обработки

Fig. 1. Scheme of forging mode and subsequent heat treatment

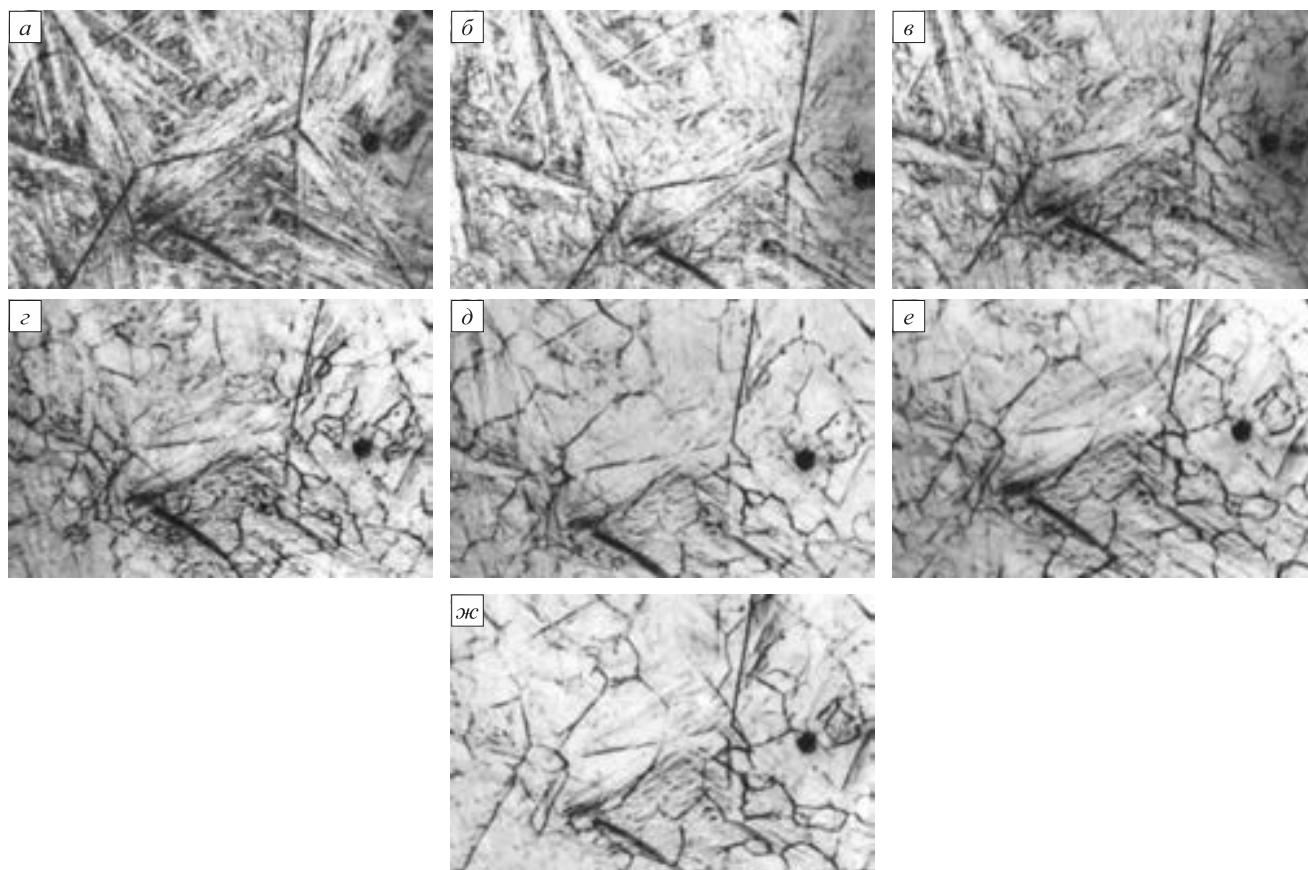


Рис. 2. Кинетика изменения рекристаллизованного аустенитного зерна стали с 0,2 % С ($\times 100$), °С:
а – 900; б – 930; в – 940; г – 960; д – 980; е – 1000; жс – 1050

Fig. 2. Kinetics of change in recrystallized austenitic grain of the steel with 0.2 % C ($\times 100$) at °C:
а – 900; б – 930; в – 940; г – 960; д – 980; е – 1000; жс – 1050

Показано, что нагрев до температур в диапазоне $900 \div 1050$ °С предварительно перегретой до 1200 °С стали приводит к многократному измельчению зерна. При этом наблюдаются следующие особенности изменения перегретой структуры:

- зарождение новых зерен в пределах крупного аустенитного зерна;
- образование новых мелких зерен с повышением температуры и начинающийся незначительный рост ранее образовавшихся зерен;
- устранение границ первичных перегретых зерен, имеющих прямолинейные границы;
- измельчение зерна в диапазоне температур около $60 \div 100$ °С (от 920 до ~ 1050 °С), далее интенсивный рост зерна, но его границы не прямые, а извилистые;
- растворение карбидного осадка [1] в твердом растворе в диапазоне температур рекристаллизации.

Эти прямые эксперименты являются доказательством целесообразности применения рекристаллизационного отжига для измельчения зерен как в ходе отжига, так и для получения мелкозернистого мартенсита при закалке.

Таким образом, можно заключить, что зарождение новых зерен в границах прежнего аустенитного

зерна с размытием старых границ необходимо связывать с процессами рекристаллизации в температурном диапазоне «полосы» (вместо точки «b»). Дальнейший рост зерен происходит с естественным процессом собирательной рекристаллизации и устранением барьеров в виде мелкодисперсных карбидов цементитного типа и специальных карбидов, хотя следы карбида типа VC еще остаются в твердом растворе.

Подводя некоторый итог, можно с уверенностью сказать, что основополагающие новаторские открытия Д.К. Чернова находят свое воплощение в наше время в еще более весомом качестве.

РАЗРАБОТКА И ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СТВОЛОВ СТАЛЬНЫХ ОРУДИЙ

Установлены и практически применены важнейшие положения, в дальнейшем развитые учеными последующих поколений. Ковка стволов из среднеуглеродистой стали ($\sim 0,4$ % С) производилась с учетом знания о температуре точки «b» и необходимости получения мелкодисперсной структуры послековки. Схема нагрева ствола орудия и его охлаждения в масляном баке показана на рис. 3. Для данных экспериментов Д.К. Чер-

нов использовал кованые стволы орудий, полагая, что прокованная заготовка имеет лучшую структуру, чем литая с возможным большим количеством литейных дефектов.

Д.К. Чернов дал описание предложенной технологии термической обработки в работе [2]. Предварительно подогретая до $\sim 300^\circ\text{C}$ вне печи заготовка ствола орудия помещалась вертикально в печь для дальнейшего нагрева до температуры красного каления (ориентировочно до температуры, соответствующей точке «b»). Далее нагретую заготовку переносили в бак с льняным маслом, выдерживали в баке с маслом короткое время ($\sim 1/2$ мин), чтобы не закалить(!), далее охлажденную несколько ниже точки «b» заготовку перемещали из бака, засыпали песком и медленно охлаждали, так как «ниже точки «b» сталь уже не меняет своего сложения».

Говоря современным языком, охлаждение проводили чуть ниже температуры рекристаллизации, далее при замедленном охлаждении формировалась феррито-перлитная структура в пределах границ зерен, сформировавшихся при нагреве в диапазоне точки «b». Для циркулирования масла в канале ствола просверливали отверстие диаметром ~ 60 мм в районе замка по оси ствола, которое потом запиралось винтом.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ

БРОНЕПРОБИВАЮЩИХ СНАРЯДОВ

С этой целью была изучена технология производства крупнокалиберных снарядов фирмы Круппа и создана прогрессивная технология производства снарядов и орудийных стволов калибра до 12 дюймов на Обуховском заводе.

К 80-м годам XIX в. остро встал вопрос производства бронепробивающих снарядов, особенно к орудиям

больших калибров ($10 \div 12$ дюймов). Лучшими на то время были снаряды фирмы Круппа, и никакая другая фирма не могла их превзойти по пробитию толстых стальных плит. Объявленный в России конкурс, в котором приняли участие многие государственные и частные предприятия, не выявил того, кто мог бы сравниться по качеству снарядов со снарядами фирмы Круппа.

Д.К. Чернов в 1885 г. в докладе Русскому техническому обществу сообщил, с каким материалом в руках ему пришлось приняться за снаряды: «Никаких руководящих мыслей, никаких предположений относительно производства снарядов никем не высказывалось открыто, все покрыто непроницаемой тайной. Это одинаково относится и до иностранной литературы: нигде не появлялось исследований совокупности условий, сопровождающих изготовление стальных снарядов. Таким образом, приходилось начинать все снова» [3].

Проведенные далее Д.К. Черновым многочисленные эксперименты по определению химического состава стали для высокопрочных снарядов большого калибра, технологии получения заготовки (литой и кованой), распределению твердости и получению наиболее эффективного распределения по сечению снаряда позволили разработать оптимизированную технологию производства бронепробивающих снарядов в России.

Основные положения технологии производства бронепробивающих снарядов большого калибра, разработанные Д.К. Черновым, следующие:

- получение индивидуальной заготовки для снаряда, каким бы он ни был, изготовленный методом литья иковки. Причем нужно было избегать внутренних пороков (дефектов в стальной заготовке);
- создание специального твердого слоя, расположенного по зонам снаряда: поверхностным и внутренним;

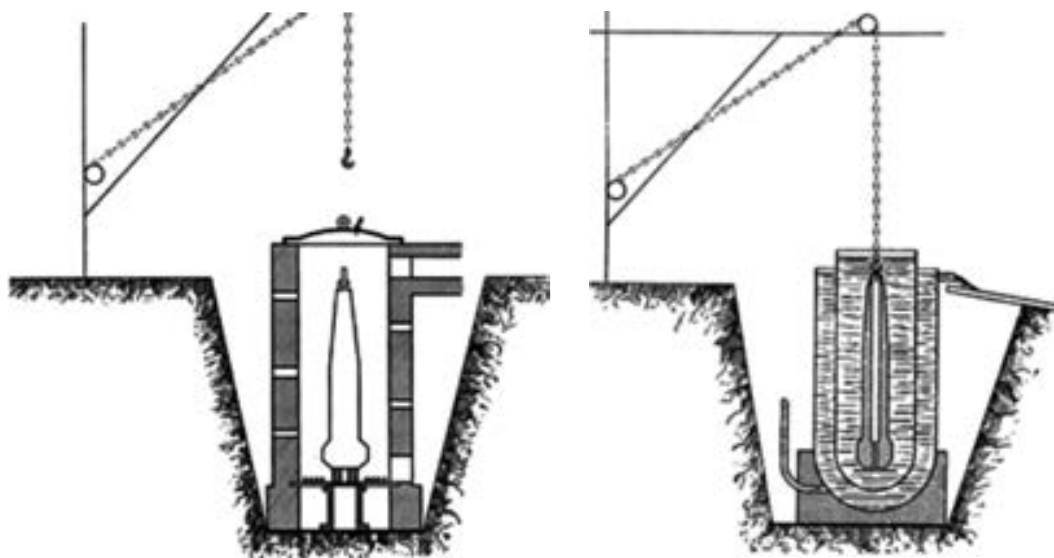


Рис. 3. Схема нагрева ствола орудия и его охлаждения в масляном баке

Fig. 3. Diagram of heating the gun barrel and cooling it in oil tank

– получение минимального уровня остаточных напряжений в объеме металла.

Эти условия удалось выполнить при использовании специальных нагревательных устройств и спрейерной системы охлаждения, представленной на рис. 4.

При разработке технологии производства снарядов большого калибра и их испытании при обстреле толстых стальных плит были приобретены новые научные знания, которые впоследствии получили дальнейшее развитие и стали общепринятыми терминами:

– определено, что процесс закалки практически заканчивается при охлаждении до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и ниже, т. е. найдена критическая точка M_k – температура окончания мартенситного превращения, наиболее эффективно после закалки производить низкий отпуск при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, а так же определена возможность производить закалку с самоотпуском за счет выделяющегося от центральных зон дополнительного тепла;

– впервые определено явление сверхпластичности при закалке в среде $\geq 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ и показана возможность правки под молотом искривленных заготовок из стали;

– указано соответствие цветов побежалости стали в зависимости от температуры отпуска стальных изделий;

– впервые дано определение «полной закалки» и «критической скорости закалки», явлениях, способствовавших значительному и более глубокому пониманию процессов термической обработки и фазовых превращений;

– впервые дано понятие о переходе углерода, находящегося в стали в закаленном состоянии, в карбид Fe_3C при проведении отпуска;

– дана оценка деформируемости и разрушения при медленном и быстром нагружении корпусов бронепробивающих снарядов, что практически можно считать за начальные положения будущей науки о механике разрушения.

Д.К. Чернов проявил себя как ученый первооткрыватель и в других сферах науки о металлах. Кратко перечислим их основные направления:

– для создания базовой технологии изготовления стволов и снарядов Д.К. Черновым были изучены процессы кристаллизации слитка, структура литых заготовок, эффект влияния деформаций на изменение макро- и микроструктуры;

– широко применены испытания металлов на разрыв, даны практически современные понятия предела текучести, предела прочности, истинной прочности, характеристик пластичности – удлинения, сужения. Исследование удлинения металла при нагревании и построение этих зависимостей графически заложило основу исследований фазовых и структурных превращений – дилатометрии;

– Д.К. Чернов оценил важное значение применения легирующих элементов для изменения свойств стали. Можно сказать о начале создания им учения о легированной стали.

Эти разработки и глубокие проведенные исследования расширили понимание науки о металлах и позволили более глубоко трактовать сущность происходящих в металле процессов. Управляя этими процессами, можно влиять на свойства стали и создавать новые стали и сплавы для нужд промышленности и развития науки и техники.

Очень важным аспектом деятельности Д.К. Чернова является его более чем 25-летний период преподавательской деятельности [4].

В 1889 г. Д.К. Чернов был приглашен на должность руководителя и профессора кафедры металлургии Михайловской артиллерийской академии в Петербурге. С этого времени начинается его более чем четверть-вековая педагогическая деятельность. Его лекции слушались с захватывающим интересом. Он был выдающимся педагогом, умевшим передать слушателям глубокие теоретические знания и свой огромный производственный опыт. Созданные Д.К. Черновым учебные курсы сталелитейного и чугунолитейного дела отличаются высоким научным уровнем, ясным и четким изложением материала по теоретическим и практическим вопросам артиллерийского производства. Несколько поколений русских артиллеристов прошли серьезную

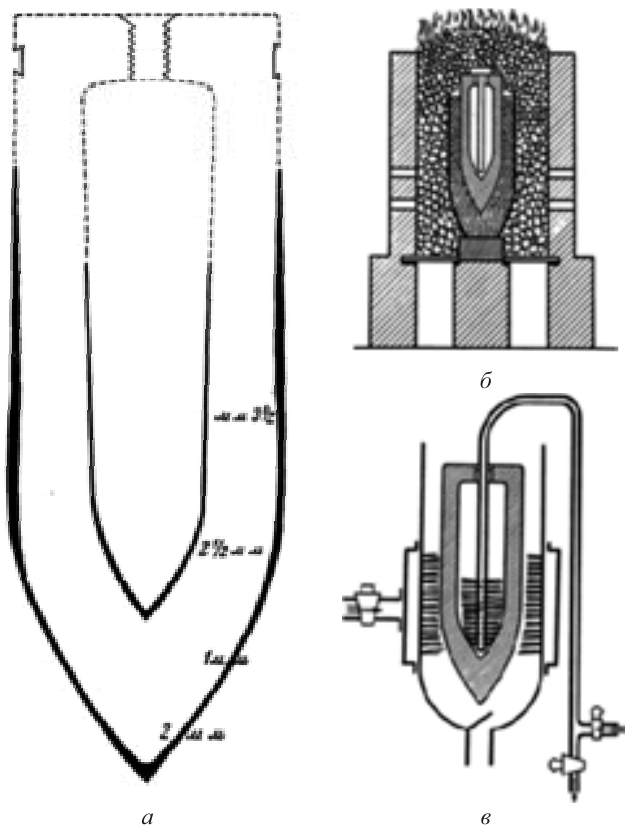


Рис. 4. Распределение твердости по внутренней и наружной поверхности снаряда (а), схема нагрева корпуса снаряда для последующей закалки (б) и схема охлаждения при закалке корпуса снаряда (в)

Fig. 4. Distribution of hardness along the inner and outer surface of the shell (a), scheme of heating the shell body for subsequent quenching (b) and scheme of cooling at shell body quenching (c)

школу под руководством Д.К. Чернова. Многие из них стали в дальнейшем видными учеными в области металлургического производства [5].

В 1914 г., отмечая 75-летие со дня рождения Д.К. Чернова и 25-летие его педагогической деятельности, конференция Артиллерийской академии обратилась к нему с приветственным адресом: «Четверть века тому назад, во всеоружии научной и практической подготовки, Вы вступили в ряды профессоров Михайловской артиллерийской академии и, заняв ответственную и важнейшую для технической подготовки артиллерийских офицеров кафедру металлургии стали, с первых же шагов Вашей деятельности в Академии поставили ее на должную высоту, а затем в течение двадцати пяти лет неустанно и талантливо держали ее на уровне современного состояния науки. Ваши всегда увлекательные лекции, развертывавшие перед слушателями широкие научные горизонты не только в технике металлургии, но и в других соприкасающихся с нею отделах технологии и естествознания, оставляли у слушателей неизгладимое впечатление на всю жизнь и указывали им верные пути для дальнейшего развития и усовершенствования металлургической техники, чем Ваши слушатели широко пользовались при их практической деятельности на службе в артиллерии» [6].

Данный краткий обзор некоторых разработок Д.К. Чернова позволяет по праву считать его основоположником научной металлургии и металловедения, научным руководителем и вдохновителем новых идей развития этих отраслей для многих поколений его последователей.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Цуканов В.В. Современные стали и технологии в энергомашиностроении. – СПб.: АНО ЛА «Профессионал», 2014. – 464 с.
2. Сообщение имп. Русскому техническому обществу 23 ноября 1868 г. и прения, вызванные им // Записки Императорского Русского Технического Общества. 1868. Ноябрь – декабрь. С. 517 – 527.
3. О приготовлении стальных бронепробивающих снарядов // Записки Императорского Русского Технического Общества. 1885. № 6. С. 83 – 113.
4. Д.К. Чернов и наука о металлах / Под ред. акад. Н.Т. Гудцова. – М.; Л.: Металлургиздат, 1950. – 564 с.
5. Федоров А.С. Очерк жизни и деятельности Д.К. Чернова. – В кн.: Избранные труды по металлургии и металловедению / Под ред. акад. В.Д. Садовского. – М.: Наука, 1983. С. 387 – 414.
6. Головин А.Ф. Значение трудов Д.К. Чернова в развитии отечественной артиллерийской техники // Труды по истории техники. Вып. 2. – М.: Изд-во АН СССР, 1953. С. 60.

Поступила в редакцию 17 февраля 2020 г.

После доработки 5 марта 2020 г.

Принята к публикации 14 декабря 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. Vol. 63. No. 11-12, pp. 873–877.

D.K. CHERNOV'S ROLE IN CREATING AND DEVELOPING THE DOCTRINE OF MODERN METALLURGY AND METAL SCIENCE. PART 2. SCIENTIFIC AND PRACTICAL CONFIRMATION OF D.K. CHERNOV'S IDEAS

L.I. Leont'ev^{1,2,3}, V.V. Tsukanov⁴, D.L. Smirnova⁴

¹ Institute of Metallurgy UB RAS, Ekaterinburg, Russia

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

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

⁴ Academician I.V. Gorynin Central Research Institute of Structural Materials "Prometey" National Research Center "Kurchatov Institute", St. Petersburg, Russia

Abstract. The second part of the article is devoted to the practical realizing of D.K. Chernov's scientific "predictions". They were confirmed by him in the implementation of the concepts of points "a" and "b", structure of the ingot and the possibility, taking into account the knowledge of these temperature boundaries, to build basic modes of deformation and subsequent heat treatment of steel ingots. These materials are supported by a modern interpretation of that provisions and additional materials of the authors.

Keywords: D.K. Chernov, metals, metallurgy, metallurgical scientists, history of metallurgy, metal science, metallography, recrystallization, dilatometry, phase composition, transformation diagram.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-11-12-873-877

REFERENCES

1. Tsukanov V.V. *Sovremennye stali i tekhnologii v energomashinostroenii* [Modern Steels and Technologies in Power Engineering]. St. Petersburg: ANO LA "Professional", 2014, 464 p. (In Russ.).

2. Chernov D.K. Message to the Imperial Russian Technical Society on November 23, 1868, and the debate caused by it. *Zapiski Imperatorskogo Russkogo Tekhnicheskogo Obshchestva*. 1868, noyabr'-dekabr', pp. 517–527. (In Russ.).
3. Chernov D.K. On preparation of steel armor-piercing shells. *Zapiski Imperatorskogo Russkogo Tekhnicheskogo Obshchestva*. 1885, no. 6, pp. 83–113. (In Russ.).
4. *D.K. Chernov i nauka o metallakh* [D.K. Chernov and Science of Metals]. Gudtsov N.T. ed. Moscow; Leningrad: Metallurgizdat, 1950, 564 p. (In Russ.).
5. Fedorov A.S. Outline of D.K. Chernov's life and work. In: *Izbrannye trudy po metallurgii i metallovedeniyu* [Selected Works on Metallurgy and Metal Science]. Sadovskii V.D. ed. Moscow: Nauka, 1983, pp. 387–414. (In Russ.).
6. Golovin A.F. Significance of D.K. Chernov's works in the development of Russian artillery technology. In: *Trudy po istorii tekhniki* [Proceedings on Technics History]. Issue 2. Moscow: Izd-vo AN SSSR, 1953, p. 60. (In Russ.).

Information about the authors:

L.I. Leont'ev, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Academician, Adviser of the Russian Academy of Sciences, Chief Researcher
(leo@presidium.ras.ru)

V.V. Tsukanov, Dr. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory
(mail@crism.ru)

D.L. Smirnova, Engineer

Received February 17, 2020

Revised March 5, 2020

Accepted December 14, 2020

УДК 669.162.263.4

АНАЛИЗ ВОЗМОЖНЫХ ПУТЕЙ СНИЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В ЧУГУНЕ

Мясоедов С.В.¹, начальник доменного цеха № 1 (myasoedov_sv@nlmk.com)

Филатов С.В.¹, к.т.н., управляющий директор (filatov_sv@nlmk.com)

Пантелеев В.В.², аспирант кафедры «Металлургия железа и сплавов» (vpantelееv@urfu.ru)

Листопадов В.С.¹, директор дирекции по аглодоменному производству (listopadov_vs@nlmk.com)

Загайнов С.А.², д.т.н., профессор кафедры «Металлургия железа и сплавов» (zagainovsk@mail.ru)

¹ ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат»

(398040, Россия, Липецк, пл. Металлургов, 2)

² Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

(620002, Россия, Свердловская обл., Екатеринбург, ул. Мира, 19)

Аннотация. Одним из путей повышения энергоэффективности и интенсивности доменной плавки, особенно при использовании пылеугольного топлива, является увеличение горячей прочности кокса. В условиях ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат» (НЛМК) для повышения качества кокса в угольную шихту вводили нефтяную добавку. При этом содержание серы в коксе возрастает, а, следовательно, повышается содержание серы в чугуне. В связи с этим задача поиска путей улучшения десульфурации чугуна в доменной печи становится актуальной. Основными факторами, определяющими десульфурацию чугуна, являются основность шлака, содержание в нем оксида MgO, температура продуктов плавки, вязкость шлака. Целью настоящей работы является сопоставление эффективности удаления серы путем повышения основности шлака и содержания оксида MgO. На основе известных уравнений разработан алгоритм, позволяющий решить поставленную задачу. Установлено, что повышение содержания оксида MgO в шлаке в большей степени способствует десульфурации чугуна, чем повышение основности. Кроме того, повышение содержания оксида MgO на 1 % сопровождается увеличением выхода шлака на 3,0 – 3,5 кг/т чугуна. В то же время повышение основности на 0,01 приводит к увеличению выхода шлака на 4 – 5 кг/т чугуна. Следовательно, снижение содержания серы в чугуне путем повышения основности шлака требует меньших затрат тепла. В пересчете на удельный расход кокса различие в потребности тепла составляет 0,4 – 0,5 кг/т чугуна. Показано, что при повышении содержания оксида MgO в шлаке вязкость шлака при температуре 1450 °C возрастает в меньшей степени, чем при повышении основности.

Ключевые слова: производство чугуна, качество кокса, десульфурация чугуна, вязкость шлака, состав шлака, коэффициент распределения серы, содержание серы в чугуне.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-11-12-878-882

ВВЕДЕНИЕ

Повышение горячей прочности кокса является одним из путей повышения энергоэффективности при условии интенсификации плавки [1 – 7]. В условиях ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат» (НЛМК) для повышения качества кокса в угольную шихту вводится нефтяная добавка с повышенным содержанием серы и с низким содержанием золы [3 – 5, 8]. При этом содержание серы в коксе возрастает. В связи с этим задача поиска путей улучшения десульфурации чугуна в доменной печи становится актуальной. Основными факторами [9 – 22], определяющими десульфурацию чугуна, являются основность шлака, содержание в нем оксида MgO, температура продуктов плавки, вязкость шлака.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Известно, что десульфурация чугуна протекает при взаимодействии оксидов CaO и MgO с соединением FeS. Целью настоящей работы является сопоставле-

ние эффективности удаления серы путем повышения основности шлака и содержания оксида MgO.

Для расчета содержания серы в чугуне, как правило, используют следующую зависимость [23, 24]:

$$[S] = \frac{(1 - \lambda_s) S^{\text{III}}}{1 + L_s \text{III}}, \quad (1)$$

где λ_s – степень улетучивания серы; S^{III} – содержание серы в шихте; $L_s = \frac{(S)}{[S]}$ – коэффициент распределения серы между шлаком и чугуном; III – выход шлака.

Для расчета содержания серы в чугуне целесообразно использовать линеаризованное уравнение [24]:

$$\frac{\Delta[S]}{[S]} = \frac{\Delta S^{\text{III}}}{S^{\text{III}}} - \frac{\text{III} \Delta L_s}{1 + \text{III} L_s} - \frac{L_s \Delta \text{III}}{1 + \text{III} L_s}, \quad (2)$$

где знак Δ , стоящий перед любым параметром, означает изменение этого параметра в прогнозном периоде по сравнению с базовым.

В работе [9] приводится ряд уравнений для расчета L_S . Сопоставление относительного изменения коэффициента распределения серы $\left(\frac{\Delta L_S}{L_S}\right)$, рассчитанное по основным уравнениям [9], показало, что величина $\left(\frac{\Delta L_S}{L_S}\right)$ практически постоянна. Для расчета степени распределения серы целесообразно использовать эмпирическое уравнение [8]:

$$\log L_S^0 = 2,44B + k \log \left(\frac{f_s}{p_{CO}} \right) - 2,07, \quad (3)$$

где B – обобщенная основность; f_s – коэффициент активности серы в чугуна; p_{CO} – парциальное давление оксида углерода CO в горновом газе.

Уравнения для расчета этих показателей приводятся в работе [9]. Коэффициент k в уравнении (3) рассматривается как параметр настройки модели.

Необходимость использования эмпирического коэффициента k обусловлена различием в условиях десульфурации на каждой конкретной доменной печи. Зависимость коэффициента распределения серы от основности шлака на доменных печах НЛМК приводится на рис. 1.

Поиск коэффициента k реализован построением зависимости между расчетным ($L_S^{\text{расч}}$) коэффициентом распределения серы и фактическим ($L_S^{\text{ф}}$), найденным по данным работы доменных печей. Для поиска использована информация о составе чугуна и шлака на доменных печах. Всего проанализирована информация за четыре месяца. Выпуск продуктов плавки после остановки печей исключали. Данные группировали по основным признакам, а именно, по содержанию оксида MgO и основ-

ности шлака. Различие средних для групп значений оценивали с использованием критерия Стьюдента [25].

Зависимость между рассчитанным по уравнению (3) и фактическим значениями L_S приводится на рис. 2.

Разработанный алгоритм позволяет решать ряд конкретных задач. Одной из этих задач является сравнение эффективности десульфурации чугуна путем повышения основности шлака, а также за счет повышения содержания оксида MgO в шлаке. Оценку осуществляли для различной основности шлака. Выполнены расчеты изменения содержания серы в чугуне при увеличении основности шлака на 0,01 и повышении содержания оксида MgO на 1 %. Полученные зависимости приводятся на рис. 3.

Приведенные данные показывают, что повышение содержания оксида MgO в шлаке в большей степени способствует десульфурации чугуна, чем повышение основности. Кроме того, повышение содержания оксида MgO на 1 % сопровождается увеличением выхода шлака на 3,0 – 3,5 кг/т чугуна. Повышение основности шлака также сопровождается увеличением его количества. При этом величина повышения количества шлака зависит от фактической основности шлака. При основности шлака 1,1 повышение ее на 0,01 сопровождается увеличением количества шлака на 4 – 5 кг/т чугуна. Следовательно, снижение содержания серы в чугуне путем повышения основности шлака требует меньших затрат тепла. В пересчете на удельный расход кокса различие в потребности тепла составляет 0,4 – 0,5 кг/т чугуна.

Вязкость шлака во многом определяет как состав чугуна, так и производительность доменной печи [10, 26 – 33]. Анализ влияния содержания оксида MgO и основности шлака на вязкость шлака выполнен с использованием модели [31], разработанной на основе диаграмм В.Г. Воскобойникова [32].

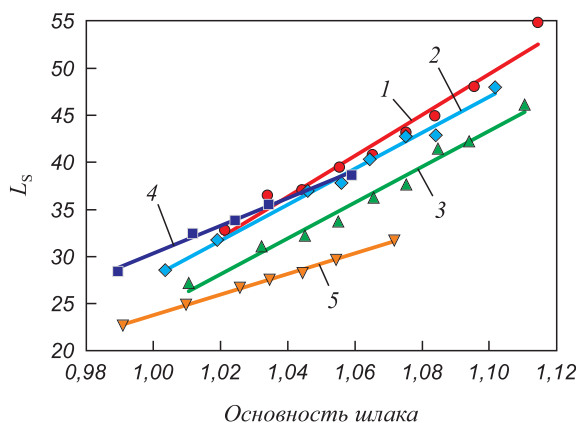


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения серы от основности шлака на доменных печах НЛМК: 1 – ДП 3; 2 – ДП 4; 3 – ДП 5; 4 – ДП 6; 5 – ДП 7

Fig. 1. Dependence of sulfur distribution coefficient on the slag basicity at NLMK blast furnaces:

1 – BF 3; 2 – BF 4; 3 – BF 5; 4 – BF 6; 5 – BF 7

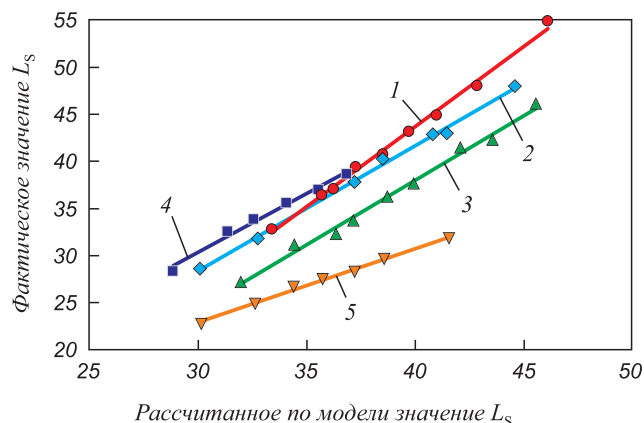


Рис. 2. Зависимость между расчетным и фактическим значениями коэффициентов распределения серы: 1 – ДП 3; 2 – ДП 4; 3 – ДП 5; 4 – ДП 6; 5 – ДП 7

Fig. 2. Relationship between the calculated and actual values of sulfur distribution coefficients:

1 – BF 3; 2 – BF 4; 3 – BF 5; 4 – BF 6; 5 – BF 7

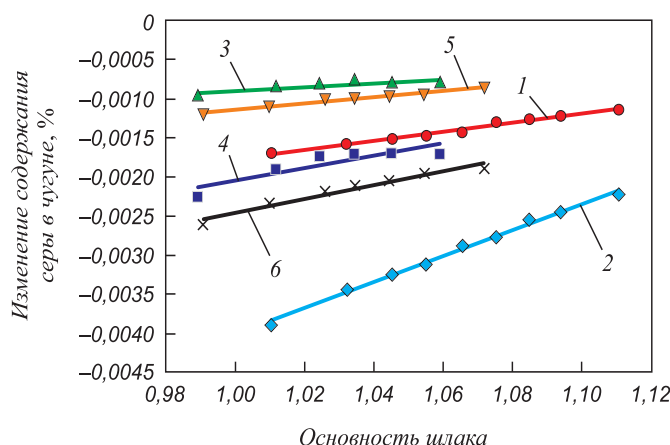


Рис. 3. Зависимость изменения содержания серы в чугуне при увеличении основности шлака на 0,01 и при увеличении содержания MgO на 1 % от основности шлака:
1 – ДП 5 основность; 2 – ДП 5 MgO; 3 – ДП 6 основность; 4 – ДП 6 MgO; 5 – ДП 7 основность; 6 – ДП 7 MgO

Fig. 3. Dependence of change in sulfur content in pig iron at increase in the slag basicity by 0.01 and at increase in MgO content by 1 % on the slag basicity:
1 – BF 5 basicity; 2 – BF 5 MgO; 3 – BF 6 basicity; 4 – BF 6 MgO; 5 – BF 7 basicity; 6 – BF 7 MgO

Результаты расчета влияния основности шлака и содержания в нем оксида MgO на его вязкость приводятся на рис. 4, 5. Повышение содержания оксида MgO в шлаке предпочтительнее, так как изменение вязкости шлака при температуре 1450 °C меньше, чем при повышении основности.

Другой задачей исследования является оценка требуемого изменения состава шлака при повышении содержания серы в коксе. Реальный приход серы в доменные печи составляет 2,5 – 4,0 кг/т чугуна. Увеличение содержания серы в коксе на 0,1 % приводит к повышению поступления серы на 0,30 – 0,35 кг/т чугуна, что может сопровождаться повышением содержания серы в чугуне на 0,0008 – 0,0012 %. Такое увеличение содержания серы в чугуне может быть компенсировано повышением содержания оксида MgO на 0,3 – 0,5 %.

Выводы

При повышении содержания серы в коксе наиболее эффективным мероприятием является повышение содержания оксида MgO в шлаке при постоянной его основности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ishikawa Y., Kase M., Abe Y., Ono K., Sugata M., Nishi T. Influence of post reaction strength of coke on blast furnace operation // Proceedings – Ironmaking Conference. 1983. Vol. 42. P. 357 – 368.
2. Bertling H. Coal and coke for blast furnaces // ISIJ International. 1999. Vol. 39. No. 7. P. 617 – 624.
3. Chatterjee A., Prasad H.N. Possibilities of tar addition to coal as a method for improving coke strength // Fuel. 1983. Vol. 62. No. 5. P. 591 – 600.

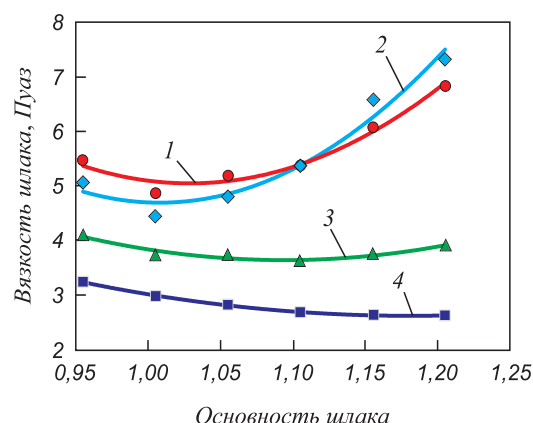


Рис. 4. Зависимость вязкости шлака от его основности:
1 – вязкость при температуре 1400 °C и содержании MgO 10,5 %; 2 – вязкость при температуре 1400 °C и содержании MgO 11,5 %; 3 – вязкость при температуре 1450 °C; 4 – вязкость при температуре 1500 °C

Fig. 4. Dependence of slag viscosity on its basicity:
1 – viscosity at a temperature of 1400 °C and MgO content of 10.5 %; 2 – viscosity at a temperature of 1400 °C and MgO content of 11.5 %; 3 – viscosity at a temperature of 1450 °C; 4 – viscosity at a temperature of 1500 °C

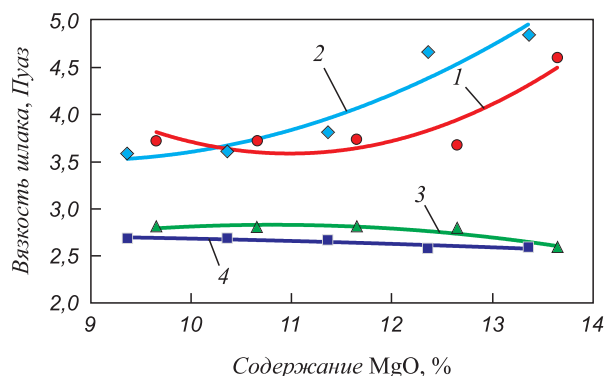


Рис. 5. Зависимость вязкости шлака от содержания в нем оксида MgO:
1 – вязкость при температуре 1450 °C и основности 1,06; 2 – вязкость при температуре 1450 °C и основности 1,11; 3 – вязкость при температуре 1500 °C и основности 1,11; 4 – вязкость при температуре 1500 °C и основности 1,06

Fig. 5. Dependence of slag viscosity on the MgO content in it:
1 – viscosity at a temperature of 1450 °C and basicity of 1.06; 2 – viscosity at a temperature of 1450 °C and basicity of 1.11; 3 – viscosity at a temperature of 1500 °C and basicity of 1.11; 4 – viscosity at a temperature of 1500 °C and basicity of 1.06

4. Gonzalez-Cimas M.J., Patrick J.W., Walker A. Influence of pitch additions on coal carbonization: Coke strength and structural properties // Fuel. 1987. Vol. 66. No. 8. P. 1019 – 1023.
5. Liziero Ruggio da Silva G., Souza R., Belchior Reis T., Ladeira Lima I., Quintas A., Amorim L., Andretti Sabino Mota M., Brasil Dias Haneiko N. Influence of coal tar addition on coke quality // AISTech Conference Proceedings. 2018. P. 173 – 184.
6. Geerdes M., Chaigneau R., Kurunov I., Lingardi O., Ricketts J. Modern Blast Furnace Ironmaking. 3rd ed. IOS Press, 2015. – 228 p.
7. Sharma R., Tiwari H., Banerjee P. Producing high coke strength after reactivity in stamp charged coke making // Coke and Chemistry. 2014. Vol. 57. No. 9. P. 351 – 358.

8. Стуков М.И., Мамаев М.В., Чернавин А.Ю. и др. Новый кокс для металлургии // *Черная металлургия. Бюл. ин-та «Черметинформация»*. 2012. № 5 (1349). С. 35 – 37.
9. Вегман Е.Ф. Доменное производство. Справочное издание. В 2-х т. Т. 1. Подготовка руд и доменный процесс. – М.: Металлургия, 1989. – 496 с.
10. Товаровский И.Г., Севернюк В.В., Лялюк В.П. Анализ показателей и процессов доменной плавки. – Днепропетровск: Пороги, 2000. – 420 с.
11. Товаровский И.Г., Можаренко Н.М., Белецкий В.А. и др. Условия выплавки низкокремнистого чугуна с низким содержанием серы // *Сталь*. 1992. № 10. С. 5 – 8.
12. Скачко А.С., Тогобицкая Д.Н., Белькова А.И. Влияние состава шихты на коэффициенты распределения элементов между продуктами доменной плавки // *Металлургические процессы и оборудование*. 2013. № 4 (34). С. 8 – 15.
13. Довгалюк Б.П., Щербицкий Б.В., Ярошенко Н.М. и др. Повышение качества чугуна за счет стабилизации состава шлака // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 1978. № 3. С. 3, 4.
14. Дружков В.Г., Прохоров И.Е. Выбор режима выпуска чугуна и шлака из горна доменных печей в современных условиях // *Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова*. 2011. № 4 (36). С. 9 – 12.
15. Шаповалов А.Н., Дружков В.Г. Повышение эффективности десульфурации чугуна. – Магнитогорск: изд. Магнитогорского гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2011. – 148 с.
16. Babich A., Senk D., Gudenau H.W., Mavrommatis K.Th. Ironmaking. Aachen: Institut für Eisenhüttenkunde der RWTH, 2008. – 402 p.
17. Andersson A.J., Andersson A.M.T., Jönsson P.G. A study of some elemental distributions between slag and hot metal during tapping of the blast furnace // *Steel Research Int.* 2004. Vol. 75. No. 5. P. 294 – 301.
18. Hatch G.G., Chipman J. Sulphur equilibria between iron blast furnace and metal // *The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*. 1949. Vol. 1. P. 274 – 284.
19. Loginov V.I., Berin A.L., Lebed' P.K. etc. Effect of magnesia on desulfurizing power of blast-furnace slags // *Metallurgist*. 1976. Vol. 20. No. 5. P. 315 – 317.
20. Pehlke R.D., Fuwa T. Control of sulphur in liquid iron and steel // *Int. Metals Reviews*. 1985. Vol. 30. No. 1. P. 125 – 140.
21. Zuo H.B., Wang C., Xu C.F., Zhang J.L., Zhang T. Effects of MnO on slag viscosity and wetting behaviour between slag and refractory // *Ironmaking & Steelmaking*. 2016. Vol. 43. No. 1. P. 56 – 63.
22. Choi J.Y., Kim D.J., Lee H.G. Reaction kinetics of desulfurization of molten pig iron using $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ slag systems // *ISIJ International*. 2001. Vol. 41. No. 3. P. 216 – 224.
23. Информационные системы в металлургии / Н.А. Спирин, Ю.В. Ипатов, В.Н. Лобанов и др. – Екатеринбург: изд. УГТУ – УПИ, 2001. – 617 с.
24. Компьютерные методы моделирования доменного процесса / О.П. Онорин, Н.А. Спирин, В.Л. Терентьев и др. – Екатеринбург: изд. УГТУ – УПИ, 2005. – 301 с.
25. Митропольский А.К. Техника статистических вычислений. Изд. 2-е. – М.: Наука, 1971. – 568 с.
26. Листопадов В.С., Тогобицкая Д.Н., Муравьева И.Г. и др. Стабилизация шлакового режима доменной плавки в условиях работы ДП № 9 ОАО «АРСЕЛОРМИТТАЛ КРИВОЙ РОГ» на многокомпонентной шихте // *Черная металлургия. Бюл. ин-та «Черметинформация»*. 2008. № 8 (1304). С. 14 – 20.
27. Eyring H., Yenderson D., Ree T. Thermodynamic and transport properties of liquids // *Progress in Int. Research on Thermodynamic and Transport Properties*. 1962. P. 340 – 351.
28. Roberto de Oliveira J., Cristo Clem de Oliveira H., Gambarine Soares S. etc. Comparative study of hot metal desulfurization mixtures // *AISTech Proceedings*. 2018. P. 1034 – 1042.
29. Изюмский Н.Н., Гордон Я.М., Третьяк А.А. Математическая модель и система стабилизации шлакового режима работы доменной печи // *Черная Металлургия. Бюл. ин-та «Черметинформация»*. 2017. № 11. С. 46 – 52.
30. Гиммельфарб А.А., Котов К.И. Процессы восстановления и шлакообразования в доменных печах. – М.: Металлургия, 1982. – 328 с.
31. Сухарева С.П., Гилева Л.Ю., Загайнов С.А. Разработка блока анализа и прогноза шлакового режима доменной плавки // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2004. № 3. С. 75, 76.
32. Свойства жидких доменных шлаков / В.Г. Воскобойников, Н.Е. Дунаев, А.Г. Михалевич и др. – М.: Металлургия, 1975. – 184 с.
33. Yan Z., Pang Z., Lv X.W., Qiu G., Bai C. Effect of TiO_2 on the viscous behavior of high alumina blast furnace slag // *Minerals, Metals and Materials Series*. 2018. Vol. F10. P. 725 – 733.

Поступила в редакцию 7 июля 2020 г.

После доработки 3 августа 2020 г.

Принята к публикации 26 октября 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. Vol. 63. No. 11-12, pp. 878–882.

ANALYSIS OF POSSIBLE WAYS TO REDUCE SULFUR CONTENT IN PIG IRON

S.V. Myasoedov¹, S.V. Filatov¹, V.V. Panteleev², V.S. Listopadov¹, S.A. Zagainov²

¹ JSC “Novolipetsk Metallurgical Plant”, Lipetsk, Russia

² Ural Federal University named after the first President of Russia
B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia

Abstract. One of the ways to increase the energy efficiency and intensity of blast furnace smelting, especially when using pulverized coal fuel, is to increase the hot strength of coke. In the conditions of OJSC NLMK, an oil additive was introduced into the coal charge to improve the coke quality. At the same time, sulfur content in the coke increases, and, consequently, sulfur content in the cast iron increases as well. In this regard, the task of finding ways to improve the desulfurization of cast iron in blast furnace becomes urgent. The main factors determining the desulfurization of cast iron are slag basicity, content of MgO oxide in it, temperature of the smelting products, and the slag viscosity. The purpose of this work was to compare the efficiency of sulfur removal

by increasing the slag basicity and MgO content. On the basis of well-known equations, an algorithm was developed that allows the problem to be solved. It was established that an increase in MgO content in the slag promotes desulfurization of cast iron to a greater extent than a basicity increase. In addition, an increase in MgO content by 1 % is accompanied by an increase in slag yield by 3.0 – 3.5 kg/t of cast iron. At the same time, an increase in basicity by 0.01 leads to an increase in the slag yield by 4 – 5 kg/t of pig iron. Consequently, reducing the sulfur content in pig iron by increasing the slag basicity requires less heat. In terms of the specific consumption of coke, difference in heat demand is 0.4 – 0.5 kg/t of pig iron. It is shown that with an increase in MgO content in the slag, the slag viscosity at a temperature of 1450 °C increases to a lesser extent than with an increase in basicity.

Keywords: pig iron production, coke quality, pig iron desulfurization, slag viscosity, slag composition, sulfur distribution coefficient, sulfur content in pig iron.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-11-12-878-882

REFERENCES

- Ishikawa Y., Kase M., Abe Y., Ono K., Sugata M., Nishi T. Influence of post reaction strength of coke on blast furnace operation. *Proceedings – Ironmaking Conference*. 1983, vol. 42, pp. 357–368.
- Bertling H. Coal and coke for blast furnaces. *ISIJ International*. 1999, vol. 39, no. 7, pp. 617–624.
- Chatterjee A., Prasad H.N. Possibilities of tar addition to coal as a method for improving coke strength. *Fuel*. 1983, vol. 62, no. 5, pp. 591–600.
- Gonzalez-Cimas M.J., Patrick J.W., Walker A. Influence of pitch additions on coal carbonization: Coke strength and structural properties. *Fuel*. 1987, vol. 66, no. 8, pp. 1019–1023.
- Liziero Ruggio da Silva G., Souza R., Belchior Reis T., Ladeira Lima I., Quintas A., Amorim L., Andretti Sabino Mota M., Brasil Dias Haneiko N. Influence of coal tar addition on coke quality. *AISTech Conference Proceedings*. 2018, pp. 173–184.
- Geerdes M., Chaigneau R., Kurunov I., Lingardi O., Ricketts J. *Modern Blast Furnace Ironmaking*. 3rd ed. IOS Press, 2015, 228 p.
- Sharma R., Tiwari H., Banerjee P. Producing high coke strength after reactivity in stamp charged coke making. *Coke and Chemistry*. 2014, vol. 57, no. 9, pp. 351–358.
- Stukov M.I., Mamaev M.V., Chernavin A.Yu. etc. New coke for metallurgy. *Chernaya Metallurgiya. Byul. in-ta "Chermetinformatsiya"*. 2012, no. 5 (1349), pp. 35–37. (In Russ.).
- Vegman E.F. *Domennoe proizvodstvo: Spravochnoe izdanie. V 2-kh t. T. 1. Podgotovka rud i domennyi protsess* [Blast-Furnace Production: Reference Book. In 2 vols. Vol. 1. Preparation of Ores and Blast Furnace Process]. Moscow: Metallurgiya, 1989, 496 p. (In Russ.).
- Tovarovskii I.G., Severnyuk V.V., Lyalyuk V.P. *Analiz pokazatelei i protsessov domennoi plavki* [Analysis of Indicators and Processes of Blast-Furnace Smelting]. Dnepropetrovsk: Porogi, 2000, 420 p. (In Russ.).
- Tovarovskij I.G. Melting conditions of low silicon pig iron with low sulphur content. *Stal'*. 1992, no. 10, pp. 5–8. (In Russ.).
- Skachko A.S., Togobitskaya D.N., Bel'kova A.I. Influence of charge composition on coefficients of elements distribution between products of blast furnace smelting. *Metallurgicheskie protsessy i oborudovanie*. 2013, no. 4 (34), pp. 8–15. (In Russ.).
- Dovgalyuk B.P., Shcherbitskii B.V., Yaroshenko N.M. etc. Improving pig iron quality by slag composition stabilizing. *Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost'*. 1978, no. 3, pp. 3, 4. (In Russ.).
- Druzhkov V.G., Prokhorov I.E. Selection of the iron and slag tapping mode from hearth of blast furnaces in modern conditions. *Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. G.I. Nosova*. 2011, no. 4 (36), pp. 9–12. (In Russ.).
- Shapovalov A.N., Druzhkov V.G. *Povyshenie effektivnosti desulfuratsii chuguna* [Improvement of the Efficiency of Pig Iron Desulfurization]. Magnitogorsk: MGTU im. G.N. Nosova, 2011, 148 p. (In Russ.).
- Babich A., Senk D., Gudenau H.W., Mavrommatis K.Th. *Ironmaking*. Aachen: Institut für Eisenhüttenkunde der RWTH, 2008, 402 p.
- Andersson A.J., Andersson A.M.T., Jönsson P.G. A study of some elemental distributions between slag and hot metal during tapping of the blast furnace. *Steel Research Int.* 2004, vol. 75, no. 5, pp. 294–301.
- Hatch G.G., Chipman J. Sulphur equilibria between iron blast furnace and metal. *The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*. 1949, vol. 1, pp. 274–284.
- Loginov V.I., Berin A.L., Lebed' P.K. etc. Effect of magnesia on desulfurizing power of blast-furnace slags. *Metallurgist*. 1976, vol. 20, no. 5, pp. 315–317.
- Pehlke R.D., Fuwa T. Control of sulphur in liquid iron and steel. *International Metals Reviews*. 1985, vol. 30, no. 1, pp. 125–140.
- Zuo H.B., Wang C., Xu C.F., Zhang J.L., Zhang T. Effects of MnO on slag viscosity and wetting behaviour between slag and refractory. *Ironmaking & Steelmaking*. 2016, vol. 43, no. 1, pp. 56–63.
- Choi J.Y., Kim D.J., Lee H.G. Reaction kinetics of desulfurization of molten pig iron using CaO–SiO₂–Al₂O₃–Na₂O slag systems. *ISIJ International*. 2001, vol. 41, no. 3, pp. 216–224.
- Spirin N.A., Ipatov Yu.V., Lobanov V.N. etc. *Informatsionnye sistemy v metallurgii* [Information Systems in Metallurgy]. Ekaterinburg: izd. UGTU – UPI, 2001, 617 p. (In Russ.).
- Onorin O.P., Spirin N.A., Terent'ev V.L. etc. *Komp'yuternye metody modelirovaniya domennogo protsessa* [Computer Modeling of Blast Furnace Process]. Ekaterinburg: izd. UGTU – UPI, 2005, 301 p. (In Russ.).
- Mitropol'skii A.K. *Tekhnika statisticheskikh vychislenii. Izd. 2-e* [Technique of Statistical Calculations. 2nd ed.]. Moscow: Nauka, 1971, 568 p. (In Russ.).
- Listopadov V.S., Togobitskaya D.N., Murav'eva I.G. etc. Stabilization of slag mode of blast-furnace smelting in the operating conditions of BF No. 9 of JSC "ARSELORMITTAL KRIVROY ROG" on a multicomponent charge. *Chernaya Metallurgiya. Byul. in-ta "Chermetinformatsiya"*. 2008, no. 8 (1304), pp. 14–20. (In Russ.).
- Eyring H., Yenderson D., Ree T. Thermodynamic and transport properties of liquids. *Progress in Int. Research on Thermodynamic and Transport Properties*. 1962, pp. 340–351.
- Roberto de Oliveira J., Cristo Clem de Oliveira H., Gambarine Soares S. etc. Comparative study of hot metal desulfurization mixtures. *AISTech Proceedings*. 2018, pp. 1034–1042.
- Izyumskii N.N., Gordon Ya.M., Tretyak A.A. Mathematical model and system for stabilizing the slag operating mode of blast furnace. *Chernaya Metallurgiya. Byul. in-ta "Chermetinformatsiya"*. 2017, no. 11, pp. 46–52. (In Russ.).
- Gimmel'farb A.A., Kotov K.I. *Protsessy vosstanovleniya i shla-kobrazovaniya v domennykh pechakh* [Reduction and Slagging Processes in Blast furnace]. Moscow: Metallurgiya, 1982, 328 p. (In Russ.).
- Sukhareva S.P., Gileva L.Yu., Zagainov S.A. Analysis and forecast block for slag mode of blast furnace smelting. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2004, no. 3, pp. 75, 76. (In Russ.).
- Voskoboynikov V.G., Dunaev N.E., Mikhalevich A.G. etc. *Svoistva zhidkikh domennykh shlakov* [Properties of Liquid Blast Furnace Slags]. Moscow: Metallurgiya, 1975, 184 p. (In Russ.).
- Yan Z., Pang Z., Lv X.W., Qiu G., Bai C. Effect of TiO₂ on the viscous behavior of high alumina blast furnace slag. *Minerals, Metals and Materials Series*. 2018, vol. F10, pp. 725–733.

Information about the authors:

S.V. Myasoedov, Head of the Blast Furnace Shop No. 1
(myasoedov_sv@nlmk.com)

S.V. Filatov, Cand. Sci. (Eng.), Managing Director
(filatov_sv@nlmk.com)

V.V. Panteleev, Postgraduate of the Chair "Metallurgy of Iron and Alloys" (vpanteleev@urfu.ru)

V.S. Listopadov, Director of Sintering and Blast Furnace Production Directorate (listopadov_vs@nlmk.com)

S.A. Zagainov, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of "Metallurgy of Iron and Alloys" (zagainovski@mail.ru)

Received July 7, 2020

Revised August 3, 2020

Accepted October 26, 2020

УДК 669.1

КОРРОЗИЯ ЧУГУННЫХ СЕКЦИЙ ГАЗОСБОРНОГО КОЛОКОЛА ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ ЭКОСОДЕРБЕРГ

Юрьев А.Б.¹, д.т.н., доцент, врио ректора (rector@sibsiu.ru)

Темлянец М.В.¹, д.т.н., профессор кафедры теплоэнергетики
и экологии (uchebn_otdel@sibsiu.ru)

Деев В.Б.², д.т.н., профессор, ведущий эксперт кафедры обработки
металлов давлением (deev.vb@mail.ru)

Феоктистов А.В.³, д.т.н., доцент, директор (feoktistov_av@kasict.ru)

Пинаев Е.А.⁴, директор по электролизному производству (Evgeniy.Pinaev@rusal.com)

¹ Сибирский государственный индустриальный университет

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

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

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

³ Кузбасский колледж архитектуры, строительства и цифровых технологий

(654006, Россия, Кемеровская обл. – Кузбасс, Новокузнецк, ул. Орджоникидзе, 15)

⁴ АО «РУСАЛ Красноярск»

(660111, Россия, Красноярск, ул. Пограничников, 40)

Аннотация. Представлены результаты исследования процессов высокотемпературной газовой коррозии, которой подвергаются секции газосборных колоколов электролизеров ЭкоСодерберг, выполненных из высокопрочного чугуна с шаровидным графитом марки ВЧ 50. Для исследования удельных потерь массы секций вследствие коррозии использован гравиметрический метод. Микроструктура чугуна, строение, химический и фазовый состав продуктов коррозии исследованы с помощью методов оптической, электронной микроскопии и электронного микронзондового анализа. Установлено, что удельные потери массы секций в процессе эксплуатации достигают 0,36 – 0,46 г/(см²·мес.), процесс коррозии чугунных секций газосборных колоколов электролизеров ЭкоСодерберг характеризуется высокой неравномерностью по площади. Наблюдаются случаи вывода секций из эксплуатации по причине локальных сквозных «прогаров» при потере массы 19 – 24 кг. При относительно равномерной коррозии максимально допустимая потеря массы секций составляет 25 – 30 кг. Для осуществления прогнозных оценок на основе экспериментальных данных получена зависимость потерь массы секций от времени эксплуатации. Установлено, что продукты коррозии секций состоят из оксидов железа и легирующих элементов чугуна, для большинства проб характерно наличие повышенного содержания С, S, F, K, Al, Na. Продукты коррозии имеют выраженное слоистое строение, содержат большое количество дефектов в виде пор и трещин. Слои отличаются по химическому, фазовому составу и макроструктуре. Для всех исследуемых проб характерно циклическое чередование относительно плотных слоев оксидов железа Fe₂O₃ и Fe₃O₄ и более пористых прослоек между ними. Прослойки характеризуются повышенным содержанием углерода и фтора. Сера по толщине продуктов коррозии распределена равномерно. Особенностью исследованных образцов продуктов коррозии является высокая дефектность, рыхлость, наличие большого количества пор, трещин, нарушений сплошности, низкая адгезия к поверхности чугуна. Это является следствием наличия фаз и соединений, имеющих различные коэффициенты температурного расширения. Установлен и научно обоснован механизм формирования слоев продуктов коррозии.

Ключевые слова: высокотемпературная коррозия, газовая коррозия, высокопрочный чугун, чугунная секция, газосборный колокол, состав продуктов коррозии, технология ЭкоСодерберг.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-11-12-883-890

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время российские предприятия, производящие первичный алюминий, осуществляют активный переход на технологию ЭкоСодерберг [1]. Ее очевидными преимуществами являются снижение уровня вредных выбросов фторидов, пыли, диоксида серы и смолистых веществ, повышение среднесуточной эффективности укрытия электролизеров [2]. Реализация технологии ЭкоСодерберг потребовала внесения изменений в конструкцию электролизеров, в частности

газосборного колокола (ГСК), а также существенно изменила условия его эксплуатации [3].

Анализ опыта работы секций газосборных колоколов электролизеров ЭкоСодерберг АО «РУСАЛ Красноярск», выполненных с применением литейных технологий из высокопрочного чугуна марки ВЧ50 с шаровидным графитом, показал, что температура газов в центральных куполах системы газоудаления достигает 800 °С, а максимальные температуры чугунных секций составляют 600 – 620 °С, минимальные находятся на уровне 220 – 230 °С.

По данным работы [2] при составе анодных газов на входе в пространство под ГСК, %: 76 CO₂; 22 CO; 1,4 N₂; 0,4 H₂; 0,2 CH₄ после их дожигания средняя объемная доля газов на выходе составляет, %: 0,45 CO; 16,9 O₂; 77,3 N₂; 5,3 CO₂, скорость движения газов в подколочном пространстве достигает 0,08 м/с. Неотъемлемой составляющей газовой атмосферы являются пары воды. Кроме того, анодные газы содержат интенсифицирующие высокотемпературную газовую коррозию чугуна фтористые соединения (HF) (≤ 300 мг/нм³), элементарную серу, оксиды серы (до 240 – 270 мг/нм³) и ванадия, смолистые вещества, основными источниками которых являются криолит Na₃AlF₆ и продукты испарения электролита.

По данным работы [4], в общем случае при электролизе алюминия пылегазовая смесь может содержать газообразные компоненты (HF, CF₄, C₂F₆, SiF₄, SO₂, SO₃, H₂S, CS₂, COS, CO₂, CO), смолистые вещества и твердые частицы (C в виде углеродной сажи, Al₂O₃, Na₃AlF₆, Na₅Al₃F₁₄, K₂NaAlF₆, AlF₃, CaF₂, MgF₂).

Рост температур службы в совокупности с агрессивным воздействием газовой среды привели к интенсификации процессов коррозии чугунных секций ГСК электролизеров ЭкоСодерберг. Это стало причиной сокращения сроков их эксплуатации вследствие локальных прогаров. Более важным, с точки зрения обеспечения качества первичного алюминия, является загрязнение его расплава примесями железа [5], поступающими с продуктами коррозии чугунных секций ГСК. По данным работы [6], порядка 20 % всего железа, поступающего в расплав первичного алюминия из несырьевых источников, вносится именно продуктами коррозии чугунных секций ГСК.

В связи с этим проведены комплексные исследования процессов высокотемпературной газовой коррозии секций ГСК электролизеров ЭкоСодерберг, выполненных из высокопрочных чугунов марки ВЧ50 с шаровидным графитом.

Методы исследования

Методика включала оценку с помощью гравиметрического метода удельных потерь массы с единицы площади Π (г/см²) и с единицы площади в единицу времени Δt (г/(см²·мес.)) параболических секций С-8БМ (Э) в процессе эксплуатации. С помощью весов определяли массу новых секций (до эксплуатации) и после эксплуатации (при этом внутреннюю поверхность очищали от остатков электролита и продуктов коррозии). Полученную разность масс использовали в расчетах величин Π и Δt . Химический состав чугуна и продуктов коррозии определяли с помощью рентгенофлуоресцентного спектрального анализатора. Для исследования микроструктуры чугунов и продуктов их коррозии использованы методы оптической (микроскопы OLIMPUS – GX 51 F и ЛабoМет – И1), электронной микроскопии (сканирую-

щий электронный микроскоп (SEM, TESCAN VEGA 3) и электронного микрозондового анализа (ЕМРА, OXFORD AZtec). Микрошлифы изготавливали из образцов, отрезанных от секций, посредством шлифовки на наждачной бумаге различной зернистости и полировки на сукне с использованием оксида хрома. Для выявления микроструктуры чугунов использовали 4 %-ный спиртовой раствор азотной кислоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ, ИХ АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате оценки удельных потерь массы секций в процессе эксплуатации установлено, что они достигают 0,36 – 0,46 г/(см²·мес). На рис. 1 представлена зависимость потерь массы от времени эксплуатации.

Увеличение времени эксплуатации (рис. 1) приводит к снижению интенсивности коррозионных процессов. Это явление связано с образованием на поверхности чугуна слоя продуктов коррозии, замедляющего диффузионные процессы [7].

Характерно, что процесс высокотемпературной газовой коррозии чугунных секций ГСК электролизеров ЭкоСодерберг характеризуется высокой неравномерностью по площади внутренней поверхности (рис. 2, а, б). Наблюдаются случаи вывода секций из эксплуатации по причине локальных сквозных «прогаров» (рис. 2, а, в) при потере массы всего 19 – 24 кг. При относительно равномерной коррозии (рис. 2, г) максимально допустимая потеря массы секций составляет 25 – 30 кг.

Проведено исследование микроструктуры высокопрочных чугунов марки ВЧ50 с шаровидным графитом (модифицированных модификатором марки ФСМг9К2Р3М1Ба4), применяемых для изготовления секций ГСК, содержание химических элементов которых составляло, % (по массе): 4,04 – 2,83 С; 2,53 – 3,04 Si; 0,45 – 0,63 Mn; 0,07 – 0,23 Cr; 0,07 – 0,14 Ni; 0,07 – 0,14 Cu; 0,010 – 0,026 S; 0,020 – 0,064 P.

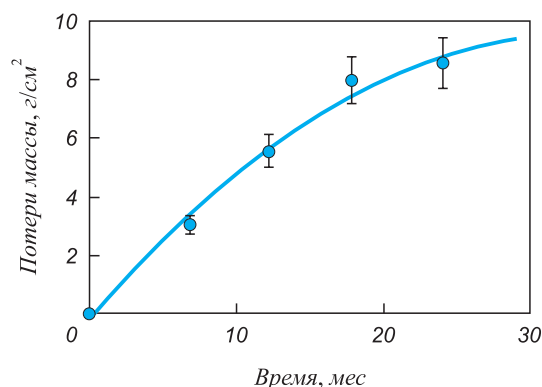


Рис. 1. Зависимость потерь массы чугунных секций от времени эксплуатации

Fig. 1. Dependence of weight loss of cast iron sections on operation time

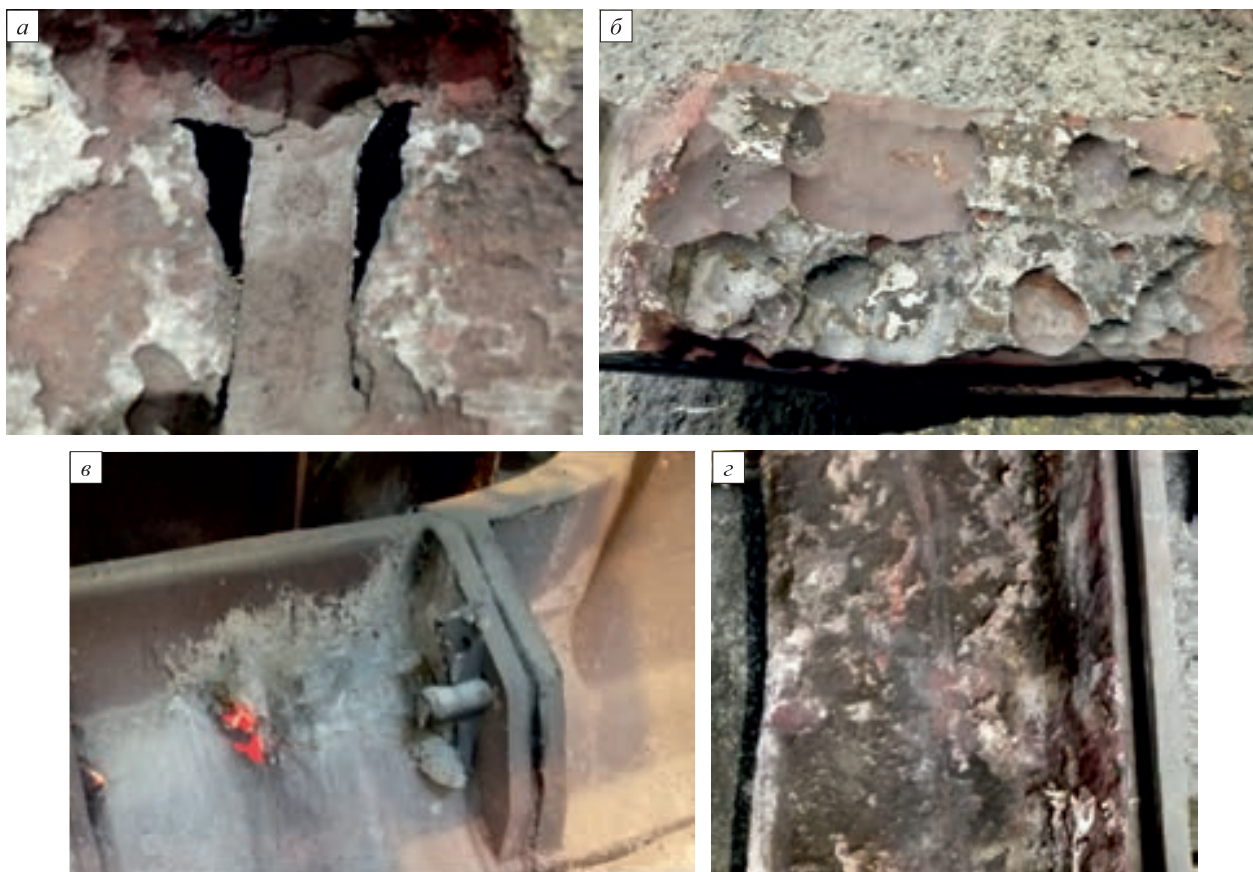


Рис. 2. Общий вид чугунных секций ГСК электролизеров ЭкоСодерберг, пораженных высокотемпературной газовой коррозией (размер секции: длина 900 мм, ширина 460 мм)

Fig. 2. General view of the cast iron sections of EcoSoderberg electrolyzers' GSB, affected by high-temperature gas corrosion (section size: length 900 mm, width 460 mm)

Графит в чугуне новой секции ГСК представлен в виде сфер (рис. 3, а, б), преимущественный средний размер по всему сечению образцов составляет 46 – 60 мкм. Микроструктура – феррит + перлит + графит (высокопрочный чугун на феррито-перлитной основе).

Форма и вид частиц графита образцов чугуна до и после эксплуатации отличаются. Преимущественный средний размер графита образцов чугуна после эксплуатации со стороны рабочего края 67 – 103 мкм (рис. 3, в), сами частицы имеют форму неправильной (неровной) сферы. Частицы графита с противоположной стороны образца более правильного размера, преимущественный средний размер 54 – 74 мкм (рис. 3, г).

На фотографиях микроструктуры поверхностных слоев чугунных секций, контактирующих с атмосферой электролизера, отчетливо видны участки окисления металлической массы вдоль графитовых включений, что хорошо согласуется с результатами исследований [8].

Изучение химического и фазового состава продуктов коррозии чугунных секций показало, что в основном они состоят из оксидов железа и легирующих элементов чугуна, для большинства проб характерно

наличие повышенного содержания С, S, F, К, Al, Na. Рентгенофазовый анализ подтвердил наличие оксидов железа – магнетита (Fe_3O_4) и гематита (Fe_2O_3), а также эльпазолита (калий, натрий, алюминий, фторсодержащих соединений K_2NaAlF_6) и веберита ($\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$).

Гематит образуется за счет окисления магнетита. При этом гематит и магнетит образуют решетчатую структуру прорастания, порождая внутрикристаллическое напряжение, за счет чего в кристаллах возникают микротрещины, заполненные алюмофторидами и стеклом. В продуктах коррозии встречается углерод в виде небольших графитовых пластинок.

Исследования микроструктуры и химического состава продуктов коррозии с помощью сканирующей электронной микроскопии и электронного микрозондового анализа показали, что они имеют выраженное слоевое строение, а также содержат большое количество дефектов в виде пор и трещин. Слои отличаются по химическому, фазовому составу и макроструктуре. Для всех исследуемых проб характерно циклическое чередование относительно плотных слоев оксидов железа Fe_2O_3 и Fe_3O_4 и более пористых прослоек между ними. Прослойки характеризуются повышенным содержани-

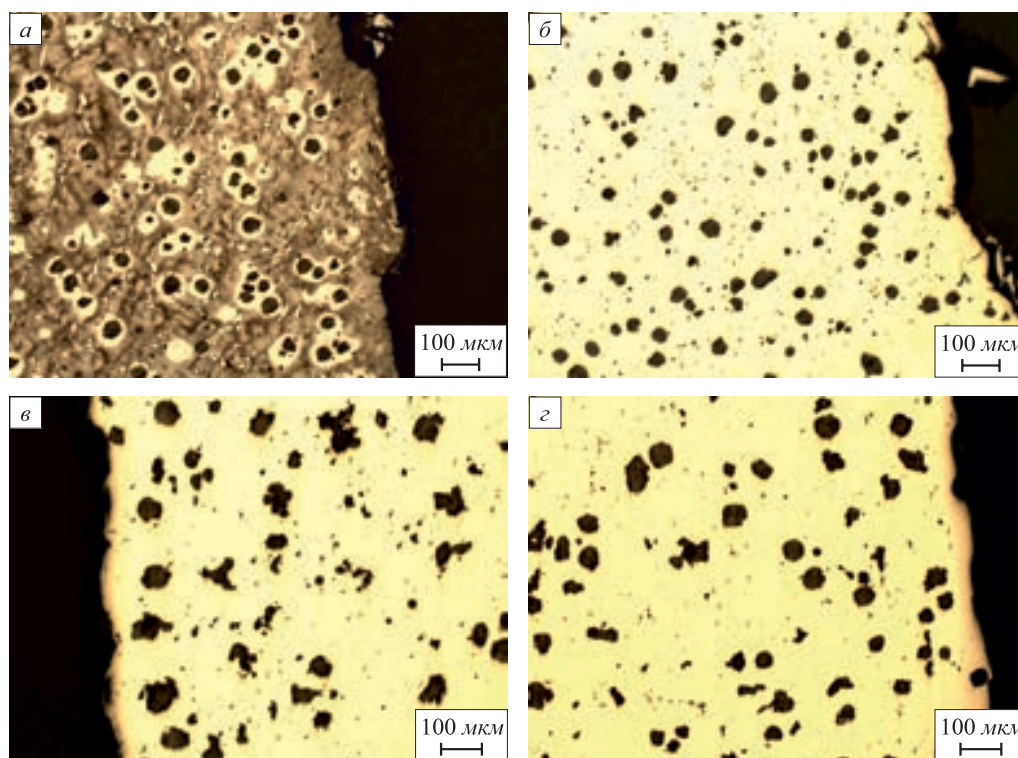


Рис. 3. Микроструктура чугуна марки ВЧ50

Fig. 3. Microstructure of VCh50 cast iron

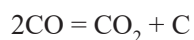
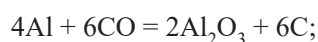
ем углерода и фтора. Сера по толщине продуктов коррозии распределена достаточно равномерно.

Отличительной особенностью исследованных образцов продуктов коррозии является высокая дефектность, рыхлость, наличие большого количества пор, трещин, нарушений сплошности (рис. 4), низкая адгезия к поверхности чугуна. Это является следствием наличия фаз и соединений, имеющих различные коэффициенты температурного расширения.

Циклические изменения температуры секции в процессе эксплуатации приводят к возникновению структурных и фазовых напряжений в продуктах коррозии, способствующих ее разрыхлению.

Важным является тот факт, что при изменении температуры секции от 220 до 620 °С на поверхности чугуна в продуктах коррозии при температурах более 560 – 570 °С формируется слой вюстита, который при меньших температурах распадается на железо и магнетит. Циклическость этого процесса отрицательно сказывается на сплошности и защитных свойствах слоя продуктов коррозии.

Источником углерода в прослойках продуктов коррозии является также газовая атмосфера, которая в результате реакции взаимодействия расплавленного алюминия с оксидом углерода



в качестве одного из продуктов содержит углерод в форме графита или сажи, образующего угольную пену [9, 10].

Наличие в прослойках углерода связано, в том числе, с параллельно протекающими процессами обезуглероживания чугуна в газовой среде, содержащей окислительные и восстановительные компоненты.

По данным работ [8, 11] вследствие обезуглероживания оксидная пленка может частично восстанавливаться, становиться рыхлой и тонкой, наблюдается ее вспучивание и формирование наростов, заполненных сажистым углеродом.

На рис. 5 представлена схема динамики и механизма высокотемпературной газовой коррозии чугунных секций газосборного колокола электролизеров ЭкоСодерберг. Исходное состояние (рис. 5, а) соответствует микрообъему новой секции, поверхность которой не покрыта продуктами коррозии. В процессе эксплуатации под воздействием температуры менее 570 °С и окислительной среды на поверхности чугуна формируется слой продуктов коррозии из гематита и магнетита (рис. 5, б). Далее вследствие структурных, фазовых и термических напряжений в нем образуются трещины, сколы и другие нарушения сплошности (рис. 5, в). Интенсификации их образования способствуют явления роста чугуна, циклические изменения температуры секции, увеличение толщины слоя продуктов коррозии. Нарушения сплошности открывают контакт поверхности чугуна с атмосферой.

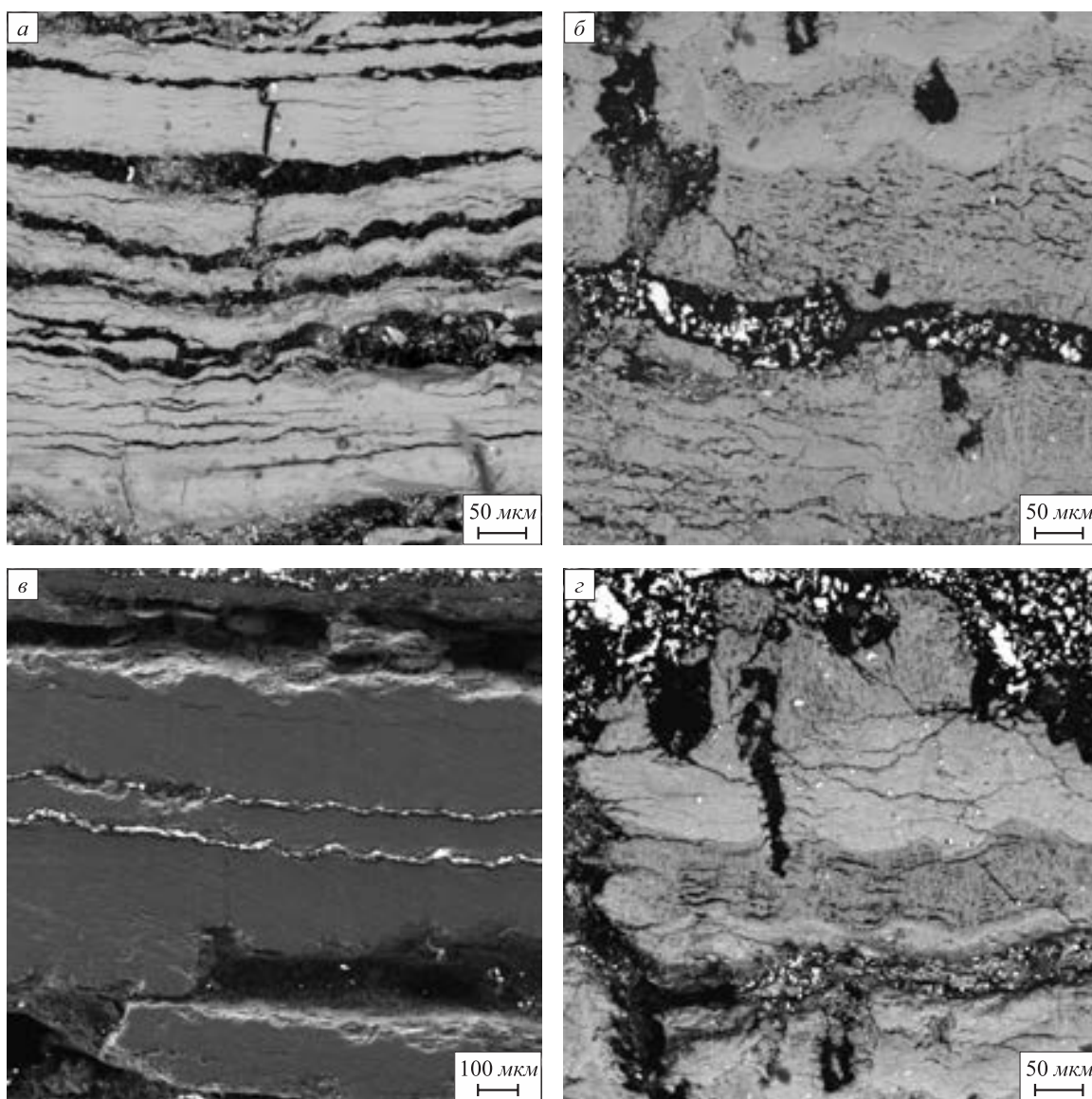


Рис. 4. Строение и дефекты микроструктуры продуктов коррозии

Fig. 4. Structure and microstructure defects of corrosion products

Атмосфера, содержащая, в том числе и твердые частицы (в частности углерода, например в виде сажи или графита), проникает в полость, в которой происходит отложение этих частиц на ее стенках, а окислительные агрессивные газы формируют на поверхности чугуна новый слой гематита и магнетита (рис. 5, з) и окисляют окружающий полость магнетит до гематита. При этом стенки полости, содержащие соединения с различным химическим и фазовым составом, при изменениях температуры секции начинают выполнять роль сильного концентратора напряжений и образующиеся в них трещины служат очередными каналами для проникновения окислительной атмосферы (рис. 5, д, е).

Таким образом, в макрообъеме происходит многократное образование таких полостей и нарушений сплошности, приводящих к формированию на поверхности секции рыхлого слоя продуктов коррозии. Под

действием сил тяжести и газовых потоков происходит частичное обрушение продуктов коррозии, что дополнительно интенсифицирует коррозионные процессы и загрязняет расплав первичного алюминия примесями железа. Важным является переход в температурную область более 570 °С и дальнейшее охлаждение. В таких условиях на поверхности чугуна образуется вюстит, который при охлаждении распадается. Этот процесс вызывает дополнительные напряжения, способствующие нарушению защитных свойств слоя продуктов коррозии. Наличие в полостях углерода при определенных условиях способствует протеканию восстановительных процессов, например восстановлению гематита до магнетита. Фторсодержащие и серосодержащие компоненты атмосферы являются интенсификаторами высокотемпературной газовой коррозии и увеличение их содержания в газах, контактирующих с чугунами

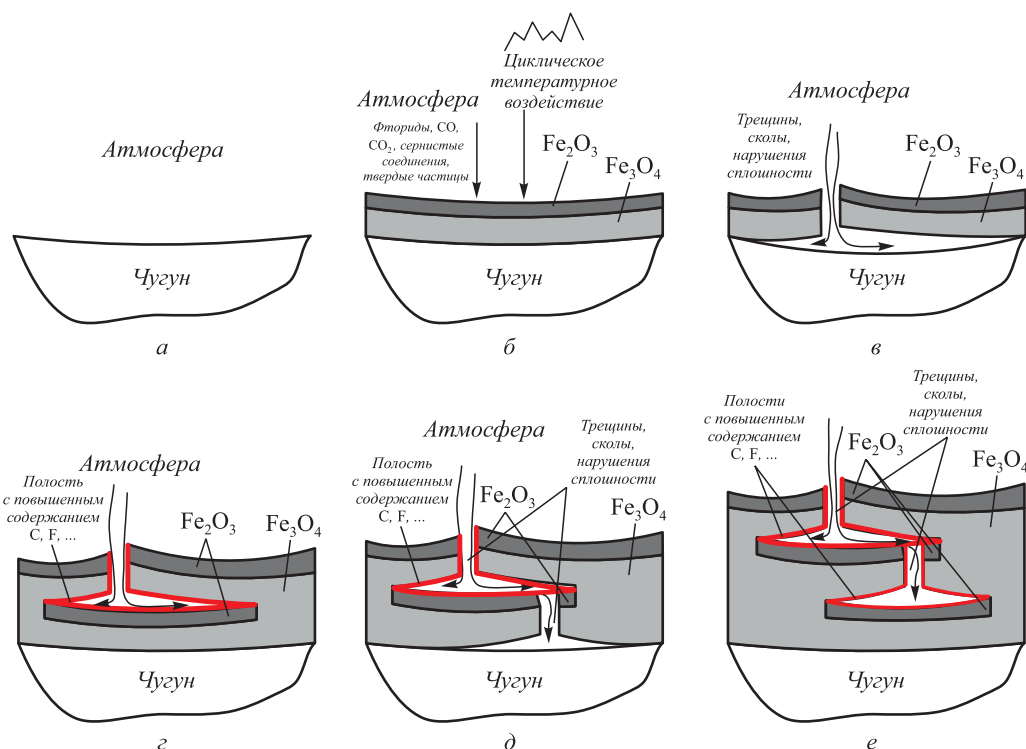


Рис. 5. Схема динамики и механизма высокотемпературной газовой коррозии чугунных секций газосборного колокола

Fig. 5. Diagram of the dynamics and mechanism of high-temperature gas corrosion of GCB cast iron sections

ми секциями газосборного колокола, приводит к более быстрому их разрушению.

Исследования, проведенные в настоящей работе, дополняют и во многом подтверждают механизмы и особенности коррозии чугунных секций ГСК, представленные в работах [5, 12, 13]. Интенсификация процессов коррозии чугунных секций ГСК электролизеров ЭкоСодерберг вызвана, в первую очередь, повышением температуры их службы и переходом на применение в анодной массе коксов с более высоким содержанием серы и ванадия [5, 14 – 20].

Выводы

Проведено исследование процессов высокотемпературной газовой коррозии секций ГСК электролизеров ЭкоСодерберг, выполненных из высокопрочного чугуна с шаровидным графитом марки ВЧ 50.

Установлено, что удельные потери массы секций в процессе эксплуатации достигают 0,36 – 0,46 г/(см²·мес.), процесс коррозии чугунных секций ГСК электролизеров ЭкоСодерберг характеризуется высокой неравномерностью по площади. Наблюдаются случаи вывода секций из эксплуатации по причине локальных сквозных «прогаров» при потере массы 19 – 24 кг. При относительно равномерной коррозии максимально допустимая потеря массы секций составляет 25 – 30 кг.

Для осуществления прогнозных оценок на основе экспериментальных данных получена зависимость по-

терь массы секций от времени эксплуатации. Установлено, что продукты коррозии секций состоят из оксидов железа и легирующих элементов чугуна, для большинства проб характерно наличие повышенного содержания С, S, F, K, Al, Na. Продукты коррозии имеют выраженное слоистое строение, содержат большое количество дефектов в виде пор и трещин. Слои отличаются по химическому, фазовому составу и макроструктуре. Для всех исследуемых проб характерно циклическое чередование относительно плотных слоев оксидов железа Fe_2O_3 и Fe_3O_4 и более пористых прослоек между ними. Прослойки характеризуются повышенным содержанием углерода и фтора. Сера по толщине продуктов коррозии распределена равномерно. Особенность исследованных образцов продуктов коррозии – высокая дефектность, рыхлость, наличие большого количества пор, трещин, нарушений сплошности, низкая адгезия к поверхности чугуна. Это является следствием наличия фаз и соединений, имеющих различные коэффициенты температурного расширения.

Установлен и научно обоснован механизм формирования слоев продуктов коррозии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Buzunov V., Mann V., Chuchuk E. etc. The first results of the industrial application of the EcoSoderberg technology at the Krasnoyarsk aluminium smelter // TMS Light Metals. 2013. P. 573 – 576.
2. Виноградов А.М., Пинаев А.А., Виноградов Д.А. и др. Повышение эффективности укрытия электролизеров Содерберга // Металлургия цветных металлов. 2017. № 1. С. 19 – 30.

3. Шахрай С.Г., Сугак Е.В. Проблемы очистки газовых выбросов алюминиевых заводов и пути их решения // Техн. экон. вестн. «Русского алюминия». 2006. № 14. С. 38 – 42.
4. Минцис М.Я., Поляков П.В., Сиразутдинов Г.А. Электрометаллургия алюминия. – Новосибирск: Наука, 2001. – 368 с.
5. Терентьев А.А., Ножко С.И. О качестве алюминия-сырца для производства алюминиевой катанки // Системы. Методы. Технологии. 2018. Т. 37. № 1. С. 136 – 141.
6. Баранов А.Н., Гусева Е.А., Красноперов А.Н. и др. Исследование коррозионностойких процессов в производстве алюминия и разработка новых методов защиты металлов // Изв. вуз. Цветная металлургия. 2008. № 4. С. 51 – 56.
7. Темлянец М.В., Михайленко Ю.Е. Окисление и обезуглероживание стали в процессах нагрева под обработку давлением. – М.: Теплотехник, 2006. – 200 с.
8. Бобро Ю.Г. Легированные чугуны. – М.: Металлургия, 1976. – 288 с.
9. Foosnas T., Naterstad T., Bruheim M., Grjotheim K. Anode dusting in Hall - Heroult cells // Light Metals. 1986. P. 633 – 642.
10. Bugnion L., Fischer J.C. Carbon dust in electrolysis pots – effect on the electrical resistivity of cryolite bath // Int. Aluminium Journal. 2016. Vol. 92. No. 1 – 2. P. 44 – 47.
11. Бобро Ю.Г. Жаростойкие и ростоустойчивые чугуны. – М.: Машгиз, 1960. – 170 с.
12. Малышев Г.П., Волчок И.П. Повышение эксплуатационной стойкости газосборных колоколов электролизных ванн с верхним токоподводом. – В кн.: Сб. науч. тр. «Металлургия». Вып. 12. – Запорожье: Изд-во ЗГИА, 2005. С. 129 – 133.
13. Шиманский И.А. Повышение коррозионной стойкости литых чугуновых изделий в условиях высокотемпературной газовой коррозии: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Красноярск, 2012. – 22 с.
14. Gomes A.S., Heilgendorff R.M. Carbon plant performance with blended coke // TMS Light Metals. 2005. P. 659 – 663.
15. Edwards L.S., Neyrey K.J., Lossius L.P. A review of coke and anode desulfurization // TMS Light Metals. 2007. P. 895 – 900.
16. Adams A., Cahill R., Belzile Y. etc. Minimizing impact of low sulfur coke on anode quality // TMS Light Metals. 2009. P. 957 – 962.
17. Gendron M., Whelan S., Cantin K. Coke blending and fines circuit targeting at the Alcoa Deschambault smelter // TMS Light Metals. 2008. P. 861 – 864.
18. Vogt F., Tonti R., Edwards L.C. Global trends in anode grade coke availability & quality for Australasian aluminium industry // Proceedings of the 7th Australasian Smelting Technology Conference, Melbourne, Australia, November 11 – 15, 2001.
19. Abbas H., Khaji K., Sulaman D. Desulphurization control during anode baking, its impact on anode performance and operational Costs-Alba's experience // TMS Light Metals. 2010. P. 1011 – 1014.
20. Grandfield J.F., Taylor J.A. The downstream consequences of rising Ni and V concentrations in smelter grade metal and potential control strategies // TMS Light Metals. 2009. P. 1007 – 1011.

Поступила в редакцию 16 октября 2020 г.

После доработки 13 ноября 2020 г.

Принята к публикации 1 декабря 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. VOL. 63. NO. 11-12, pp. 883–890.

CORROSION OF CAST IRON SECTIONS OF GAS-COLLECTING BELLS OF ECOSODERBERG ELECTROLYSER

A.B. Yur'ev¹, M.V. Temlyantsev¹, V.B. Deev², A.V. Feoktistov³, E.A. Pinaev⁴

¹ Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Kemerovo Region, Russia

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

³ Kuzbass College of Architecture, Construction and Digital Technologies, Novokuznetsk, Kemerovo Region, Russia

⁴ JSC "RUSAL – Krasnoyarsk", Krasnoyarsk, Russia

Abstract. The article presents results of the research of high-temperature gas corrosion of sections of EcoSoderberg electrolyzers' gas-collecting bells (GSB) made of high-strength VCh50 cast iron with spherical graphite. The gravimetric method was used to study the specific mass losses of the sections due to corrosion. The microstructure of cast iron, structure, chemical and phase composition of corrosion products were studied using optical, electron microscopy and electron microprobe analysis. It was established that the specific weight loss of the sections during operation reaches 0.36 – 0.46 g/(cm²·month). Corrosion of cast iron sections of EcoSoderberg electrolyzers' GSB is characterized by high unevenness by area. There are cases of decommissioning sections due to local through "burnouts" with a weight loss of 19 – 24 kg. With relatively uniform corrosion, the maximum allowable weight loss of the sections is 25 – 30 kg. To make predictive estimates based on experimental data, dependence of the sections' mass loss on the operating time was obtained. It was found that the corrosion products of the sections consist of iron oxides and alloying elements of cast iron. Most samples are characterized by increased content of C, S, F, K, Al, and Na. Corrosion products have a pronounced layered structure and contain a large number of defects in the form of pores and cracks. The layers differ in chemical, phase composition, and macrostructure. All

the studied samples are characterized by cyclic alternation of relatively dense layers of iron oxides Fe₂O₃ and Fe₃O₄ and more porous layers between them. The layers are characterized by increased content of C and F. Sulfur is evenly distributed over the thickness of corrosion products. The studied samples of corrosion products have high defectiveness, friability, large number of pores, cracks, discontinuities, and low adhesion to the surface of cast iron. This is due to the presence of phases and compounds with different coefficients of thermal expansion. The mechanism of corrosion products layers formation was established and scientifically proved.

Keywords: high-temperature corrosion, gas corrosion, high-strength cast iron, cast iron section, gas-collecting bell, composition of corrosion products, EcoSoderberg technology.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-11-12-883-890

REFERENCES

1. Buzunov V., Mann V., Chuchuk E., Frizorger V., Pinaev A., Nikitin E. The first results of the industrial application of the EcoSoderberg technology at the Krasnoyarsk aluminium smelter. *TMS Light Metals*. 2013, pp. 573–576.
2. Vinogradov A.M., Pinaev A.A., Vinogradov D.A., Puzin A.V., Shadrin V.G., Zor'ko N.V., Somov V.V. Improving the efficiency of Soderberg electrolyzers' shelter. *Metallurgiya tsvetnykh metallov*. 2017, no. 1, pp. 19–30. (In Russ.).
3. Shakhrai S.G., Sugak E.V. Problems of cleaning gas emissions from aluminum plants and ways to solve them. *Tekhn. ekon. vestn. "Russkogo alyuminiya"*. 2006, no. 14, pp. 38–42. (In Russ.).
4. Mintsis M.Ya., Polyakov P.V., Sirazutdinov G.A. *Elektrometallurgiya alyuminiya* [Electrometallurgy of Aluminum]. Novosibirsk: Nauka, 2001, 368 p. (In Russ.).

5. Terent'ev A.A., Nozhko S.I. Quality of raw aluminum for the production of aluminum wire rod. *Sistemy. Metody. Tekhnologii*. 2018, vol. 37, no. 1, pp. 136–141. (In Russ.).
6. Baranov A.N., Guseva E.A., Krasnoperov A.N., Pobedash A.S., Yudin A.N. Investigation of corrosion processes in aluminum production and development of new methods of protection of metals. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2008, vol. 49, no. 4, pp. 5264–268.
7. Temlyantsev M.V., Mikhailenko Yu.E. *Okislenie i obezuglerozhivanie stali v protsessakh nagreva pod obrabotku davleniem* [Oxidation and Decarburization of Steel at Heating for Pressure Treatment]. Moscow: Teplotekhnika, 2006, 200 p. (In Russ.).
8. Bobro Yu.G. *Legirovannye chuguny* [Alloyed Cast Iron]. Moscow: Metallurgiya, 1976, 288 p. (In Russ.).
9. Foosnas T., Naterstad T., Bruheim M., Grjotheim K. Anode dusting in Hall – Heroult cells. *Light Metals*. 1986, pp. 633–642.
10. Bugnion L., Fischer J.C. Carbon dust in electrolysis pots – effect on the electrical resistivity of cryolite bath. *Int. Aluminium Journal*. 2016, vol. 92, no. 1-2, pp. 44–47.
11. Bobro Yu.G. *Zharostoiki i rostoustoichivye chuguny* [Heat- and Growth-Resistant Cast Iron]. Moscow: Mashgiz, 1960, 170 p. (In Russ.).
12. Malyshev G.P., Volchok I.P. Improving the operational stability of gas-collection bells of electrolysis baths with upper current lead. In: *Sb. nauch. tr. "Metallurgiya". Vyp. 12* [Coll. of Sci. Papers "Metallurgy". Issue 12]. Zaporizhia: Izd-vo ZGIA, 2005, pp. 129–133. (In Russ.).
13. Shimanskii I.A. *Povyshenie korrozionnoi stoikosti litykh chugunnykh izdelii v usloviyakh vysokotemperaturnoi gazovoi korrozii: avtoref. dis... kand. tekh. nauk* [Improving the corrosion resistance of cast iron products under high-temperature gas corrosion: Extended Abstract of Cand. Sci. Diss.]. Krasnoyarsk, 2012, 22 p. (In Russ.).
14. Gomes A.S., Heilgendorff R.M. Carbon plant performance with blended coke. *TMS Light Metals*. 2005, pp. 659–663.
15. Edwards L.S., Neyrey K.J., Lossius L.P. A review of coke and anode desulfurization. *TMS Light Metals*. 2007, pp. 895–900.
16. Adams A., Cahill R., Belzile Y., Cantin K., Gendron M. Minimizing impact of low sulfur coke on anode quality. *TMS Light Metals*. 2009, pp. 957–962.
17. Gendron M., Whelan S., Cantin K. Coke blending and fines circuit targeting at the Alcoa Deschambault smelter. *TMS Light Metals*. 2008, pp. 861–864.
18. Vogt F., Tonti R., Edwards L.C. Global trends in anode grade coke availability & quality for Australasian aluminium industry. *Proceedings of the 7th Australasian Smelting Technology Conference, Melbourne, Australia, November 11–15, 2001*.
19. Abbas H., Khaji K., Sulaman D. Desulphurization control during anode baking, its impact on anode performance and operational Costs-Alba's experience. *TMS Light Metals*. 2010, pp. 1011–1014.
20. Grandfield J.F., Taylor J.A. The downstream consequences of rising Ni and V concentrations in smelter grade metal and potential control strategies. *TMS Light Metals*. 2009, pp. 1007–1011.

Information about the authors:

A.B. Yur'ev, Dr. Sci. (Eng.), Assist. Professor, Acting Rector
(rector@sibsiu.ru)
M.V. Temlyantsev, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair "Thermal Power and Ecology" (uchebn_otdel@sibsiu.ru)
V.B. Deev, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Leading Expert of the Chair of Metal Forming (deev.vb@mail.ru)
A.V. Feoktistov, Dr. Sci. (Eng.), Assist. Professor, Director
(feoktistov_av@kasi.ru)
E.A. Pinaev, Director for Electrolysis Production
(Evgeniy.Pinaev@usal.com)

Received October 16, 2020
 Revised November 13, 2020
 Accepted December 1, 2020

УДК 546.01

ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОВМЕСТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗАМАСЛЕННОЙ ПРОКАТНОЙ ОКАЛИНЫ И КРАСНОГО ШЛАМА*

*Танутров И.Н., д.т.н., главный научный сотрудник лаборатории
гидрометаллургии (intan38@live.ru)*

*Свиридова М.Н., к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории
гидрометаллургии (marina-sviridova@list.ru)*

*Чесноков Ю.А., к.т.н., заведующий лабораторией пирометаллургии
черных металлов (garlics@list.ru)*

*Маришук Л.А., научный сотрудник лаборатории пирометаллургии
черных металлов (ferro@ural.ru)*

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

Аннотация. Из анализа данных в области полезного использования красного шлама и замасленной прокатной окалины сформулировано новое направление утилизации: совместная переработка этих отходов с получением ликвидной продукции. На укрупненной лабораторной установке выполнено технологическое моделирование стадии совместной водной обработки смеси красного шлама и замасленной прокатной окалины. Определены выходы и составы продуктов. Партия промытого осадка направлена для исследований по получению железосодержащего сырья для последующей пирометаллургической переработки. При соотношении компонентов, равном 1:1, отношении твердого к жидкому, равном 4, температуре 95 °С и продолжительности 2 ч, переработано 6,3 кг смеси, получено 6,58 кг промытого осадка с влажностью 21,3 % и 12,6 дм³ конечного раствора. Определен удельный объем испарения воды, равный 31,3 дм³/ч на 1 м² поверхности пульпы. На основании анализов содержания железа в осадке и концентрации железа в конечном растворе показано, что железо практически полностью аккумулировано в осадке. Определены концентрации в продуктах обработки примесей: кремния, алюминия, фосфора, серы, оксида натрия и органики. По результатам разработана технологическая схема совместной переработки красного шлама и замасленной прокатной окалины и намечены пути использования продуктов процесса: осадка – на получение железа, фильтрата – на промышленную очистку, испаренной и промывочной воды – в оборот на выщелачивание. На примере кооперации предприятий Каменск-Уральского промышленного узла рассмотрена аппаратная схема процесса. Полученные данные целесообразно использовать для реализации технологии, в частности, для разработки технологического регламента на проектирование пилотной установки.

Ключевые слова: моделирование, замасленная прокатная окалина, красный шлам, совместная переработка, водное выщелачивание, схемы, технологическая, аппаратная.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-11-12-891-898

ВВЕДЕНИЕ

Красные шламы (КШ) – отходы переработки бокситов на глинозем и замасленная прокатная окалина (ЗПО) – отход прокатного производства являются одними из наиболее массовых техногенных материалов уральских заводов [1]. В полном объеме эти отходы не утилизируются, а накапливаются в шламовых хранилищах, что создает большую экологическую опасность и экономические проблемы.

В частности, масса складирования КШ Богословского и Уральского алюминиевых заводов по разным данным составляет от 100 до 300 млн т [2, 3]. Одна

из наиболее сложных задач в утилизации КШ из шламовых хранилищ заключается в высокой (не менее 50 %) влажности шлама. Многочисленными исследованиями установлено, что КШ может рассматриваться как комплексное сырье для извлечения железа [4 – 9]. В монографии [10] наиболее перспективной указана блочная технология, в том числе с магнитной сепарацией [11 – 21]. В других работах, например [22 – 34], пирометаллургические методы с получением чугуна (ферросилиция) и глиноземистых шлаков отмечаются как наиболее эффективные. Отличительной чертой пирометаллургических способов является их многостадийность. Кроме того, низкое содержание в шламе железа недостаточно для его эффективного прямого извлечения. При гидрометаллургии железо или не выделяется совсем или переводится в продукт недостаточно высокого качества.

* Авторы благодарны Потапову С.О., Лямкину С.А., Абдульманову Ю.А. за работу над проектом.

Работа выполнена при поддержке проекта Российского фонда фундаментальных исследований № 18-29-24143/19.

Что касается ЗПО, то этот отход – один из наиболее сложных для утилизации [35 – 39]. Трудность переработки заключается в присутствии остатков прокатной смазки. Часть масла находится в свободном состоянии и может быть удалена известными способами [40 – 47]. Другая часть (3 – 5 %) химически связана с поверхностью материала и может быть удалена лишь термической обработкой. При этом органическая составляющая выжигается с образованием газов и сажистого углерода или переводится в конденсат, состоящий из широкого спектра органических соединений [48].

Авторами разработан новый подход к утилизации упомянутых выше отходов. Известно [49], что окисленные органические соединения (например, жирные кислоты и их соли) переходят в водорастворимые соединения в присутствии щелочей. Поскольку в состав шламов щелочь входит в виде соды и гидроксида натрия, целесообразно использовать шламы для удаления остатков масла из окалины. Для оценки совместной переработки КШ и ЗПО экспериментально изучены физико-химические свойства техногенных отходов [48]. Использована дисперсная фракция окалины ОАО «Синарский трубный завод», полученная промывкой на центрифуге. Красный шламы ОАО «Уральский алюминиевый завод» отобран с боковых откосов хранилища. Получены сведения об элементном, фазовом и гранулометрическом составе обоих видов отходов, а также их удельной поверхности. Подтверждено, что основными компонентами КШ являются сложные гидроалюмосиликаты, кальцит и гематит, ЗПО – магнетит. Особенностью красного шлама является избыточная щелочность, замасленной окалины – присутствие нерастворимой органики. Оба вида отходов отличаются высокой дисперсностью.

Как показано [49, 50], массовое соотношение окалины и шлама в смеси должно быть таким, чтобы содержание железа в конечном продукте находилось в пределах 50 – 55 %, т. е. соответствовало требованиям к сырью доменной плавки. При этом наиболее эффективно проводить смешение компонентов в водном растворе при повышенной температуре. Такая обработка позволяет ускорить взаимодействие, сокращает продолжительность фильтрации и обеспечивает эффективность распределения компонентов в твердом остатке.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Целью исследования являлось моделирование совместной переработки КШ и ЗПО в технологической

цепочке, включающей выдержку водной пульпы смеси при нагревании и перемешивании, фильтрацию и промывку осадка. В задачи входило определение выходов и составов продуктов, контроль параметров (температуры, продолжительности, отношения твердого к жидкому), а также получение партии промытого осадка с целью исследований железосодержащего сырья для последующей пирометаллургической переработки.

Аппаратурная схема включала:

- эмалированный реактор объемом 4 дм³ с верхней мешалкой, установленный на спиральный электронагреватель;
- тиристорный блок электропитания нагревателя с блоком программирования электрического и температурного режимов;
- датчик температуры пульпы в реакторе (термопара хромель-алюмель), включенный в схему программатора;
- установку фильтрации пульпы под вакуумом, включающей колбу Бунзена, фарфоровую воронку, ресивер, вакуумный насос и вакуумметр;
- прибор для периодического измерения pH и температуры;
- посуду и приборы для контроля массы и объема исходных реагентов и продуктов.

В работе использовали образцы отходов (см. таблицу), изученных ранее [50]. Влажность КШ составляла 11,9 %, ЗПО – 16,3 %. В ЗПО содержание органики составляло 4,0 %. Воду для приготовления пульпы и промывки осадка на фильтре отбирали из сетевого водопровода. Для фильтрации применяли стандартные бумажные фильтры марки «белая лента».

Режим выщелачивания включал: температуру 95 ± 2 °С; отношение жидкого к твердому, равное 4; продолжительность 2 ч. Фильтрацию проводили при разрежении 80 кПа, промывку осадка – на фильтре объемом воды 80 % от исходного.

Порядок работы был следующим. Из КШ и ЗПО готовили навески массой по 350 г (по сухому). В реакторе по заданной температурной программе в течение 1 ч подогрели воду до температуры 95 °С, затем в реактор вводили последовательно навески КШ и ЗПО. В ходе обработки регулятор с целью сохранения постоянства условий обработки от цикла к циклу автоматически поддерживал скорость нагревания и заданную температуру, а объем жидкости в реакторе (2,8 дм³) периодически пополняли подогретой водой (всего 2,0 дм³ за цикл) с целью поддержания заданного отношения твердого к

Химический состав исследованных материалов, %

Chemical composition of the studied materials, %

Материал	Fe _{общ}	Fe _{мет}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	S
ЗПО	71,3	1,0	1,51	–	–	–	–	–	–	0,51	0,25
КШ	30,0	–	8,60	13,9	10,3	1,01	4,27	3,82	0,27	0,87	1,04

жидкому. По окончании обработки пульпу направляли непосредственно на фильтрацию или на сгущение в течение суток с последующей раздельной фильтрацией осветленной и сгущенной части для сокращения продолжительности процесса. Осадок на фильтре промывали горячей водой объемом 2,0 – 2,2 дм³, промыводу с добавлением порции свежей воды использовали для выщелачивания в следующем цикле.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Всего было проведено девять последовательных циклов обработки. Переработано 6,3 кг смеси (на сухую массу) и получено 6,58 кг осадка со средней влажностью 21,3 %, 12,6 дм³ раствора и 2,0 дм³ промывной воды конечной стадии. Среднее содержание компонентов в осадке (на сухую массу) составляло, %: 54,4 Fe_{общ}; 4,76 SiO₂; 7,44 Al₂O₃; 0,43 P; 0,37 S; 1,38 Na₂O. Раствор после фильтрации содержал 1,0 – 1,3 мг/дм³ железа, 21 – 34 мг/дм³ оксида алюминия, 3,9 – 8,4 мг/дм³ оксида кремния, 0,9 – 1,2 мг/дм³ фосфат-иона, 2,7 – 3,6 г/дм³ сульфат-иона, 2,5 – 3,3 г/дм³ иона натрия, 0,2 – 0,3 г/дм³ органических ионов. Водородный показатель раствора (pH) равен 8 – 9. Это подтверждает данные авторов [50] о том, что окисленные органические соединения (например, жирные кислоты и их соли) переходят в водорастворимые соединения в присутствии щелочей. Удельный объем воды, испаренной за цикл «нагревание – термообработка» составил 31,3 дм³/ч на 1 м² поверхности пульпы в реакторе.

Результаты технологического моделирования позволяют предложить технологическую (рис. 1) и аппара-

турную (рис. 2) схемы совместного выщелачивания КШ и ЗПО. Отличительной особенностью технологической схемы является замкнутый цикл по воде с компенсацией потерь влаги с осадком и отработанным фильтратом. Таким образом, повышается эффективность использования растворителя.

Первичную обработку окалины предлагается проводить на месте ее получения, а вторичную (совместно с красным шламом) – на предприятии, перерабатывающем боксит. Технологическая схема включает операции:

- обработка замасленной окалины промышленной водой при отношении твердого к жидкому 1:(4 ÷ 5) и температуре 90 – 100 °С;
- отстаивание пульпы со сливом верхнего слоя масла и последующей активации пульпы;
- утилизация масла путем обезвоживания и фильтрации;
- обработка пульпы с выделением в центрифуге отмытой обезвоженной окалины;
- транспортировка окалины для совместной обработки с красным шламом;
- введение отмытой окалины в реактор с перемешиванием с красным шламом в отношении (по твердому) отмытая окалина: красный шлам, равном 1:(0,75 ÷ 1,00), из расчета получения в смеси содержания общего железа не менее 50 %;
- водное выщелачивание пульпы при отношении твердого к жидкому 1:(4 ÷ 5) и температуре 90 – 100 °С;
- фильтрация пульпы с выделением осадка (кека) и промывкой кека промышленной водой на фильтре;
- сушка кека (резервный вариант) с реализацией его в виде железорудного сырья (ЖРС): концентрата или

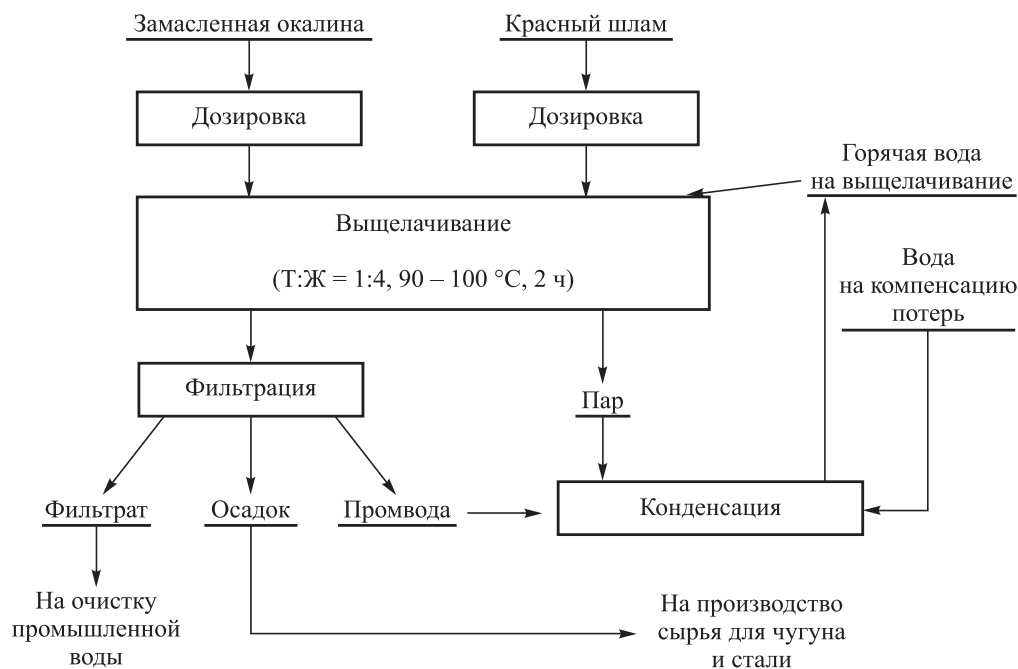


Рис. 1. Технологическая схема совместной переработки красного шлама и замасленной прокатной окалины

Fig. 1. Technological scheme of joint processing of red mud and oily rolling scale

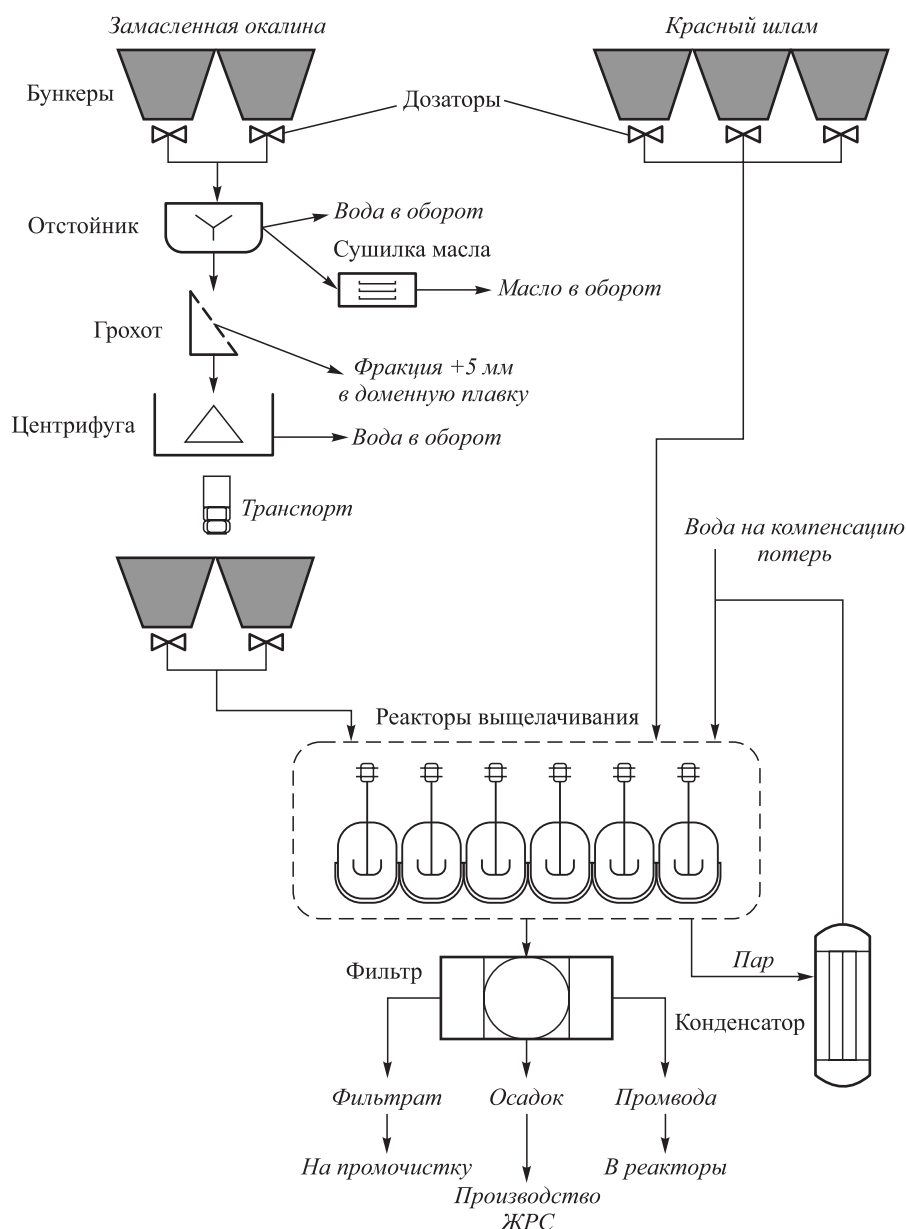


Рис. 2. Аппаратурная схема совместной переработки красного шлама и замасленной прокатной окалины

Fig. 2. Hardware diagram of joint processing of red mud and oily rolling scale

кека (основной вариант) для окомкования, брикетирования или агломерации.

Что касается аппаратурной схемы, то известны примеры утилизации ЗПО [47]. Целесообразно оценить предлагаемую технологию на примере Каменск-Уральского промышленного узла. Для ее реализации необходимо привлечь отходы текущей замасленной окалины Синарского трубного завода (~10 000 т/год) и Северского трубного завода (~7500 т/год), а также красный шлам Уральского алюминиевого завода (13 100 – 17 500 т/год). Общий объем перерабатываемого сырья составит 30 600 – 35 000 т/год.

При годовом фонде работы 7200 ч (300 сут.) суточный выход влажного кека составит от конечного продукта 120 – 140 т, часовой 5 – 6 т.

Для осуществления данного технологического процесса необходимы:

- На трубном заводе приемные бункеры под окалину (2 шт.), $V = 30 \text{ м}^3$ каждый; отстойник, $V = 100 \text{ м}^3$; сушилка масла; сборник отмытого масла, $V = 30 \text{ м}^3$; грохот для разделения отмытой окалины на сите с ячейками 5 мм; горизонтальная центрифуга; бункеры под обезвоженную окалину (2 шт.), $V = 30 \text{ м}^3$ каждый; транспортировка.

- На глиноземном производстве приемные бункеры под обезвоженную окалину (2 шт.), $V = 30 \text{ м}^3$ каждый; приемные бункеры под красный шлам (3 шт.), $V = 30 \text{ м}^3$ каждый; реакторы выщелачивания (6 – 7 шт.), $V = 1,4 \text{ м}^3$ каждый; вакуум-фильтр производительностью по кеку ~ 6 – 8 т/ч; барабанная сушилка производительностью

по кеку ~ 6 – 8 т/ч; окомкователь или брикетный пресс производительностью до 6 т/ч; обжиговая машина площадью обжига 18 – 25 м²; теплообменник-конденсатор; сетевая арматура.

Выводы

На укрупненной лабораторной установке выполнено технологическое моделирование стадии совместной водной обработки смеси красного шлама и замасленной прокатной окалины с задачами определения выходов и составов продуктов, формирования партии промытого осадка для исследований по получению окискованного железосодержащего сырья.

При соотношении компонентов, равном 1:1, отношении твердого к жидкому, равном 4, температуре 95 ± 2 °С и продолжительности 2 ч переработано 6,3 кг смеси (по сухому), получено 6,58 кг промытого осадка с влажностью 21,3 % и 12,6 дм³ конечного раствора. Определен удельный объем испарения воды, равный 31,3 дм³/ч на 1 м² поверхности пульпы в реакторе.

На основании анализов содержания железа в осадке (54,4 %) и концентрации железа в конечном растворе (1,1 – 1,3 мг/дм³) показано, что железо практически полностью аккумулировано в осадке. В продуктах обработки определены также концентрации примесей: кремния, алюминия, фосфора, серы, оксида натрия и органики.

По результатам моделирования разработана технологическая схема совместной переработки красного шлама и замасленной прокатной окалины в водной пульпе и намечены пути использования продуктов процесса: осадка – на получение железа, фильтрата – на промышленную очистку, испаренной воды и промывочной воды – в оборот на выщелачивание.

На примере кооперации предприятий Каменск-Уральского промышленного узла рассмотрены технологическая и аппаратурная схемы процесса.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Корнеев В.И., Сусс А.Г., Цеховой А.И. Красные шламы, свойства, складирование, применение. – М.: Металлургия, 1991. – 242 с.
2. Zhaobo L., Hongxu L. Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud – A review // *Hydrometallurgy*. 2015. Vol. 155. P. 29 – 43.
3. Kaussen F., Friedrich B. Reductive smelting of red mud for iron recovery // *ChemieIngenieur. Technik*. 2015. Vol. 87. No. 11. P. 1535 – 1542.
4. Power G., Grafe M., Klauber C. Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices // *Hydrometallurgy*. 2011. Vol. 108. No. 1 – 2. P. 33 – 45.
5. Klauber C., Grafe M., Power G. Bauxite residue issues: II. Options for residue utilization // *Hydrometallurgy*. 2011. Vol. 108. No. 1 – 2. P. 11 – 32.
6. Grafe M., Power G., Klauber C. Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry // *Hydrometallurgy*. 2011. Vol. 108. No. 1 – 2. P. 60 – 79.
7. Grafe M., Klauber C. Bauxite residue issues: IV. Old obstacles and new pathways for in situ residue bioremediation // *Hydrometallurgy*. 2011. Vol. 108. No. 1 – 2. P. 46 – 59.
8. Liu Y., Naidu R., Ming H. Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases // *Geoderma*. 2011. Vol. 163. No. 1 – 2. P. 1 – 12.
9. Liu Y., Naidu R. Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals // *Waste Management*. 2014. Vol. 34. No. 12. P. 2662 – 2673.
10. Яценко С.П., Сабирзянов Н.А., Пасечник Л.А. и др. Гидрометаллургическая переработка шламов глиноземного производства // *Экология и промышленность России*. 2012. № 11. С. 10 – 13.
11. Roach G.I.D., Jamieson E., Pearson N., Yu A.B. Effect of particle characteristics on the solids density of Bayer mud slurries. – In book: *Light Metals*. – Minerals, Metals & Materials Society, 2001. P. 51 – 58.
12. Zhang P.X., Zhou X.L., Shangguan C.C. Recovering iron from red mud with high gradient magnetic separator // *Applied Mechanics and Materials*. 2014. Vol. 644 – 650. P. 5447 – 5450.
13. Fofana M., Kmet S., Jakabsky S. Treatment of red mud from alumina production by high-intensity magnetic separation // *Magnetic and Electrical Separation*. 1995. Vol. 6. No. 4. P. 243 – 251.
14. Li Y., Chen H., Wang J. Research on red mud treatment by a circulating superconducting magnetic separator // *Environmental Technology*. 2014. Vol. 35. No. 10. P. 243 – 249.
15. Chun T.J., Zhu D.Q., Pan J. Preparation of metallic iron powder from red mud by sodium salt roasting and magnetic separation // *Canadian Metallurgical Quarterly*. 2014. Vol. 53. No. 2. P. 183 – 189.
16. Li G.H., Liu M.X., Rao M.J. Stepwise extraction of valuable components from red mud based on reductive roasting with sodium salts // *Journal of Hazardous Materials*. 2014. Vol. 280. P. 774 – 780.
17. Liu W.C., Yang J.K., Xiao B. Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from aluminosilicate residues // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 161. No. 1. P. 474 – 478.
18. Liu W.C., Yang J.K., Xiao B. Recovering iron and preparing building material with residues from Bayer red mud // *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*. 2008. Vol. 18. No. 1. P. 187 – 192.
19. Liu Y.J., Zuo K.S., Yang G. Recovery of ferric oxide from Bayer red mud by reduction roasting-magnetic separation process // *Journal of Wuhan University of Technology Material Science Edition*. 2016. Vol. 31. No. 2. P. 404 – 407.
20. Li X.B., Xiao W., Liu W. Recovery of alumina and ferric oxide from Bayer red mud rich in iron by reduction sintering // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2009. Vol. 19. No. 5. P. 1342 – 1347.
21. Liu W., Zhang L. Experimental and simulative study on phase transformation in Bayer red mud soda-lime roasting system and recovery of Al, Na and Fe // *Minerals Engineering*. 2012. Vol. 39. P. 213 – 218.
22. Иванов А.И., Кожевников Г.Н., Ситдилов Ф.Г., Иванова Л.П. Комплексная переработка бокситов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2003. – 180 с.
23. Леонтьев Л.И. Комплексная переработка железносиликатного сырья // *Ресурсы. Технологии. Экономика*. 2005. № 7. С. 10 – 14.
24. Зиновьев Д.В., Грудинский П.И., Дюбанов В.Г. и др. Пирометаллургические способы переработки красных шламов. Часть 1 // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2018. Т. 61. № 11. С. 843 – 858.
25. Li L.Y., Rutherford G.K. Effect of bauxite properties on the settling of red mud // *Int. Journal of Mineral Processing*. 1996. Vol. 48. No. 3 – 4. P. 169 – 182.
26. Грудинский П.И., Дюбанов В.Г., Зиновьев Д.В., Железный М.В. Исследование процессов твердофазного восстановления и роста зерен железа в красном шламе в присутствии солей щелочных металлов // *Металлы*. 2018. № 6. С. 1 – 8.
27. Ning G., Zhang B., Liu C. Large-scale consumption and zero waste recycling method of red mud in steel making process // *Minerals*. 2018. Vol. 8. No. 102. P. 1 – 16.

28. Чесноков Ю.А., Леонтьев Л.И., Шешуков О.Ю. и др. Пирометаллургическая переработка отходов алюминиевого производства // Вестник Магнитогорского государственного технического университета. 2013. № 3 (43). С. 19 – 22.
29. Леонтьев Л.И., Шешуков О.Ю., Кожевников Г.Н. и др. Пирометаллургическая схема комплексной переработки красных шламов с получением сырья для черной металлургии // Черная металлургия. Бюл. ин-та «Черметинформация». 2013. № 7 (1363). С. 71 – 73.
30. Panagiotis M., Angelopoulos, Balomenos E., Taxiarchou M. Thin-layer modeling and determination of effective moisture diffusivity and activation energy for drying of red mud from filter presses // Journal of Sustainable Metallurgy. 2016. Vol. 2. No. 4. P. 344 – 352.
31. Kaussen F., Sofras I.A., Friedrich B. Carbothermic reduction of red mud in an EAF and subsequent recovery of aluminium from the slag by pressure leaching in caustic solution // Bauxite Residue Valorisation and Best Practices, 5 – 7 October, Leven, Belgium, 2015. P. 185 – 190.
32. Kaben F.M., Friedrich B. Phase characterization and thermochemical simulation of (landfilled) bauxite residue («red mud») in different alkaline processes optimized for aluminum recovery // Hydrometallurgy. 2018. Vol. 176. P. 49 – 61.
33. Ercag E., Apak R. Furnace smelting and extractive metallurgy of red mud: Recovery of TiO_2 , Al_2O_3 and pig iron // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 1997. Vol. 70. No. 3. P. 241 – 246.
34. Mukhejee P.S., Bhoi B., Mishra C.R. etc. Production of pig iron from NALCO red mud by application of plasma smelting technology. – In book: Light Metals. TMS. 2012. P. 99 – 103.
35. Singh M., Bjorkman B. Swelling behaviour of cement-bonded briquettes // 3rd Int. Conference on Science and Technology of Ironmaking, 16 – 20 June, Dusseldorf, Germany, 2003. P. 359 – 364.
36. Zhou X., Nassaralla C.L. New process for recycling iron and zinc units from BOP dust // Ironmaking Conference Proceedings, 6 – 9 March, Pennsylvania, Pittsburgh, USA, 2000. P. 233 – 240.
37. Peters M., Schmolle P. Oxygen cupola for recycling waste oxides from an integrated steel plant // 3rd Int. Conference on Science and Technology of Ironmaking, 16 – 20 June, Dusseldorf, Germany, 2003. P. 349 – 352.
38. Hansmann T., Frieden R., Monai J. New process for recycling steel-making wastes and pre-reduction of iron // MILLENNIUM STEEL. The leading review of advanced process technology world-wide. London. UK, 2001. P. 105 – 110.
39. Cartwright D., Clayton G. Recycling oily millscale and dust by injection into the EAF // Steel Times Int. 2000. Vol. 24. No. 2. P. 42 – 43.
40. Киряков С.И., Краснополянский С.Г., Маланичев Ю.А. и др. Создание установки утилизации мелкой замасленной окалины и очистки отработанного масла // Тр. Свердл. НИИ хим. машиностр. 1999. № 6. С. 70 – 76.
41. Добровольский И.П., Рымарев П.Н. Перспективная технология переработки шламов конвертерного производства стали и замасленной окалины // Вестник Челябинского ГУ. 2010. Вып. 4. С. 40 – 45.
42. Хайдуков В.П., Карпенко Е.В., Карпенко Р.А., Морозова Т.Г. К вопросу рециклинга замасленной окалины прокатных цехов // Вестн. ЛГТУ – ЛЭГИ. 2005. № 1. С. 6 – 10.
43. Корнеев В.П., Борзенков И.А., Дюбанов В.Г., Леонтьев Л.И. Рециклинг замасленной окалины с использованием микробной субстанции // Металлы. 2015. № 1. С. 8 – 13.
44. Гаврилова Т.О. Анализ методов переработки замасленных железосодержащих шламов // Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых. – М.: ИПКОН РАН, 2008. С. 257 – 260.
45. Курунов И.Ф., Петелин А.Л., Тихонов Д.Н., Ерохин С.Ф. Вдувание комбинированного топлива из маслоотходов и замасленной окалины в доменную печь // Металлург. 2004. № 7. С. 33 – 35.
46. Сомова Ю.В., Валеев В.Х. Переработка замасленных шламов донных отложений металлургического производства // Сталь. 2009. № 3. С. 86 – 87.
47. Remus M.A., Aguado M., Roudier L.D.S. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production. – Luxembourg: Publications office of the European Union, 2013. – 627 p.
48. Танутров И.Н., Свиридова М.Н. Направления совершенствования способов переработки техногенных отходов Уральского региона // Экология и промышленность России. 2015. Т. 19. № 8. С. 31 – 35.
49. Танутров И.Н., Свиридова М.Н., Савеня А.Н. Новая технология совместной переработки техногенных отходов // Изв. вуз. Цветная металлургия. 2013. № 1. С. 21 – 26.
50. Sviridova M.N., Tanutrov I.N., Lyamkin S.A. etc. Research to develop a promising technology for the joint disposal of man-made wastes // TECHNOGEN-2019: IV Congress “Fundamental Research and Applied Developing of Recycling and Utilization Processes of Technogenic Formations”. KnE Social Sciences, 2020. P. 1 – 8.

Поступила в редакцию 28 июня 2020 г.
После доработки 8 октября 2020 г.
Принята к публикации 1 декабря 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. VOL. 63. NO. 11-12, pp. 891-898.

TECHNOLOGICAL MODELING OF JOINT LEACHING OF OILY ROLLING SCALE AND RED MUD

I.N. Tanutrov, M.N. Sviridova, Yu.A. Chesnokov, L.A. Marshuk

Institute of Metallurgy, UB RAS, Ekaterinburg, Russia

Abstract. From the analysis of data on beneficial use of red mud and oily mill scale, a new direction of recycling has been formulated: the joint processing of these wastes to produce liquid products. Technological modeling of the stage of joint water treatment of a mixture of red mud and oily mill scale was performed at an enlarged laboratory unit. The yields and compositions of the products were determined. A batch of washed sludge was sent for research on obtaining iron-containing raw materials for subsequent pyrometallurgical processing. With component ratio of 1:1, solid to liquid ratio of 4, temperature of 95 °C and duration of 2 hours, 6.3 kg of the mixture were processed, 6.58 kg of washed precipitate with a moisture content of 21.3 % and 12.6 dm³ of the final solution were obtained. The specific

volume of water evaporation was determined to be 31.3 dm³/h per 1 m² of pulp surface. Compositions of the precipitate iron (54.4 %) and the final solution (1.1 – 1.3 mg/dm³) were established, which indicates an almost complete accumulation of iron in the precipitate. Concentrations in the products of processing impurities were determined: silicon, aluminum, phosphorus, sulfur, sodium oxide and organics. According to the results, a technological scheme for the joint processing of red mud and oily mill scale was developed and ways of using the process products were outlined: sludge – for iron, filtrate – for industrial treatment, evaporated and wash water – for leaching. Using the example of cooperation between enterprises of the Kamensk-Uralsky Industrial Unit, the hardware process diagram is considered. It is advisable to use the data obtained to implement the technology, in particular, to develop technological regulations for the design of a pilot installation.

Keywords: modeling, oily rolling scale, red sludge, joint processing, water leaching, schemes, technological, hardware.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-11-12-891-898

REFERENCES

- Korneev V.I., Suss A.G., Tsekhover A.I. *Krasnye shlamy, svoystva, skladirovaniye, primeneniye* [Red Mud, Properties, Storage, Application]. Moscow: Metallurgiya, 1991, 242 p. (In Russ.).
- Zhaobo L., Hongxu L. Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud – A review. *Hydrometallurgy*. 2015, vol. 155, pp. 29–43.
- Kaussen F., Friedrich B. Reductive smelting of red mud for iron recovery. *Chemie Ingenieur. Technik*. 2015, vol. 87, no. 11, pp. 1535–1542.
- Power G., Grafe M., Klauber C. Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices. *Hydrometallurgy*. 2011, vol. 108, no. 1–2, pp. 33–45.
- Klauber C., Grafe M., Power G. Bauxite residue issues: II. Options for residue utilization. *Hydrometallurgy*. 2011, vol. 108, no. 1–2, pp. 11–32.
- Grafe M., Power G., Klauber C. Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry. *Hydrometallurgy*. 2011, vol. 108, no. 1–2, pp. 60–79.
- Grafe M., Klauber C. Bauxite residue issues: IV. Old obstacles and new pathways for in situ residue bioremediation. *Hydrometallurgy*. 2011, vol. 108, no. 1–2, pp. 46–59.
- Liu Y., Naidu R., Ming H. Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases. *Geoderma*. 2011, vol. 163, no. 1–2, pp. 1–12.
- Liu Y., Naidu R. Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals. *Waste Management*. 2014, vol. 34, no. 12, pp. 2662–2673.
- Yatsenko S.P., Sabirzyanov N.A., Pasechnik L.A., Pyagai I.N., Skachkov V.M. Hydrometallurgical processing of sludge of alumina production. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. 2012, no. 11, pp. 10–13. (In Russ.).
- Roach G.I.D., Jamieson E., Pearson N., Yu A.B. Effect of particle characteristics on the solids density of Bayer mud slurries. In: *Light Metals. TMS*, 2001, pp. 51–58.
- Zhang P.X., Zhou X.L., Shangguan C.C. Recovering iron from red mud with high gradient magnetic separator. *Applied Mechanics and Materials*. 2014, vol. 644–650, pp. 5447–5450.
- Fofana M., Kmet S., Jakabsky S. Treatment of red mud from alumina production by high-intensity magnetic separation. *Magnetic and Electrical Separation*. 1995, vol. 6, no. 4, pp. 243–251.
- Li Y., Chen H., Wang J. Research on red mud treatment by a circulating superconducting magnetic separator. *Environmental Technology*. 2014, vol. 35, no. 10, pp. 243–249.
- Chun T.J., Zhu D.Q., Pan J. Preparation of metallic iron powder from red mud by sodium salt roasting and magnetic separation. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 2014, vol. 53, no. 2, pp. 183–189.
- Li G.H., Liu M.X., Rao M.J. Stepwise extraction of valuable components from red mud based on reductive roasting with sodium salts. *Journal of Hazardous Materials*. 2014, vol. 280, pp. 774–780.
- Liu W.C., Yang J.K., Xiao B. Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from aluminosilicate residues. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, vol. 161, no. 1, pp. 474–478.
- Liu W.C., Yang J.K., Xiao B. Recovering iron and preparing building material with residues from Bayer red mud. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*. 2008, vol. 18, no. 1, pp. 187–192.
- Liu Y.J., Zuo K.S., Yang G. Recovery of ferric oxide from Bayer red mud by reduction roasting-magnetic separation process. *Journal of Wuhan University of Technology Material Science Edition*. 2016, vol. 31, no. 2, pp. 404–407.
- Li X.B., Xiao W., Liu W. Recovery of alumina and ferric oxide from Bayer red mud rich in iron by reduction sintering. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2009, vol. 19, no. 5, pp. 1342–1347.
- Liu W., Zhang L. Experimental and simulative study on phase transformation in Bayer red mud soda-lime roasting system and recovery of Al, Na and Fe. *Minerals Engineering*. 2012, vol. 39, pp. 213–218.
- Ivanov A.I., Kozhevnikov G.N., Sitdikov F.G., Ivanova L.P. *Kompleksnaya pererabotka boksitov* [Complex Bauxite Processing]. Ekaterinburg: UrO RAN, 2003, 180 p. (In Russ.).
- Leont'ev L.I. Complex processing of iron-aluminum raw materials. *Resursy. Tekhnologii. Ekonomika*. 2005, no. 7, pp. 10–14. (In Russ.).
- Zinoveev D.V., Grudinskii P.I., Dyubanov V.G., Kovalenko L.V., Leont'ev L.I. Global recycling experience of red mud – A review. Part I: Pyrometallurgical methods. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2018, vol. 61, no. 11, pp. 843–858. (In Russ.).
- Li L.Y., Rutherford G.K. Effect of bauxite properties on the settling of red mud. *Int. Journal of Mineral Processing*. 1996, vol. 48, no. 3–4, pp. 169–182.
- Grudinskii P.I., Dyubanov V.G., Zinoveev D.V., Zheleznyi M.V. Solid-phase reduction and iron grain growth in red mud in the presence of alkali metal salts. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2018, vol. 2018, no. 11, pp. 1020–1026.
- Ning G., Zhang B., Liu C. Large-scale consumption and zero waste recycling method of red mud in steel making process. *Minerals*. 2018, vol. 8, no. 102, pp. 1–16.
- Chesnokov Yu.A., Leont'ev L.I., Sheshukov O.Yu., Dmitriev A.N., Vit'kina G.Yu., Marshuk L.A. Pyrometallurgical processing of aluminum waste. *Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2013, no. 3(43), pp. 19–22. (In Russ.).
- Leont'ev L.I., Sheshukov O.Yu., Kozhevnikov G.N., Pan'kov V.A., Chesnokov Yu.A., Nekrasov I.V. Pyrometallurgical scheme of complex processing of red mud with obtaining raw materials for ferrous metallurgy. *Chernaya metallurgiya. Byul. in-ta "Chermetinformatsiya"*. 2013, no. 7(1363), pp. 71–73. (In Russ.).
- Panagiotis M., Angelopoulos, Balomenos E., Taxiarchou M. Thin-layer modeling and determination of effective moisture diffusivity and activation energy for drying of red mud from filter presses. *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2016, vol. 2, no. 4, pp. 344–352.
- Kaussen F., Sofras I.A., Friedrich B. Carbothermic reduction of red mud in an EAF and subsequent recovery of aluminium from the slag by pressure leaching in caustic solution. *Bauxite Residue Valorisation and Best Practices, 5 – 7 October, Leven, Belgium, 2015*, pp. 185–190.
- Kaben F.M., Friedrich B. Phase characterization and thermochemical simulation of (landfilled) bauxite residue ("red mud") in different alkaline processes optimized for aluminum recovery. *Hydrometallurgy*. 2018, vol. 176, pp. 49–61.
- Ercag E., Apak R. Furnace smelting and extractive metallurgy of red mud: Recovery of TiO₂, Al₂O₃ and pig iron. *Journal of Chemical Technology and Biootechnology*. 1997, vol. 70, no. 3, pp. 241–246.
- Mukherjee P.S., Bhoi B., Mishra C.R. etc. Production of pig iron from NALCO red mud by application of plasma smelting technology. In: *Light Metals. TMS*, 2012, pp. 99–103.
- Singh M., Bjorkman V. Swelling behaviour of cement-bonded briquettes. *3rd Int. Conference on Science and Technology of Ironmaking, 16 – 20 June, Dusseldorf, Germany, 2003*, pp. 359–364.
- Zhou X., Nassaralla C.L. New process for recycling iron and zinc units from BOP dust. *Ironmaking Conference Proceedings, 6 – 9 March, Pennsylvania, Pittsburgh, USA, 2000*, pp. 233–240.
- Peters M., Schmolle P. Oxygen cupola for recycling waste oxides from an integrated steel plant. *3rd Int. Conference on Science and Technology of Ironmaking, 16 – 20 June, Dusseldorf, Germany, 2003*, pp. 349–352.
- Hansmann T., Frieden R., Monai J. New process for recycling steel-making wastes and pre-reduction of iron. *MILLENNIUM STEEL. The leading review of advanced process technology world-wide*. London, UK, 2001, pp. 105–110.
- Cartwright D., Clayton G. Recycling oily mill scale and dust by injection into the EAF. *Steel Times Int.* 2000, vol. 24, no. 2, pp. 42–43.
- Kiryakov S.I., Krasnopol'skii S.G., Malanichev Yu.A., Bragin V.B., Marchenko L.G., Murzin V.N., Orlov S.L. Creation of a plant for utilization of fine oily scale and purification of waste oil. In: *Tr. Sverdlsk. NII khim. mashinostr.* [Proceedings of Sverdlovsk Research

- Institute of Chemical Machine Building]. 1999, no. 6, pp. 70–76. (In Russ.).
41. Dobrovol'skii I.P., Rymarev P.N. Promising technology for processing sludge from converter production of steel and oily scale. *Vestnik Chelyabinskogo GU*. 2010, no. 4, pp. 40–45. (In Russ.).
 42. Khaidukov V.P., Karpenko E.V., Karpenko R.A., Morozova T.G. Recycling of oily scale of rolling mills. *Vestnik LGTU – LEGI*. 2005, no. 1, pp. 6–10. (In Russ.).
 43. Korneev V.P., Borzenkov I.A., Dyubanov V.G., Leont'ev L.I. Recycling of oiled scale with a microbial substance. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2015, vol. 2015, no. 1, pp. 6–11.
 44. Gavrilova T.O. Analysis of methods for processing oily iron-containing sludge. In: *Problemy osvoeniya nedr v XXI veke glazami molodykh* [Problems of Subsurface Development in the 21st Century through the Eyes of Young People]. Moscow: IPKON RAN, 2008, pp. 257–260. (In Russ.).
 45. Kurunov I.F., Petelin A.L., Tikhonov D.N., Erokhin S.F. Blast-furnace injection of a combination liquid fuel based on petroleum-based wastes and oil-bearing scale. *Metallurgist*. 2004, vol. 48, no. 7-8, pp. 311–316.
 46. Somova Yu.V., Valeev V.Kh. Processing of oily sludge from bottom sediments of metallurgical production. *Stal'*. 2009, no. 3, pp. 86–87. (In Russ.).
 47. Remus M.A., Aguado M., Roudier L.D.S. *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production*. Luxemburg: Publications office of the European Union, 2013, 627 p.
 48. Tanutrov I.N., Sviridova M.N. Directions of improving processing of technogenic waste from the Ural region. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. 2015, vol. 19, no. 8, pp. 31–35. (In Russ.).
 49. Tanutrov I.N., Sviridova M.N., Kashin V.V., Savenya A.N. A new technology for coprocessing man-made wastes. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2013, vol. 54, no. 2, pp. 136–142.
 50. Sviridova M.N., Tanutrov I.N., Lyamkin S.A., Chesnokov Yu.A., Ovchinnikova L.A., Marshuk L.A. Research to develop a promising technology for the joint disposal of man-made wastes. In: *TECHNOGEN-2019: IV Congress "Fundamental Research and Applied Developing of Recycling and Utilization Processes of Technogenic Formations"*. *KnE Social Sciences*, 2020, pp. 1–8.
- Acknowledgements.** The authors are grateful to S.O. Potapov, S.A. Lyamkin, Yu.A. Abdulmanov for participation in the work.
- Funding.** The work was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research Project No. 18-29-24143/19.
- Information about the authors:**
- I.N. Tanutrov**, Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher of the Laboratory of Hydrometallurgy (intan38@live.ru)
- M.N. Sviridova**, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of Hydrometallurgy (marina-sviridova@list.ru)
- Yu.A. Chesnokov**, Cand. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory of Pyrometallurgy of Ferrous Metals (garlics@list.ru)
- L.A. Marshuk**, Research Associate of the Laboratory of Pyrometallurgy of Ferrous Metals (ferro@ural.ru)

Received June 28, 2020

Revised October 8, 2020

Accepted December 1, 2020

УДК 669:620.19+669.15-194.56

ВЛИЯНИЕ КРЕМНИЯ, БОРА И РЗМ НА КОРРОЗИОННУЮ
СТОЙКОСТЬ АУСТЕНИТНОЙ ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ СТАЛИ*Мазничевский А.Н.^{1,2}, ведущий научный сотрудник (chiefteh@lasmnet.ru)**Гойхенберг Ю.Н.², д.т.н., профессор кафедры «Материаловедение**и физико-химия материалов» (goikhenbergyn@susu.ru)**Сприкут Р.В.¹, директор (mail@lasmnet.ru)*¹ООО «Ласмет» (Лаборатория специальной металлургии)

(454047, Россия, Челябинск, ул. 2-я Павелецкая, 18)

²Южно-Уральский государственный университет

(454080, Россия, Челябинск, пр. Ленина, 76)

Аннотация. Изучено влияние кремния в пределах марочного состава (0,14 – 0,78 % (по массе)), бора и редкоземельных металлов на коррозионную стойкость низкоуглеродистой аустенитной хромоникелевой стали типа 03X18H11. Показано, что все стали в закаленном на аустенит состоянии при испытаниях в кипящих 56 и 65 %-ных растворах HNO_3 имеют соизмеримые скорости коррозии, не превышающие критическую по ГОСТ 6032 – 2017 норму. При ужесточении условий испытания в кипящем растворе 27 % HNO_3 + 4 г/л Cr^{+6} стали оказываются подверженными межкристаллитной коррозии, скорость которой и глубина проникновения увеличиваются с увеличением концентрации кремния с 0,14 до 0,78 %. Исследовано влияние концентрации азотной кислоты и температуры испытаний: только у стали, содержащей 0,78 % Si, при испытаниях в 56 и 65 %-ных растворах HNO_3 с температурой 120 и 130 °С наблюдаются существенные коррозионные потери, превышающие критические. При повышенном (0,78 %) содержании кремния, но низкой (0,020 – 0,022 %) концентрации углерода средняя скорость коррозии закаленной на аустенит от 1080 – 1150 °С и сенсibilизированной при 650 °С стали не превышает критической нормы, а увеличение концентрации углерода всего на 0,01 % приводит к значительному (более чем в 30 раз) росту скорости коррозии сенсibilизированной стали. Показано, что микролегирование редкоземельными элементами не ухудшает коррозионную стойкость сенсibilизированной стали. В отличие от РЗМ легирование хромоникелевой стали даже небольшой (0,0015 %) добавкой бора на порядок уменьшает коррозионную стойкость стали. При этом наблюдается обратная зависимость скорости коррозии от температуры закалки: с увеличением температуры скорость коррозии стали 02X18H11ГC0,38Р увеличивается.

Ключевые слова: кремний, бор, церий, редкоземельные металлы, аустенитная сталь, коррозионная стойкость, межкристаллитная коррозия.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-11-12-899-906

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени вопрос о механизме влияния сегрегации примесных элементов (таких как кремний), входящих в состав большого числа аустенитных сталей в количестве от 0,2 до 1,0 % (по массе), бора и редкоземельных металлов (РЗМ) на межкристаллитную коррозию (МКК) нержавеющей сталей в сильно окислительных средах все еще остается дискуссионным [1 – 10].

Кремний, как и хром, является ферритообразующим элементом, но его действие в два – три раза сильнее. Введение кремния в хромоникелевые нержавеющие стали в качестве легирующего элемента способствует повышению окислостойкости, уменьшению склонности к науглероживанию, сужению γ -области, ускорению выпадения σ -фазы, улучшению литейных свойств и при определенных условиях состава агрессивной среды, улучшению коррозионной стойкости [9 – 15]. Вместе с тем повышение содержания кремния отрицательно сказывается на горячей обработке давлением из-за уменьшения пластичности сталей [16 – 19]. В то же время малые добавки РЗМ и бора, как показано в ра-

ботах [20, 21], улучшают деформируемость в горячем состоянии аустенитных сплавов.

Цель настоящей работы – оценка влияния концентрации кремния (в пределах выплавляемых марочных составов 0,14 – 0,78 % (по массе)), бора и редкоземельных металлов на коррозионную стойкость к межкристаллитной коррозии в сильно окислительной среде.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Проведено три плавки на основе стали 02X18H11 с концентрацией кремния 0,14, 0,38 и 0,78 % (здесь и далее по массе) (1, 2 и 5 соответственно в табл. 1).

Влияние бора и РЗМ на коррозионную стойкость стали изучали после фракционной разливки плавки с концентрацией кремния 0,38 %, в ходе которой в один из слитков вводили бор из расчета 0,0015 %, а в другой РЗМ из расчета 0,042 % (3 и 4 соответственно в табл. 1).

Выплавленные слитки подвергали поверхностной зачистке и затем деформировали методом свободнойковки и прокатки до заготовок требуемого сечения по режимам, используемым для деформации нержавеющей

Химический состав исследуемых сталей

Table 1. Chemical composition of the studied steels

№	Марка	Содержание элемента, % (по массе)								Микролегирование
		C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	N	
1	02X18H11ГC0,14	0,022	0,14	1,01	0,011	0,012	17,82	11,21	0,05	–
2	02X18H11ГC0,38	0,021	0,38	1,00	0,012	0,012	17,80	11,20	0,04	–
3	02X18H11ГC0,38P									0,0015 % В
4	02X18H11ГC0,38Ч									0,0420 % PЗМ
5	02X18H11ГC0,78	0,020	0,78	1,05	0,011	0,012	17,85	11,22	0,05	–

щих аустенитных сталей с охлаждением металла на воздухе.

Заготовки исследуемых нержавеющей сталей подвергали закалке в воду на аустенит от 1050 до 1150 °С. Нагрев осуществляли в электропечах. Продолжительность нагрева во всех случаях составляла 30 мин. Провоцирующий нагрев проводили при температуре 650 °С в течение 1 ч.

Микроструктуру сталей изучали с применением оптических микроскопов Carl Zeiss Axio Observer и Neophot-32, оснащенных цифровой видеокамерой и системой ввода изображений.

Подготовку образцов для коррозионных испытаний осуществляли в соответствии с ГОСТ 6032 – 2017 (метод ДУ). Испытания коррозионной стойкости сталей с переменным содержанием кремния проводили в азотной кислоте концентрацией 20, 40, 56, 65 % и в растворе, содержащем 27 % HNO₃ и 4 г/л Cr⁺⁶, при температурах 100, 120 и 130 °С. Для испытаний использовали азотную кислоту с исходной концентрацией 65 % по ГОСТ 11125 – 84. Остальные растворы получали путем разбавления 65 %-ной кислоты HNO₃ дистиллированной водой до нужной концентрации. Ионы Cr⁺⁶ вводили в раствор в виде добавки дихромата калия K₂Cr₂O₇.

Для испытаний образцов размером (6 – 10)×20×80 мм в кипящих растворах использовали колбы с обратным холодильником и колбонагреватели закрытого типа.

Для испытаний при других температурах использовали специальные колбы (пробирки), которые герметизировали и помещали в сушильный шкаф с контактным термометром. Размеры образцов для испытаний в пробирках составляли 5×10×20 мм. Скорость коррозии определяли по потере массы двух образцов, испытывавшихся параллельно, независимо друг от друга. При этом один из образцов готовили в виде металлографического шлифа для последующего наблюдения под микроскопом за характером травления стали. После испытаний коррозионной стойкости на одном из двух образцов делали поперечный срез, который затем шлифовали и полировали для измерения глубины проникновения межкристаллитной коррозии.

За предельно допустимый (критический) уровень коррозионных потерь принимали скорость коррозии до 0,5 мм/год в соответствии с требованиями ГОСТ 6032 – 2017.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 приведены результаты пяти циклов испытаний образцов, закаленных в воде с 1080 °С после выдержки в течение 30 мин в кипящих 56 и 65 %-ных растворах HNO₃.

Изученные стали в закаленном на аустенит состоянии имеют соизмеримые средние скорости коррозии, не превышающие 0,28 мм/год. Зависимость общих потерь массы от содержания кремния при данных испытаниях не обнаружена. Все испытания проводили при постоянном наблюдении за шлифами под микроскопом: это позволило выявить различие в поведении границ зерен изучаемых сталей в зависимости от содержания в них кремния (рис. 1).

Так, при испытании стали 02X18H11ГC0,78 в кипящей 56 %-ной HNO₃ границы зерен на шлифе появились уже после выдержки в течение 2 ч, а на шлифе стали 02X18H11ГC0,14 – после выдержки в течение 6 ч. При этом характер травления границ зерен этих сталей оказывается также различным. Травление стали с пониженным (менее 0,20 %) содержанием кремния происходит как по границам зерен, так и (в основном) по границам двойников (рис. 1, а). Травление границ зерен при этом осуществляется неравномерно и происходит слабее. С увеличением содержания кремния до 0,38 % скорость травления границ зерен увеличивается и становится соизмеримой со скоростью травления границ двойников (рис. 1, б). При содержании кремния 0,78 % границы зерен начинают травиться более интенсивно, чем границы двойников (рис. 1, в).

Исходя из полученных результатов по поведению границ зерен в зависимости от концентрации кремния в закаленной на аустенит нержавеющей стали можно предположить, что увеличение длительности испытаний в данных условиях приведет к тому, что с поверх-

Результаты испытаний коррозионной стойкости нержавеющей сталей в кипящем растворе азотной кислоты

Table 2. Corrosion resistance test results of stainless steels in boiling nitric acid solution

Концентрация элемента, % (по массе)			Скорость коррозии по циклам, мм/год (1 цикл = 48 ч)					Средняя скорость коррозии, мм/год
C	Si	Микролегирование	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>	<i>V</i>	
56 % HNO ₃								
0,022	0,14	—	0,264	0,177	0,143	0,132	0,179	0,179
0,021	0,38	—	0,256	0,135	0,129	0,137	0,164	0,164
0,020	0,78	—	0,250	0,100	0,118	0,148	0,157	0,155
65 % HNO ₃								
0,022	0,14	—	0,296	0,192	0,199	0,177	0,126	0,198
0,021	0,38	—	0,256	0,262	0,250	0,238	0,216	0,244
		0,0015 В	0,329	0,279	0,248	0,262	0,253	0,274
		0,0420 РЗМ	0,270	0,255	0,231	0,244	0,202	0,240
0,020	0,78	—	0,358	0,171	0,166	0,156	0,154	0,200

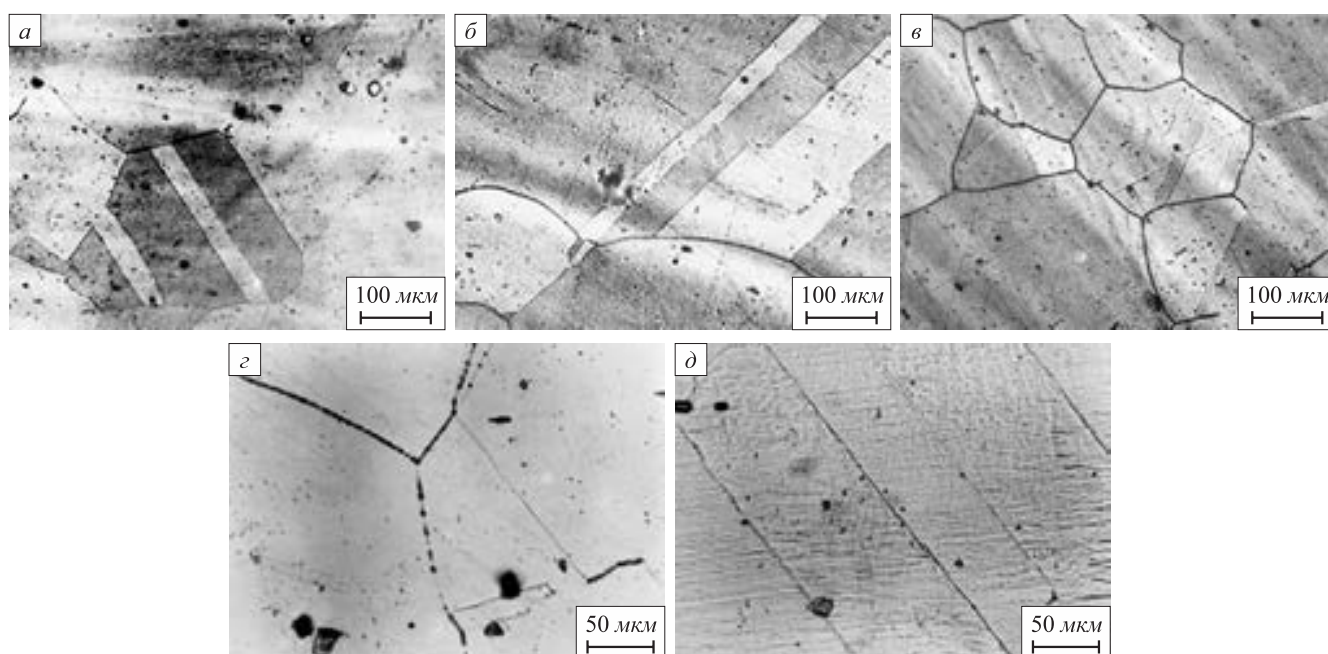


Рис. 1. Микроструктура нержавеющей сталей с разным содержанием кремния после 35 часов испытаний в кипящей 56 % HNO₃:
а – сталь 02X18H11ГC0,14; б – сталь 02X18H11ГC0,38; в – сталь 02X18H11ГC0,78; г – сталь 02X18H11ГC0,38P;
д – сталь 02X18H11ГC0,38Ч

Fig. 1. Microstructure of stainless steels with different silicon content after 35 hours of testing in boiling 56 % HNO₃:
а – 02Kh18N11GS0.14; б – 02Kh18N11GS0.38; в – 02Kh18N11GS0.78; г – 02Kh18N11GS0.38R; д – 02Kh18N11GS0.38Ch

ности образцов с высоким содержанием кремния (где более интенсивно идет травление границ зерен) в определенный момент времени, когда глубина проникновения МКК превысит размер зерна, начнется выпадение целых зерен. При этом для стали с низкой концентрацией кремния этот процесс будет длиться гораздо дольше, так как распространение коррозии в глубь металла по границам двойников идет с меньшей скоростью. Это

обусловлено тем, что после вытравливания малостойкой к коррозии плоскости двойника вероятность встретить двойник с точно такой же плоскостью под первым двойником очень мала. В то же время МКК по границам зерен распространяется вглубь с очень большой скоростью, так как при проникновении коррозионной среды в глубь металла она взаимодействует и разрушает новую, подверженную коррозии, границу зерна.

Следовательно, с момента начала выпадения отдельных зерен из стали с высоким содержанием кремния должна резко возрасти потеря массы металла и разница в скоростях коррозии по сравнению со сталью с низкой концентрацией кремния.

Анализ потерь по массе, а также металлографическое изучение шлифов после каждого цикла выявили, что сталь 02X18N11GS0,38P после микролегирования бором наиболее подвержена МКК. Уже после первого цикла испытаний на шлифе стали четко выявляются границы зерен (аналогично высококремнистой стали) (рис. 1, з), в то время как у образцов исходной стали 02X18N11GS0,38 (без бора) границы зерен травились слабее.

Сталь 02X18N11GS0,38Ч с добавкой РЗМ показала более высокую стойкость к МКК. После первого цикла испытаний границы зерен протравливались слабо и неравномерно. Кроме того, травление также шло и по границам двойников (аналогично низкокремнистой стали) (рис. 1, д). Такой характер травления шлифов сохранился до конца испытаний.

На основании металлографических исследований можно заключить, что добавка бора даже в незначительных количествах отрицательно сказывается на стойкости нержавеющей стали к МКК, а введение РЗМ в сталь позволяет улучшить стойкость границ зерен.

Для определения предельной температуры и концентрации азотной кислоты, при которых стали 02X18N11GS0,14 и 02X18N11GS0,78 с низкой и высокой концентрацией кремния остаются стойкими к МКК, проведены испытания в азотной кислоте концентрацией 20, 40, 56, 65 % с температурой 100, 120, 130 °С. Испытания показали, что увеличение концентрации кислоты и ее температуры приводят к возрастанию коррозионных потерь у исследованных сталей (рис. 2). При этом у высококремнистой стали 02X18N11GS0,78 значительное выпадение зерен с поверхности образцов происходит при температурах испытания 120 и 130 °С и концентрациях кислоты 56 и 65 %, что резко увеличивает скорость коррозии и коррозионные потери. Выпадения зерен у стали с более низкой концентрацией кремния не наблюдали. При меньших температурах и концентрациях азотной кислоты коррозионные потери сталей соизмеримы.

Для более убедительного выявления влияния кремния в окислительных условиях на стойкость границ закаленной на аустенит стали испытания были ужесточены введением в раствор ионов Cr^{+6} , для этого был использован раствор, содержащий 27 % HNO_3 и 4 г/л Cr^{+6} .

В ужесточенных условиях испытаний (табл. 3) все образцы показали высокую склонность к МКК (превышается условие не более 0,5 мм/год), но при этом видна явная зависимость коррозионного повреждения металла от содержания в нем кремния. Выпадение зерен с поверхности исследуемых образцов на высококремнистой стали 02X18N11GS0,78 было отмечено уже на первом

цикле испытаний, что обуславливает сильную потерю массы образца, в то время как на остальных образцах только на втором цикле испытаний. Сталь с высокой концентрацией кремния также имеет самые высокие значения скорости коррозии по циклам, среднюю скорость коррозии и глубину проникновения МКК.

Большой практический интерес представляют исследования коррозионной стойкости после провоцирующего нагрева, так как стали такого класса часто подвергаются сварке или работают при повышенных температурах: т.е. испытания по методу ДУ в соответствии с ГОСТ 6032 – 2017. В табл. 4 и на рис. 3 приведены результаты коррозионных испытаний закаленных на аустенит от различных температур нержавеющей сталей, подвергнутых дополнительно отжигу в течение 1 ч при температуре 650 °С, который приводит к выделению карбидов. Видно, что с увеличением содержания кремния с 0,14 до 0,78 % (при низкой

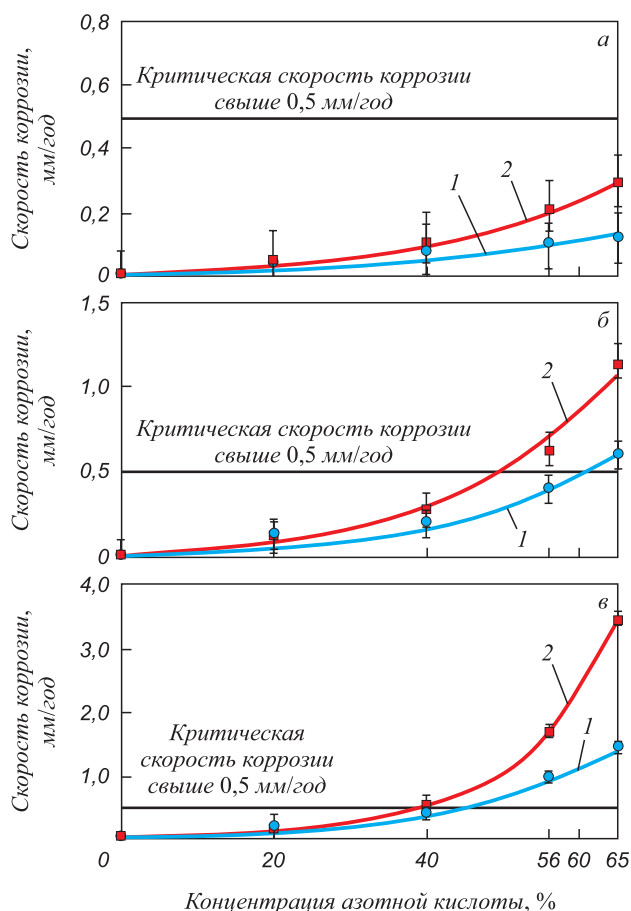


Рис. 2. Зависимость скорости коррозии закаленных на аустенит нержавеющей сталей с различным содержанием кремния (1 – сталь 02X18N11GS0,14; 2 – сталь 02X18N11GS0,78) от концентрации азотной кислоты и температуры испытаний: а – 100 °С; б – 120 °С; в – 130 °С

Fig. 2. Dependence of corrosion rate of austenitic stainless steels with different silicon content (1 – 02Kh18N11GS0.14; 2 – 02Kh18N11GS0.78) on nitric acid concentration and test temperature: а – 100 °С; б – 120 °С; в – 130 °С

**Результаты испытаний коррозионной стойкости закаленных нержавеющей сталей
в кипящем растворе 27 % HNO₃ + 4 г/л Cr⁺⁶**

*Table 3. Corrosion resistance test results of quenched stainless steels in boiling solution
of 27 % HNO₃ + 4 g/l Cr⁺⁶*

Концентрация элемента, % (по массе)		Скорость коррозии по циклам, мм/год (1 цикл = 24 ч)					Средняя скорость коррозии, мм/год	Глубина проникновения МКК, мм
С	Si	I	II	III	IV	V		
0,022	0,14	1,651	1,472	1,080	1,402	1,337	1,370	0,025
0,021	0,38	1,962	2,354	3,401	4,033	4,883	3,325	0,137
0,020	0,78	2,550	3,117	7,456	7,783	8,393	5,864	0,192

П р и м е ч а н и е: полужирным выделены значения, характеризующие неудовлетворительное сопротивление МКК.

**Результаты испытаний коррозионной стойкости сенсibilизированных нержавеющей сталей
в кипящем 65 % растворе азотной кислоты (закалка 1080 °С (Вариант А), 1120 °С (Вариант Б),
1150 °С (Вариант В), 30 мин, вода и последующий провоцирующий нагрев 650 °С, 1 час, воздух)**

*Table 4. Corrosion resistance test results of sensitized stainless steels in boiling 65 % nitric acid solution
(quenching at 1080 °C (Option A), at 1120 °C (Option B), at 1150 °C (Option B), 30 min,
in water and sensitizing heat treatment 650 °C, 1 hour, on air)*

Концентрация, % (по массе)			Скорость коррозии по циклам, мм/год (1 цикл = 48 ч)					Средняя скорость коррозии, мм/год
С	Si	микролегирование	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>	<i>V</i>	
Вариант А								
0,022	0,14	—	0,164	0,179	0,227	0,190	0,190	0,190
0,021	0,38	—	0,249	0,243	0,243	0,252	0,255	0,248
		0,0015 В	0,308	1,193	2,981	2,673	5,379	2,506
		0,0420 РЗМ	0,229	0,229	0,226	0,210	0,277	0,234
0,020	0,78	—	0,285	0,397	0,563	0,524	0,676	0,489
0,030		—	1,116	7,331	28,60	21,33	23,37	16,340
Вариант Б								
0,022	0,14	—	0,173	0,188	0,182	0,193	0,245	0,196
0,021	0,38	—	0,352	0,313	0,291	0,275	0,236	0,293
		0,0015 В	0,283	1,337	3,019	3,190	5,434	2,652
		0,0420 РЗМ	0,229	0,205	0,203	0,235	0,274	0,229
0,020	0,78	—	0,330	0,338	0,599	0,582	0,654	0,501
0,030		—	0,363	0,748	1,120	4,310	16,72	4,650
Вариант В								
0,022	0,14	—	0,171	0,177	0,183	0,184	0,171	0,177
0,021	0,38	—	0,240	0,224	0,234	0,251	0,230	0,235
		0,0015 В	0,505	2,750	6,154	6,935	11,64	5,596
		0,0420 РЗМ	0,242	0,231	0,234	0,289	0,313	0,261
0,020	0,78	—	0,288	0,364	0,503	0,685	0,635	0,495
0,030		—	0,271	0,448	0,693	3,350	2,557	1,443

П р и м е ч а н и е: полужирным выделены значения, характеризующие неудовлетворительное сопротивление МКК.

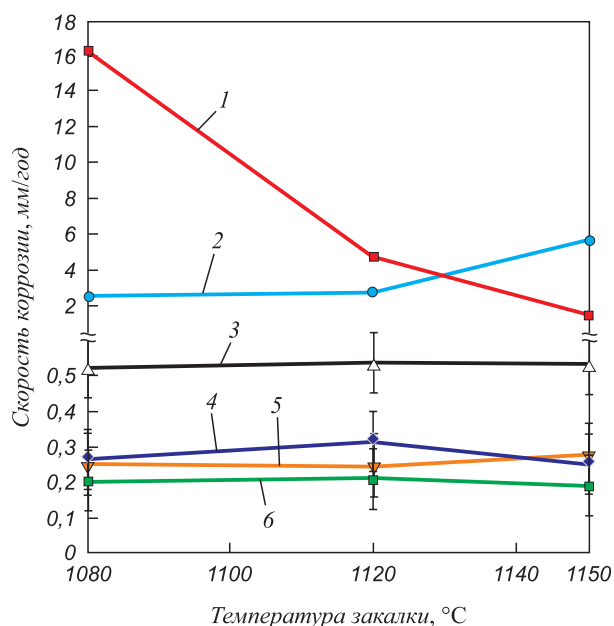


Рис. 3. Зависимость скорости коррозии сенсibilизированной нержавеющей стали с различным содержанием кремния от температуры закалки (исследуемые стали расположены в порядке уменьшения склонности к МКК): 1 – 03X18H11ГC0,78; 2 – 02X18H11ГC0,38P; 3 – 02X18H11ГC0,78; 4 – 02X18H11ГC0,38; 5 – 02X18H11ГC0,38Ч; 6 – 02X18H11ГC0,14

Fig. 3. Dependence of corrosion rate of sensitized stainless steel with different silicon content on the quenching temperature (the studied steels are arranged in order of decreasing propensity for IGC): 1 – 03Kh18N11GS0.78; 2 – 02Kh18N11GS0.38P; 3 – 02Kh18N11GS0.78; 4 – 02Kh18N11GS0.38; 5 – 02Kh18N11GS0.38CH; 6 – 02Kh18N11GS0.14

(0,020 – 0,022 %) концентрации углерода) средняя скорость коррозии сенсibilизированной после закалки с 1080 °C стали увеличивается с 0,190 до 0,489 мм/год, то есть в 2,0 – 2,5 раза (табл. 4, вариант А), но не превышает критической по ГОСТ 6032 – 2017 нормы 0,5 мм/год. Увеличение концентрации углерода всего на 0,01 % приводит к колоссальному (от 0,489 до 16,340 мм/год) росту скорости коррозии сенсibilизированной стали, содержащей 0,78 % Si: более чем в 30 раз.

Повышение температуры нагрева под закалку с 1080 до 1150 °C (табл. 4, вариант В) оказывает незначительное влияние на коррозионную стойкость сенсibilизированной стали с низкой концентрацией углерода при изученных (0,14, 0,38 и 0,78 %) концентрациях кремния (рис. 3, кривые 3, 4, 6) и, в то же время, в значительной степени (примерно в 11 раз) снижает коррозионные потери стали 03X18H11ГC0,78, имеющей повышенную на 0,010 % концентрацию углерода (рис. 3, кривая 1). При этом даже после закалки с 1150 °C скорость коррозии стали с повышенной (0,030 %) концентрацией углерода остается очень высокой (1,443 мм/год).

Таким образом, при повышенном (0,78 %) содержании кремния, но низкой (0,020 %) концентрации

углерода средняя скорость коррозии закаленной от 1080 – 1150 °C и сенсibilизированной стали не превышает критической нормы, предъявляемой к подобным сталям, а увеличение концентрации углерода всего на 0,01 % приводит к значительному (более чем в 30 раз) росту скорости коррозии сенсibilизированной стали.

В работах [22, 23] отмечается, что в подобных аустенитных сталях AISI 304L (03X18H11), содержащих 0,03 % C, увеличение концентрации кремния также ведет к повышению их склонности к МКК в окислительной среде после выдержки при температурах ниже 650 °C. В то же время легирование кремнием в количестве более 3,29 % стали X20H20, содержащей не более 0,032 % углерода, подавляет склонность стали к МКК независимо от продолжительности выдержки в пределах от 1 до 100 ч [24]. Однако увеличение содержания кремния до 5,4 % в той же стали, содержащей 0,015 % C и 0,1 % P, резко снижает ее пассивирующую способность [25].

В настоящей работе также установлено, что микролегирование редкоземельными элементами не ухудшает коррозионную стойкость сенсibilизированной стали (табл. 4, рис. 3, кривые 4, 5). В отличие от РЗМ легирование даже небольшой (0,0015 %) добавкой бора на порядок уменьшает коррозионную стойкость. Для стали, микролегированной бором, наблюдается обратная зависимость скорости коррозии от температуры закалки (рис. 3, кривая 2): с увеличением температуры нагрева под закалку скорость коррозии стали 02X18H11ГC0,38P увеличивается с 2,506 мм/год после закалки от 1080 °C до 5,596 мм/год после закалки с 1150 °C.

Последнее, по-видимому, связано с увеличением величины зерна и, соответственно, с усилением обогащения границ зерен и приграничных зон бором, который, как известно, является горофильным элементом и в то же время крайне ограниченно растворим в железе.

Выводы

Установлено, что в хромоникелевых аустенитных сталях с переменной (в пределах марочного состава) концентрацией кремния (0,14 – 0,78 %) в закаленном на аустенит состоянии зависимость общих потерь массы от содержания кремния при испытаниях в 56 и 65 % кипящих водных растворах азотной кислоты не выявлена. Коррозионная стойкость сенсibilизированной нержавеющей стали определяется отдельным и совместным воздействием углерода, кремния, бора и РЗМ на интенсивность выделения по границам зерен карбидов хрома. Ограничение концентрации углерода не более 0,020 % и кремния до 0,20 % дает возможность в несколько раз повысить коррозионную стойкость нержавеющей хромоникелевой стали типа X18H11.

Одним из способов борьбы с межкристаллитной коррозией является повышение температуры нагрева под закалку на аустенит, что снижает коррозионные

потери стали. Это обусловлено тем, что с увеличением температуры нагрева под закалку удается достичь более полного растворения карбидной фазы, а также обеспечить более равномерное распределение примесных атомов углерода по телу зерна, уменьшив его сегрегации вблизи границ зерен.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Науменко В.В. Влияние азота и кремния на механические и коррозионные свойства низкоуглеродистой аустенитной стали для применения в сильноокислительных средах: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 2012. – 28 с.
2. Sahlou H., Sidhom H., Philibert J. Prediction of chromium depleted-zone evolution during aging of Ni–Cr–Fe alloys // *Acta Materialia*. 2002. Vol. 50. No. 6. P. 1383 – 1392.
3. Laurent B., Gruet N., Gwinner B., Miserque F., Soares-Teixeira V., Ogle K. Silicon enrichment of an austenitic stainless steel – Impact on electrochemical behavior in concentrated nitric acid with oxidizing ions // *Electrochimica Acta*. 2019. Vol. 322. No. 1. Article 134703.
4. Laurent B., Gruet N., Gwinner B., Miserque F., Rousseau K., Ogle K. The kinetics of transpassive dissolution chemistry of stainless steels in nitric acid: The impact of Si // *Electrochimica Acta*. 2017. Vol. 258. No. 20. P. 653 – 661.
5. Sourmail T., Too C.H., Bhadeshia H.K.D.H. Sensitisation and evolution of chromium-depleted zones in Fe–Cr–Ni–C systems // *ISIJ International*. 2003. Vol. 43. No. 11. P. 1814 – 1820.
6. Kain V., De P.K. Controlling corrosion in the back end of fuel cycle using nitric acid grade stainless steels // *Int. Journal of Nuclear Energy Science and Technology*. 2005. Vol. 1. No. 2/3. P. 220 – 231.
7. Robin R., Miserque F., Spagnol V. Correlation between composition of passive layer and corrosion behavior of high Si-containing austenitic stainless steels in nitric acid // *Journal of Nuclear Materials*. 2008. Vol. 375. No. 1. P. 65 – 71.
8. Perrin A.R., Aust K.T. Intergranular corrosion of high purity austenitic stainless steel containing silicon additions // *Materials Science and Engineering*. 1981. Vol. 51. No. 2. P. 165 – 174.
9. Armijo J.S., Wilde B.E. Influence of Si content on the corrosion resistance of austenitic Fe–Cr–Ni alloys in oxidizing acids // *Corrosion Science*. 1968. Vol. 8. No. 9. P. 649 – 664.
10. Wilde B.E. Influence of silicon on the intergranular corrosion behavior of 18Cr–8Ni stainless steels // *Corrosion Science*. 1988. Vol. 44. No. 10. P. 699 – 704.
11. Kajimura H., Usuki N., Nagano H. Dual layer corrosion protective film formed on Si bearing austenitic stainless steel in highly oxidizing nitric acid. – In: *Proceedings of the Symposium on Passivity and Its Breakdown*, 1998. P. 332 – 343.
12. Каспарова О.В. Особенности межкристаллитной коррозии кремнийсодержащих аустенитных нержавеющей сталей // *Защита металлов*. 2004. Т. 40. № 5. С. 475 – 481.
13. Ningshen S., Mudali U.K., Amarendra G., Ray B. Corrosion assessment of nitric acid grade austenitic stainless steels // *Corrosion Science*. 2009. Vol. 51. No. 2. P. 322 – 329.
14. Gwinner B., Auroy M., Balbaud-Célérier F., Fauvet P., Larabi-Gruet N., Laghoutaris P., Robin R. Towards a reliable determination of the intergranular corrosion rate of austenitic stainless steel in oxidizing media // *Corrosion Science*. 2016. Vol. 107. P. 60 – 75.
15. Ningshen S., Mudali U.K., Ramya S., Raj B. Corrosion behavior of AISI type 304L stainless steel in nitric acid media containing oxidizing species // *Corrosion Science*. 2011. Vol. 53. No. 1. P. 64 – 70.
16. Huang K., Logé R.E. Microstructure and flow stress evolution during hot deformation of 304L austenitic stainless steel in variable thermomechanical conditions // *Materials Science and Engineering: A*. 2018. Vol. 711. P. 600 – 610.
17. Stewart G.R., Jonas J.J., Montheillet F. Kinetics and critical conditions for the initiation of dynamic recrystallization in 304 stainless steel // *ISIJ International*. 2004. Vol. 44. No. 9. P. 1581 – 1589.
18. Mukherjee M., Pal T.K. Role of microstructural constituents on surface crack formation during hot rolling of standard and low nickel austenitic stainless steels // *Acta Metallurgica Sinica*. 2013. Vol. 26. No. 2. P. 206 – 216.
19. Nkhoma R.K.C., Siyasiya C.W., Stumpf W.E. Hot workability of AISI 321 and AISI 304 austenitic stainless steels // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 595. P. 103 – 112.
20. Блинов В.М. Структура и свойства жаропрочных аустенитных сталей для пароперегревательных труб // *Металлы*. 2009. № 6. С. 28 – 40.
21. Chen L., Zhang Y., Li F., Liu X., Guo B., Jin M. Modeling of dynamic recrystallization behavior of 21Cr–11Ni–N–RE lean austenitic heat-resistant steel during hot deformation // *Materials Science and Engineering: A*. 2016. Vol. 663. P. 141 – 150.
22. Солнцев Ю.П., Ермаков Б.С., Маликов С.О. О роли кремния в формировании коррозионной стойкости аустенитных материалов для криогенной техники // *Металлы*. 2008. № 2. С. 49 – 54.
23. Fauvet P., Balbaud F., Robin R., Tran Q.-T., Mugnier A., Espinoux D. Corrosion mechanisms of austenitic stainless steels in nitric media used in reprocessing plants // *Journal of Nuclear Materials*. 2008. Vol. 375. No. 1. P. 52 – 64.
24. Каспарова О.В., Мильман В.М., Костромина С.В. К вопросу о механизме влияния кремния на межкристаллитную коррозию отпущенных аустенитных нержавеющей сталей // *Защита металлов*. 1991. Т. 27. № 1. С. 55 – 63.
25. Каспарова О.В., Балдохин Ю.В. Влияние кремния на электронную структуру и коррозионно-электрохимическое поведение фосфорсодержащей стали X20H20 // *Защита металлов*. 2002. Т. 38. № 5. С. 463 – 469.

Поступила в редакцию 9 декабря 2019 г.

После доработки 12 апреля 2020 г.

Принята к публикации 13 апреля 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. Vol. 63. No. 11-12, pp. 899–906.

INFLUENCE OF SILICON, BORON AND RARE-EARTH METALS ON CORROSION RESISTANCE OF AUSTENITIC CHROMIUM-NICKEL STEEL

A.N. Maznichenkov^{1,2}, Yu.N. Goikhenberg², R.V. Sprikut¹

¹ LLC Lasmet, Chelyabinsk, Russia

² South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

Abstract. The effect of silicon (in range 0.14 – 0.78 wt. %), boron, and rare-earth metals (REM) on the corrosion resistance of low-carbon austenitic chromium-nickel steel of 03Kh18N11 (AISI 304L) grade was studied. It is shown that all steels in quenched state when tested in

boiling 56 and 65 % HNO₃ solutions have comparable corrosion rates, which do not exceed the critical norm (0.5 mm/year) in accordance with GOST 6032 – 2017 (State Standard). Testing samples in boiling 27 % HNO₃ + 4 g/l Cr⁶⁺ solution are susceptible to intergranular corrosion (IGC). The corrosion rate and the penetration depth of IGC increase with increasing silicon concentration from 0.14 to 0.78 wt. %. Study of the effect of nitric acid concentration and test temperature has shown that steel with 0.78 wt. % Si has significant corrosion losses exceeding the critical ones when testing in 56 and 65 % HNO₃ solu-

tions with temperature of 120 and 130 °C. But steel with high silicon content (0.78 wt. %) and low carbon concentration (0.020 – 0.022 %) after quenching in a range of 1080 – 1150 °C and tempering at 650 °C does not exceed the critical norm on average corrosion rate. Only 0.01 wt. % increase in carbon concentration leads to a significant (more than 30 times) increase in corrosion rate of sensitized steel. It is shown that microalloying with REM does not impair corrosion resistance of sensitized steel. In contrast to REM, alloying chromium-nickel steel with even a small addition of boron (0.0015 %) reduces steel corrosion resistance by an order of magnitude. Corrosion rate inverse dependence on quenching temperature is observed when, with increasing temperature, corrosion rate of 02Kh18N11GS0.38R steel increases.

Keywords: silicon, boron, cerium, rare-earth metals, austenitic steel, corrosion resistance, intergranular corrosion, hexavalent chromium.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-11-12-899-906

REFERENCES

1. Naumenko V.V. *Vliyanie azota i kremniya na mekhanicheskie i korrozionnye svoystva nizkouglerodistoi austenitnoi stali dlya primeneniya v sil'nookislitel'nykh sredakh: Avtoref. diss.... kand. tekhn. nauk* [Nitrogen and silicon effect on mechanical and corrosion properties of low-carbon austenitic steel for use in highly oxidizing environments: Extended Abstract of Cand. Sci. Diss.]. Moscow, 2012, 28 p. (In Russ.).
2. Sahlaoui H., Sidhom H., Philibert J. Prediction of chromium depleted-zone evolution during aging of Ni–Cr–Fe alloys. *Acta Materialia*. 2002, vol. 50, no. 6, pp. 1383–1392.
3. Laurent B., Gruet N., Gwinner B., Miserque F., Soares-Teixeira V., Ogle K. Silicon enrichment of an austenitic stainless steel – Impact on electrochemical behavior in concentrated nitric acid with oxidizing ions. *Electrochimica Acta*. 2019, vol. 322, no. 1, pp. 1–11, article 134703.
4. Laurent B., Gruet N., Gwinner B., Miserque F., Rousseau K., Ogle K. The kinetics of transpassive dissolution chemistry of stainless steels in nitric acid: The impact of Si. *Electrochimica Acta*. 2017, vol. 258, no. 20, pp. 653–661.
5. Sourmail T., Too C.H., Bhadeshia H.K.D.H. Sensitisation and evolution of chromium-depleted zones in Fe–Cr–Ni–C systems. *ISIJ International*. 2003, vol. 43, no. 11, pp. 1814–1820.
6. Kain V., De P.K. Controlling corrosion in the back end of fuel cycle using nitric acid grade stainless steels. *Int. Journal of Nuclear Energy Science and Technology*. 2005, vol. 1, no. 2/3, pp. 220–231.
7. Robin R., Miserque F., Spagnol V. Correlation between composition of passive layer and corrosion behavior of high Si-containing austenitic stainless steels in nitric acid. *Journal of Nuclear Materials*. 2008, vol. 375, no. 1, pp. 65–71.
8. Perrin A.R., Aust K.T. Intergranular corrosion of high purity austenitic stainless steel containing silicon additions. *Materials Science and Engineering*. 1981, vol. 51, no. 2, pp. 165–174.
9. Armijo J.S., Wilde B.E. Influence of Si content on the corrosion resistance of austenitic Fe–Cr–Ni alloys in oxidizing acids. *Corrosion Science*. 1968, vol. 8, no. 9, pp. 649–664.
10. Wilde B.E. Influence of Silicon on the intergranular corrosion behavior of 18Cr-8Ni stainless steels. *Corrosion Science*. 1988, vol. 44, no. 10, pp. 699–704.
11. Kajimura H., Usuki N., Nagano H. Dual layer corrosion protective film formed on Si bearing austenitic stainless steel in highly oxidizing nitric acid. In: *Proceedings of the Symposium on Passivity and Its Breakdown*, 1998, pp. 332–343.
12. Kasparova O.V. Peculiarities of intergranular corrosion of silicon-containing austenitic stainless steels. *Zashchita metallov*. 2004, vol. 40, no. 5, pp. 475–481. (In Russ.).
13. Ningshen S., Mudali U.K., Amarendra G., Ray B. Corrosion assessment of nitric acid grade austenitic stainless steels. *Corrosion Science*. 2009, vol. 51, no. 2, pp. 322–329.
14. Gwinner B., Auroy M., Balbaud-Célérier F., Fauvet P., Larabi-Gruet N., Laghoutaris P., Robin R. Towards a reliable determination of the intergranular corrosion rate of austenitic stainless steel in oxidizing media. *Corrosion Science*. 2016, vol. 107, pp. 60–75.
15. Ningshen S., Mudali U.K., Ramya S., Raj B. Corrosion behavior of AISI type 304L stainless steel in nitric acid media containing oxidizing species. *Corrosion Science*. 2011, vol. 53, no. 1, pp. 64–70.
16. Huang K., Logé R.E. Microstructure and flow stress evolution during hot deformation of 304L austenitic stainless steel in variable thermomechanical conditions. *Materials Science and Engineering: A*. 2018, vol. 711, pp. 600–610.
17. Stewart G.R., Jonas J.J., Montheillet F. Kinetics and critical conditions for the initiation of dynamic recrystallization in 304 stainless steel. *ISIJ International*. 2004, vol. 44, no. 9, pp. 1581–1589.
18. Mukherjee M., Pal T.K. Role of microstructural constituents on surface crack formation during hot rolling of standard and low nickel austenitic stainless steels. *Acta Metallurgica Sinica*. 2013, vol. 26, no. 2, pp. 206–216.
19. Nkhoma R.K.C., Siyasiya C.W., Stumpf W.E. Hot workability of AISI 321 and AISI 304 austenitic stainless steels. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014, vol. 595, pp. 103–112.
20. Blinov V.M. Structure and properties of high-temperature austenitic steels for superheater tubes. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2009, no. 6, pp. 478–487.
21. Chen L., Zhang Y., Li F., Liu X., Guo B., Jin M. Modeling of dynamic recrystallization behavior of 21Cr-11Ni-N-RE lean austenitic heat-resistant steel during hot deformation. *Materials Science and Engineering: A*. 2016, vol. 663, pp. 141–150.
22. Solntsev Yu.P., Ermakov B.S., Malikov S.O. Role of silicon in the formation of the corrosion resistance of austenitic materials for cryogenic engineering. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2008, no. 2, pp. 133–137.
23. Fauvet P., Balbaud F., Robin R., Tran Q.-T., Mugnier A., Espinoux D. Corrosion mechanisms of austenitic stainless steels in nitric media used in reprocessing plants. *Journal of Nuclear Materials*. 2008, vol. 375, no. 1, pp. 52–64.
24. Kasparova O.V., Milman V.M., Kostromina S.V. Mechanism of silicon effect on intergranular corrosion of tempered austenitic stainless steels. *Zashchita metallov*. 1991, vol. 27, no. 1, pp. 55–63. (In Russ.).
25. Kasparova O.V., Baldokhin Yu.V. Effect of silicon on electron structure and corrosion-electrochemical behavior of Kh20N20 type phosphorus-containing steel. *Zashchita metallov*. 2002, vol. 38, no. 5, pp. 463–469. (In Russ.).

Information about the authors:

A.N. Maznichenkovskii, Leading Researcher (chiefteh@lasmest.ru)
Yu.N. Goikhenberg, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Materials Science and Physical Chemistry of Materials (goikhenbergyn@susu.ru)
R.V. Sprikut, Director (mail@lasmest.ru)

Received December 9, 2019

Revised April 12, 2020

Accepted April 13, 2020

УДК 669.017

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНЫХ РЕЛЬСОВ СЖАТЫМ ВОЗДУХОМ*

Сарычев В.Д.¹, к.т.н., доцент кафедры естественнонаучных дисциплин

им. профессора В.М. Финкеля (sarychev_vd@mail.ru)

Молотков С.Г.¹, к.ф.-м.н., доцент кафедры естественнонаучных дисциплин

им. профессора В.М. Финкеля (sgmol@yandex.ru)

Кормышев В.Е.¹, к.т.н., старший научный сотрудник Управления

научных исследований (89236230000@mail.ru)

Невский С.А.¹, к.т.н., доцент кафедры естественнонаучных дисциплин

им. профессора В.М. Финкеля (nevskiy.sergei@yandex.ru)

Полевой Е.В.², к.т.н., заместитель начальника технического отдела (Egor.Polevoj@evraz.com)

¹ Сибирский государственный индустриальный университет

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

² АО «ЕВРАЗ Объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат»

(654043, Россия, Кемеровская обл. – Кузбасс, Новокузнецк, Космическое шоссе, 16)

Аннотация. Проведено математическое моделирование дифференцированной термической обработки железнодорожных рельсов воздухом.

На первом этапе аналитически и численно решалась одномерная задача теплопроводности с граничными условиями третьего рода. Полученные распределения температуры на поверхности головки рельса и на глубине 20 мм от поверхности катания сравнивали с экспериментальными данными. В результате определяли значение коэффициентов теплоотдачи и теплопроводности рельсовой стали. На втором этапе была создана математическая модель распределения температуры в рельсовом темплете, в условиях принудительного охлаждения и последующего остывания в условиях естественной конвекции. В основу предложенной математической модели положены уравнения Навье-Стокса и конвективной теплопроводности для закалочной среды и уравнение теплопроводности рельсовой стали. На границе рельс – воздух задавалось условие непрерывности тепловых потоков. В условиях самопроизвольного остывания изменение температурного поля моделировали уравнением теплопроводности с условиями третьего рода. Аналитическое решение одномерного уравнения теплопроводности показало, что расчетные значения температуры отличаются от экспериментальных данных на 10 %. При продолжительности охлаждения более 30 с происходит смена хода кривых зависимости температуры от времени, что связано со сменой механизмов охлаждения. Результаты численного анализа подтверждают это предположение. Анализ двухмерной модели охлаждения рельса методом конечных элементов показал, что на начальном этапе охлаждения температура поверхности головки рельсов как по центральной оси, так и по выкружке резко уменьшается. При продолжительности охлаждения свыше 100 с происходит стабилизация температуры до 307 К. В центральных областях головки рельса процесс охлаждения идет медленнее, чем в поверхностных. После прекращения принудительного охлаждения наблюдается нагрев поверхностных слоев, обусловленный сменой направления теплового потока от центральных областей к поверхности головки рельса, а затем происходит охлаждение со скоростями существенно меньшими, чем на первом этапе. Полученные результаты могут быть использованы для корректировки режимов дифференцированной закалки.

Ключевые слова: дифференцированная термическая обработка, рельсовая сталь, скорость охлаждения, математическое моделирование, уравнение теплопроводности, граничные условия третьего рода, метод конечных элементов.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-11-12-907-914

ВВЕДЕНИЕ

Повышение потребительских свойств рельсов в условиях постоянного ужесточения условий их эксплуатации является важнейшей задачей железнодорожной отрасли. Основными требованиями, предъявляемыми потребителями к рельсовому прокату, являются высокая износостойкость, усталостная прочность, стойкость к хрупкому разрушению, высокая стойкость

к образованию и развитию контактно-усталостных дефектов [1]. Выполнение этих требований достигается путем применения высокоуглеродистых (с содержанием углерода больше 0,8 – 0,9 %) сталей перлитного и среднеуглеродистых (0,2 – 0,6 % углерода) сталей бейнитного класса. В настоящее время большинство применяемых в мире рельсовых сталей относятся к перлитному классу. Механические свойства этих сталей зависят от межпластинчатого расстояния, объемной доли цементита в перлите, величины зерна, наличия избыточных фаз, дисперсности и распределения карбидных

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-32-60001.

частиц [2, 3]. Конечная микроструктура рельсов, подвергаемых термообработке с использованием остаточного тепла предпрокатного нагрева, формируется под действием ряда технологических факторов прокатки и термической обработки [4]. Современные тенденции термической обработки рельсовой стали направлены на разработку и внедрение дифференцированной закалки непосредственно после прокатки рельсов. При такой термообработке упрочняется головка рельса, подвергающаяся наибольшей деградации в процессе эксплуатации. В качестве закалочных сред обычно применяют воздух, воду, водо-воздушные или водо-полимерные смеси. Охлаждение этими средами имеет как свои преимущества, так и недостатки.

В настоящее время большинство современных отечественных рельсов изготовлены с применением технологии дифференцированной закалки воздухом с использованием остаточного тепла предпрокатного нагрева, так как она обладает лучшей контролируемостью и большей экологичностью [5]. Несмотря на несколько сниженный (по сравнению с объемнотермически упрочненными рельсами) уровень ударной вязкости [6], рельсы, обработанные по данной технологии, обладают более однородной структурой и высокой стойкостью к образованию и развитию трещин контактно-усталостного происхождения в период эксплуатации. Послойные электронно-микроскопические исследования [7, 8] показали, что микроструктура дифференцированно закаленных рельсов имеет градиентный характер структурно-фазовых состояний, характеризующийся закономерным изменением фазового состава и параметров дефектной субструктуры по мере удаления от поверхности катания по центральной оси и выкружке головки рельсов. Установлено снижение относительного содержания зерен структурно-свободного феррита и зерен феррито-карбидной смеси с увеличением расстояния от поверхности охлаждения. Этот факт указывает на то, что поверхностный слой исследуемых образцов рельсов характеризуется сравнительно более неравновесным состоянием структуры из-за повышенной скорости его охлаждения. Действительно, экспериментальные данные [9] подтверждают, что на поверхности рельса скорость охлаждения составляет $4 - 8 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$, тогда как на расстоянии 10 мм от поверхности катания $2,0 - 2,5 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$. Различные скорости охлаждения поверхности и объема рельсов, неоднородное распределение температуры являются очевидной причиной формирования градиентных структурно-фазовых состояний по глубине рельса.

Поиск оптимальных режимов термической обработки, обеспечивающих высокие механические свойства рельсов, является сложной задачей, решение которой требует применения не только экспериментальных методов, но и математического моделирования [10, 11]. В настоящее время применение систем автоматизированного проектирования обработки материалов явля-

ется обычной практикой. Для рельсов из перлитной стали с помощью физического и численного моделирования проведено исследование влияния технологических условий на их свойства. Типичные задачи оптимизации производственных процессов основаны на моделировании различных вариантов нескольких процессов в соответствии с применяемой методикой оптимизации. Для решения задач промышленности обычно используются конечно-элементные (FE) методы моделирования для расчета целевой функции, аргументами которой являются свойства используемых продуктов. В этой связи решение оптимизационной задачи является дорогостоящим и идет непрерывный поиск альтернативных методов [12]. Кроме того, когда целевая функция включает в себя сложные микроструктурные параметры или свойства материалов, необходимо применение многомасштабного моделирования, что ведет к дальнейшему увеличению вычислительных затрат [13].

Целью настоящей работы является разработка механизма и математической модели, которая с достаточной точностью описывает процесс управляемого охлаждения рельсов.

МЕХАНИЗМ ОХЛАЖДЕНИЯ РЕЛЬСА ВОЗДУХОМ

Для выявления механизма охлаждения рельса воздухом проведем сравнение экспериментальных и теоретических зависимостей температуры от времени на поверхности и на глубине 20 мм. Предполагая, что теплообмен можно характеризовать некоторым средним постоянным коэффициентом теплообмена α и постоянной температурой охлаждающего воздуха T_c , можно рассмотреть одномерную задачу теплопроводности с граничным условием третьего рода. Температура в рельсе на оси симметрии как функция продольной координаты и времени подчиняется одномерному уравнению теплопроводности с граничными условиями третьего рода, так как поперечный поток тепла на оси симметрии отсутствует. Поэтому решение обратной одномерной задачи теплопроводности с целью выяснения диапазона значений коэффициента теплоотдачи и температуры воздуха является определяющим в выявлении механизма охлаждения рельса воздухом. Экспериментальные зависимости температуры от времени на поверхности и на глубине 20 мм от головки рельса приведены в работе [9] при общем времени охлаждения $t_1 = 200 \text{ с}$. Глубину проникновения тепловых потоков можно оценить как $s = \sqrt{at_1}$ (где a – коэффициент температуропроводности, для рельсовой стали $a = 6 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$, поэтому $s = 35 \text{ мм}$). Сравнивая это значение с высотой рельса (180 мм), можно считать влияние охлаждения подошвы на процесс охлаждения головки незначительным. Поэтому можно рассматривать одномерную краевую задачу теплопроводности для полубесконечного стержня.

Рассмотрим охлаждение стержня ($y > 0$), на границе которого ($y = 0$) задан тепловой поток [14]. Тепловой поток обусловлен газовым потоком с температурой T_c и разными коэффициентами теплоотдачи: в моменты времени от нуля до t_1 коэффициент теплоотдачи равен α_1 , при $t > t_1 - \alpha_2$. Начальная температура стержня T_0 . Математическая задача принимает вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Theta}{\partial \tau} &= \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \xi^2}; \quad 0 < \xi < \infty, \quad \tau > 0; \\ \xi = 0: \quad \frac{\partial \Theta}{\partial \xi} &= \Theta, \quad 0 < \tau < \tau_1; \quad \frac{\partial \Theta}{\partial \xi} = \kappa \Theta, \quad \tau_1 < \tau < \infty; \\ \Theta(0, \xi) &= 1, \end{aligned} \quad (1)$$

$$\text{где } \tau = \frac{t}{t_0}; \quad \xi = \frac{y}{l_0}; \quad \Theta = \frac{T - T_c}{T_0 - T_c}; \quad \kappa = \frac{\alpha_2}{\alpha_1}; \quad t_0 = \frac{l_0^2}{a}; \quad l_0 = \frac{\lambda}{\alpha_1}.$$

Решение уравнения (1) в случае, когда коэффициент теплоотдачи не меняется ($\kappa = 1$), можно записать в виде:

$$\begin{aligned} \Theta(\tau, \xi) &= \Phi(\eta) + \exp(\xi + \tau) \left[1 - \Phi(\eta + \sqrt{\tau}) \right]; \\ \eta &= \frac{\xi}{2\sqrt{\tau}}; \quad \Phi(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-u^2) du. \end{aligned} \quad (2)$$

При переходе к размерным переменным из уравнения (2) получаем:

$$T(t, y) = T_c + \Theta\left(\frac{t}{t_0}, \frac{y}{l_0}\right)(T_0 - T_c). \quad (3)$$

В уравнении (3) величина t_0 не определена, так как выражается через неизвестное значение коэффициента теплоотдачи

$$t_0 = \frac{\lambda^2}{a\alpha^2}. \quad (4)$$

На поверхности рельса ($\xi = 0$) и при определенных значениях $T_0 = 815^\circ\text{C}$, $T_c = 20^\circ\text{C}$ зависимость (4) превращается в однопараметрическое семейство зависимостей

$$T(t, 0) = T_c + \exp\left(\frac{t}{t_0}\right) \left(1 - \Phi\sqrt{\frac{t}{t_0}} \right) (T_0 - T_c). \quad (5)$$

Для сравнения температуры, вычисленной по формуле (5), с результатами эксперимента [9] введем следующую функцию:

$$\sum(t_0) = \sum_{i=1}^N (T(t_i, 0) - T_i)^2, \quad (6)$$

где T_i – экспериментально определенная температура в момент времени t_i ; N – число измерений.

Методом наименьших квадратов находим, что $t_0 = 567$ с. Тогда из уравнения (4) находим коэффициент теплоотдачи

$$\alpha = \frac{\lambda}{\sqrt{at_0}}. \quad (7)$$

Коэффициент теплопроводности рельсовой стали при температурах $500 - 800^\circ\text{C}$ изменяется от 42 до 25 Вт/(м·К) [15]. На поверхности головки рельса температура изменяется в интервале $600 - 400^\circ\text{C}$ [9], поэтому значение коэффициента теплопроводности примем равным среднему значению 35 Вт/(м·К). Тогда численное значение среднего коэффициента теплообмена α сжатый воздух – сталь равен 600 Вт/(м²·К). На глубине 20 мм температура изменяется в пределах $700 - 800^\circ\text{C}$, поэтому коэффициент теплопроводности примем равным 24 Вт/(м·К); тогда $l_0 \approx 40$ мм, $\xi = 0,5$.

На рис. 1 приведено сравнение расчетных и экспериментальных значений зависимостей температуры от времени при постоянном коэффициенте теплообмена 600 Вт/(м²·К). В первом приближении они различаются на 10 %. Однако анализ кривой 1 показывает, что до 30 с кривая является выпуклой и быстро падает (скорость охлаждения $7^\circ\text{C}/\text{с}$). При $t > 30$ с эта кривая вогнутая, скорость охлаждения значительно меньше ($2^\circ\text{C}/\text{с}$). Это обстоятельство указывает на смену механизма охлаждения вследствие протекания полиморфных превращений, обусловленных распадом аустенита на феррито-перлитную смесь.

Следует учитывать зависимости теплофизических постоянных материала (теплоемкости, плотности и теплопроводности) и закалочной среды (коэффициент теплоотдачи) от температуры изделия. В этом случае [16] простого аналитического решения уравнения теплопроводности не существует, поэтому обратимся к численному решению задачи. Краевая задача

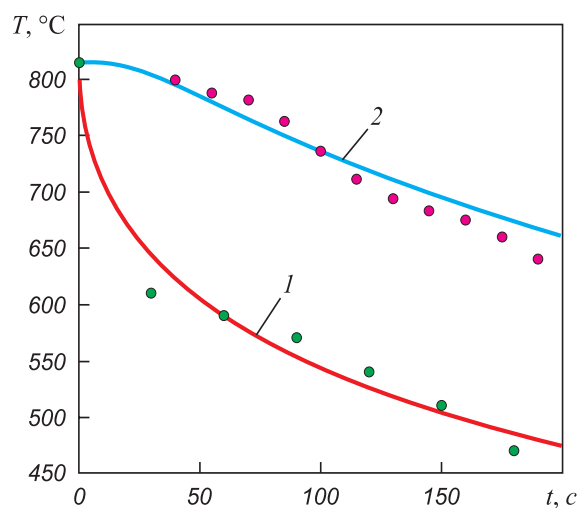


Рис. 1. Зависимость температуры от времени на поверхности головки рельсов (1) и на глубине 20 мм (2) (линии – зависимости, полученные по формуле (3), точки – экспериментальные данные)

Fig. 1. Dependence of temperature on time at surface of the rail head (1) and at a depth of 20 mm (2) (lines – dependences obtained by formula (3), points – experimental data)

для уравнения теплопроводности с учетом вышеизложенных фактов примет вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda(T) \frac{\partial T}{\partial y} \right), \quad T(y, 0) = T_0; \\ \lambda \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y=0} &= \alpha_1 (T(0, t) - T_{ext}); \\ \lambda \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y=l} &= \alpha_2 (T(l, t) - T_{ext}), \end{aligned} \quad (8)$$

где $H = c\rho T$ – энтальпия; c – удельная теплоемкость; ρ – плотность материала; T_{ext} – температура закалочной среды.

Полученная система решалась с помощью неявной разностной схемы методом прогонки [17]. На рис. 2 представлены зависимости температуры от времени.

ПОСТАНОВКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ ОХЛАЖДЕНИЯ РЕЛЬСА ДВИЖУЩИМСЯ ПОТОКОМ ВОЗДУХА

В настоящей работе будем рассматривать охлаждение рельса, обтекаемого воздухом со стороны головки и подошвы (рис. 3). Термообработка рельсов в воздушной среде согласно экспериментальным данным [9] происходит за время 90 – 200 с, дальнейшее охлаждение происходит в условиях естественной конвекции.

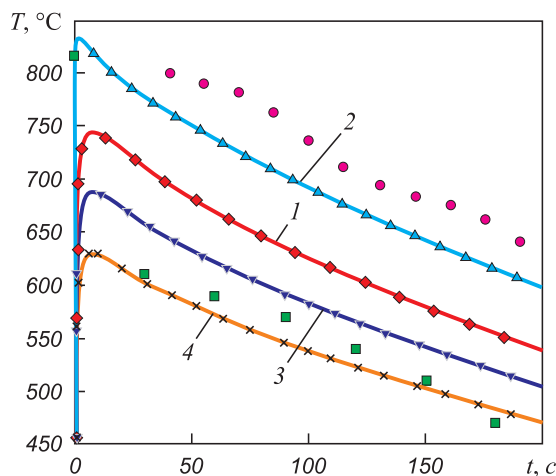


Рис. 2. Распределение температуры в головке рельса и закалочной среде:

1 – поверхность рельса; 2 – на глубине 20 мм; 3 и 4 – на расстоянии от поверхности головки рельса 0,8 и 0,16 мм; ■ – экспериментальные значения температуры поверхности головки рельса; ● – экспериментальные значения температуры на глубине 20 мм

Fig. 2. Distribution of temperature in the rail head and in quenching medium:

1 – rail surface; 2 – at a depth of 20 mm; 3 and 4 – at 0.8 and 0.16 mm distance from surface of the rail head; ■ – experimental values of the rail head surface temperature; ● – experimental values of temperature at a depth of 20 mm

Поэтому задачу о распределении температуры необходимо разбить на два этапа.

На первом этапе принудительного охлаждения математическая модель будет включать в себя уравнения Навье-Стокса и конвективной теплопроводности для воздушного потока, переноса тепла в рельсе:

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \rho (\vec{u} \nabla) \vec{u} &= \nabla [-pI + \mu (\nabla \vec{u} + (\nabla \vec{u})^T)]; \\ \rho (\nabla \vec{u}) &= 0; \end{aligned} \quad (9)$$

$$\rho_1 c_1 \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_1 c_1 (\nabla \vec{u}) \nabla T + \nabla \vec{q} = 0; \quad \vec{q} = -\lambda_1 \nabla T; \quad (10)$$

$$\rho_2 c_2 \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_2 c_2 (\nabla \vec{u}) \nabla T + \nabla \vec{q} = 0; \quad \vec{q} = -\lambda_2 \nabla T. \quad (11)$$

На границе поверхность рельса – воздух выполняются условия непрерывности тепловых потоков

$$-\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial n} = -\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial n}; \quad u_n = 0, \quad (12)$$

где $\vec{u}$ – вектор скорости воздуха; λ_1, λ_2 – коэффициент теплопроводности воздуха и материала рельса; ρ_1 и ρ_2 – плотность воздуха и материала рельса; c_1 и c_2 – удельная теплоемкость воздуха и материала рельса; ∇ – дифференциальный оператор набла; Δ – оператор Лапласа.

На втором этапе ставилась граничная задача третьего рода для уравнения теплопроводности (11), которая имеет вид:

$$\vec{q} = \alpha_i (T - T_{ext}), \quad (13)$$

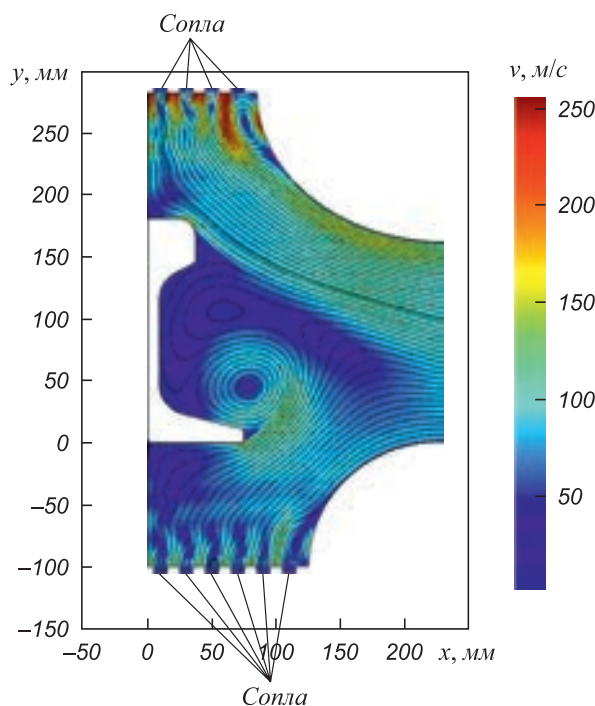


Рис. 3. Обтекание рельса воздушным потоком

Fig. 3. Air flow around the rail

где α – коэффициент теплоотдачи; T_{ext} – температура воздуха.

На поверхности головки рельса задавали значение α_1 , на подошве – α_2 , на остальной поверхности α_3 .

Системы уравнений (9) – (11) на всех этапах решали методом конечных элементов по схеме адаптивных сеток [17, 18] в пакете Comsol Multiphysics. На участках большой кривизны шаг сетки уменьшается до 0,2 мм, неравномерность сетки характеризуется параметром сжатия $h = 1,2$. Для итерационного решения системы используется обобщенный метод второго порядка точности по времени. Исходные данные по воздушному потоку и теплофизические характеристики материалов приведены в таблице.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 4 приведено распределение температур в рельсе на этапе принудительного охлаждения в различные моменты времени.

На начальном этапе охлаждения температура поверхности головки рельсов как по центральной оси, так и по выкружке резко уменьшается: если в момент времени $t = 0$ с ее значение составляло 1088 К, то при $t = 50$ с и $t = 100$ с – 456 и 380 К соответственно (рис. 4, а, б). В моменты времени $t > 100$ с идет стабилизация температуры до 307 К (200 с). Тепловой поток направлен от центральных частей рельса к его поверхности. В центральных областях рельса процесс охлаждения протекает медленнее, чем в поверхностных, что подтверждается данными электронно-микроскопических исследований [7, 8]. Поверхностный слой исследуемых образцов рельсовой стали характеризуется сравнительно более неравновесным состоянием структуры. Подобная теплофизическая ситуация наблюда-

Теплофизические характеристики рельсовой стали и воздуха

Thermophysical characteristics of the rail steel and air

Характеристика	Значение
Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К)	
стали	1047
воздуха	716
Плотность, кг/м ³	
стали	7911
воздуха	1,29
Теплопроводность, Вт/(м·К)	
стали	40
воздуха	24
Давление воздуха, мм вод. ст. (Па)	1000 (10 ⁴)
Начальная температура рельса, К	1088
Температура воздуха, К	293

лась в работах [19, 20], посвященных изучению термомеханического упрочения арматурного проката.

Распределение температур на втором этапе естественного охлаждения приведено на рис. 5.

На этапе естественного охлаждения (рис. 5) сначала происходит нагрев поверхностных слоев рельса как по центральной оси, так и по выкружке, это обусловлено потоком тепла от центральных областей к поверхности. Затем происходит охлаждение со скоростями меньшими, чем на первом этапе.

Выводы

В настоящей работе смоделирована теплофизическая ситуация, возникающая при дифференцированной термообработке рельсов в воздушной среде.

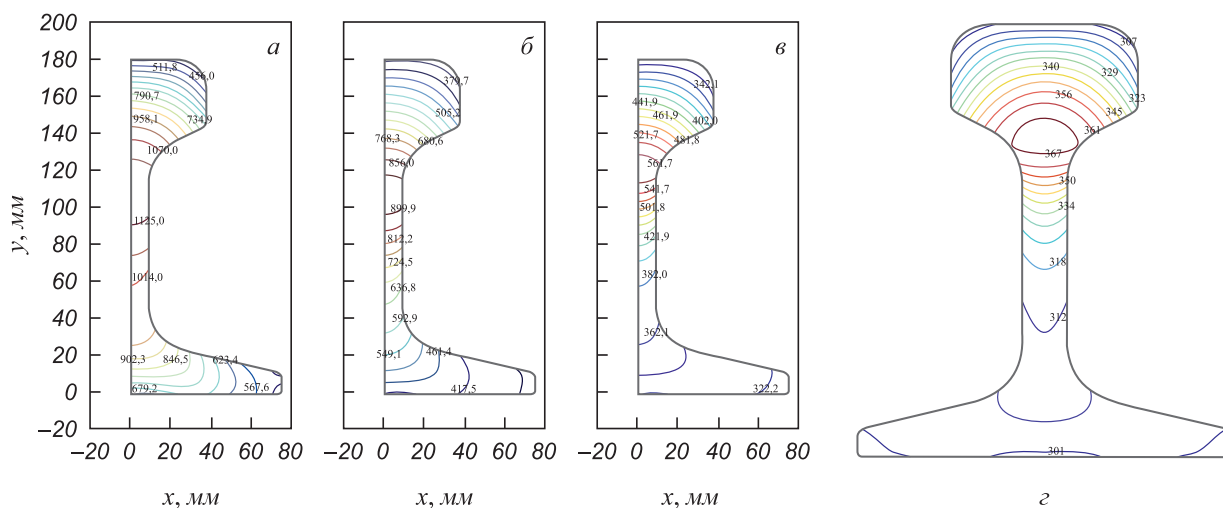


Рис. 4. Распределение температур (К) в рельсе на этапе принудительного охлаждения: а – 50 с; б – 100 с; в – 150 с; г – 200 с

Fig. 4. Temperature distribution (K) in the rail at the stage of forced cooling: а – 50 s; б – 100 s; в – 150 s; г – 200 s

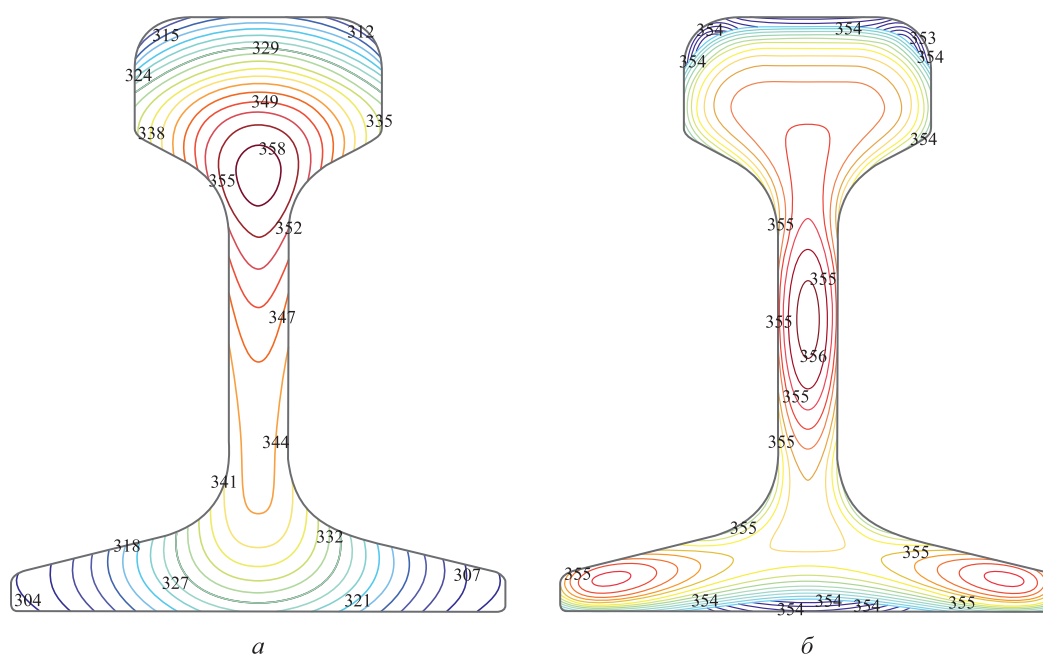


Рис. 5. Распределение температур (К) в рельсе на этапе естественного охлаждения:
а – 200 с; б – 1200 с

Fig. 5. Temperature distribution (K) in the rail at the stage of natural cooling:
а – 200 s; б – 1200 s

Получено распределение температуры в рельсовом темплете в различные моменты времени на участках принудительного охлаждения и самопроизвольного остывания. Установлено, что снижение температуры поверхностных слоев головки рельсов идет с большей скоростью, чем в центральных частях. Этот факт дает качественное объяснение формированию неравновесных структурно-фазовых состояний в данных слоях. Найденные зависимости температуры от координат и времени могут быть использованы для корректировки режимов дифференцированной термической обработки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Kuziak R., Pidvysots'kyi V., Pernach M., Rauch L., Zygmunt T., Pietrzyk M. Selection of the best phase transformation model for optimization of manufacturing processes of pearlitic steel rails // Archives of Civil and Mechanical Engineering. 2019. Vol. 19. No. 2. P. 535 – 546.
2. Yahyaoui H., Sidhom H., Braham C., Baczanski A. Effect of interlamellar spacing on the elastoplastic behavior of C70 pearlitic steel: Experimental results and self-consistent modeling // Materials and Design. 2014. Vol. 55. P. 888 – 897.
3. Kapp M.W., Hohenwarter A., Wurster S., Yang B., Pippan R. Anisotropic deformation characteristics of an ultrafine- and nanolamellar pearlitic steel // Acta Materialia. 2016. Vol. 106. P. 239 – 248.
4. Борц А.И., Шур Е.А., Рейхарт В.А., Базанов Ю.А. Результаты испытаний рельсов, подвергнутых дифференцированной закалке с прокатного нагрева. Влияние особенностей технологии производства на их свойства // Промышленный транспорт XXI век. 2009. № 4. С. 32 – 36.
5. Павлов В.В., Корнева Л.В., Козырев Н.А. Выбор технологии для термического упрочнения железнодорожных рельсов // Сталь. 2007. № 3. С. 82 – 84.
6. Корнева Л.В., Юнин Г.Н., Козырев Н.А., Атконова О.П., Полевой Е.В. Сравнительный анализ показателей качества рельсов ОАО «Новокузнецкий металлургический комбинат» и зарубежных производителей // Изв. вуз. Черная металлургия. 2010. № 12. С. 38 – 42.
7. Gromov V.E., Volkov K.V., Ivanov Yu.F., Morozov K.V., Alsarayeva K.V., Konovalov S.V. Formation of structure, phase composition and faulty substructure in the bulk- and differentially-hard-tempered rails // Progress in Physics of Metals. 2014. Vol. 15. No. 1. P. 1 – 33.
8. Gromov V.E., Morozov K.V., Ivanov Yu.F., Glezer A.M. Analysis of structure-phase states in a-bulk hardened and a head-hardened rails // AIP Conference Proceedings. 2014. Vol. 1623. P. 191 – 194.
9. Волков К.В., Полевой Е.В., Темлянец М.В., Атконова О.П., Юнусов А.М., Сюсюкин А.Ю. Моделирование воздушоструйной закалки с печного нагрева железнодорожных рельсов // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2014. № 3 (9). С. 17 – 23.
10. Sahay S.S., Mohapatra G., Totten G.E. Overview of pearlitic rail steel: Accelerated cooling, quenching, microstructure, and mechanical properties // Journal of ASTM Int. 2009. Vol. 6. No. 7. P. 1 – 26.
11. Pointner P. High strength rail steels – the importance of material properties in contact mechanics problems // Wear. 2008. Vol. 265. No. 9. P. 1373 – 1379.
12. Behrens B.-A., Denkena B., Charlin F., Dannenberg M. Model based optimization of forging process chains by the use of a Genetic Algorithm. – In book: 10th Int. Conference on Technology of Plasticity ICTP – Aachen, 2011. P. 25 – 30.
13. Li G., Liu Z., Chen L., Hou X. Numerical calculation of the comprehensive heat transfer coefficient on the surface of rail in the spray cooling process // Journal of Metallurgical Engineering. 2015. Vol. 4. P. 13 – 17.
14. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. – М.: Наука, 1964. – 488 с.
15. Марочник сталей и сплавов / А.С. Зубченко, М.М. Колосков, Ю.В. Каширский и др. / Под общ. ред. А.С. Зубченко. – М.: Машиностроение, 2003. – 784 с.

16. Тихонов А.Н., Кальнер В.Д., Гласко В.Б. Математическое моделирование технологических процессов и метод решения обратных задач в машиностроении. – М.: Машиностроение, 1990. – 264 с.
17. Duda P. A general method for solving transient multidimensional inverse heat transfer problems // *Int. Journal of Heat and Mass Transfer*. 2016. Vol. 93. P. 665 – 673.
18. Самарский А.А., Вабищевич П.Н. Вычислительная теплопередача. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 784 с.
19. Математические модели и механизмы формирования градиентных структур в материалах при внешних энергетических воздействиях: монография / В.Д. Сарычев, С.А. Невский, А.Ю. Грановский, В.Е. Громов. – Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2017. – 320 с.
20. Сарычев В.Д., Хаимзон Б.Б., Невский С.А., Ильященко А.В., Гришуниин В.А. Математические модели механизмов ускоренного охлаждения проката // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2018. Т. 61. № 4. С. 326 – 332.

Поступила в редакцию 23 декабря 2019 г.

После доработки 22 июня 2020 г.

Принята к публикации 26 октября 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. VOL. 63. NO. 11-12, pp. 907-914.

SIMULATION OF DIFFERENTIATED THERMAL PROCESSING OF RAILWAY RAILS BY COMPRESSED AIR

**V.D. Sarychev¹, S.G. Molotov¹, V.E. Kormyshev¹,
S.A. Nevskii¹, E.V. Polevoi²**

¹ Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Kemerovo Region – Kuzbass, Russia

² JSC “EVRAZ – Joint West Siberian Metallurgical Plant”, Novokuznetsk, Kemerovo Region – Kuzbass, Russia

Abstract. Mathematical modeling of differentiated thermal processing of railway rails with air has been carried out. At the first stage, one-dimensional heat conduction problem with boundary conditions of the third kind was solved analytically and numerically. The obtained temperature distributions at the surface of the rail head and at a depth of 20 mm from the rolling surface were compared with experimental data. As a result, value of the coefficients of heat transfer and thermal conductivity of rail steel was determined. At the second stage, mathematical model of temperature distribution in a rail template was created in conditions of forced cooling and subsequent cooling under natural convection. The proposed mathematical model is based on the Navier-Stokes and convective thermal conductivity equations for the quenching medium and thermal conductivity equation for rail steel. On the rail – air boundary, condition of heat flow continuity was set. In conditions of spontaneous cooling, change in temperature field was simulated by heat conduction equation with conditions of the third kind. Analytical solution of one-dimensional heat conduction equation has shown that calculated temperature values differ from the experimental data by 10 %. When cooling duration is more than 30 s, change of pace of temperature versus time curves occurs, which is associated with change in cooling mechanisms. Results of numerical analysis confirm this assumption. Analysis of the two-dimensional model of rail cooling by the finite element method has shown that at the initial stage of cooling, surface temperature of the rail head decreases sharply both along the central axis and along the fillet. When cooling duration is over 100 s, temperature stabilizes to 307 K. In the central zones of the rail head, cooling process is slower than in the surface ones. After forced cooling is stopped, heating of the surface layers is observed, due to change in heat flow direction from the central zones to the surface of the rail head, and then cooling occurs at speeds significantly lower than at the first stage. The obtained results can be used to correct differential hardening modes.

Keywords: differentiated thermal processing, rail steel, cooling rate, mathematical modeling, thermal conductivity equation, boundary conditions of the third kind, finite element method.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-11-12-907-914

REFERENCES

1. Kuziak R., Pidvysots'kyi V., Pernach M., Rauch L., Zygmunt T., Pietrzyk M. Selection of the best phase transformation model for

optimization of manufacturing processes of pearlitic steel rails. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*. 2019, vol. 19, no. 2, pp. 535–546.

2. Yahyaoui H., Sidhom H., Braham C., Baczmanski A. Effect of inter-lamellar spacing on the elastoplastic behavior of C70 pearlitic steel: Experimental results and self-consistent modeling. *Materials and Design*. 2014, vol. 55, pp. 888–897.
3. Kapp M.W., Hohenwarter A., Wurster S., Yang B., Pippan R. Anisotropic deformation characteristics of an ultrafine- and nanolamellar pearlitic steel. *Acta Materialia*. 2016, vol. 106, pp. 239–248.
4. Borts A.I., Shur E.A., Reikhart V.A., Bazanov Yu.A. Results of tests of rails subjected to direct differential quenching. Influence of production technology on their properties. *Promyshlennyy transport XXI vek*. 2009, no. 4, pp. 32–36. (In Russ.).
5. Pavlov V.V., Korneva L.V., Kozyrev N.A. Selecting a thermal-hardening technology for rails. *Steel in Translation*. 2007, vol. 37, no. 3, pp. 313–315.
6. Korneva L.V., Yunin G.N., Kozyrev N.A., Atkonova O.P., Polevoi E.V., Comparative analysis of rail product quality indexes of JSC “Novokuznetsk metallurgical plant” and foreign manufacturers. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2010, no. 12, pp. 38–42. (In Russ.).
7. Gromov V.E., Volkov K.V., Ivanov Yu.F., Morozov K.V., Alsayeva K.V., Konovalov S.V. Formation of structure, phase composition and faulty substructure in the bulk- and differentially-hard-tempered rails. *Progress in Physics of Metals*. 2014, vol. 15, no. 1, pp. 1–33.
8. Gromov V.E., Morozov K.V., Ivanov Yu.F., Glezer A.M. Analysis of structure-phase states in a bulk hardened and a head-hardened rails. *AIP Conference Proceedings*. 2014, vol. 1623, pp. 191–194.
9. Volkov K.V., Polevoi E.V., Temlyantsev M.V., Atkonova O.P., Yunusov A.M., Syusyukin A.Yu. Simulation of air jet hardening from furnace heating of railway rails. *Vestnik Sibirskogo gosudarstvennogo industrial'nogo universiteta*. 2014, no. 3 (9), pp. 17–23. (In Russ.).
10. Sahay S.S., Mohapatra G., Totten G.E. Overview of pearlitic rail steel: Accelerated cooling, quenching, microstructure, and mechanical properties. *Journal of ASTM Int.* 2009, vol. 6, no. 7, pp. 1–26.
11. Pointner P. High strength rail steels – the importance of material properties in contact mechanics problems. *Wear*. 2008, vol. 265, no. 9, pp. 1373–1379.
12. Behrens B.-A., Denkena B., Charlin F., Dannenberg M. Model based optimization of forging process chains by the use of a Genetic Algorithm. In: *10th Int. Conference on Technology of Plasticity ICTP, Aachen, 2011*, pp. 25–30.
13. Li G., Liu Z., Chen L., Hou X. Numerical calculation of the comprehensive heat transfer coefficient on the surface of rail in the spray cooling process. *Journal of Metallurgical Engineering*. 2015, vol. 4, pp. 13–17.

14. Carslaw H.S., Jaeger J.C. *Conduction of Heat in Solids*. London: Oxford University Press, 1947. (Russ. ed.: Carslaw H., Jaeger J. *Teploprovodnost' tverdykh tel*. Moscow: Nauka, 1964, 488 p.).
 15. Zubchenko A.S., Koloskov M.M., Kashirskii Yu.V. etc. *Marochnik stalei i splavov* [Brand of Steels and Alloys]. Zubchenko A.S. ed. Moscow: Mashinostroenie, 2003, 784 p. (In Russ.).
 16. Tikhonov A.N., Kal'ner V.D., Glasko V.B. *Matematicheskoe modelirovanie tekhnologicheskikh protsessov i metod resheniya obratnykh zadach v mashinostroenii* [Mathematical Modeling of Technological Processes and Method for Solving Inverse Problems in Mechanical Engineering]. Moscow: Mashinostroenie, 1990, 264 p. (In Russ.).
 17. Duda P. A general method for solving transient multidimensional inverse heat transfer problems. *Int. Journal of Heat and Mass Transfer*. 2016, vol. 93, pp. 665–673.
 18. Samarskii A.A., Vabishchevich P.N. *Vychislitel'naya teplopereдача* [Computational Heat Transfer]. Moscow: Editorial URSS, 2003, 784 p. (In Russ.).
 19. Sarychev V.D., Nevskii S.A., Granovskii A.Yu., Gromov V.E. *Matematicheskie modeli i mekhanizmy formirovaniya gradientnykh struktur v materialakh pri vneshnikh energeticheskikh vozdustviyakh: monografiya* [Mathematical Models and Mechanisms of Formation of Gradient Structures in Materials under External Energy Influences: Monograph]. Novokuznetsk: SibGIU, 2017, 320 p. (In Russ.).
 20. Sarychev V.D., Khaimzon B.B., Nevskii S.A., Il'yashchenko A.V., Grishunin V.A. Mathematical models of mechanisms for rolled products accelerated cooling. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2018, vol. 61, no. 4, pp. 326–332. (In Russ.).
- Funding.** The work was financially supported by the RFBR grant 19-32-60001.
- Information about the authors:**
- V.D. Sarychev**, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair of Science named after V.M. Finkel (sarychev_vd@mail.ru)
- S.G. Molotkov**, Cand. Sci. (Phys.–Math.), Assist. Professor of the Chair of Science named after V.M. Finkel (sgmol@yandex.ru)
- V.E. Kormyshev**, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of Department of Scientific Researches (89239230000@mail.ru)
- S.A. Nevskii**, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair of Science named after V.M. Finkel (nevskiy_sa@physics.sibsiu.ru)
- E.V. Polevoi**, Cand. Sci. (Eng.), Deputy Head of Technical Department (Egor.Polevoj@evraz.com)

Received December 23, 2019
 Revised June 22, 2020
 Accepted October 26, 2020

УДК 669.112.227.34

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЗАКАЛКИ НА МОРФОЛОГИЮ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ФЕРРИТО-ПЕРЛИТНОЙ СТАЛИ*

Попова Н.А.¹, к.т.н., старший научный сотрудник (natalya-popova-44@mail.ru)

Никоненко Е.Л.¹, к.ф.-м.н., доцент кафедры физики, химии и теоретической механики (vilatoms@mail.ru)

Табиева Е.Е.², докторант (erkezhan.tabieva@mail.ru)

Уазырханова Г.К.², доктор философских наук, доцент кафедры энергетики и технической физики (GUazyrhanova@mail.ru)

Громов В.Е.³, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой естественнонаучных дисциплин им. проф. В.М. Финкеля (gromov@physics.sibsiu.ru)

¹ Томский государственный архитектурно-строительный университет
 (634003, Россия, Томск, пл. Соляная, 2)

² Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева
 (070004, Казахстан, Усть-Каменогорск, ул. Протозанова А.К., 69)

³ Сибирский государственный индустриальный университет
 (654041, Россия, Кемеровская обл. – Кузбасс, Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

Аннотация. Методом просвечивающей дифракционной электронной микроскопии на тонких фольгах проведено исследование изменений морфологии матрицы и фазового состава, возникающих в стали феррито-перлитного класса марки Ст2 при электролитно-плазменной поверхностной закалке. Исходное состояние Ст2: материал, прошедший закалку от температуры 890 °С (2,0 – 2,5 ч) с охлаждением в теплую (30 – 60 °С) воду и последующий отпуск при температуре 580 °С (2,5 – 3,0 ч). Поверхностная закалка осуществлялась в водно-солевом растворе в течение 4 с при температуре 850 – 900 °С, напряжении 320 В, силе тока 40 А. В исходном состоянии морфологическими составляющими матрицы стали были пластинчатый перлит и нефрагментированный и фрагментированный феррит. Поверхностная закалка привела к превращениям морфологии и фазового состава: 1 – к мартенситному превращению (морфологическими составляющими матрицы являются пакетный, пластинчатый низкотемпературный и высокотемпературный мартенсит); 2 – к «самоотпуску» стали (внутри всех кристаллов мартенсита присутствуют тонкие пластинчатые выделения цементита); 3 – к диффузионному $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращению и выделению остаточного аустенита (γ -фазы) в виде тонких прослоек по границам реек и пластин низкотемпературного мартенсита и внутри всех кристаллов пластинчатого мартенсита в виде «игл» по типу колоний двойников типа. Поверхностная закалка привела к выделению специальных карбидов фазы $Me_{23}C_6$. Установлено, что выделение этих карбидов обусловлено, во-первых, распадом остаточного аустенита и мартенсита; во-вторых, частичным растворением цементита; в-третьих, уходом углерода с дислокаций и границ кристаллов α -фазы. Это означает, что во всех случаях углерод из остаточного аустенита, α -твердого раствора, частиц цементита и дефектов кристаллической решетки идет на образование специальных карбидов.

Ключевые слова: сталь, поверхностная закалка, превращение, морфология, феррит, перлит, мартенсит, остаточный аустенит, цементит, частица, фазовый состав.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-11-12-915-921

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших показателей любого проектируемого объекта является его качество. Обеспечение необходимого качества возможно при удовлетворении эксплуатационных требований, предъявляемых к деталям машин. Работоспособность и надежность любой детали обеспечиваются за счет выполнения следующих основных требований: прочности, жесткости, стойкости к различным воздействиям (износ, вибрация, температура и др.). Выполнение всех требований можно

удовлетворить не только путем разработки современных конструктивных решений и применением новых высокопрочных материалов, но и путем изменений поверхностного слоя деталей машин, одним из которых является поверхностная закалка. Поверхностная закалка достигается за счет кратковременного нагрева поверхностного слоя металла до температуры закалки и последующего быстрого охлаждения. При этом скорость нагрева должна быть такой, чтобы тепло не успело распространиться в глубь детали. На сегодняшний день в промышленном производстве применяются различные способы поверхностной закалки: закалка токами высокой частоты [1 – 3], плазменная закалка [4 – 8], лазерная закалка [9 – 15], электро-

* Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FEMN-2020-0004).

контактная (или электрохимическая) поверхностная закалка [16–19]. Одним из способов поверхностной закали стальных сталей является электролитно-плазменная поверхностная закалка [20–25], отличающаяся тем, что у детали нагревается вся поверхность, находящаяся в растворе. При этом нагрев происходит довольно быстро и в зависимости от времени нагрева можно регулировать глубину слоя закали. Однако в работах основное внимание уделялось влиянию поверхностной закали на механические и трибологические свойства, но практически полностью отсутствовал анализ влияния на структурно-фазовое состояние материала.

Настоящая работа посвящена исследованию эволюции структурно-фазового состояния стали феррито-перлитного класса Ст2 под действием поверхностной закали. Основное внимание уделено качественным и количественным изменениям фазового состава стали в поверхностном слое, образующемся в результате закали.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалом исследования служила сталь феррито-перлитного класса Ст2. Согласно ГОСТ 398–96 химический состав стали: 0,57–0,65 % С; 0,60–0,90 % Мп; 0,22–0,45 % Si; не более 0,15 % V; не более 0,04 % S; не более 0,035 % Р (по массе). В исходном состоянии Ст2 представляла собой материал, прошедший закалку от температуры 890 °С (2,0–2,5 ч) с охлаждением в теплую (30–60 °С) воду и последующий отпуск при температуре 580 °С (2,5–3,0 ч). Поверхностная закалка осуществлялась в электролите (10 % карбамид $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ + 20 % карбонат натрия Na_2CO_3 + 70 % вода) в течение 4 с при температуре 850–900 °С, напряжении 320 В, силе тока 40 А.

Изучение структуры и фазового состава стали проводили методом просвечивающей дифракционной электронной микроскопии на тонких фольгах с применением электронного микроскопа ЭМ-125 при ускоряющем напряжении 125 кВ. Рабочее увеличение в колонне электронного микроскопа составляло 25 000 крат. Ис-

следование проведено до (исходное состояние) и после поверхностной закали вблизи поверхности образца.

Фазовый анализ (как качественный, так и количественный) проводили по изображениям, подтвержденным микродифракционными картинками и темнопольными изображениями, полученными в соответствующих рефлексах. Изображения тонкой структуры материала, полученные при просмотре в электронном микроскопе, были использованы, во-первых, для классификации морфологических признаков структуры и их объемных долей и, во-вторых, для определения размеров, объемных долей присутствующих фаз, а также мест их локализации. Расчет всех параметров тонкой структуры проводили по стандартным методикам. Все полученные данные обрабатывали статистически.

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ИСХОДНОЕ СОСТОЯНИЕ СТАЛИ

Проведенные исследования показали, что в исходном состоянии матрица стали представляет собой α -фазу – твердый раствор углерода и легирующих элементов в α -Fe с ОЦК-кристаллической решеткой. Морфологическими составляющими α -фазы являются пластинчатый перлит и феррит (рис. 1, а–в). Пластинчатый перлит – практически идеальный (рис. 1, а), то есть представляет собой конгломерат чередующихся параллельных пластин феррита и цементита. Феррит (α -фаза) в перлите имеет объемно-центрированную кубическую (ОЦК) кристаллическую решетку. Цементит, являющийся химическим соединением углерода с железом (карбид железа Fe_3C), имеет орторомбическую кристаллическую решетку. Доля пластинчатого перлита в объеме матрицы составляет 35 %.

Феррит присутствует в виде нефрагментированного (рис. 1, б) и фрагментированного (рис. 1, в). Нефрагментированный феррит представляет собой отдельные зерна, фрагментированный – субструктура, состоящая из дислокационных субграниц (стенок фрагментов) и внутреннего пространства, содержащего или не содержащего дислокации [26]. Средний размер фрагментов составляет приблизительно 1 мкм. Доля нефраг-

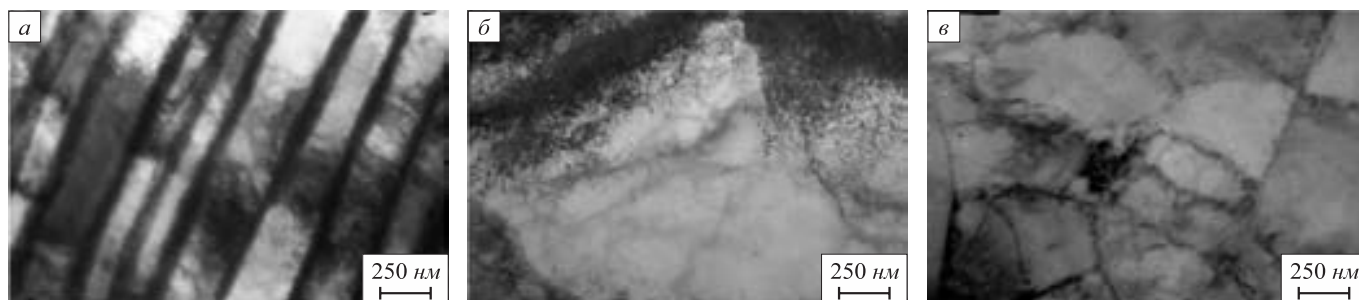


Рис. 1. Типы морфологических составляющих в стали марки Ст2 в исходном состоянии:
а – пластинчатый перлит; б – нефрагментированный феррит; в – фрагментированный феррит

Fig. 1. Types of morphological components in St2 steel in the initial state:
а – lamellar pearlite; б – unfragmented ferrite; в – fragmented ferrite

ментированного феррита в объеме матрицы составляет 10 %, фрагментированного – 55 %.

Проведенные исследования показали, что в стыках зерен перлит – феррит зачастую присутствуют либо группы мелких (приблизительно 0,3 мкм) фрагментов, либо цепочки из очень мелких (0,08 мкм) фрагментов. Это может свидетельствовать о том, что фрагментация феррита начиналась с границ зерен перлит – феррит.

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА СТАЛИ ПОСЛЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЗАКАЛКИ

Поверхностная закалка привела к образованию пакетно-пластинчатого мартенсита, а именно, пакетного (или реечного) и пластинчатого (низкотемпературного и высокотемпературного) мартенсита [27]. Пакетный (или реечный) мартенсит (рис. 2, а) представляет собой структурное образование, состоящее из набора практически параллельных друг другу кристаллов (реек) вытянутой формы, образующих пакет. Средний поперечный размер отдельной рейки в различных пакетах существенно отличается: присутствуют пакеты, в которых средний размер составляет 0,15 мкм, в других пакетах средний размер реек составляет 0,50 мкм. Выше отмечено, что в исходном состоянии стали во фрагментированном феррите присутствуют фрагменты, резко различные по размеру: в центре зерна – крупные, вблизи границ перлит – феррит – мелкие. По-видимому, пакеты с узкими рейками образовались в участках материала с мелкими фрагментами, пакеты с широкими рейками – в участках материала с крупными фрагментами. На то, что формирование пакетного мартенсита происходило из фрагментированного феррита, указывает тот факт, что объемная доля пакетного мартенсита составляет 60 %, то есть практически столько, сколько в исходном состоянии было фрагментированного феррита.

Пластинчатый низкотемпературный мартенсит (рис. 2, б) представляет собой достаточно крупные отдельно расположенные кристаллы мартенсита (пластины) с дислокационной структурой или параллельно расположенные две-три пластины. Объемная доля

пластинчатого низкотемпературного мартенсита составляет 10 %. Сравнение с исходным состоянием стали показывает, что пластинчатый низкотемпературный мартенсит, вероятнее всего, сформировался из нефрагментированного феррита, объемная доля которого также составляла 10 %.

Пластинчатый высокотемпературный мартенсит (рис. 2, в) – это крупные, отдельно расположенные кристаллы мартенсита (пластины), нередко простирающиеся через все зерно, а также кристаллы произвольной формы, которые не имеют четкой огранки и у которых отсутствуют собственные границы раздела.

Проведенные исследования показали, что поверхностная закалка привела не только к мартенситному превращению, но и к выделению остаточного аустенита (γ -фазы), обладающего ГЦК-кристаллической решеткой. В пакетном мартенсите остаточный аустенит присутствует на границах мартенситных реек в виде длинных тонких прослоек (рис. 3, а). Необходимо отметить, что прослойки γ -фазы присутствуют как в пакетах с узкими, так и с широкими рейками. Объемная доля остаточного аустенита в пакетном мартенсите составляет 6,5 %.

В пластинчатом низкотемпературном мартенсите остаточный аустенит присутствует как на границах пластин в виде длинных тонких прослоек, так и внутри пластин в виде «игл», расположенных по типу колоний двойникового типа (рис. 3, б). Объемная доля γ -фазы в пластинчатом низкотемпературном мартенсите на границах пластин составляет 2 %, внутри пластин – 5,7 %.

В пластинчатом высокотемпературном мартенсите остаточный аустенит присутствует только внутри пластин в виде «игл», расположенных также по типу колоний двойникового типа (рис. 3, в). Объемная доля γ -фазы в пластинчатом высокотемпературном мартенсите составляет 8,5 %.

Ранее было доказано, что в пакетном и пластинчатом (низкотемпературном и высокотемпературном) мартенсите уже в процессе закалки образуются частицы цементита Fe_3C (так называемый мартенсит «самоотпус-

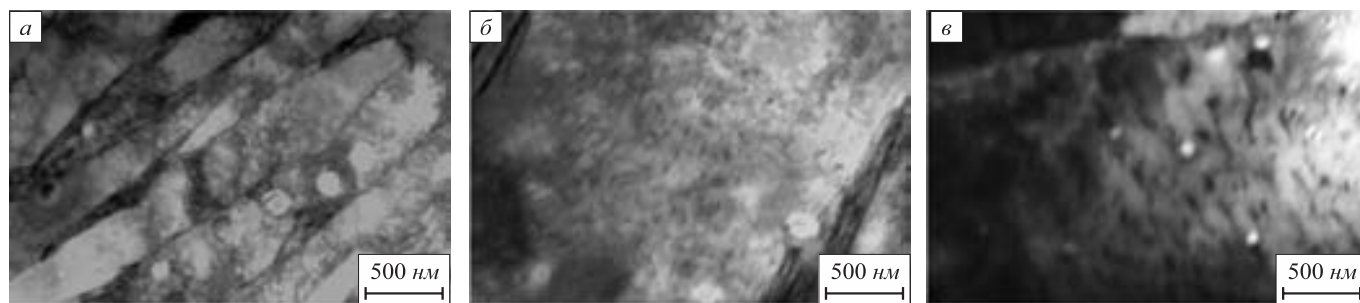


Рис. 2. Типы морфологических составляющих в стали марки Ст2 после поверхностной закалки:
а – пакетный (реечный) мартенсит; б – пластинчатый низкотемпературный мартенсит; в – пластинчатый высокотемпературный мартенсит

Fig. 2. Types of morphological components in St2 steel after surface hardening:
а – packet (rack) martensite; б – lamellar low-temperature martensite; в – lamellar high-temperature martensite



Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение выделений остаточного аустенита в пакетном (а), пластинчатом низкотемпературном (б) и высокотемпературном (в) мартенсите (черными стрелками отмечены прослойки γ -фазы по границам реек и пластин, белой стрелкой – внутри пластин)

Fig. 3. Electron microscopic image of residual austenite precipitates in (a), lamellar low-temperature (б) and high-temperature (в) martensite (black arrows mark the γ -phase interlayers along the boundaries of laths and plates, white arrow – inside the plates)

ка») [27], который приводит к выделению карбидных частиц – цементита внутри мартенситных кристаллов. Образующиеся при самоотпуске частицы цементита по форме, местам образования и кристаллогеометрическим характеристикам подобны частицам цементита, выделяющимся при отпуске стали. При этом размеры частиц выделившегося цементита, их объемная доля и взаимное расположение зависят от типа мартенсита [27]. Проведенные исследования показали, что в стали Ст2 после поверхностной закалки внутри всех мартенситных кристаллов присутствуют частицы цементита тонкой пластинчатой формы, расположенные в двух и трех направлениях относительно оси мартенситного кристалла. Это хорошо видно на рис. 2, в. Средний размер частиц в мартенситных рейках составляет 12×40 нм, в пластинах низкотемпературного мартенсита – 16×80 нм, в пластинах высокотемпературного мартенсита – 32×84 нм. Это означает, что самые мелкие частицы цементита образуются в пакетном «самоотпущенном» мартенсите, самые крупные – в пластинчатом высокотемпературном. Выполненные расчеты показали, что объемная доля цементита в пакетном (реечном) мартенсите, в пластинчатом низкотемпературном и высокотемпературном мартенсите составляет 0,27, 0,95 и 2,00 % соответственно.

Таким образом, поверхностная закалка стали Ст2 привела не только к мартенситному превращению, но и к «самоотпуску» стали.

Установлено, что кроме цементита в структуре стали присутствуют также частицы карбидов специального типа $Me_{23}C_6$ с кубической кристаллической решеткой (пространственная группа $Fd\bar{3}m$). Эти карбиды обнаружены на границах мартенситных реек, а также внутри пластин низкотемпературного и высокотемпературного мартенсита. На основании проведенных исследований можно утверждать, что частицы карбида $Me_{23}C_6$, расположенные на границах мартенситных кристаллов, выделяются из γ -фазы. Доказательством этому может служить то, что наблюдаются они внутри прослоек остаточного аустенита,

а на микродифракционных картинах, полученных с границ мартенситных кристаллов, наряду с рефлексами фазы $Me_{23}C_6$ всегда присутствуют рефлексы γ -фазы. Внутри пластин низкотемпературного и высокотемпературного мартенсита в тех участках материала, где присутствует γ -фаза в виде колоний двойникового типа, также обнаружены частицы фазы $Me_{23}C_6$ (на микродифракционных картинах присутствуют рефлексы γ -фазы и рефлексы фазы $Me_{23}C_6$). Частицы карбидов $Me_{23}C_6$, находящиеся в прослойках остаточного аустенита, обладают округлой формой. Их средний размер, независимо от места нахождения частицы, составляет приблизительно 5 нм. Ввиду малого размера частиц они обнаруживаются только на темнопольных изображениях и при большом увеличении. Однако они надежно обнаруживаются с помощью микродифракционных картин при их индифференцировании.

После поверхностной закалки обнаружены также частицы карбидов $Me_{23}C_6$, не связанные с γ -фазой. Это частицы, обладающие округлой формой, средний размер которых составляет приблизительно 80 нм. Обнаружены они в пластинах высокотемпературного мартенсита на дислокациях α -фазы.

Таким образом можно утверждать, что выделение специальных карбидов фазы $Me_{23}C_6$ обусловлено, во-первых, распадом остаточного аустенита и мартенсита, во-вторых, частичным растворением цементита, в-третьих, уходом углерода с дислокаций и границ кристаллов α -фазы. То есть во всех случаях углерод из остаточного аустенита, α -твердого раствора, частиц цементита и дефектов кристаллической решетки идет на образование специальных карбидов. Также необходимо отметить, что интенсивность протекания процессов распада твердых α - и γ -растворов и образование карбидной фазы в различных структурных составляющих α -фазы (в пакетном мартенсите, внутри пластин низкотемпературного и высокотемпературного мартенсита) различна. Различна она и внутри каждой структурной составляющей. Это зависит от многих факторов. К таким факторам, в частности, относится и состояние

Фазовый состав стали Ст2 после поверхностной закалки

Phase composition of St2 steel after surface hardening

Параметры фазового состава		Морфологические составляющие мартенсита			В целом по материалу
		Пакетный мартенсит	Пластинчатый мартенсит		
			низкотемпературный	высокотемпературный	
Объемная доля, %		60	10	30	100
Доля γ -фазы, %	на границах	6,5	2,0	0	4,1
	внутри	0	5,7	8,5	3,1
	сумма	6,5	7,7	8,5	7,2
Цементит	объемная доля, %	0,27	0,95	2,0	0,86
	размеры, нм	12×40	16×80	32×84	18×60
Карбиды $Me_{23}C_6$	объемная доля, %	0	0	2,7	0,8
	размеры, нм	—	—	80	80

исходного материала (в том числе степень фрагментирования материала и тип образующихся фрагментов) [27].

Объемная доля карбидов $Me_{23}C_6$ в пластинчатом высокотемпературном мартенсите составляет 2,7 %. Следует отметить, что ввиду малого размера частиц $Me_{23}C_6$, находящихся в γ -фазе, объемная доля их в каждой структурной составляющей мартенсита не превышает 0,01 %.

Таким образом, после поверхностной закалки количественный фазовый состав в каждой структурной составляющей мартенсита и в целом по материалу имеет вид, представленный в таблице.

Выводы

Исследования, проведенные методом просвечивающей дифракционной электронной микроскопии, показали, что поверхностная закалка стали феррито-перлитного класса Ст2 привела к мартенситному превращению, к «самоотпуску» стали, к диффузионному $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращению и выделению остаточного аустенита, к выделению частиц карбидов специального типа $Me_{23}C_6$, что обусловлено распадом остаточного аустенита и мартенсита, частичным растворением цемента и уходом углерода с дислокаций, границ и субграниц кристаллов α -фазы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Skeebe V.Yu., Ivancivsky V.V., Martyushev N.V., Lobanov D.V., Vakhrushev N.V., Zhigulev A.K. Numerical simulation of temperature field in steel under action of electron beam heating source // Key Engineering Materials. 2016. Vol. 712. P. 105 – 111.
2. Lobanov D.V., Arkhipov P.V., Yanyushkin A.S., Skeebe V.Yu. The research into the effect of conditions of combined electric powered diamond processing on cutting power // Key Engineering Materials. 2017. Vol. 736. P. 81 – 85.
3. Fomin A. Functionally graded zirconium oxide coatings produced on zirconium using induction heat treatment // Composite Structures. 2019. Vol. 220. P. 318 – 323.
4. Korotkov V.A. Plasma hardening of a steel 30KhGSA surfacing layer // Chemical and Petroleum Engineering. 2015. Vol. 51. No. 5-6. P. 319 – 323.
5. Korotkov V.A. Influence of plasma quenching on the wear resistance of 45 and 40X steel // Russian Engineering Research. 2016. Vol. 36. No. 11. P. 916 – 919.
6. Korotkov V.A. Impact of plasma hardening on the wear resistance of 38XC steel // Journal of Friction and Wear. 2017. Vol. 38. No. 4. P. 302 – 304.
7. Korotkov V.A. Effect of plasma hardening on chromium steel corrosion resistance // Chemical and Petroleum Engineering. 2018. Vol. 53. No. 9-10. P. 627 – 630.
8. Korotkov V.A. Strengthening of steel by plasma quenching and carbonitriding // Russian Engineering Research. 2019. Vol. 39. No. 3. P. 234 – 236.
9. Liverani E., Lutey A.H.A., Ascari A., Fortunato A., Tomesani L. A complete residual stress model for laser surface hardening of complex medium carbon steel components // Surface and Coatings Technology. 2016. Vol. 302. P. 100 – 106.
10. Sehyeok Oh, Ki H. Prediction of hardness and deformation using a 3-D thermal analysis in laser hardening of AISI H13 tool steel // Applied Thermal Engineering. 2017. Vol. 121. P. 951 – 962.
11. Sundqvist J., Manninen T., Heikkinen H.P., Anttila S., Kaplan A.F.H. Laser surface hardening of 11 % Cr ferritic stainless steel and its sensitisation behaviour // Surface and Coatings Technology. 2018. Vol. 344. No. 7. P. 673 – 679.
12. Su C.R., Shi L.B., Wang W.J., Wang D.Z., Cai Z.B., Li Q.Y., Zhou Z.R. Investigation on the rolling wear and damage properties of laser dispersed quenched rail materials treated with different ratios // Tribology Int. 2019. Vol. 135. No. 7. P. 488 – 499.
13. Anusha E., Kumar A., Shariff S.M. Diode laser surface treatment of bearing steel for improved sliding wear performance // Optik. 2020. Vol. 206. No. 3. Article 163357.
14. Ponticelli G.S., Guariano S., Giannini O. An optimal genetic algorithm for fatigue life control of medium carbon steel in laser hardening process // Applied Sciences (Switzerland). 2020. Vol. 10. No. 4. Article 1401.
15. Anusha E., Kumar A., Shariff S.M. A novel method of laser surface hardening treatment inducing different thermal processing condition for Thin-sectioned 100Cr6 steel // Optics and Laser Technology. 2020. Vol. 125. Article 106061.
16. Скиба В.Ю., Иванцовский В.В., Скиба П.Ю., Анваров Ю.М. Гибридная обработка: интеграция поверхностно-термической и финишной механической операций на одном технологическом оборудовании // Int. Research Journal. 2017. № 1 (55). С. 111 – 115.

17. Федорова Л.В., Федоров С.К., Сержант А.А., Головин В.В., Сыстеров С.В. Электромеханическая поверхностная закалка сталей для насосно-компрессорных труб // *Металловедение и термическая обработка*. 2017. № 3. С. 41 – 43.
18. Федоров С.К., Иванова Ю.С., Власов М.В., Лашуков М.А. Повышение износостойкости деталей электромеханической поверхностной закалкой // *Вестник ФГОУ ВПО «Московский государственный агроинженерный университет им. В.П. Горячкина»*. 2019. № 2 (90). С. 40 – 44.
19. Fedorov S.K., Yakovleva A.P., Perepelkin Y.K. Controlling the properties of the surface layers of parts by forming regular micro-reliefs // *Materials Science Forum*. 2020. Vol. 989. P. 182 – 186.
20. Погребняк А.Д., Каверина А.Ш., Кылышканов М.К. Электролитно-плазменная технология для нанесения покрытий и обработки металлов и сплавов // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2014. Т. 50. № 1. С. 72 – 88.
21. Комбаев К.К., Смагуло Д.У., Кожа Е., Ахметова Г.Е. Лабораторная установка для электролитно-плазменной обработки стали // *Нанотехнологии: наука и производство*. 2016. № 4. С. 49 – 54.
22. Kombayev K.K., Kveglis L.I., Sandybay S.E., Shokputova A.T. Technology of electrolytium-plasma treatment of aluminum alloys // *Technological Advantages*. 2018. Vol. 20. No 1. P. 46 – 52.
23. Попова Р.А., Никоненко Е.Л., Никоненко А.В., Громов В.Е., Перегудов О.А. Влияние электролитно-плазменной нитроцементации на структурно-фазовое состояние сталей ферритно-перлитного класса // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2019. Т. 62. № 10. С. 782 – 789.
24. Zhang Q., Toda-Caraballo I., Dai G., Feng Z., Li Q., Yu D. Influence of laminar plasma quenching on rolling contact fatigue behaviour of high-speed railway wheel steel // *Int. Journal of Fatigue*. 2020. Vol. 137. No. 8. Article 105668.
25. Zhurerova L.G., Rakhadilov B.K., Popova N.A., Kylyshkanov M.K., Buranich V.V., Pogrebnyak A.D. Effect of the PEN/C surface layer modification on the microstructure, mechanical and tribological properties of the 30CrMnSiA mild-carbon steel // *Journal of Materials Research and Technology*. 2020. Vol. 9. No. 1. P. 291 – 300.
26. Козлов Э.В., Попова Н.А., Конева Н.А. Фрагментированная субструктура, формирующаяся в ОЦК-сталях при деформации // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. 2004. Vol. 68. № 10. С. 1419 – 1427.
27. Эволюция фазового состава, дефектной структуры, внутренних напряжений и перераспределение углерода при отпуске литой конструкционной стали / Э.В. Козлов, Н.А. Попова, О.В. Кабанина, С.И. Климашин, В.Е. Громов. – Новокузнецк: изд. СибГИУ, 2007. – 177 с.

Поступила в редакцию 25 марта 2020 г.

После доработки 27 марта 2020 г.

Принята к публикации 13 апреля 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. VOL. 63. NO. 11-12, pp. 915-921.

INFLUENCE OF SURFACE QUENCHING ON MORPHOLOGY AND PHASE COMPOSITION OF FERRITIC-PEARLITIC STEEL

N.A. Popova¹, E.L. Nikonenko¹, E.E. Tabieva², G.K. Uazyrkhanova², V.E. Gromov³

¹Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russia

²D. Serikbayev Eastern Kazakhstan State Technical University, Ust-Kamenogorsk, Republic of Kazakhstan

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

Abstract. The study was carried out by means of transmission electron microscopy on thin foils to investigate the changes in matrix morphology and phase composition occurring in ferritic-pearlitic steel of St2 grade (Russian) under plasma electrolytic surface quenching. In the original state St2 steel is a material which underwent quenching under the temperature of 890 °C (2 – 2.5 h) with cooling into warm water (30 – 60 °C) and further tempering under the temperature of 580 °C (2.5 – 3 h). Surface quenching was conducted in aqueous salt solution during 4 seconds under the temperature of 850 – 900 °C, voltage of 320 V, and current rate of 40 A. In the original state morphological components of the steel matrix were lamellar pearlite and non-frAGMENTED and fragmented ferrite. Surface quenching resulted in the following transformations of morphology and phase composition: 1 – to martensitic transformation (morphological components are lath martensite, lamellar low-temperature and high temperature martensite), 2 – to steel self-tempering (inside all martensite crystals there are thin plate-like precipitations of cementite), 3 – to diffusion transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ and precipitation of retained austenite (γ -phase) given as thin layers along the boundaries of laths and plates of low-temperature martensite and inside all the crystals of lamellar martensite in the shape of “needles” like in twin type colonies. Surface quenching led to precipitation of special carbides of $Me_{23}C_6$ phase. It was revealed that carbide precipitation is attributed primarily to decomposition of retained austenite and martensite and also to partial dissipation of cementite and, moreover, it is due to carbon removal from dislocations and the boundaries of α -phase crystals. That means that in all cases carbon

from retained austenite, α -solid solution, cementite particles and defects of crystal lattice is used for the formation of special carbides.

Keywords: steel, surface hardening, transformation, morphology, ferrite, pearlite, martensite, residual austenite, cement, particle, phase composition.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-11-12-915-921

REFERENCES

1. Skeebe V.Yu., Ivancivsky V.V., Martyshev N.V., Lobanov D.V., Vakhrushev N.V., Zhigulev A.K. Numerical simulation of temperature field in steel under action of electron beam heating source. *Key Engineering Materials*. 2016, vol. 712, pp. 105–111.
2. Lobanov D.V., Arkhipov P.V., Yanyushkin A.S., Skeebe V.Yu. The research into the effect of conditions of combined electric powered diamond processing on cutting power. *Key Engineering Materials*. 2017, vol. 736, pp. 81–85.
3. Fomin A. Functionally graded zirconium oxide coatings produced on zirconium using induction heat treatment. *Composite Structures*. 2019, vol. 220, pp. 318–323.
4. Korotkov V.A. Plasma hardening of a steel 30KhGSA surfacing layer. *Chemical and Petroleum Engineering*. 2015, vol. 51, no. 5-6, pp. 319–323.
5. Korotkov V.A. Influence of plasma quenching on the wear resistance of 45 and 40X steel. *Russian Engineering Research*. 2016, vol. 36, no. 11, pp. 916–919.
6. Korotkov V.A. Impact of plasma hardening on the wear resistance of 38XC steel. *Journal of Friction and Wear*. 2017, vol. 38, no. 4, pp. 302–304.
7. Korotkov V.A. Effect of plasma hardening on chromium steel corrosion resistance. *Chemical and Petroleum Engineering*. 2018, vol. 53, no. 9-10, pp. 627–630.
8. Korotkov V.A. Strengthening of steel by plasma quenching and carbonitriding. *Russian Engineering Research*. 2019, vol. 39, no. 3, pp. 234–236.

9. Liverani E., Lutey A.H.A., Ascari A., Fortunato A., Tomesani L. A complete residual stress model for laser surface hardening of complex medium carbon steel components. *Surface and Coatings Technology*. 2016, vol. 302, pp. 100–106.
10. Sehyeok Oh, Ki H. Prediction of hardness and deformation using a 3-D thermal analysis in laser hardening of AISI H13 tool steel. *Applied Thermal Engineering*. 2017, vol. 121, pp. 951–962.
11. Sundqvist J., Manninen T., Heikkinen H.P., Anttila S., Kaplan A.F.H. Laser surface hardening of 11 % Cr ferritic stainless steel and its sensitisation behavior. *Surface and Coatings Technology*. 2018, vol. 344, no. 3, article 163357.
12. Su C.R., Shi L.B., Wang W.J., Wang D.Z., Cai Z.B., Li Q.Y., Zhou Z.R. Investigation on the rolling wear and damage properties of laser dispersed quenched rail materials treated with different ratios. *Tribology Int.* 2019, vol. 135, no. 7, pp. 488–499.
13. Anusha E., Kumar A., Shariff S.M. Diode laser surface treatment of bearing steel for improved sliding wear performance. *Optik*. 2020, vol. 206, no. 3, article 163357.
14. Ponticelli G.S., Guariano S., Giannini O. An optimal genetic algorithm for fatigue life control of medium carbon steel in laser hardening process. *Applied Sciences (Switzerland)*. 2020, vol. 10, no. 4, article 1401.
15. Anusha E., Kumar A., Shariff S.M. A novel method of laser surface hardening treatment inducing different thermal processing condition for Thin-sectioned 100Cr6 steel. *Optics and Laser Technology*. 2020, vol. 125, article 106061.
16. Skeebe V.Yu., Ivancivsky V.V., Skeebe P.Yu., Anvarov Yu.M. Hybrid processing: Integration of surface-thermal and mechanical finishing operations on a single technological equipment. *Int. Research Journal*. 2017, no. 01 (55), pp. 111–115. (In Russ.).
17. Fedorova L.V., Fedorov S.K., Serzhant A.A., Golovin V.V., Sytserov S.V. Electromechanical surface hardening of tubing steels. *Metal Science and Heat Treatment*. 2017, vol. 59, no. 3-4, pp. 173–175.
18. Fedorov S.K., Ivanova Yu.S., Vlasov M.V., Lashukov M.A. Improving wear resistance of parts by electromechanical surface hardening. *Vestnik FGOU VPO "Moskovskii gosudarstvennyi agroinzhenernyi universitet im. V.P. Goryachkina"*. 2019, no. 2 (90), pp. 40–44. (In Russ.).
19. Fedorov S.K., Yakovleva A.P., Perepelkin Y.K. Controlling the properties of the surface layers of parts by forming regular micro-reliefs. *Materials Science Forum*. 2020, vol. 989, pp. 182–186.
20. Pogrebnjak A.D., Kaverina A.Sh., Kylyshkanov M.K. Electrolytic-plasma technology for coating and processing of metals and alloys. *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov*. 2014, vol. 50, no. 1, pp. 72–88. (In Russ.).
21. Kombayev K.K., Smagulov D.U., Kozha E., Akhmetova G.E. Laboratory installation for electrolytic-plasma treatment of steel. *Nanotekhnologii: nauka i proizvodstvo*. 2016, no. 4, pp. 49–54. (In Russ.).
22. Kombayev K.K., Kveglis L.I., Sandybay S.E., Shokputova A.T. Technology of electrolytic-plasma treatment of aluminum alloys. *Technological Advantages*. 2018, vol. 20, no. 1, pp. 46–52.
23. Popova N.A., Nikonenko E.L., Nikonenko A.V., Gromov V.E., Peregudov O.A. Influence of electrolytic plasma carbonitriding on structural phase state of ferritic-pearlitic steels. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019, vol. 62, no. 10, pp. 782–789. (In Russ.).
24. Zhang Q., Toda-Caraballo I., Dai G., Feng Z., Li Q., Yu D. Influence of laminar plasma quenching on rolling contact fatigue behaviour of high-speed railway wheel steel. *Int. Journal of Fatigue*. 2020, vol. 137, no. 8, article 105668.
25. Zhurorova L.G., Rakhadilov B.K., Popova N.A., Kylyshkanov M.K., Buranich V.V., Pogrebnjak A.D. Effect of the PEN/C surface layer modification on the microstructure, mechanical and tribological properties of the 30CrMnSiA mild-carbon steel. *Journal of Materials Research and Technology*. 2020, vol. 9, no. 1, pp. 291–300.
26. Kozlov E.V., Popova N.A., Koneva N.A. Fragmented Substructure Formed in BCC Steels During Deformation. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2004, vol. 68, no. 10, pp. 1587–1560.
27. Kozlov E.V., Popova N.A., Kabanina O.V., Klimashin S.I., Gromov V.E. *Evolutsiya fazovogo sostava, defektnoi struktury, vnutrennikh napryazhenii i pereraspredeleniya ugleroda pri otpuske litoi konstruktsionnoi stali* [Evolution of Phase Composition, Defect Structure, Internal Stresses and Carbon Redistribution during Tempering of Cast Structural Steel]. Novokuznetsk: izd. SibGIU, 2007, 177 p. (In Russ.).

Funding. The work was performed within the framework of the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. FEMN-2020-0004).

Information about the authors:

N.A. Popova, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher
(natalya-popova-44@mail.ru)

E.L. Nikonenko, Cand. Sci. (Phys.–Math.), Assist. Professor of the Chair of Physics, Chemistry, and Theoretical Mechanics
(vilatonsk@mail.ru)

E.E. Tabieva, Postgraduate (erkezhan.tabieva@mail.ru)

G.K. Uazyrkhanova, PhD, Assist. Professor of the Chair of Energetics and Technical Physics (GUazyrkhanova@mail.ru)

V.E. Gromov, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Head of the Chair of Science named after V.M. Finkel' (gromov@physics.sibsiu.ru)

Received March 25, 2020

Revised March 27, 2020

Accepted April 13, 2020

УДК 621.793.74:669.018.25:669.295+661.665

ВЛИЯНИЕ ИМПУЛЬСНО-ПЛАЗМЕННОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ТИТАНОМ И КАРБИДОМ КРЕМНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО СПЛАВА ВК10КС НА ЕГО СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА*

Осколкова Т.Н.¹, д.т.н., профессор кафедры «Обработка металлов давлением
и металловедение. ЕВРАЗ ЗСМК» (osolkova@kuz.ru)

Симачев А.С.¹, к.т.н., доцент кафедры «Обработка металлов давлением
и металловедение. ЕВРАЗ ЗСМК» (simachev_as@mail.ru)

Яреско С.И.², д.т.н., ученый секретарь (yaresko@fan.smr.ru)

¹ Сибирский государственный индустриальный университет
(654007, Россия, Кемеровская обл. – Кузбасс, Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

² Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (СФ ФИАН)
(443011, Россия, Самара, ул. Ново-Садовая, д. 221)

Аннотация. Описан способ импульсной плазменной обработки – электровзрывное легирование, заключающееся в накоплении энергии батарей импульсных конденсаторов и последующем разряде в течение 100 мкс через проводник в виде титановой фольги с порошком карбида кремния, при этом проводник испытывал взрывное разрушение. Способ электровзрывного легирования вольфрамокобальтового твердого сплава включает расплавление поверхности и насыщение ее продуктами взрыва с последующей самозакалкой путем отвода тепла в глубь материала и окружающую среду. На поверхности твердого сплава ВК10КС получено покрытие толщиной до 15 – 20 мкм с нанотвердостью 26 000 МПа. С помощью рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии установлено, что в поверхностном слое формируются новые фазы TiC , W_2C , $(W, Ti)C_{1-x}$, WSi_2 с высокими твердостями. В результате этого коэффициент трения снизился до 0,18 по сравнению с исходным 0,41. Исследованиями с помощью просвечивающей электронной микроскопии выявлены изменения при электровзрывном легировании, возникающие в поверхностной карбидной и приповерхностной кобальтовой фазах. В карбидной фазе обнаружены скопления дислокаций. В кобальтовой связующей выявлены деформационные полосы (полосы скольжения), единичные дислокации, мелкодисперсные выделения карбидов вольфрама. Указанное изменение можно объяснить стабилизацией кубической модификации кобальта, кристаллическая решетка которого обладает большим числом плоскостей скольжения при деформации и большей способностью к упрочнению по сравнению с гексагональной модификацией кобальта. Дополнительное легирование кобальтовой связующей в зоне термического влияния после импульсной плазменной обработки положительно повлияет на эксплуатационную стойкость вольфрамокобальтовых твердых сплавов в целом из-за своей стабилизации.

Ключевые слова: импульсная плазменная обработка, вольфрамокобальтовые твердые сплавы, нанотвердость, износостойкость, взрываемый проводник, микроструктура, электровзрывное легирование, поверхностное упрочнение, шероховатость, кобальтовая связующая.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-11-12-922-928

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы WC–Co – наиболее прочные из известных спеченных твердых сплавов, широко используются в качестве инструментальных материалов в машиностроении, горнодобывающей и деревообрабатывающей промышленности в нашей стране. В общей массе эксплуатируемого инструмента износ и поломки твердосплавных элементов составляют 80 – 90 %, поэтому одним из перспективных направлений повышения износостойкости твердого сплава при сохранении вязкости является поверхностное упрочнение.

На основании анализа специальной технической литературы установлено, что упрочняющие обработки являются эффективным средством повышения рабо-

тоспособности инструмента различного назначения. В нашей стране и за рубежом чаще используют одно- и многокомпонентные однослойные и многослойные покрытия, наносимые различными способами. Такие покрытия состоят из нитридов титана, циркония, ниобия, оксида алюминия [1 – 10], толщина покрытий колеблется в пределах от 3 до 20 мкм.

В настоящее время с целью повышения долговечности твердосплавных изделий помимо покрытий используются поверхностные методы упрочнения с применением различных источников внешних высокоэнергетических воздействий [11 – 21], механизмы которых являются недостаточно изученными. Именно поэтому поиск новых технических решений, ориентированных на импульсно-плазменное модифицирование поверхности твердых сплавов группы ВК, является актуальным. Формирование износостойких поверхностных слоев вольфрамокобальтовых твердых сплавов

* Авторы выражают благодарность д.т.н., профессору кафедры естественнонаучных дисциплин им. В.М. Финкеля Е.А. Будовских за предоставленную возможность в проведении эксперимента.

будет способствовать повышению эксплуатационных характеристик различного инструмента, производительности труда, экономии дефицитного сырья (вольфрама и кобальта).

Целью настоящих исследований явилось получение упрочненного слоя на поверхности сплава ВК10КС способом электровзрывного легирования (ЭВЛ) с использованием титана и карбида кремния, исследование его структуры и свойств.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Способ ЭВЛ заключается в формировании структуры и изменении свойств металлов и сплавов при импульсном воздействии на поверхность многофазной плазменной струей, сформированной из продуктов электрического взрыва проводников. Сущность работы электровзрывной установки состоит в накоплении энергии батарей импульсных конденсаторов до величины 10 кДж, последующем разряде в течение 100 мкс через проводник, который испытывает взрывное разрушение. Способ ЭВЛ включает нагрев поверхности вольфрамокобальтового твердосплавного инструмента и насыщение ее продуктами взрыва с последующей самозакалкой путем отвода тепла в глубь материала и окружающую среду. Источником теплового воздействия и легирующих элементов при ЭВЛ на поверхность является импульсная многофазная плазменная струя, сформированная из материала взрываемого проводника. Продукты взрыва истекают в вакуумную технологическую камеру установки с остаточным давлением 100 Па.

В работе для электровзрывной обработки использовали твердый сплав марки ВК10КС производства ОАО «Кировоградский завод твердых сплавов» (Россия).

Обработку поверхности твердого сплава проводили в высокоэнергетическом режиме при интенсивности воздействия $6,0 \text{ ГВт/м}^2$ и зарядном напряжении $U = 2,3 \text{ кВ}$. Облучаемая поверхность твердого сплава ВК10КС испытывала оплавление и интенсивное конвективное перемешивание расплава из-за неоднородного давления, оказываемого плазменной струей на поверхность.

В настоящей работе в качестве взрываемого проводника применяли титан ВТ1-00 в виде титановой фольги толщиной 25 мкм. При взрыве титана можно ожидать формирования на поверхности твердых сплавов группы ВК карбидов титана TiC – основу твердых сплавов группы ТК, используемых при высоких скоростях резания. В работе [22] установлено, что ЭВЛ сплава ВК10КС титаном позволяет повысить поверхностную твердость до 25 000 МПа.

Усилить процесс упрочнения при ЭВЛ возможно за счет совместного взрыва проводника (титана) и размещаемого в область взрыва порошка карбида кремния SiC фракцией 3 мкм из расчета 60 мг на 15 см^2 .

Карбид кремния выбран по следующим причинам: спеченные твердые сплавы являются гетерофазным материалом с высокоразвитой межфазной и контактной поверхностью, которые оказывают существенное влияние на их свойства. Установлено [23], что микротрещины зарождаются преимущественно на контактных карбидных WC/WC и межфазных WC/Co поверхностях. В кобальтовой связке микротрещины, как правило, гасятся. После достижения микротрещиной критического размера развивается магистральная трещина, в процессе образования которой освобождается большое количество упругой энергии. Магистральная трещина проходит через все элементы структуры спеченного твердого сплава. Исследованиями [24] установлена последовательность слабых звеньев при прохождении магистральной трещины: WC/WC , WC , WC/Co , Co . Из анализа следует, что увеличение адгезии фаз в спеченных твердых сплавах будет тормозить рост усталостных трещин. Увеличить адгезию контактных и межфазных поверхностей можно введением в спеченные твердые сплавы адгезионно-активных элементов. В системе W-C-Co таким элементом является кремний [25]. Легирование кремнием кобальтовой фазы по мнению авторов работы [23] способствует упрочнению межфазных границ и тормозит рост трещин. Это позволяет предположить, что ЭВЛ проводников с дополнительной навеской карбида кремния приведет к дополнительному легированию кобальтовой связующей поверхностного упрочненного слоя кремнием и, тем самым, продлит эксплуатационный срок изделий.

Исследование структуры твердого сплава после электровзрывной обработки осуществляли с помощью растровых микроскопов «Philips SEM 515», «Philips XL-30» и просвечивающего электронного микроскопа марки Tescan 20 G2 TWIN фирмы FEI (Нидерланды) с ускоряющим напряжением 200 кВ.

Рентгенографические исследования проводили с помощью дифрактометра ДРОН-2,0 в Fe K_α -излучении.

Оценку нанотвердости поверхностного слоя после упрочнения проводили на приборе «Nano Hardness Tester» фирмы CSEM. Результаты измерения нанотвердости представлены как среднеарифметические значения, полученные от 10 испытаний на трех образцах после обработки с помощью компьютерной программы Mountains Map Universal, версия 2.0.13.

Трибологические испытания образцов в спеченном состоянии и после многокомпонентной электровзрывной обработки проводили с помощью высокотемпературного трибометра «PC-Operated High Temperature Tribometer» при комнатной температуре. Износ образцов определяли путем измерения с помощью высокоточной измерительной установки «Micro Measure 3D station» с программным обеспечением глубины и площади трека износа после испытаний. Трек образуется в результате действия неподвижного алмазного инден-

тора на вращающийся образец при нагрузке 3 Н, числе оборотов 4000, линейной скорости движения 2,5 см/с. Анализ полученных профилей осуществлен с использованием компьютерной программы Mountains Map Universal, версия 2.0.13. Результаты трибологических испытаний представлены как среднеарифметические значения, полученные от 10 испытаний по одному режиму обработки на трех образцах.

Профилометрические исследования проводили на установке «Micro Measure 3D station» фирмы CSEM.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сканирующая электронная микроскопия твердосплавных пластин после обработки электровзрывом титана с карбидом кремния показала образование поверхностного слоя толщиной 15 – 20 мкм (рис. 1). Химический состав поверхностного слоя: 25,2 % Ti; 64,0 % W; 8,7 % C; 2,1 Si %. В слое наблюдается уменьшение частиц карбидов и плавный переход в основу твердого сплава без образования микротрещин на границе зоны поверхностного легирования и основы. Измельчение частиц карбидов вольфрама происходит до 1 – 3 мкм, в то время как исходные размеры частиц карбидов составляют 3 – 7 мкм.

По данным рентгенографических исследований в поверхностном слое после ЭВЛ и процесса кристаллизации происходит изменение фазового состава (рис. 2), которое связано с формированием мелкодисперсных фаз, состоящих из карбидов TiC (30 %), W_2C (30 %), WC (25 %), $(W, Ti)C_{1-x}$ (6 %). Образование карбида вольфрама W_2C происходит из-за недостатка углерода (в связи с кристаллизацией TiC) вследствие нарушения стехиометрического равновесия между вольфрамом и углеродом. Помимо имеющихся фаз в поверхностном слое идентифицирован силицид вольфрама WSi_2 (9 %).

Изучение химического состава кобальтовой связующей на расстоянии 3 – 5 мкм от поверхности после электровзрыва титана с карбидом кремния показало,

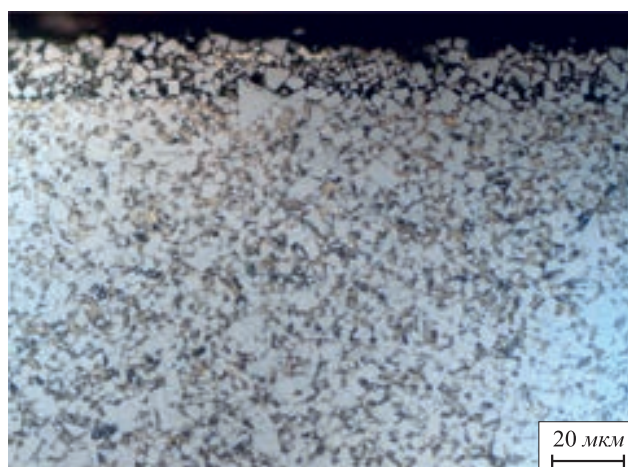


Рис. 1. Микроструктура сплава ВК10КС после электровзрывного легирования титаном совместно с карбидом кремния

Fig. 1. Microstructure of VK10KS alloy after electro-explosive alloying with titanium and silicon carbide

что данная фаза представляет собой пересыщенный твердый раствор, дополнительно легированный вольфрамом, углеродом, титаном и кремнием.

По данным растровой электронной микроскопии ЭВЛ титаном совместно с карбидом кремния привело к дополнительному легированию кобальтовой связующей упрочненного слоя кремнием в количестве 0,97 %, титаном – 0,12 %. Отмеченное повышение в кобальтовой связующей легирующих элементов по сравнению с исходным спеченным состоянием (рис. 3) обусловлено оплавлением как кобальта, так и частиц карбида вольфрама WC, карбида кремния SiC, титана, конвективным перемешиванием расплава и последующим интенсивным охлаждением.

Концентрация веществ созданного с помощью ЭВЛ титановой фольгой с добавлением порошка из карбида кремния покрытия на твердом сплаве ВК10КС уменьшается от поверхности в глубь твердосплавной пластины. Образовавшаяся между основой и покрытием связь

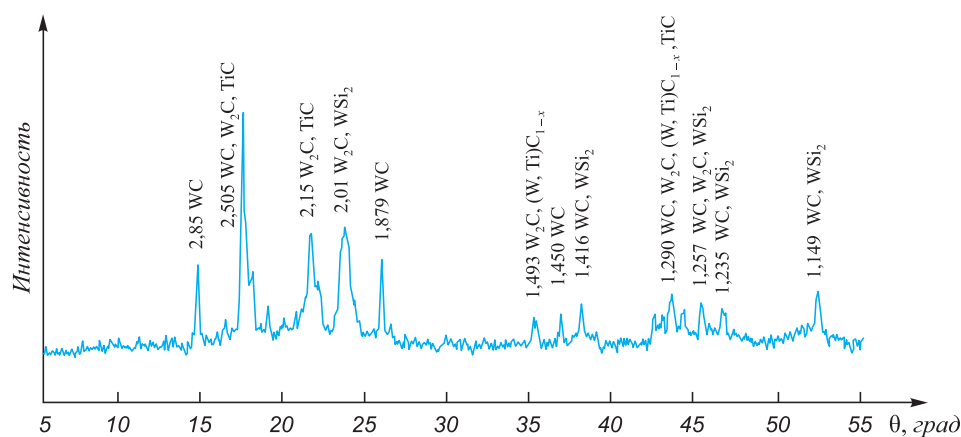


Рис. 2. Фрагмент дифрактограммы поверхности сплава ВК10КС после электровзрывного легирования титаном с карбидом кремния

Fig. 2. Fragment of diffraction pattern of the surface of VK10KS alloy after electro-explosive alloying with titanium and silicon carbide

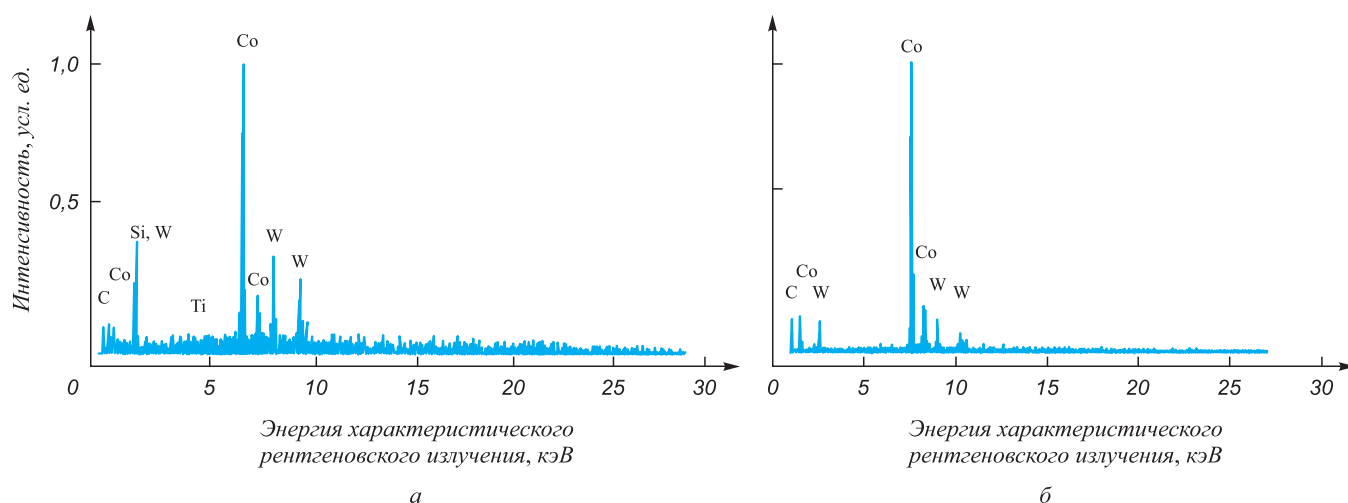


Рис. 3. Элементный состав кобальтовой связующей сплава ВК10КС в упрочненном слое после электровзрывного легирования титаном с карбидом кремния (а) и в спеченном исходном состоянии (б)

Fig. 3. Elemental composition of cobalt binder of VK10KS alloy in the hardened layer after electro-explosive alloying with titanium and silicon carbide (a) and in the sintered initial state (b)

должна сохранять свою устойчивость в течение длительной эксплуатации при повышенных температурах, не «рассасываясь» диффузионно или вследствие ряда последовательных химических реакций. В этом отношении присутствие кремния играет позитивную роль.

Просвечивающей электронной микроскопией выявлены изменения, возникающие в поверхностной карбидной и приповерхностной кобальтовой фазах при электровзрывном легировании. В карбидной фазе обнаружены как единичные дислокации, так и ячеистая дислокационная структура (рис. 3, а), что приводит к наклепу зерен карбида вольфрама WC.

В кобальтовой связующей выявлены деформационные полосы (полосы скольжения), единичные дислокации, а также мелкодисперсные выделения карбидов вольфрама (рис. 3, б). Указанное изменение можно объяснить стабилизацией кубической модификации кобальта, кристаллическая решетка которого обладает большим числом плоскостей скольжения при деформации и большей способностью к упрочнению по сравнению с гексагональной модификацией кобальта [20].

Известно, что с повышением содержания легирующих элементов в кобальтовой связке растет ее твердость, а также увеличивается предел прочности при растяжении и предел текучести. Все это способствует получению твердого сплава с необходимой прочностью и позволяет, например, увеличивать силу удара при бурении, штамповке. Кроме того, авторами работ [23, 24] установлено, что при эксплуатации усталостная трещина проходит через все элементы структуры спеченного твердого сплава. Легирование кремнием кобальтовой фазы, по мнению А.Ф. Лисовского [25], способствует упрочнению межфазных границ и тормозит рост усталостных трещин. Помимо дополнительного легирования кобальтовой связующей элементами взрывааемых

материалов с помощью электронной микроскопии в твердом сплаве на расстоянии 10 мкм от поверхности в кобальтовой связующей выявлены деформационные линии и дислокации (рис. 4, б).

Нанотвердость поверхности после обработки электровзрывом титановой фольги с карбидом кремния увеличивается до 26 000 МПа.

Изучение микрогеометрии поверхности выявило, что многокомпонентное ЭВЛ приводит к незначительному увеличению шероховатости поверхности, сохраняя ее в пределах технических требований ($R_a = 2,50$ мкм). Параметр шероховатости R_a поверхности исходного образца составляет 1,32 мкм. При электровзрывной обработке титаном с порошком из карбида кремния шероховатость составляет 2,16 мкм.

Увеличение шероховатости поверхности происходит вследствие того, что частицы карбида кремния не только полностью проникают в глубь расплава, но и осаждаются на саму поверхность, на которой формируется покрытие из конденсированных частиц продуктов взрыва и карбида кремния. При конденсации на поверхности продуктов взрыва из тыла струи отдельные капли деформируются и растекаются на ней, формируя новый рельеф.

Трибологические испытания образцов после электрического взрыва титановой фольги с карбидом кремния показали, что глубина трека износа исходного образца ВК10КС составляет 58 мкм, а после ЭВЛ титановой фольги с порошком из карбида кремния – 4,11 мкм (рис. 5). Площадь трека износа исходного образца составляет 12 921 мкм², а после ЭВЛ титановой фольгой с карбидом кремния – 373 мкм² (рис. 5).

Коэффициент трения (μ) образцов, обработанных ЭВЛ карбидом кремния с использованием титановой фольги, составляет 0,185, исходных образцов – 0,41.

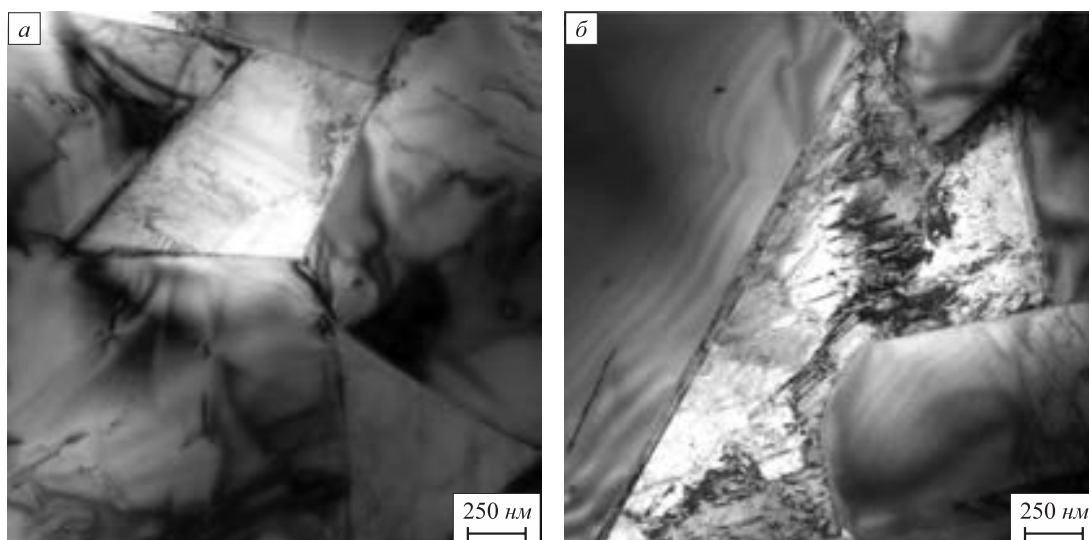


Рис. 4. Структура сплава ВК10КС после электровзрывной обработки титаном с карбидом кремния:
а – поверхностный слой; б – на расстоянии 10 мкм от поверхности

Fig. 4. Structure of VK10KS alloy after electro-explosive treatment with titanium and silicon carbide:
а – surface layer; б – at a distance of 10 microns from the surface

Очевидно, что небольшой износ упрочненной поверхности связан с образованием на поверхности твердого сплава ВК10КС карбидов типа TiC , W_2C , а также силицида вольфрама WSi_2 с большей твердостью, чем у карбида вольфрама WC .

Выводы

В результате обработки на поверхности твердого

сплава ВК10КС формируются новые мелкодисперсные высокотвердые фазы (TiC , W_2C , WSi_2), которые состоят из элементов основного материала и взрывааемых проводников, обладают высокой энергией связи решетки, высокой температурой плавления и твердостью. Обработанные образцы обладают повышенной износостойкостью по сравнению с исходным состоянием, коэффициенты трения упрочненных поверхностей составляют 0,185, исходной поверхности – 0,41.

Исследованием кобальтовой связующей в зоне термического влияния после многокомпонентного ЭВЛ выявлено, что она дополнительно легируется вольфрамом, углеродом, титаном, кремнием, входящими в состав взрывааемых материалов и основного материала. Дополнительное легирование кобальтовой связующей положительно повлияет на эксплуатационную стойкость вольфрамокобальтовых твердых сплавов в целом из-за ее стабилизации. Просвечивающей электронной микроскопией выявлены изменения, возникающие в кобальтовой фазе при электровзрывном легировании титаном с карбидом кремния. Помимо дополнительного легирования кобальтовой связующей выявлены деформационные линии скольжения, дислокации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Табаков В.П., Чихранов А.В. Повышение работоспособности твердосплавного инструмента путем направленного выбора рациональных параметров состава износостойкого покрытия // СТИН. 2016. № 3. С. 14 – 18.
2. Oskolkova T.N. Wear resistant coating on tungsten carbide hard alloy // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2015. Vol. 91. Article 012020.
3. Tabakov V.P., Chikhranov A.V. Selecting the composition of wear-resistant coatings // Russian Engineering Research. 2018. Vol. 38. No. 2. P. 105 – 109.

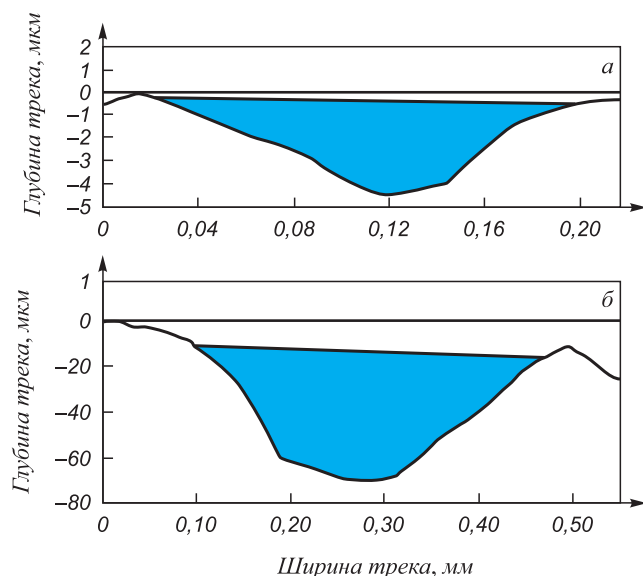


Рис. 5. Профиль и площадь (выделена цветом) трека износа образцов после электровзрывного легирования титаном с карбидом кремния SiC (а) и в спеченном состоянии (б)

Fig. 5. Profile and area (highlighted in color) of the samples wear track after electro-explosive alloying with titanium and silicon carbide (а) and in the sintered state (б)

4. Осколкова Т.Н., Глезер А.М. Современное состояние научной проблемы поверхностного упрочнения карбидовольфрамовых твердых сплавов (обзор) // Изв. вуз. Черная металлургия. 2017. Т. 47. № 12. С. 980 – 991.
5. Табаков В.П., Худобин Л.В. Повышение работоспособности твердосплавного инструмента путем направленного выбора механических свойств слоев многослойного покрытия с учетом функциональных параметров процесса резания // Упрочняющие технологии и покрытия. 2018. Т. 14. № 9 (165). С. 414 – 418.
6. Верещака А.А., Табаков В.П. Исследование влияния архитектуры многослойного покрытия на работоспособность твердосплавного инструмента // Упрочняющие технологии и покрытия. 2019. Т. 15. № 9 (177). С. 427 – 429.
7. Волхонский А.О., Блинков И.В., Аникин В.Н., Белов Д.С., Сергеевич В.С. Упрочнение твердосплавного лезвийного инструмента, используемого для резания труднообрабатываемых титановых сплавов и хромоникелевых сталей, многослойными наноструктурными покрытиями // Изв. вуз. Цветная металлургия. 2015. № 5. С. 64 – 73.
8. Yuan J.H., Ma C.W., Yang S.L., Yu Z.S., Li H. Improving the wear resistance of HVOF sprayed WC–Co coatings by adding submicron-sized WC particles at the splats' interfaces // Surface & Coatings Technology. 2016. Vol. 285. P. 17 – 23.
9. Аникин В.Н., Пьянов А.А. Основные закономерности нанесения алюминия на твердый сплав при получении оксидного покрытия // Упрочняющие технологии и покрытия. 2015. № 1 (121). С. 26 – 31.
10. Табаков В.П., Сизов С.В. Повышение работоспособности твердосплавного режущего инструмента путем направленного выбора механических свойств функциональных слоев многослойного покрытия // Вестник МГТУ Станкин. 2017. № 4 (43). С. 16 – 21.
11. Oskolkova T.N. A new technology for producing carbide alloys with gradient structure // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2015. Vol. 91. Article 012019.
12. Богодухов С.И., Козик Е.С., Свиденко Е.В., Игнатюк В.Д. Термическая обработка неперетачиваемых пластин из твердого сплава T15K6 непрерывным лазерным излучением // Упрочняющие технологии и покрытия. 2019. Т. 15. № 1 (169). С. 26 – 30.
13. Сизов С.В., Табаков В.П. Моделирование воздействия импульсной лазерной обработки на композицию «твердосплавная основа – износостойкое покрытие» // Вестник машиностроения. 2019. № 6. С. 80 – 84.
14. Богодухов С.И., Козик Е.С., Свиденко Е.В. Исследование влияния температурных полей нагрева при непрерывной лазерной обработке на эксплуатационные свойства пластин твердого сплава T15K6 // Изв. вуз. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2018. № 2. С. 76 – 84.
15. Осколкова Т.Н., Глезер А.М. Износостойкие покрытия на WC–Co твердых сплавах, синтезируемые концентрированными потоками энергии // Материаловедение. 2018. № 6. С. 21 – 30.
16. Пинахин И.А., Черниговский В.А., Брачихин А.А., Ягмуров М.А., Сугаров Х.Р. Исследование физико-механических свойств твердых сплавов BK6, BK8 и T5K10, прошедших объемное импульсное лазерное упрочнение // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 3. С. 37 – 40.
17. Zhang F.G., Zhu X.P., Lei M.K. Surface characterization and tribological properties of WC–Ni cemented carbide irradiated by high intensity pulsed electron beam // Vacuum. 2017. Vol. 137. P. 119 – 124.
18. Tyurin A., Nagavkin S., Malikov A., Orishich A. Microstructure of WC–Co hard alloy surface after laser treatment // Surface Engineering. 2015. Vol. 31. No. 1. P. 74 – 77.
19. Zhang F.G. Dry sliding wear mechanism of WC–13Ni hard alloy irradiated by high-intensity pulsed electron beam // Tribology Letters. 2017. Vol. 65. No. 4. Article 143.
20. Пинахин И.А., Черниговский В.А., Брачихин А.А., Ягмуров М.А., Сугаров Х.Р. Особенности изнашивания твердого сплава BK8, прошедшего объемное импульсное лазерное упрочнение (ОИЛУ), в производственных условиях // Трение и износ. 2017. Т. 38. № 2. С. 86 – 91.
21. Пинахин И.А., Черниговский В.А., Брачихин А.А., Ягмуров М.А. Повышение износостойкости твердых сплавов BK6, BK8, T5K10, T15K6 методом объемного импульсного лазерного упрочнения // Трение и износ. 2015. Т. 36. № 4. С. 429 – 432.
22. Осколкова Т.Н., Будовских Е.А., Горюшкин В.Ф. Особенности структурообразования поверхностного слоя при электровзрывном легировании карбидовольфрамового твердого сплава // Изв. вуз. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2012. № 3. С. 46 – 50.
23. Lisovsky A.F. Physico-chemical bases of forming nanostructures in the binding phase of cemented carbides – In book: Proc. Sci. Powder Metal 1998, World Congress and Exhibition, 18–22 October 1998, Granada, Spain, in 4 vols., Hard Materials, vol. 4. – London: EPMA, P. 115 – 118.
24. Чернявский К.С., Туманов В.И., Конюхова Л.А. и др. Распространение трещин в структуре сплавов WC–Co при различных видах нагружения. Исследование и разработка твердых сплавов. – В кн.: Науч. тр. ВНИИТС. – М.: Металлургия, 1988. С. 24 – 32.
25. Lisovsky A.F., Tkachenko N.V. Composition and structure of cemented carbides produced by MMI-process // Int. Journal of Powder Metallurgy. 1991. No. 3. P. 157 – 161.

Поступила в редакцию 22 июня 2020 г.

После доработки 1 сентября 2020 г.

Принята к публикации 26 октября 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. Vol. 63. No. 11-12, pp. 922–928.

INFLUENCE OF PULSE-PLASMA MODIFICATION WITH TITANIUM AND SILICON CARBIDE OF THE SURFACE OF HARD VK10KS ALLOY ON ITS STRUCTURE AND PROPERTIES

T.N. Oskolkova¹, A.S. Simachev¹, S.I. Yares'ko²

¹ Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Kemerovo Region - Kuzbass, Russia

² Samara Branch of the P.N. Lebedev Physical Institute RAS, Samara, Russia

Abstract. Electro-explosive alloying as a method of pulse-plasma treatment consists in accumulation of energy by a battery of pulsed capacitors and its subsequent discharge for 100 μs through a conductor in form of titanium foil with silicon carbide powder, while conductor is under explosive destruction. Method of electro-explosive alloying of tungsten-cobalt hard alloy includes melting of surface and its saturation

with explosion products, followed by self-hardening by removing heat deep into the material and environment. On the surface of VK10KS hard alloy, the coating was obtained with thickness of up to 15 – 20 microns with nanohardness of 26,000 MPa. Using X-ray phase analysis and scanning electron microscopy, it has been established that new phases of TiC, W₂C, (W, Ti)C_{1-x}, WSi₂ with high hardness were formed in the surface layer. As a result, friction coefficient decreased to 0.18 compared to the initial 0.41. Investigations with transmission electron microscopy have revealed changes during electro-explosive alloying that occur in surface carbide and near-surface cobalt phases. Dislocations accumulations were found in the carbide phase. In cobalt binder, deformation bands (slip bands), single dislocations, and finely dispersed precipitates of tungsten carbides were revealed. This change

can be explained by stabilization of cubic modification of cobalt, crystal lattice of which has a large number of slip planes upon deformation and greater ability to harden in comparison with hexagonal modification of cobalt. Additional alloying with cobalt binder in heat affected zone after pulse-plasma treatment have a positive effect on the service life of tungsten-cobalt hard alloys as a whole due to their stabilization.

Keywords: pulse-plasma processing, tungsten-cobalt hard alloys, nanohardness, wear resistance, explosive conductor, microstructure, electro-explosive alloying, surface hardening, roughness, cobalt binder.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-11-12-922-928

REFERENCES

1. Tabakov V.P., Chikhranov A.V. Improving performance of carbide tools by targeted selection of rational parameters of wear-resistant coating composition. *STIN*. 2016, no. 3, pp. 14–18. (In Russ.).
2. Oskolkova T.N. Wear resistant coating on tungsten carbide hard alloy. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2015, vol. 91, article 012020.
3. Tabakov V.P., Chikhranov A.V. Selecting the composition of wear-resistant coatings. *Russian Engineering Research*. 2018, vol. 38, no. 2, pp. 105–109.
4. Oskolkova T.N., Glezer A.M. Current state of the scientific problem of WC – Co hard alloys surface hardening (Review). *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017, vol. 47, no. 12, pp. 980–991. (In Russ.).
5. Tabakov V.P., Khudobin L.V. Improving performance of carbide tools by targeted selection of mechanical properties of the multi-layer coating layers according to functional parameters of cutting process. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya*. 2018, vol. 14, no. 9 (165), pp. 414–418. (In Russ.).
6. Vereshchaka A.A., Tabakov V.P. Influence of multilayer coating architecture on carbide performance. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya*. 2019, vol. 15, no. 9 (177), pp. 427–429. (In Russ.).
7. Volkonskii A.O., Blinkov I.V., Anikin V.N., Belov D.S., Sergevin V.S. Hardening the hard-alloy edge tool used for cutting of tough-to-machine titanium alloys and chromium-nickel steels with multilayered nanostructured coatings. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2015, vol. 56, no. 6, pp. 633–641.
8. Yuan J.H., Ma C.W., Yang S.L., Yu Z.S., Li H. Improving the wear resistance of HVOF sprayed WC-Co coatings by adding submicron-sized WC particles at the splats' interfaces. *Surface & Coatings Technology*. 2016, vol. 285, pp. 17–23.
9. Anikin V.N., P'yanov A.A. Main regularities of aluminum deposition on hard alloy during production of oxide coating. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya*. 2015, no. 1 (121), pp. 26–31. (In Russ.).
10. Tabakov V.P., Sizov S.V. Improving the performance of carbide cutting tools by targeted selection of mechanical properties of multilayer coating functional layers. *Vestnik MGTU Stankin*. 2017, no. 4 (43), pp. 16–21. (In Russ.).
11. Oskolkova T.N. A new technology for producing carbide alloys with gradient structure. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2015, vol. 91, article 012019.
12. Bogodukhov S.I., Kozik E.S., Svidenko E.V., Ignatyuk V.D. Heat treatment of throwaway tips made of T15K6 hard alloy by continuous laser. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya*. 2019, vol. 15, no. 1 (169), pp. 26–30. (In Russ.).
13. Sizov S.V., Tabakov V.P. Modeling impact of pulsed laser treatment on the “Carbide Base – Wear Resistant Coating” composition. *Vestnik mashinostroeniya*. 2019, no. 6, pp. 80–84. (In Russ.).
14. Bogodukhov S.I., Kozik E.S., Svidenko E.V. Influence of temperature fields of heating during continuous laser processing on operational properties of T15K6 hard alloy tips. *Izv. vuz. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya*. 2018, no. 2, pp. 76–84. (In Russ.).
15. Oskolkova T.N., Glezer A.M. Wear-resistant coatings on WC–CO hard alloys synthesized by concentrated energy flows. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2019, vol. 10, no. 1, pp. 146–154.
16. Pinakhin I.A., Chernigovskii V.A., Bratsikhin A.A., Yagmurov M.A., Sugarov Kh.R. Investigation into physico-mechanical properties of VK6, VK8 and T5K10 hard alloys after volumetric pulsed laser hardening. *Inorganic Materials*. 2018, vol. 54, no. 15, pp. 1487–1490.
17. Zhang F.G., Zhu X.P., Lei M.K. Surface characterization and tribological properties of WC-Ni cemented carbide irradiated by high intensity pulsed electron beam. *Vacuum*. 2017, vol. 137, pp. 119–124.
18. Tyurin A., Nagavkin S., Malikov A., Orishich A. Microstructure of WC–Co hard alloy surface after laser treatment. *Surface Engineering*. 2015, vol. 31, no. 1, pp. 74–77.
19. Zhang F.G. Dry sliding wear mechanism of WC-13Ni hard alloy irradiated by high-intensity pulsed electron beam. *Tribology Letters*. 2017, vol. 65, no. 4, pp. 143.
20. Pinakhin I.A., Chernigovskii V.A., Bratsikhin A.A., Yagmurov M.A., Sugarov H.R. Peculiar properties of BK-8 hard alloy wear after volumetric laser pulsed hardening under production conditions. *Journal of Friction and Wear*. 2017, vol. 38, no. 2, pp. 104–107.
21. Pinakhin I.A., Chernigovskii V.A., Bratsikhin A.A., Yagmurov M.A. Improvement of wear resistance of VK6, VK8, T5K10, and T15K6 hard alloys by volume pulsed laser hardening. *Journal of Friction and Wear*. 2015, vol. 36, no. 4, pp. 330–333.
22. Oskolkova T.N., Budovskikh E.A., Goryushkin V.F. Features of structure formation of the surface layer in the course of electro-explosive alloying tungsten carbide hard alloy. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2014, vol. 55, no. 2, pp. 196–200.
23. Lisovsky A.F. Physico-chemical bases of forming nanostructures in the binding phase of cemented carbides. In: *Proc. Sci. Powder Metal 1998, World Congress and Exhibition, 18–22 October 1998, Granada, Spain, in 4 vols., Hard Materials*, vol. 4. London: EPMA, pp. 115–118.
24. Chernyavskii K.S., Tumanov V.I., Konyukhova L.A. etc. Crack propagation in structure of WC-Co alloys under different types of loading. In: *Nauch. tr. VNIITS* [Scientific Papers of VTIITS]. Moscow: Metallurgiya, 1988, pp. 24–32. (In Russ.).
25. Lisovsky A.F., Tkachenko N.V. Composition and structure of cemented carbides produced by MMI-process. *Int. Journal of Powder Metallurgy*. 1991, no. 3, pp. 157–161.

Acknowledgements. The authors are grateful to E.A. Budovskikh, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Natural Sciences named after V.M. Finkel for the opportunity to conduct the experiment.

Information about the authors:

T.N. Oskolkova, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair “Metal Forming and Metal Science. EVRAZ ZSMK” (osolkova@kuz.ru)

A.S. Simachev, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair “Metal Forming and Metal Science. EVRAZ ZSMK” (simachev_as@mail.ru)

S.I. Yares'ko, Dr. Sci. (Eng.), Academic Secretary (yaresko@fan.smr.ru)

Received June 22, 2020
Revised September 1, 2020
Accepted October 26, 2020

УДК 621.793

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ МИКРОДУГОВОЙ ЦЕМЕНТАЦИИ И БОРИРОВАНИЯ СТАЛИ НА СТРОЕНИЕ ДИФфуЗИОННОГО СЛОЯ

Домбровский Ю.М., д.т.н., профессор кафедры

«Физическое и прикладное материаловедение» (yurimd@mail.ru)

Степанов М.С., к.т.н., доцент кафедры «Управление

качеством» (stepanovms@yandex.ru)

Донской государственный технический университет

(344010, Россия, Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1)

Аннотация. Интенсификация цементации и борирования стальных деталей достигается с помощью микродугового поверхностного легирования. Для цементации детали погружают в угольный порошок с последующим пропусканием электрического тока. Для одновременно-го борирования используется обмазка, содержащая диффузант. Ускорение диффузии достигается с помощью воздействия микродуговых разрядов на поверхность стали. Целью работы являлось исследование влияния параметров диффузии на толщину, структуру и фазовый состав покрытий. Образцы изготавливали из стали 20. Поверхностная плотность тока составляла 0,45 – 0,53 А/см², продолжительность процесса 2 – 8 мин. В начале нагрева температура образцов возрастает, а затем стабилизируется на уровне 930 – 1250 °С из-за прекращения микродугообразования при выгорании угольных частиц. После цементации на поверхности образуется эвтектидная смесь, далее расположена зона с феррито-перлитной структурой, переходящая в исходную структуру. Наибольшая толщина слоя (60 – 390 мкм) достигается через 6 – 7 мин нагрева и далее не увеличивается из-за снижения углеродного потенциала при выгорании угольных частиц. При борировании получена аналогичная зависимость: наибольшая толщина слоя (60 – 340 мкм) достигается через 6 – 7 мин и далее не увеличивается из-за истощения источника диффузанта в обмазке. При плотности тока 0,45 А/см² слой состоит из основы (дисперсной феррито-карбидной смеси), в которой расположены мелкодисперсные включения боридов железа и карбида бора. При плотности тока 0,49 и 0,53 А/см² слой имеет гетерогенную структуру, в основе расположены участки высокотвердой боридной эвтектики. При большой плотности тока диффузия углерода и бора по границам зерен образует тройную эвтектику Fe–C–B. При меньшей плотности тока температура поверхности ниже температуры образования эвтектики, поэтому гетерогенная структура покрытия не формируется. Полученные результаты позволяют выбирать режимы микродугового нагрева для получения требуемых параметров диффузионного слоя.

Ключевые слова: поверхностное упрочнение, диффузионное поверхностное насыщение, микродуговое поверхностное легирование, микродуговая цементация и борирование, микроструктура диффузионного слоя, толщина диффузионного слоя, фазовый состав.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-11-12-929-934

ВВЕДЕНИЕ

Цементация и борирование широко применяются в современном машиностроении с целью повышения поверхностной твердости и износостойкости стальных изделий [1 – 5].

Традиционные процессы диффузионного насыщения стали углеродом, хромом, бором и другими легирующими элементами имеют большую продолжительность. В настоящей работе предложены методы интенсификации таких процессов, основанные на использовании электрофизического воздействия на материал [6 – 17]. Одним из таких методов является микродуговое поверхностное легирование, при котором изделие погружают в металлический контейнер, заполняемый свободным насыпом угольным порошком с размером частиц 0,4 – 0,6 мм, после чего пропускают электрический ток в цепи источник питания – контейнер – порошок – стальное изделие [18 – 22].

Насыпная плотность порошковой среды составляла 0,81 г/см³, а коэффициент заполнения контейнера частицами угля – 51 % (по объему).

Протекание тока в угольном порошке приводит к образованию в нем микродуговых разрядов, которые концентрируются вокруг изделия с образованием микродугового ореола. Это способствует быстрому нагреву изделия. Установлено, что основным фактором, влияющим на процесс микродугового нагрева, является плотность электрического тока на поверхности стали, определен рациональный интервал его значений: от 0,4 до 0,6 А/см². При меньшей плотности тока не обеспечивается образование микродугового ореола вокруг изделия, при большей – возможно образование макродут и оплавление обрабатываемой поверхности.

В результате термического разложения угольного порошка в контейнере образуется насыщающая атмосфера на основе оксида углерода СО и поэтому при микродуговом легировании всегда происходит науглероживание поверхности стали. Для одновременного диффузионного насыщения углеродом и другими легирующими элементами с целью получения многокомпонентных покрытий на обрабатываемую поверхность предварительно наносится обмазка, содержащая необ-

ходимый диффузانت. В работах [18 – 22] доказана возможность применения этого метода для ускоренного формирования высокотвердых износостойких покрытий на стали, однако в ранее проведенных исследованиях не учитывалось влияние технологических параметров микродугового нагрева на насыщение.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния параметров микродуговой цементации и борирования стали на толщину, структуру и фазовый состав диффузионного слоя.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводили на экспериментальной установке по методике работ [18 – 22]. Использовали образцы из стали 20 длиной 60 мм и диам. 12 мм. Образцы погружали на половину длины в металлический контейнер, который затем заполняли свободным насыпом порошком каменного угля (антрацита) марки 1АВ ГОСТ 25543 – 2013 с размером частиц 0,4 – 0,6 мм и далее пропускали электрический ток. Для измерения и регистрации температуры образцов в процессе диффузионного насыщения к их поверхности приваривали термопару типа платина – платинородий, которую подключали к мультиметру АРРА-305, соединенному с персональным компьютером.

Плотность тока на поверхности образцов увеличивали от 0,45 до 0,53 А/см² с интервалом 0,04 А/см². Продолжительность процесса изменяли в интервале от 2 до 8 мин.

Для борирования использовали обмазку на основе электропроводного геля «Унигель», содержащую 50 % (по объему) борной кислоты Н₃ВО₃.

Микроструктурный анализ диффузионного слоя выполняли с помощью микроскопов МИМ-7 и Neophot-21 на поперечных шлифах, протравленных реактивом Ржешотарского. Микротвердость измеряли в соответствии с ГОСТ 9450 – 76 микротвердомером ПМТ-3 при нагрузках на индентор 0,490 и 0,196 Н.

Рентгеновский фазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-8 в Со-излучении.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основным фактором, определяющим результаты диффузионного насыщения стали, является температура процесса. Измерение температуры образцов при микродуговом нагреве показало, что она зависит от поверхностной плотности тока и продолжительности процесса. Кривые нагрева представлены на рис. 1.

После подачи питающего напряжения температура поверхности образцов монотонно возрастает (за исключением интервала 200 – 270 °С, в котором скорость нагрева снижается в связи с протеканием эндотермических процессов в угольном порошке [23]), а затем постепенно стабилизируется из-за прекращения микро-

дугообразования в порошковой среде в результате выгорания угольных частиц, прилегающих к образцу. При увеличении поверхностной плотности тока от 0,45 до 0,53 А/см² скорость нагрева и уровень стабилизации температуры возрастают с 6 до 8 °С/с и с 930 до 1250 °С соответственно.

Микроструктурный анализ образцов показал, что на их поверхности образуется цементованный слой в виде эвтектоидной смеси микротвердостью 3,0 – 3,2 ГПа. Далее расположена зона с феррито-перлитной структурой, переходящая в исходную структуру.

При микродуговом нагреве толщина x науглероженного слоя увеличивается до значений, зависящих от поверхностной плотности тока, что объясняется ее определяющим влиянием на температуру процесса диффузионного насыщения. Наибольшая толщина слоя достигается через 6 – 7 мин нагрева и находится в интервале от 60 до 390 мкм при увеличении плотности тока от 0,45 до 0,53 А/см². Дальнейшее увеличение продолжительности нагрева практически не приводит к росту толщины слоя, что может быть связано со снижением углеродного потенциала в результате постепенного выгорания угольных частиц (рис. 2, 3).

Для проверки этого предположения была определена концентрация углерода на поверхности образцов на различных этапах микродугового нагрева. С этой целью с поверхности образцов на глубину 0,1 мм был снят слой стружки, которую затем подвергали химическому анализу по стандартной методике [24]. Определено, что уже через 4 мин микродугового нагрева при значениях плотности тока 0,45, 0,49 и 0,53 А/см² концентрация углерода на поверхности образцов достигает максимальных значений 0,71, 0,78 и 0,86 % (по массе) соответственно (рис. 4). При дальнейшем увеличении продолжительности микродугового нагрева поверхностная концентрация углерода постепенно снижается.

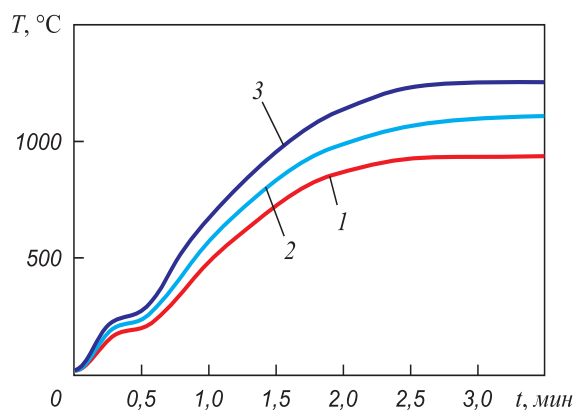


Рис. 1. Зависимость температуры T поверхности образца от продолжительности t микродугового нагрева при плотностях j тока 0,45 (1), 0,49 (2) и 0,53 (3) А/см²

Fig. 1. Dependence of the sample surface temperature T on duration of microarc heating t at values of current density j of 0.45 (1), 0.49 (2) and 0.53 (3) А/см²

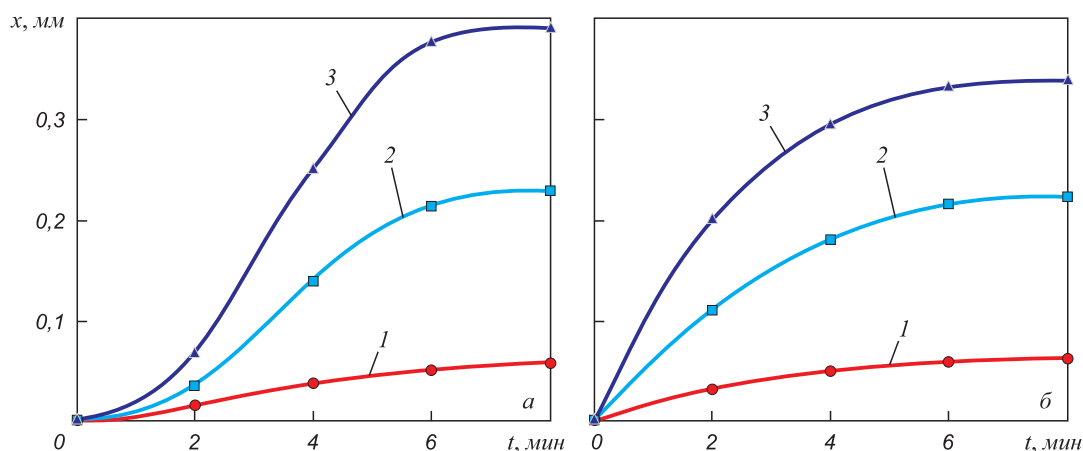


Рис. 2. Толщина науглероженного (а) и борированного (б) слоя на стали 20 в зависимости от продолжительности микродугового нагрева при поверхностной плотности j тока 0,45 (1), 0,49 (2) и 0,53 (3) А/см²

Fig. 2. Thickness of the carbonized (a) and borided (б) layer on 20 steel, depending on duration of microarc heating at the surface density j of 0.45 (1), 0.49 (2) and 0.53 (3) A/cm²

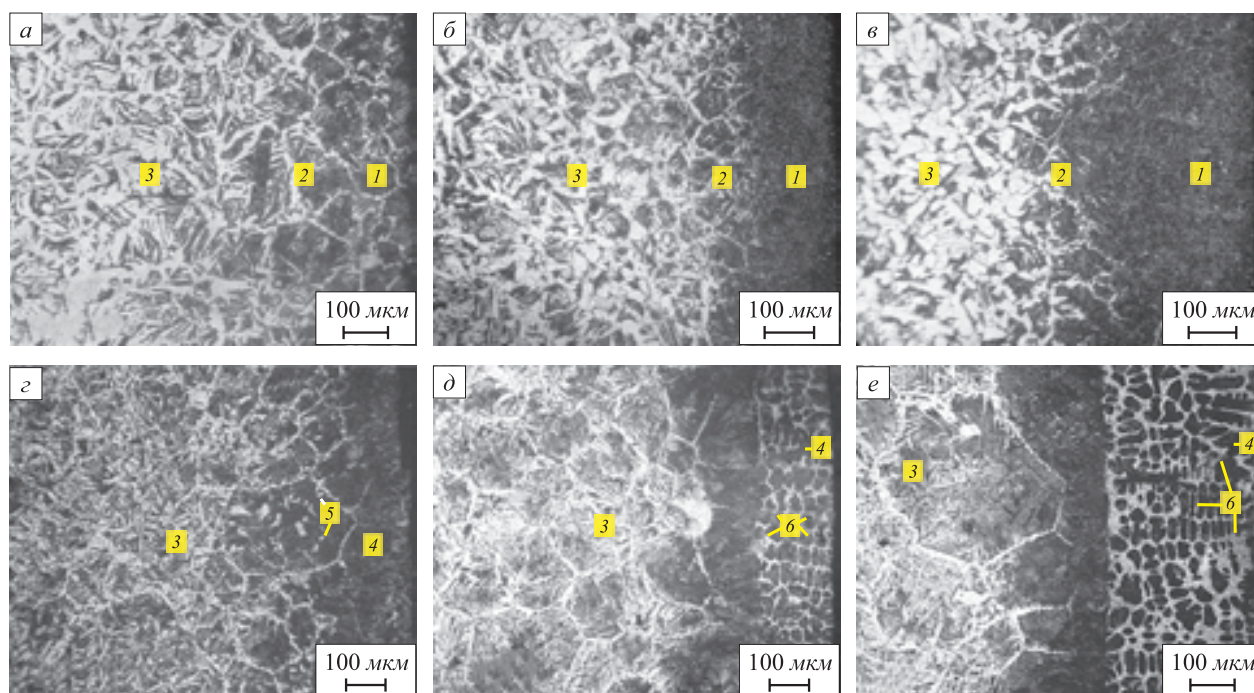


Рис. 3. Микроструктура поверхностного слоя на стали 20 после микродуговой цементации (а – е) и борирования (з – е) в течение 6 мин при плотности электрического тока на поверхности образцов:

а, з – 0,45 А/см²; б, д – 0,49 А/см²; в, е – 0,53 А/см²; 1 – эвтектоидная смесь; 2 – феррито-перлитная структура; 3 – исходная структура; 4 – дисперсная феррито-карбидная смесь; 5 – дисперсные включения высокотвердых фаз; 6 – участки боридной эвтектики

Fig. 3. Microstructure of the surface layer on 20 steel after microarc carburizing (a – e) and boriding (z – e) for 6 min on the surface of the samples at electric current density:

а, з – 0.45 A/cm²; б, д – 0.49 A/cm²; в, е – 0.53 A/cm²; 1 – eutectoid mixture; 2 – ferrite-perlite structure; 3 – initial structure; 4 – dispersed ferrite-carbide mixture; 5 – dispersed inclusions of hard phases; 6 – boride eutectic sections

Этим объясняется обнаруженный характер зависимости толщины цементованного слоя от продолжительности процесса насыщения.

При микродуговом борировании зависимость толщины диффузионного слоя от продолжительности процесса имеет аналогичный характер: до 6 – 7 мин нагрева толщина диффузионного слоя возрастает до зна-

чений, зависящих от поверхностной плотности тока. Наибольшая толщина слоя достигается через 6 – 7 мин нагрева и находится в интервале от 60 до 340 мкм при увеличении плотности тока от 0,45 до 0,53 А/см². Дальнейший нагрев практически не увеличивает толщину слоя из-за истощения источника диффузанта в обзаке (рис. 2).

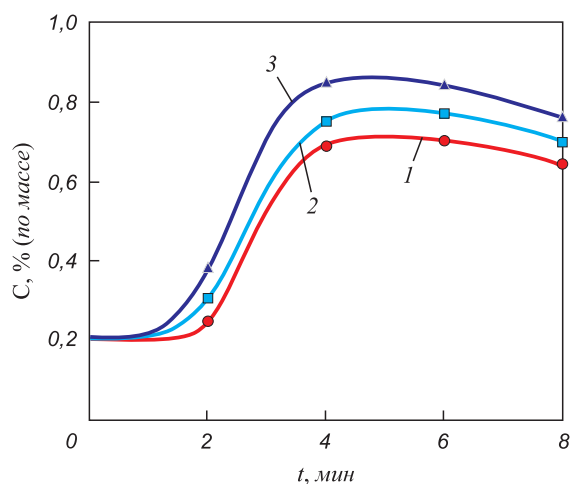


Рис. 4. Концентрация углерода в поверхностном слое образцов в зависимости от продолжительности микродугового нагрева при поверхностной плотности j тока 0,45 (1), 0,49 (2) и 0,53 (3) А/см²

Fig. 4. Carbon concentration in the samples surface layer depending on duration of microarc heating at surface density of current j of 0.45 (1), 0.49 (2) and 0.53 (3) А/см²

Микроструктура борированного слоя зависит от параметров микродугового нагрева.

При поверхностной плотности тока 0,45 А/см² образуется диффузионный слой, состоящий из основы в виде дисперсной феррито-карбидной смеси, в которой расположены мелкодисперсные включения высокотвердых фаз (рис. 3, з). Методом РФА они идентифицированы как бориды железа Fe_2B , а также карбид бора $\text{B}_{11,5}\text{C}_{2,85}$ с соотношением В:С, несколько отличающимся от нормальной стехиометрии карбида B_4C .

При поверхностной плотности тока 0,49 и 0,53 А/см² диффузионный слой имеет гетерогенную структуру: основа в виде дисперсной феррито-карбидной смеси, в которой расположены светлые участки боридной эвтектики микротвердостью 15,0 – 17,0 ГПа (рис. 3, д, е). Это объясняется тем, что в условиях одновременной диффузии углерода и бора по границам зерен при плотности тока 0,49 и 0,53 А/см² достигается температура образования в этих участках тройной эвтектики железо – углерод – бор (1100 °С, 2,9 % В, 1,5 % С) [25]. При микродуговом борировании с плотностью тока 0,45 А/см² температура поверхности образца остается ниже температуры образования боридной эвтектики и поэтому формирования гетерогенной структуры покрытия не происходит.

Полученные результаты позволяют выбирать режимы микродугового поверхностного легирования стальных изделий в зависимости от требуемых параметров диффузионного слоя.

При цементации для наиболее быстрого роста диффузионного слоя целесообразно использовать микродуговой нагрев с поверхностной плотностью тока 0,53 А/см², а толщину слоя регулировать продолжительностью процесса.

При борировании возможно регулирование как толщины покрытия, так и его структуры.

Поверхностная плотность тока 0,53 А/см² обеспечивает наиболее быстрый рост диффузионного слоя с гетерогенной структурой, содержащей участки высокотвердой боридной эвтектики, толщина этого слоя определяется продолжительностью насыщения. Такое покрытие может быть рекомендовано для деталей, работающих в условиях абразивного износа.

При поверхностной плотности тока 0,45 А/см² образуется борированный слой со структурой, содержащей мелкодисперсные включения высокотвердых фаз. Толщина слоя также определяется продолжительностью насыщения. Такое покрытие следует использовать для деталей, подвергающихся износу в условиях динамических ударных нагрузок.

Выводы

Температура стальных образцов при микродуговом нагреве после возрастания через 2 – 3 мин стабилизируется на уровнях от 930 до 1250 °С в зависимости от поверхностной плотности тока в диапазоне от 0,45 до 0,53 А/см². Микродуговой нагрев стали в порошке антрацита приводит к образованию цементованного слоя в виде эвтектоидной смеси микротвердостью 3,0 – 3,2 ГПа, толщина которого зависит от продолжительности процесса и поверхностной плотности тока. Наибольшая толщина цементованного слоя достигается через 6 – 7 мин нагрева и для указанных значений плотности тока находится в интервале от 60 до 390 мкм. Толщина диффузионного слоя после микродугового борирования зависит от продолжительности насыщения аналогичным образом, ее наибольшее значение находится в интервале от 60 до 340 мкм.

После борирования с поверхностной плотностью тока 0,45 А/см² диффузионное покрытие состоит из основы в виде дисперсной феррито-карбидной смеси, в которой расположены мелкодисперсные включения высокотвердых фаз: боридов железа Fe_2B и карбида бора $\text{B}_{11,5}\text{C}_{2,85}$. Такой режим рекомендуется для деталей, работающих в условиях абразивного износа.

После борирования с плотностью тока 0,49 и 0,53 А/см² диффузионное покрытие имеет гетерогенную структуру и состоит из основы в виде дисперсной феррито-карбидной смеси, в которой расположены участки высокотвердой боридной эвтектики. Такой режим рекомендуется для деталей, подвергающихся износу в условиях динамических ударных нагрузок.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ворошнин Л.Г., Менделеева О.Л., Сметкин В.А. Теория и технология химико-термической обработки: учеб. пособие. – М.: Новое знание; Минск: Новое знание, 2010. – 304 с.
2. Thermochemical Surface Engineering of Steels / Ed. E.J. Mittemeijer, M.A.J. Somers. – Woodhead Publishing, 2015. – 827 p.

3. Czerwinski Fr. Thermochemical Treatment of Metals. – INTECH Open Access Publisher, 2012. – 418 p.
4. Parrish G. Carburizing: Microstructures and Properties. – ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 1999. – 247 p.
5. Зинченко В.М. Инженерия поверхности зубчатых колес методами химико-термической обработки. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2001. – 303 с.
6. Берлин Е.В., Коваль Н.Н., Сейдман Л.А. Плазменная химико-термическая обработка стальных деталей. – М.: Техносфера, 2012. – 464 с.
7. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов / И.В. Суминов, П.Н. Белкин, А.В. Эпельфельд и др.; В 2-х т. – М.: Техносфера, 2011. – 464 с.
8. Prabhudev K.H. Handbook of Heat Treatment of Steels. – Tata McGraw-Hill Education, 1988. – 762 p.
9. Campos-Silva I., Martínez-Trinidad J., Doñu-Ruiz M.A., Rodríguez-Castro G., Hernández-Sánchez E., Bravo-Bárceñas O. Interfacial indentation test of FeB/Fe₂B coatings // Surface and Coatings Technology. 2012. Vol. 206. No. 7. P. 1809 – 1815.
10. Terakado K., Urao R., Ohmori M. Simultaneous plasma treatment for carburizing and carbonitriding using hollow cathode discharge // Metallurgical and Materials Transactions. 1996. Vol. 27. No. 2. P. 401 – 405.
11. Pehlivanurk N.Y., Inal O.T. Ion/plasma carburizing: theory and practice // Advanced Materials and Manufacturing Processes. 1988. Vol. 3. No. 4. P. 551 – 573.
12. Kulka M. Current Trends in Boriding. Techniques. Springer, 2019. – 293 p.
13. Kulka M., Makuch N., Dziarski P., Mikołajczak D., Przestacki D. Gradient boride layers formed by diffusion carburizing and laser boriding // Optics and Lasers in Engineering. 2015. Vol. 67. P. 163 – 175.
14. Kulka M., Makuch N., Pertek A., Piasecki A. Microstructure and properties of borocarbided and laser-modified 17CrNi6-6 steel // Optics and Laser Technology. 2012. Vol. 44. No. 4. P. 872 – 881.
15. Kulka M., Mikołajczak D., Makuch N., Dziarski P., Miklaszewski A. Wear resistance improvement of austenitic 316L steel by laser alloying with boron // Surface and Coatings Technology. 2016. Vol. 291. P. 292 – 313.
16. Kulka M., Makuch N., Pertek A. Microstructure and properties of laser-borided 41Cr4 steel // Optics and Laser Technology. 2013. Vol. 45. P. 308 – 318.
17. Campos-Silva I., Ortiz-Domínguez M., Lopez-Perrusquia N., Mene-ses-Amador A., Escobar-Galindo R., Martínez-Trinidad J. Characterization of AISI 4140 borided steels // Applied Surface Science. 2010. Vol. 256. No. 8. P. 2372 – 2379.
18. Степанов М.С., Домбровский Ю.М., Давидян Л.В. Структура, фазовый состав, механические свойства и износостойкость стали после микродугового борованадирования // Изв. вуз. Черная металлургия. 2019. Т. 62. № 6. С. 446 – 451.
19. Степанов М.С., Домбровский Ю.М., Давидян Л.В. Оценка механических свойств и природа упрочнения диффузионного слоя при микродуговом ванадировании стали // Изв. вуз. Черная металлургия. 2018. Т. 61. № 8. С. 625 – 630.
20. Степанов М.С., Домбровский Ю.М. Создание покрытий карбидного типа при микродуговом термодиффузионном вольфрамирании стали // Материаловедение. 2018. № 1. С. 20 – 25.
21. Степанов М.С., Домбровский Ю.М., Пустовойт В.Н. Микродуговое диффузионное насыщение стали углеродом и карбидообразующими элементами // Металловедение и термическая обработка. 2017. № 5. С. 45 – 49.
22. Домбровский Ю.М., Степанов М.С. Формирование покрытия карбидного типа при микродуговом ванадировании стали // Изв. вуз. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 4. С. 262 – 267.
23. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. – М.: Изд-во Московского государственного горного университета, 2003. – 556 с.
24. ГОСТ 22536.1 – 88. Сталь углеродистая и чугуны легированные. Методы определения общего углерода и графита. – М.: Стандартинформ. – 11 с.
25. Крукович М.Г., Прусаков Б.А., Сизов И.Г. Пластичность борированных слоев. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 384 с.

Поступила в редакцию 27 марта 2020 г.

После доработки 27 мая 2020 г.

Принята к публикации 29 июня 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. Vol. 63. No. 11-12, pp. 929-934.

IMPACT OF MICROARC CARBURIZING AND BORIDING OF STEEL ON DIFFUSION LAYER STRUCTURE

Yu.M. Dombrovskii, M.S. Stepanov

Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russia

Abstract. Intensification of carburizing and boriding of steel parts is achieved by microarc surface alloying. For carburizing, the parts are immersed in coal powder followed by electric current passing. For boriding, a coating with diffusant is used. Acceleration of diffusion is achieved by action of microarc discharges on the steel surface. The aim of this work was to study the effect of diffusion parameters on thickness, structure, and phase composition of coatings. The samples were made of 20 steel. Surface current density was 0.45 – 0.53 A/cm². Duration of the process was 2 – 8 min. At the beginning of heating, temperature of the samples increases, and then stabilizes at 930 – 1250 °C due to cessation of micro-formation during combustion of coal particles. After carburizing, a eutectoid mixture is formed on the surface, then, the zone with ferrite-perlite structure is located, which transfers into the original structure. The maximum layer thickness (60 – 390 microns) is reached after 6 – 7 min of heating and then does not increase due to a decrease in the carbon potential during combustion of coal particles. Similar relationship is obtained when boriding: the maximum layer thickness (60 – 340 microns) is reached after 6 – 7 min and then does not increase due to depletion of diffusant source in the coating. At cur-

rent density of 0.45 A/cm², the layer consists of a base (a dispersed ferrite-carbide mixture) containing fine inclusions of iron borides and boron carbide. At current densities of 0.49 and 0.53 A/cm², the layer has heterogeneous structure, with areas of high-hard boride eutectic located at the base. At high current density, diffusion of carbon and boron along the grain boundaries forms Fe–C–B triple eutectic. At lower current density, surface temperature is lower than eutectic formation temperature, so heterogeneous coating structure is not formed. The work results make it possible to choose modes of microarc heating to obtain the required parameters of diffusion layer.

Keywords: surface hardening of steel, diffusion surface saturation, microarc surface saturation, microarc carburizing and boriding, diffusion layer, microstructure, thickness, phase composition.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-11-12-929-934

REFERENCES

1. Voroshnin L.G., Mendeleva O.L., Smetkin V.A. *Teoriya i tekhnologiya khimiko-termicheskoi obrabotki: ucheb. posobie* [Theory and Technology of Chemical Heat Treatment: Manual]. Moscow; Minsk: Novoe znanie, 2010, 304 p. (In Russ.).
2. *Thermochemical Surface Engineering of Steels*. Mittemeijer E.J., Somers M.A.J. eds. Woodhead Publishing, 2015, 827 p.

3. Czerwinski Fr. *Thermochemical Treatment of Metals*. INTECH Open Access Publisher, 2012, 418 p.
4. Parrish G. *Carburizing: Microstructures and Properties*. ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 1999, 247 p.
5. Zinchenko V.M. *Inzheneriya poverkhnosti zubchatykh kolez metodami khimiko-termicheskoi obrabotki* [Engineering of Gears Surface by Chemical Heat Treatment]. Moscow: MG TU im. N.E. Bauman, 2001, 303 p. (In Russ.).
6. Berlin E.V., Koval' N.N., Seidman L.A. *Plazmennaya khimiko-termicheskaya obrabotka stal'nykh detalei* [Plasma Chemical Heat Treatment of Steel Parts]. Moscow: Tekhnosfera, 2012, 464 p. (In Russ.).
7. Suminov I.V., Belkin P.N., Epel'fel'd A.V. etc. *Plazmenno-elektroliticheskoe modifitsirovanie poverkhnosti metallov i splavov. V 2-kh t.* [Plasma-Electrolytic Modification of Surface of Metals and Alloys. In 2 vols.]. Moscow: Tekhnosfera, 2011, 464 p. (In Russ.).
8. Prabhudev K.H. *Handbook of Heat Treatment of Steels*. Tata McGraw-Hill Education, 1988, 762 p.
9. Campos-Silva I., Martinez-Trinidad J., Doñu-Ruiz M.A., Rodríguez-Castro G., Hernández-Sánchez E., Bravo-Bárcenas O. Interfacial indentation test of FeB/Fe₂B coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2012, vol. 206, no. 7. pp. 1809–1815.
10. Terakado K., Urao R., Ohmori M. Simultaneous plasma treatment for carburizing and carbonitriding using hollow cathode discharge. *Metallurgical and Materials Transactions*. 1996, vol. 27, no. 2, pp. 401–405.
11. Pehlivanurk N.Y., Inal O.T. Ion/Plasma Carburizing: Theory and Practice. *Advanced Materials and Manufacturing Processes*. 1988, vol. 3, no. 4, pp. 551–573.
12. Kulka M. *Current Trends in Boriding. Techniques*. Springer, 2019, 293 p.
13. Kulka M., Makuch N., Dziarski P., Mikołajczak D., Przestacki D. Gradient boride layers formed by diffusion carburizing and laser boriding. *Optics and Lasers in Engineering*. 2015, vol. 67, pp. 163–175.
14. Kulka M., Makuch N., Pertek A., Piasecki A. Microstructure and properties of borocarbured and laser-modified 17CrNi6-6 steel. *Optics and Laser Technology*. 2012, vol. 44, no. 4, pp. 872–881.
15. Kulka M., Mikołajczak D., Makuch N., Dziarski P., Miklaszewski A. Wear resistance improvement of austenitic 316L steel by laser alloying with boron. *Surface and Coatings Technology*. 2016, vol. 291, pp. 292–313.
16. Kulka M., Makuch N., Pertek A., Microstructure and properties of laser-borided 41Cr4 steel. *Optics and Laser Technology*. 2013, vol. 45, pp. 308–318.
17. Campos-Silva I., Ortiz-Domínguez M., Lopez-Perrusquia N., Meneses-Amador A., Escobar-Galindo R., Martínez-Trinidad J. Characterization of AISI 4140 borided steels. *Applied Surface Science*. 2010, vol. 256, no. 8, pp. 2372–2379.
18. Stepanov M.S., Dombrovskii Yu.M., Davidyan L.V. Structure, phase composition, mechanical properties and wear resistance of steel after microarc boriding and vanadation. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019, vol. 62, no. 6, pp. 446–451. (In Russ.).
19. Stepanov M.S., Dombrovskii Yu.M., Davidyan L.V. Evaluation of the mechanical properties of diffusion layer in the process of microarc steel vanadation. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2018, vol. 61, no. 8, pp. 625–630. (In Russ.).
20. Stepanov M.S., Dombrovskiy Yu.M. The formation of carbide coatings at the microarc thermomodification tungstenizing of steel. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2018, vol. 9, no. 4, pp. 703–708.
21. Stepanov M.S., Dombrovskii Yu.M., Pustovoi V.N. Micro-arc diffusion impregnation of steel with carbon and carbide-forming elements. *Metal Science and Heat Treatment*. 2017, vol. 59, no. 5-6, pp. 308–312.
22. Dombrovskii Yu.M., Stepanov M.S. Formation of carbide type coating in the process of microarc steel vanadation. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017, vol. 60, no. 4, pp. 262–267. (In Russ.).
23. Gyul'maliev A.M., Golovin G.S., Gladun T.G. *Teoreticheskie osnovy khimii ughya* [Theoretical Foundations of Coal Chemistry]. Moscow: Izd-vo Moskovskogo gosudarstvennogo gornogo universiteta, 2003, 556 p. (In Russ.).
24. GOST 22536.1 – 88. *Stal' uglerodistaya i chugun nelegirovannyy. Metody opredeleniya obshchego ugleroda i grafita* [GOST 22536.1 – 88. Carbon steel and unalloyed cast iron. Methods for determination of total carbon and graphite]. Moscow: Standartinform, 11 p. (In Russ.).
25. Krukovich M.G., Prusakov B.A., Sizov I.G. *Plastichnost' borirovannykh sloev* [Plasticity of Borided Layers]. Moscow: FIZMATLIT, 2010, 384 p. (In Russ.).

Information about the authors:

Yu.M. Dombrovskii, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair "Physical and Applied Material Science" (yurimd@mail.ru)

M.S. Stepanov, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair "Quality Management" (stepanovms@yandex.ru)

Received March 27, 2020

Revised May 27, 2020

Accepted June 29, 2020

УДК 669.1(075.8)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХРОМА ИЗ ОКСИДА Cr_2O_3

Кузнецов Ю.С., к.т.н., профессор кафедры «Материаловедение
и физико-химия материалов» (kuznetcovys@susu.ru)
Качурина О.И., к.х.н., доцент кафедры «Теоретическая и прикладная
химия» (kachurinaoi@susu.ru)

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

Аннотация. Выполнен термодинамический анализ восстановления хрома из его оксида в контактирующей с углеродом газовой фазе

$\text{H}_2\text{--H}_2\text{O--CO--CO}_2$. Окислительный потенциал (p_{O_2}) газовой фазы определяется двумя номограммами в координатах $\lg\left(\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}}\right) - T$ и $\lg\left(\frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2}}\right) - T$ с учетом условия нормировки $x_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{H}_2} + x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CO}} = 1$. При расчетах возможные параметры восстановления хрома из оксида Cr_2O_3 определены соотношением упругости диссоциации оксида и окислительного потенциала газовой фазы. В системе $\text{CO--CO}_2\text{--C}$ хром восстанавливается при температуре 1505 К, если $x_{\text{CO}} > 0,9995$. При этой температуре соединение Cr_2O_3 восстанавливается в водяном газе состава $x_{\text{H}_2} = 0,0186$, $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,28 \cdot 10^{-4}$, $x_{\text{CO}} = 0,9809$, $x_{\text{CO}_2} = 4,86 \cdot 10^{-4}$, для которого окислительный потенциал равен упругости диссоциации оксида: $\lg(p_{\text{O}_2})_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = -17,082$. При увеличении концентрации водорода от 0,0186 до 0,9900 окислительный потенциал водяного газа в контакте с углеродом уменьшается на четыре порядка: до $(\lg p_{\text{O}_2})_{\text{газ}} = -21,09$. Это должно приводить к существенному росту скорости восстановления. В такой газовой атмосфере возможно восстановление хрома при температуре 1230 К. Получить восстановительный водяной газ технологически просто и с меньшими затратами можно, например, при нагревании паров воды в контакте с углеродом. Показано, что при температуре 1500 К получается водяной газ со следами соединений H_2O и CO_2 с параметрами $x_{\text{H}_2} = 0,4999$, $x_{\text{CO}} = 0,4996$, $\lg\left(\frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2}}\right) = -3,12$, $\lg\left(\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}}\right) = -3,59$. Окислительный потенциал такого газа меньше, чем у оксида хрома, и эта разница существенно увеличивается с повышением температуры.

Ключевые слова: оксид хрома, восстановление, водяной газ, газификация углерода, окислительный потенциал.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-11-12-935-945

ВВЕДЕНИЕ

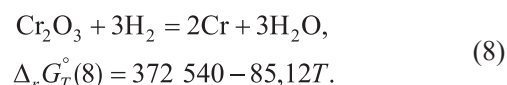
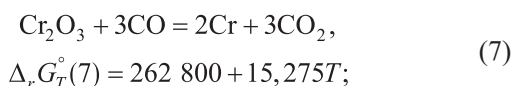
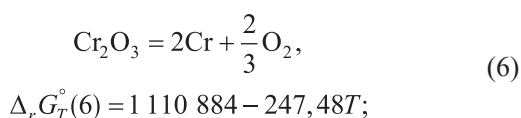
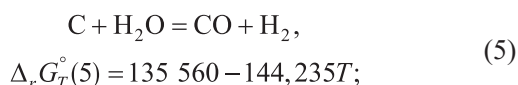
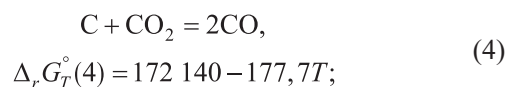
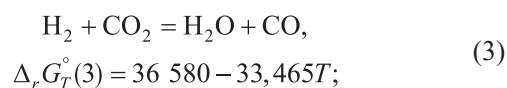
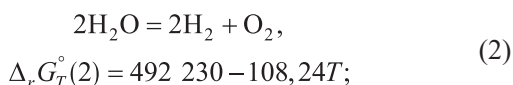
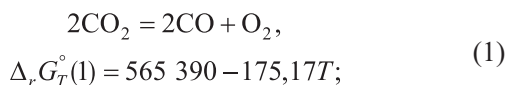
Хром технически важный металл. При переработке хромовых руд получают феррохром, используемые в производстве качественных сталей [1 – 4]. Оксид хрома применяют для получения керамики, металло-керамики, абразивного зерна (хромистый и хромтитанистый электрокорунд) и полировальных паст. Хром необходим для производства жаростойких нихромовых сплавов и карбидов хрома для защитных и декоративных покрытий. Производство металлического хрома в России составляет 15 – 17 тыс. т/год [5].

Существует несколько промышленных энергозатратных способов получения хрома: восстановление алюминием, кремнием и углеродом, электролиз растворов солей, разложение иодида хрома, восстановление оксида Cr_2O_3 водородом. Алумотермическое получение 99 %-ого хрома возможно при наличии дешевого алюминия и разработки надежного способа регулирования теплового режима экзотермического

(взрывоопасного) процесса. Восстановление кремнием, хотя и является экзотермическим процессом, требует проведения процесса в дуговой печи из-за получения тугоплавкого диоксида кремния. Электролитические технологии в сочетании с современными уникальными методами очистки «сырого» продукта используются для получения в промышленном масштабе металла чистотой до 99,995 %. Восстановление оксида хрома углеродом в электродуговой печи применяется для получения высокоуглеродистого хрома, используемого для производства специальных сплавов. Хром можно получать восстановлением оксида Cr_2O_3 и хлорида CrCl_3 водородом при температуре $T = 1500$ °С, щелочными металлами и магнием.

Большинство промышленных технологий по переработке горно-металлургического сырья для получения металлов и их сплавов базируется на газо-восстановительных процессах [6 – 8]. Основой используемых для восстановления металлов технологических газовых

смесей является водяной газ – четырехкомпонентная смесь $H_2-H_2O-CO-CO_2$. В настоящей работе представлены результаты анализа восстановления хрома из его оксида в атмосфере водяного газа в присутствии углерода. Термодинамический анализ выполнен с использованием справочной информации [9–14] для восьми реакций (здесь и далее $\Delta_r G_T^\circ$ – стандартные изменения энергии Гиббса, Дж):



ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИСТЕМЫ $H_2-H_2O-CO-CO_2-C$

При высоких температурах оксид углерода CO_2 и пары воды диссоциируют по реакциям (1) и (2). Следовательно, любая газовая смесь, содержащая оксиды CO_2 и H_2O , может характеризоваться окислительным потенциалом:

$$\lg[p_{O_2}, \text{ атм.}]_1 = 2\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right) + \lg K_p(1) =$$

$$= 2\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right) - \frac{29\,529}{T} + 9,149; \quad (9)$$

$$\lg[p_{O_2}, \text{ атм.}]_2 = 2\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right) + \lg K_p(2) =$$

$$= 2\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right) - \frac{25\,708}{T} + 5,653, \quad (10)$$

где p_{O_2} – равновесное давление кислорода в газовой смеси; K_p – константы равновесия реакций (1) и (2); x_{CO_2} , x_{CO} , x_{H_2O} , x_{H_2} – молярные доли компонентов газовой смеси.

Возможные параметры водяного газа и параметры восстановления оксидов металлов в сложных газовых системах можно представить множеством громоздких таблиц [6]. В работах [15, 16] эти параметры в отсутствии или присутствии углерода предложено представлять номограммами, характеризующими ключевые величины: $\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right)$, $\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right)$, p_{O_2} и T . Номограмма (рис. 1, а) (без штриховых линий изобар кислорода левее линии *mn*) характеризует системы $CO-CO_2$ с условием нормировки $x_{CO_2} + x_{CO} = 1$. Номограмма (рис. 1, б) (без линии *mn*) характеризует системы H_2-H_2O с условием нормировки $x_{H_2O} + x_{H_2} = 1$. Совокупность двух номограмм со всеми линиями определяет возможные системы $H_2-H_2O-CO-CO_2-C$ с условием нормировки $x_{H_2O} + x_{H_2} + x_{CO_2} + x_{CO} = 1$. Показанные штриховыми линиями изобары кислорода на рис. 1, а характеризуют параметры, реализующиеся в газовой фазе $H_2-H_2O-CO-CO_2$ в присутствии углерода. Количественная связь между номограммами определяется равновесием реакции (3) водяного газа:

$$K_3 = \frac{\frac{x_{CO}}{x_{H_2O}}}{\frac{x_{CO_2}}{x_{H_2}}} = K_3 \frac{x_{H_2}}{x_{H_2O}},$$

$$\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right) = \lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right) - \lg K_3. \quad (11)$$

Линии *mn* характеризуют параметры двух реакций газификации (4) и (5). Области на номограммах правее и выше этих линий определяют возможные состояния систем смеси $H_2-H_2O-CO-CO_2$ в отсутствие углерода в качестве самостоятельной фазы. Области на номограммах левее и ниже линий *mn* определяют возможные состояния равновесного с углеродом водяного газа только в присутствии углерода. Для примера результаты расчетов параметров таких систем при двух температурах представлены в табл. 1, 2. На номограммах линиями 1–8 показаны равновесные параметры восстановления некоторых оксидов. Результаты полного анализа восстановления оксидов железа (линии 1–3) приведены в работе [16].

СИСТЕМА $Cr_2O_3-Cr-CO-CO_2-C$

Расчетом совместного равновесия реакций (4) и (7) определяются параметры четырехфазной невариантной системы $Cr_2O_3-Cr-C-CO-CO_2$:

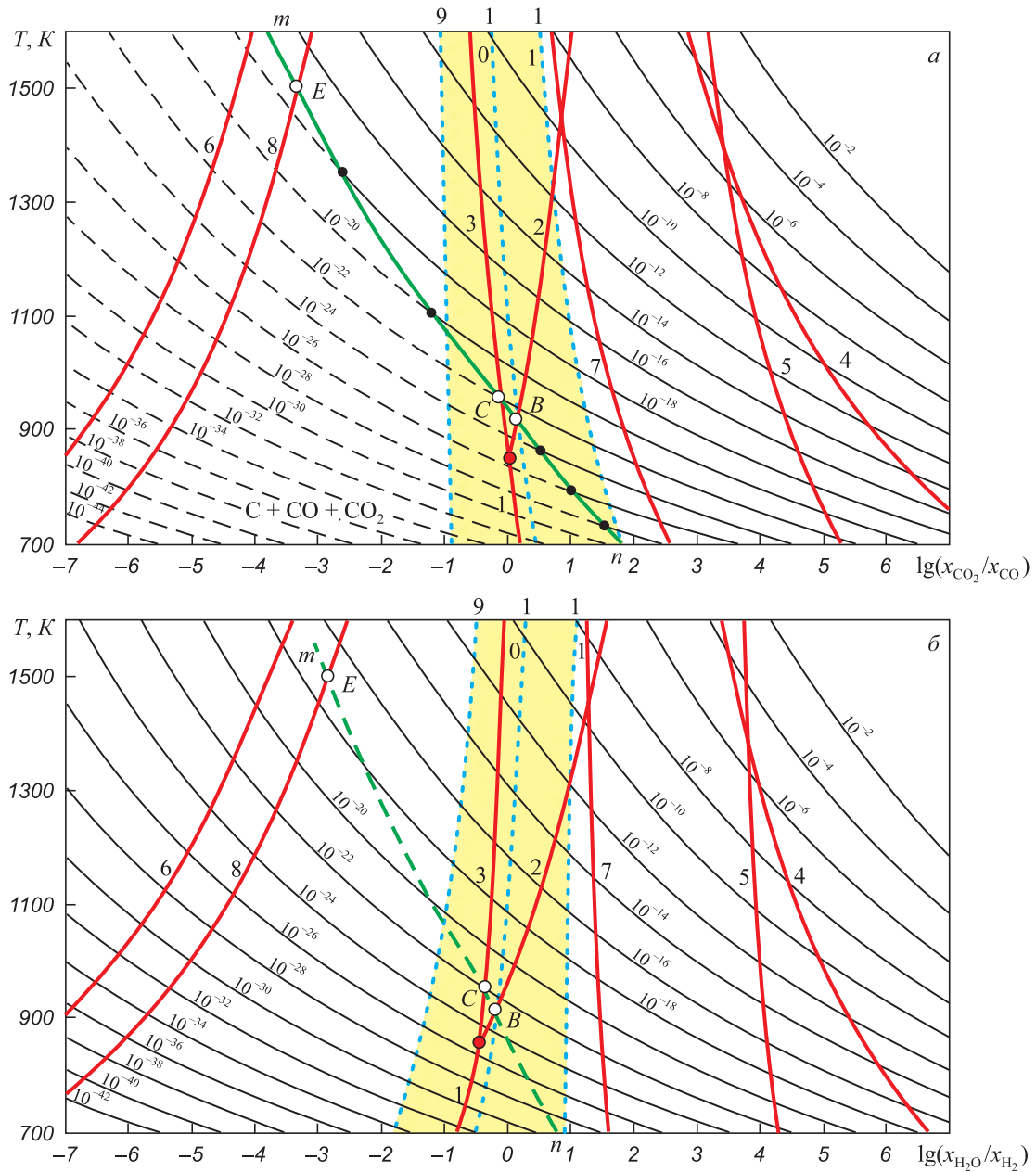


Рис. 1. Номограммы $\lg\left(\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}}\right) - p_{\text{O}_2} - T$ (а) и $\lg\left(\frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2}}\right) - p_{\text{O}_2} - T$ (б) для водяного газа при 1 атм [16]:

1 – 8 – восстановление Fe_3O_4 до Fe, Fe_3O_4 до FeO, FeO до Fe, Cu_2O до Cu, Mn_3O_4 до MnO, MnO до Mn, CoO до Co, Cr_2O_3 до Cr

Fig. 1. Nomograms $\lg\left(\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}}\right) - p_{\text{O}_2} - T$ (a) and $\lg\left(\frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2}}\right) - p_{\text{O}_2} - T$ (b) for water gas at 1 atm [16]:

1 – 8 – reduction of Fe_3O_4 to Fe, Fe_3O_4 to FeO, FeO to Fe, Cu_2O to Cu, Mn_3O_4 to MnO, MnO to Mn, CoO to Co, Cr_2O_3 to Cr

$$K_p(7) = e^{-\frac{\Delta_r G_T^\circ(7)}{RT}} = \left(\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}}\right)^3;$$

ветствующей совместному равновесию реакций (4) и (7) (рис. 2):

$$K_p(4) = e^{-\frac{\Delta_r G_T^\circ(4)}{RT}} = \frac{x_{\text{CO}_2}^2 P}{x_{\text{CO}_2}}; \quad x_{\text{CO}} + x_{\text{CO}_2} = 1. \quad (12)$$

$$x_{\text{CO}}(7) = \frac{1}{1 + \sqrt[3]{K_p(7)}};$$

$$x_{\text{CO}}(4) = \frac{0,5K_p(4)}{P} \left[\sqrt{1 + \frac{4P}{K_p(4)}} - 1 \right]. \quad (13)$$

Минимальная температура T^* восстановления хрома вычисляется из равенства концентрации x_{CO} , соот-

Т а б л и ц а 1

Параметры равновесия систем $H_2-H_2O-CO-CO_2-C$ при температуре 1000 К и давлении 1 атм

Table 1. Equilibrium parameters of $H_2-H_2O-CO-CO_2-C$ systems, 1000 K, 1 atm

x_{CO}	x_{CO_2}	x_{H_2O}	x_{H_2}	$\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right)$	$\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right)$	$\lg(p_{O_2})$
0	0	0	1	—	—	$-\infty$
0,001	$5,12 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	0,9953	$-2,4260$	$-3,290$	$-26,96$
0,050	$1,28 \cdot 10^{-3}$	0,0164	0,9320	$-1,7540$	$-1,5907$	$-23,56$
0,100	$5,12 \cdot 10^{-3}$	0,0305	0,8640	$-1,4529$	$-1,2905$	$-22,96$
0,200	0,0205	0,0513	0,7280	$-1,1520$	$-0,9892$	$-22,36$
0,300	0,0461	0,0625	0,5910	$-0,9757$	$-0,8134$	$-22,01$
0,400	0,0819	0,0639	0,4540	$-0,8516$	$-0,6888$	$-21,76$
0,500	0,1281	0,0557	0,3160	$-0,7538$	$-0,5914$	$-21,56$
0,600	0,1840	0,0376	0,1780	$-0,6752$	$-0,5133$	$-21,41$
0,700	0,2510	0,0097	0,0393	$-0,6076$	$-0,4454$	$-21,27$
0,728	0,2720	0	0	—	$-0,4325$	$-21,24$

П р и м е ч а н и е. Курсивом выделены параметры, представленные на рис. 1 и 3

Т а б л и ц а 2

Параметры равновесия системы $H_2-H_2O-CO-CO_2-C$ при температуре 1500 К и давлении 1 атм

Table 2. Equilibrium parameters of $H_2-H_2O-CO-CO_2-C$ system, 1500 K, 1 atm

x_{CO}	x_{CO_2}	x_{H_2O}	x_{H_2}	$\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right)$	$\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right)$	$\lg(p_{O_2})$
0	0	0	1	—	—	$-\infty$
0,05	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$	0,95	$-4,1144$	$-4,5865$	$-19,71$
0,10	$5,1 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,90	$-3,8081$	$-4,2915$	$-19,12$
0,20	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,80	$-3,5051$	$-4,0015$	$-18,54$
0,30	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	0,70	$-3,3399$	$-3,8165$	$-18,17$
0,40	$8,2 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	0,60	$-3,2099$	$-3,6865$	$-17,91$
0,50	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	0,50	$-3,1192$	$-3,5864$	$-17,71$
0,60	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	0,40	$-3,0339$	$-3,5015$	$-17,54$
0,70	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	0,30	$-2,9720$	$-3,4465$	$-17,43$
0,80	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,20	$-2,9031$	$-3,3865$	$-17,31$
0,90	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,10	$-2,8539$	$-3,3415$	$-17,22$
0,9995	$5,0 \cdot 10^{-4}$	0	0	—	—	$-17,14$

П р и м е ч а н и е. Курсивом выделены параметры, представленные на рис. 1 и 3.

Равенство $x_{CO}(4) = x_{CO}(7)$ реализуется при $T^* = 1505$ К в атмосфере практически чистого оксида СО: концентрации оксида углерода CO_2 составляет $4,93 \cdot 10^{-4}$. При этих параметрах начинается восстановление хрома (точка А на рис. 2).

Другой способ определения термодинамической возможности восстановления хрома в смеси $CO-CO_2$

в контакте с углеродом состоит в сравнении кислородного потенциала этой смеси (9) с кислородным потенциалом, определяемым диссоциацией оксида (6):

$$\lg[p_{O_2}, \text{ атм.}]_{Cr_2O_3} = \frac{-\frac{2}{3} \Delta_r G_T^{\circ}(6)}{2,303RT}. \quad (14)$$

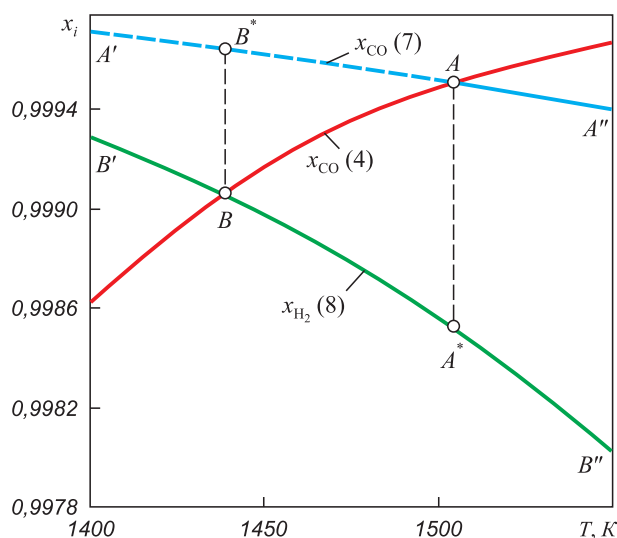


Рис. 2. Равновесные параметры реакций (4), (7) и (8): точка A – система $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Cr--C--CO--CO}_2$ при температуре примерно 1505 К, $x_{\text{CO}}(4) = x_{\text{CO}}(7) \approx 0,999507$, $x_{\text{CO}_2} \approx 0$; точка A^* – система $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Cr--H--H}_2\text{O}$, $x_{\text{H}_2}(8)$

Fig. 2. Equilibrium parameters of reactions (4), (7) and (8): point A – $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Cr--C--CO--CO}_2$ system at temperature near 1505 K, $x_{\text{CO}}(4) = x_{\text{CO}}(7) \approx 0,999507$, $x_{\text{CO}_2} \approx 0$; point A^* – $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Cr--H--H}_2\text{O}$ system, $x_{\text{H}_2}(8)$

Температура начала восстановления T^* вычисляется из равенства величин p_{O_2} , определяемых уравнениями (9) и (14). Этому равенству соответствуют параметры, определяемые той же точкой A на рис. 2 и точкой E пересечения линий 8 и mn на номограмме рис. 1, а: $T^* = 1505 \text{ К}$, $\lg\left(\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}}\right) \approx \lg\left(\frac{0,000493}{0,999507}\right) \approx -3,307$, $\lg p_{\text{O}_2} \approx -17,082$.

СИСТЕМА $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Cr--H}_2\text{--H}_2\text{O}$

Представляет интерес восстановление хрома другим сильным восстановителем – водородом. Параметры систем $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Cr--H}_2\text{--H}_2\text{O}$ определяются равновесием реакции (8). На рис. 2 представлено сопоставление параметров восстановления оксидом СО (линия $x_{\text{CO}}(7)$) и водородом (линия $x_{\text{H}_2}(8)$). Восстановление оксидом СО характеризуется особенностью: проводить процесс в атмосфере абсолютно чистого оксида СО невозможно, так как из-за термодинамической неустойчивости соединения СО и протекании реакции разложения его с образованием сажистого углерода стабилизируется состояние, характеризуемое точкой A (рис. 2). Восстановление хрома в атмосфере чистого водорода возможно при любой температуре, при этом чем выше температура, тем меньшей чистоты может быть водород (линия $x_{\text{H}_2}(8)$). Это подтверждается номограммой на рис. 1, б (без линии mn): любая точка в области левее и выше линии 8 определяет состав и температуру газовой смеси $\text{H}_2\text{--H}_2\text{O}$, восстановительной для оксида хро-

ма. Эффективность водорода подтверждает технология получения карбида хрома Cr_3C_2 , основанная на нагревании смеси оксида с сажей в атмосфере водорода при температурах выше 1250 °С [17–22].

СИСТЕМА $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Cr--H}_2\text{--H}_2\text{O--CO--CO}_2\text{--C}$

Природа и параметры состояния систем, получающихся при нагревании в атмосфере водорода смеси оксида с углеродом, кардинально изменяются. При анализе процесса нагревания системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{--C}$ следует принимать во внимание некоторые особенности в трансформации исходной системы. Образующиеся пары воды в результате реакции восстановления водородом активируют реакцию газификации (5). При газификации регенерируется не только водород, но образуется и оксид СО, в результате чего активируется реакция восстановления (7) с образованием оксида CO_2 , а это активирует реакцию газификации (4) и реакцию водяного газа (3). Таким образом, реализуется система $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Cr--H}_2\text{--H}_2\text{O--CO--CO}_2\text{--C}$, параметры равновесных состояний которой должны удовлетворять равновесию всех восьми возможных в системе реакций (1)–(8). Это, во-первых, определяет вариативность методик расчетов параметров равновесных состояний, так как можно рассчитывать совместное равновесие любых трех независимых реакций из этих восьми. Во-вторых, точка пересечения кривых B на рис. 2 «приобретает» физический смысл. Наконец, окислительный потенциал водяного газа, характеризуемый парциальным давлением кислорода p_{O_2} , можно рассчитывать по любому из уравнений (9) или (10). Результаты расчетов представляются совокупностью двух номограмм (рис. 1, а, б) или их фрагментов (рис. 3, а, б) с условием нормировки $x_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{H}_2} + x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CO}} = 1$. На номограммах область ниже и левее линии mn определяет множество возможных составов водяного газа в контакте с углеродом (табл. 1, 2). Фрагмент этой области левее и выше линии 8 определяет возможные параметры газовой фазы, восстановительной для оксида хрома. В отличие от системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Cr--C--CO--CO}_2$ в сложной системе $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Cr--H}_2\text{--H}_2\text{O--CO--CO}_2\text{--C}$ термодинамически возможно восстановление хрома при температурах ниже 1505 К. В табл. 3 и линиями 1 на рис. 3, а, б представлены сочетания минимальных концентраций водорода и максимальных концентраций оксида СО в водяном газе, при которых начинается восстановление оксида хрома.

Для примера рассчитаем параметры восстановления при температуре 1440 К. Эта температура соответствует, казалось бы не имеющей физического смысла точке B пересечения кривых на рис. 2. При температуре 1440 К в соответствии с уравнением (14) упругость диссоциации оксида $\lg(p_{\text{O}_2}, \text{ атм.})_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = -18,2438$. Рассчитанный состав водяного газа, соответствующий этому кислородному потенциалу: $x_{\text{H}_2} \approx 0,6055$; $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,000576$;

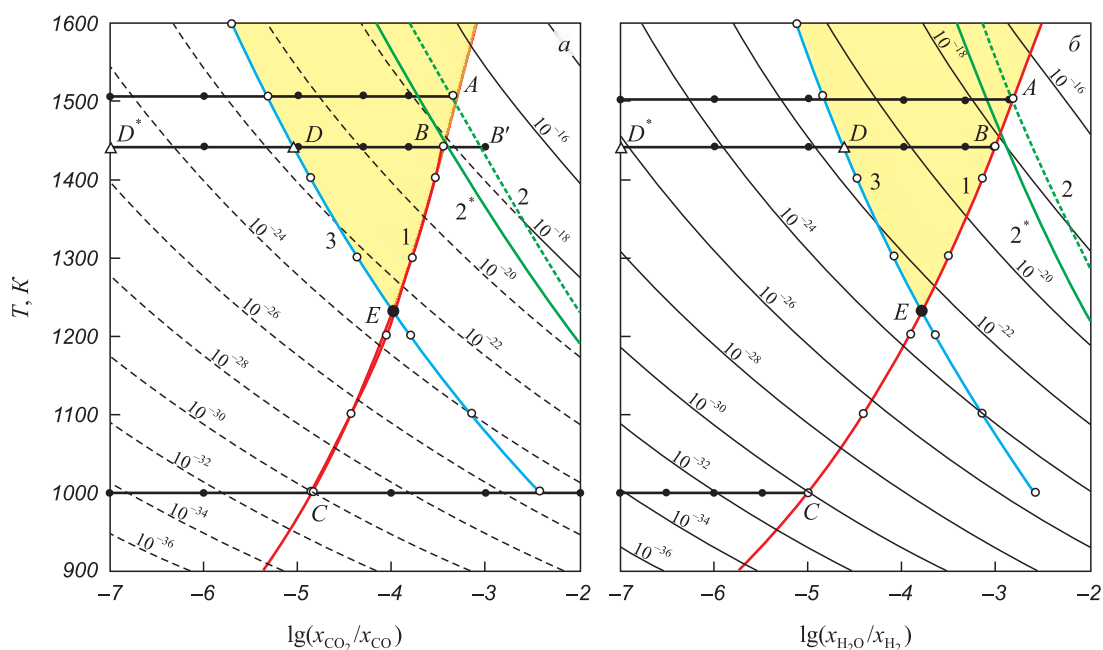


Рис. 3. Параметры восстановления хрома из его оксида

Fig. 3. Parameters of chromium reduction from its oxide

Таблица 3

Параметры начала восстановления хрома в системе $C-H_2-H_2O-CO-CO_2$

Table 3. Parameters of start of chromium reduction in $C-H_2-H_2O-CO-CO_2$ system

Параметр	Значение параметра при T, K						
	1000	1100	1200	1300	1400	~1440**	~1505*
$-\lg(p_{O_2})_{Cr_2O_3}$	30,06	26,55	23,62	21,14	19,01	18,24	17,0820
$-\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right)$	4,84	4,427	4,061	3,787	3,54	3,44	3,3052
$-\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right)$	5,00	4,42	3,92	3,51	3,15	3,0215	2,8278
x_{H_2}	1	0,9995	0,9948	0,9620	0,7875	0,6055	0,0186
x_{H_2O}	0	0	0	$3 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$0,28 \cdot 10^{-4}$
x_{CO}	0	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$	0,0378	0,2119	0,3938	0,9809
x_{CO_2}	0	0	0	0	0	$1,42 \cdot 10^{-4}$	$4,86 \cdot 10^{-4}$

Пр и м е ч а н и е. Курсивом выделены параметры восстановления оксида хрома; * – восстановление в системе $C-CO-CO_2$; ** – восстановление в системе $C-H_2-H_2O-CO-CO_2$.

$$x_{CO} \approx 0,3938; x_{CO_2} = 0,000142; \lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right) \approx -3,4428;$$

$$\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right) \approx -3,022.$$

Эти параметры определяются координатами точки B на номограммах (рис. 3, а, б). При этих параметрах возможно восстановление оксида при нагревании системы $Cr_2O_3-H_2-C$ до температуры 1440 К. Для увеличения скорости восстановления следует уве-

личить восстановительный потенциал газовой фазы, то есть уменьшить величины $\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right)$ и $\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right)$.

Изменение при этом состава газовой фазы представлено в табл. 4 и точками на изотермах 1440 К номограмм. Разница между координатами этих точек и точки B может считаться «движущей силой» восстановления. Окислительный потенциал газовой фазы $H_2 + 0,01\%$ (об.) CO (табл. 4, точка D^*) ниже на восемь порядков упругости диссоциации оксида (табл. 4, точка B).

Т а б л и ц а 4

Параметры восстановления в системах $C-H_2-H_2O-CO-CO_2$ при температуре 1440 К

Table 4. Parameters of chromium reduction in $C-H_2-H_2O-CO-CO_2$ systems, 1440 K

Параметр	Значение параметра					
$-\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right)$	3,4428	3,8165	4,3	5	6	7
$-\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right)$	3,0215	3,3954	3,8789	4,5789	5,5789	6,5789
x_{H_2}	0,6055	0,8332	0,9452	0,9891	0,9989	0,9999
$x_{H_2O} \cdot 10^4$	5,7600	3,0000	1,0000	0	0	0
x_{CO}	0,3938	0,1665	0,0547	0,0109	0,0011	0,0001
$x_{CO_2} \cdot 10^4$	1,4200	0,0250	0,0027	0	0	0
$-\lg(p_{O_2})_{газ}$	18,2438	19,0000	20,0000	21,4000	23,4000	25,3000

Т а б л и ц а 5

Параметры систем $C-H_2-H_2O-CO-CO_2$ при $x_{H_2} = 0,99$

Table 5. Parameters of $C-H_2-H_2O-CO-CO_2$ systems with concentration $x_{H_2} = 0,99$

Параметр	Значение параметра при температуре T , К						
	1505	1440	1400	1300	1200	1100	1000
x_{H_2}	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
$x_{H_2O} \cdot 10^5$	1,465	2,382	3,306	8,098	22,68	73,12	258
x_{CO}	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00983	0,00923	0,0074
x_{CO_2}	0	0	0	0	0	0	0
$-\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right)$	5,308	5,038	4,860	4,365	3,797	3,143	2,421
$-\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right)$	4,830	4,620	4,476	4,087	3,641	3,132	2,584
$-\lg(p_{O_2})_{газ}$	21,09	21,44	21,66	22,30	23,05	23,98	25,22

В табл. 5 приведены результаты расчетов величин $\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right)$ и $\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right)$, соответствующих газовым смесям с концентрацией водорода 0,99 (линия 3, рис. 3, а, б). Окрашенная область определяет температуры и параметры водяного газа с концентрацией водорода (x_{H_2}) меньше 0,99. При таких параметрах в присутствии углерода возможно восстановление хрома из его оксида. Точка E пересечения линий 1 и 3 определяет минимальную температуру (примерно 1230 К), при которой возможно восстановление хрома в системе $Cr_2O_3-Cr-C-H_2-CO$ (примерно 0,01 % (об.)) – следы CO_2 и H_2O .

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ НУЖНОГО СОСТАВА

Выбор способа приготовления газовой смеси для восстановления хрома из его оксида должен базировать-

ся на результатах термодинамического анализа системы H_2-O_2-C при повышенных температурах. Результаты анализа вместо многочисленных громоздких таблиц можно представить выше приведенными номограммами или пространственной диаграммой, построенной на концентрационном треугольнике H_2-O_2-C [23, 24]. Характерные параметры такой пространственной диаграммы проецируются в виде линий на концентрационный треугольник.

Точки области I (рис. 4) определяют возможные концентрации компонентов смеси $H_2O-CO_2-O_2$: штриховые линии 1 – 3 определяют газовые смеси с концентрацией кислорода 75, 50 и 25 % (мол.). Область II определяет возможные параметры состояния водяного газа. Линию nk , определяющую концентрацию смеси H_2O-CO_2 , следует при повышенных температурах считать условной линией, разделяющей области I и II .

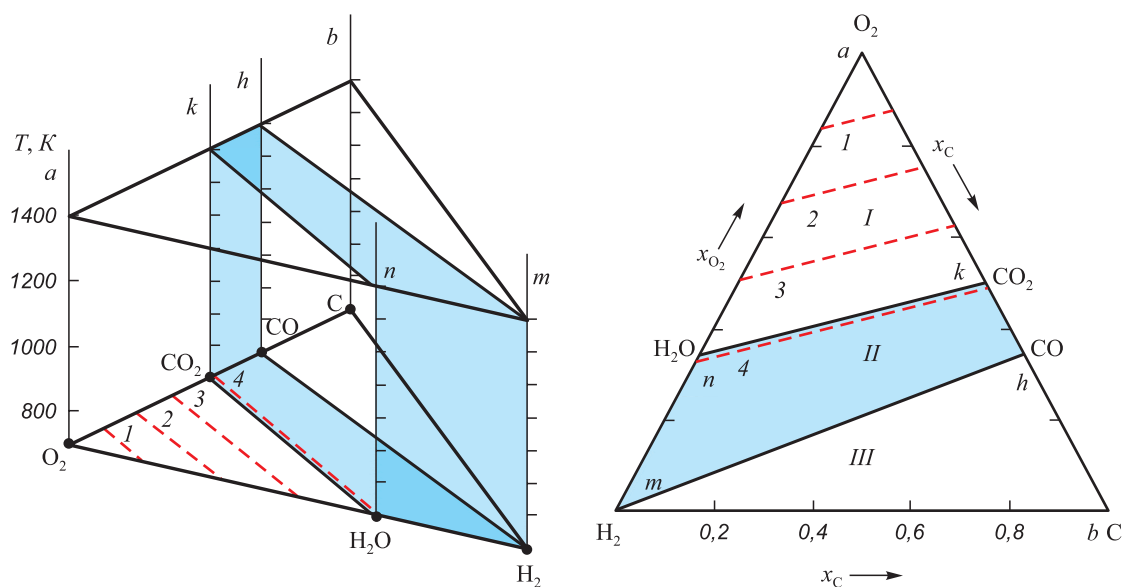


Рис. 4. Пространственная диаграмма системы $C-O_2-H_2$ и проекция на концентрационный треугольник

Fig. 4. Spatial diagram of the $C-O_2-H_2$ system and projection onto the concentration triangle

На самом деле в смеси H_2O-CO_2 из-за диссоциации H_2O и CO_2 присутствуют незначительные количества O_2 , H_2 , CO . Штриховая линия 4, положение которой зависит от температуры, определяет состав водяного газа со следами H_2 , CO и O_2 . Нижняя граница области II тоже не совпадает с линией mh и ее положение зависит от температуры (рис. 5) (изотермы 700–1500 К определяют нижние границы области II; линии 1–7 определяют состав водяного газа, равновесного с угле-

родом; линия nd – параметры водяного газа, получающегося при нагревании паров воды в контакте с избытком углерода (табл. 6); для оксида хрома при 1500 К $\lg(p_{O_2}, \text{атм.}) = -17,17$). Результаты расчета положения граничных линий при температурах 1000 и 1500 К приведены в табл. 1, 2. Состав водяного газа, равновесного с углеродом, зависит от температуры и изменяется вдоль граничной линии от чистого водорода до смеси CO_2-CO .

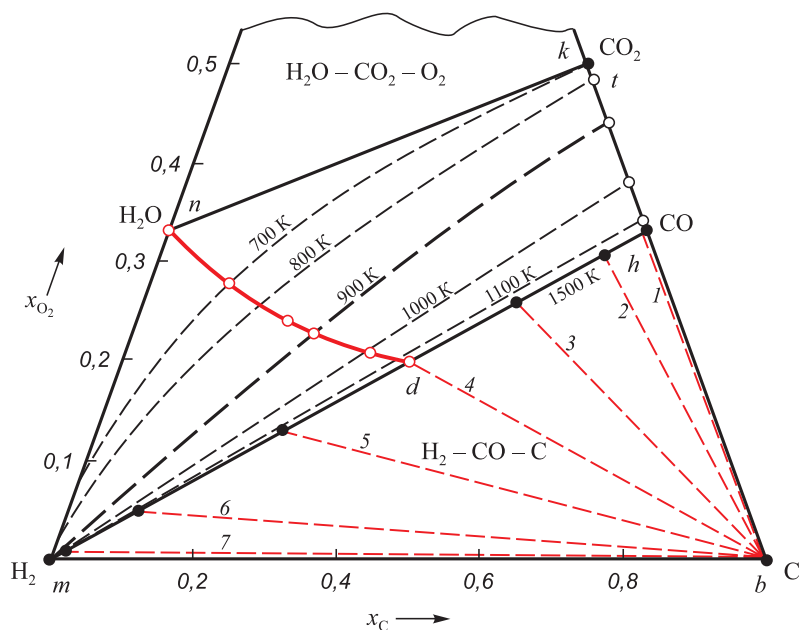


Рис. 5. Изотермы параметров водяного газа, равновесного с углеродом

при $T = 1500$ К с кислородным потенциалом $\lg(p_{O_2}, \text{атм.}) -17,14$ (1), $-17,22$ (2), $-17,43$ (3), $-17,71$ (4), $-18,17$ (5), $-19,12$ (6) и $-\infty$ (7) (табл. 2)

Fig. 5. Isotherms of parameters of water gas in equilibrium with carbon

at $T = 1500$ K with oxygen potential of $\lg(p_{O_2}, \text{atm.}) -17,14$ (1), $-17,22$ (2), $-17,43$ (3), $-17,71$ (4), $-18,17$ (5), $-19,12$ (6) and $-\infty$ (7) (Table 2)

Получить восстановительный для оксида хрома газ можно различными способами. Наибольший практический интерес представляет получение водяного газа нагреванием паров воды в контакте с углеродом [16, 25], так как оно позволяет в промышленных технологиях создать газовую атмосферу технически просто и с наименьшими затратами. Результаты расчетов параметров перехода при нагревании исходной системы $\text{H}_2\text{O}(b_o, \text{моль})-\text{C}$ (избыток) в состояние равновесия системы $\text{H}_2(a)-\text{H}_2\text{O}(b)-\text{CO}(c)-\text{CO}_2(d, \text{моль})-\text{C}$ представлены в табл. 6, линией nd на рис. 5 и линией 2^* на рис. 3, $a, б$. Линии $1-7$ в области III (рис. 5) являются конодами, которые соединяют точки, определяющие природу равновесных фаз при температуре 1500 К: углерод и газовые смеси H_2-CO разного состава с ничтожно малыми концентрациями соединений H_2O и CO_2 . При нагревании паров воды в контакте с углеродом до 1500 К образуется практически чистая эквимоллярная смесь H_2-CO с окислительным потенциалом $\lg(p_{\text{O}_2}, \text{атм.})_{\text{газ}} = -17,71$ (рис. 5, линия 4), меньшим, чем у оксида хрома $\lg(p_{\text{O}_2}, \text{атм.})_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = -17,17$. Добавлением в эту смесь водорода можно существенно увеличить ее восстановительную способность (рис. 5, линии 5–7).

Другой способ получения восстановительной газовой смеси связан с конверсией природного газа. Существует три метода окислительной конверсии метана, концентрация которого в природном газе составляет около 95 %:

- паровая конверсия $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$;
- окисление кислородом $\text{CH}_4 + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2$;
- уголекислотная конверсия $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$.

Выводы

Расчетами показано, что в атмосфере практически чистого водорода возможно восстановление хрома из его оксида в смеси с углеродом уже при температуре 1230 К. Для обеспечения приемлемой скорости процесса следует увеличить «движущую силу» процесса, которая при прочих равных условиях определяется разницей кислородного потенциала $\pi_o = RT \ln p_{\text{O}_2}$ газовой фазы и оксида хрома. Для повышения этой разницы необходимо увеличивать температуру и концентрацию водорода в газовой смеси. В газовой смеси (60 % H_2 – 40 % CO) оксид хрома в смеси с углеродом начинает восстанавливаться при температуре 1505 К, так как при этих условиях окислительный потенциал и для газовой смеси, и для оксида хрома равен $\lg(p_{\text{O}_2}, \text{атм.}) = -17,082$. При этой температуре для смеси ($\text{H}_2 + 0,01$ % CO) $\lg(p_{\text{O}_2}) = -25,3$, то есть на восемь порядков ниже. В водяном газе с концентрациями H_2 и CO , близкими к 50 %, хром восстанавливается из оксида при температуре 1450 К. Такая смесь получается нагреванием паров воды в контакте с углеродом, это значительно удешевляет технологию по сравнению с использованием чистого водорода. Показано, что восстановительная смесь H_2-CO получается нагревани-

Таблица 6

Параметры равновесия систем $\text{H}_2(a) - \text{H}_2\text{O}(b) - \text{CO}(c) - \text{CO}_2(d) - \text{C}$, получающихся при нагревании системы H_2O (1 моль) – C (избыток), 1 атм

Table 6. Equilibrium parameters of $\text{H}_2(a) - \text{H}_2\text{O}(b) - \text{CO}(c) - \text{CO}_2(d) - \text{C}$ systems, obtained by heating of H_2O (1 mol) – C (excess) system, 1 atm

Параметр	Значение параметра при температуре T , К					
	700	900	1000	1100	1300	1500
a , моль	0,3059	0,7265	0,8860	0,9640	0,9960	0,9993
b , моль	0,6941	0,2735	0,1140	0,0360	0,0040	0,0007
c , моль	0,0069	0,2608	0,6447	0,8986	0,9918	0,9988
d , моль	0,1495	0,2328	0,1207	0,0327	0,0021	0,00023
Σ , моль	1,1564	1,4937	1,7653	1,9313	1,9939	1,9991
x_{H_2}	0,2645	0,4864	0,5019	0,4991	0,4994	0,4999
$x_{\text{H}_2\text{O}}$	0,6003	0,1831	0,0646	0,0186	0,0021	0,0004
x_{CO}	0,0059	0,1746	0,3652	0,4653	0,4974	0,4996
x_{CO_2}	0,1293	0,1559	0,0683	0,0170	0,0011	0,0001
$\lg\left(\frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2}}\right)$	0,356	–0,424	–0,890	–1,429	–2,376	–3,1
$\lg\left(\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}}\right)$	1,341	–0,049	–0,728	–1,437	–2,655	~ –3,7
$\lg(p_{\text{O}_2})_{\text{газ}}$	–30,36	–23,76	–21,84	–20,57	–18,89	–17,71

ем паров воды в контакте с углеродом до температуры выше 1200 К. Получить такую смесь можно конверсией природного газа.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Waldenstram M., Uhrenius B. A thermodynamic analysis of the Fe – Cr – C // Scandinavian Journal of Metallurgy. 1977. Vol. 6. No. 5. P. 202 – 210.
- Kaufman L., Nesor H. Coupled phase diagrams and thermochemical data for transition metal binary system IV // CALPHAD. 1988. Vol. 12. No. 3. P. 225 – 246.
- Herzman S., Sandman B. A thermodynamic analysis of the Fe – Cr // CALPHAD. 1982. Vol. 6. No. 1. P. 67 – 80.
- Andersson J-O. A thermodynamic evaluation of the Fe – Cr – C system // Metallurgical Transactions A. 1988. Vol. 19A. No. 1-6. P. 627 – 636.
- Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: Ферросплавы. IV-я международная научно-практическая конференция. – Екатеринбург: АЛЬФА ПРИНТ, 2018. – 460 с.
- Бондаренко Б.И. Восстановление оксидов металлов в сложных газовых системах. – Киев: Наукова думка, 1980. – 388 с.
- Теоретические основы процессов производства углеродистого феррохрома из уральских руд / В.П. Чернобровин, И.Ю. Пашкев, Г.Г. Михайлов и др. – Челябинск: изд. ЮУрГУ, 2004. – 346 с.
- Михайлов Г.Г., Леонович Б.И., Кузнецов Ю.С. Термодинамика металлургических процессов и систем. – М.: ИД МИСиС, 2009. – 520 с.
- Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1988. – 288 с.
- Куликов И.С. Термодинамика оксидов. – М.: Металлургия, 1986. – 342 с.
- Holzheid A., O'Neill H. The Cr – Cr₂O₃ oxygen buffer and the free energy of formation of Cr₂O₃ from high – temperature electrochemical measurement // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1995. Vol. 59. No. 3. P. 475 – 479.
- Toker N.Y., Darken L.S., Muan A. Equilibrium phase relation and thermodynamics of the Cr – O system in the temperature range of 1500 to 1825 °C // Metallurgical Transactions B. 1991. Vol. 22. No. 2. P. 225 – 232.
- Kubaschewski O., Alcock C.B. Metallurgical Thermochemistry. – New York; Oxford: Pergamon Press, 1967. – 392 p.
- Steelmaking Data Sourcebook. The Japan Society for the Promotion of Science. The 19th Committee on Steelmaking. Switzerland: Gordon and Breach Science Publishers, 1988. – 326 p.
- Muan A., Osborn E.F. Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking. – New York: Pergamon Press Limited, 1965. – 236 p.
- Термодинамика восстановления железа из оксидов / Г.П. Вяткин, Ю.С. Кузнецов, Г.Г. Михайлов, О.И. Качурина. – Челябинск: ИЦ ЮУрГУ, 2017. – 346 с.
- Приписнов О.Н. Синтез композиционных материалов на основе карбидов хрома с применением предварительной механоактивации: автореф. дисс... канд. техн. наук. – М.: НИТУ «МИСиС», 2015. – 28 с.
- Ноздрин И.В. Разработка научных основ и технологии плазменно-металлургического производства нанопорошков боридов и карбидов хрома: автореф. дисс... докт. техн. наук. – Новокузнецк: изд. СибГИУ, 2015. – 42 с.
- Berkane R., Gachon J.C., Charles J., Hertz J. A thermodynamic study of the chromium – carbon system // CALPHAD. 1987. Vol. 11. No. 2. P. 152 – 159.
- Maluchi H., Sano N., Matsushita Y. The standard free energy of formation of Cr₃C₂ by the electromotive force method // Metallurgical Transactions. 1971. Vol. 2. No. 6. P. 1503 – 1506.
- Shatynski S.R. Thermochemistry of transition metal carbides // Oxidation of Metals. 1979. Vol. 3. No. 2. P. 105 – 118.
- Celters R.G., Belton G.R. High temperature thermodynamic properties of the chromium carbides Cr₇C₃ and Cr₃C₂ determined using a galvanic cell technique // Metallurgical Transactions B. 1985. Vol. 15. No. 4. P. 517 – 521.
- Строкина И.В., Якушевич Н.Ф. Изменения окислительно-восстановительных свойств газовой фазы системы C – O₂ – H₂ // Изв. вуз. Черная металлургия. 2011. № 6. С. 3 – 5.
- Кузнецов Ю.С., Качурина О.И. Окислительно-восстановительные свойства газовых фаз (по поводу публикации И.В. Строкиной и Н.Ф. Якушевича. Изв. вуз. Черная металлургия. 2011. № 6) // Изв. вуз. Черная металлургия. 2018. Т. 61. № 1. С. 69 – 79.
- Гришин А.М., Симонов В.К., Щеглова И.С. О несоответствии кинетических закономерностей термодинамическим предположкам реакций газификации углерода H₂O и CO₂ // Изв. вуз. Черная металлургия. 2013. № 7. С. 64 – 67.

Поступила в редакцию 9 декабря 2019 г.
После доработки 27 января 2020 г.
Принята к публикации 27 февраля 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. VOL. 63. NO. 11-12, pp. 935-945.

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF CHROMIUM REDUCTION FROM OXIDE Cr₂O₃

Yu.S. Kuznetsov, O.I. Kachurina

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

Abstract. Thermodynamic analysis of chromium reduction from its oxide in gas phase H₂–H₂O–CO–CO₂ in contact with carbon was performed. Oxidation potential (p_{O_2}) was determined by two nomograms in the coordinates $\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right) - T$ and $\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right) - T$, taking into account condition normalizations $x_{H_2O} + x_{H_2} + x_{CO_2} + x_{CO} = 1$. In calculations, possible parameters of reduction of chromium from Cr₂O₃ oxide were determined by ratio of dissociation elasticity of the oxide and oxidation potential of the gas phase. In the CO–CO₂–C system, chromium is reduced at temperature of 1505 K if $x_{CO} > 0.9995$. At this temperature, Cr₂O₃ compound is reduced in water gas of the following composition $x_{H_2} = 0.0186$, $x_{H_2O} = 0.28 \cdot 10^{-4}$, $x_{CO} = 0.9809$, $x_{CO_2} =$

$= 4.86 \cdot 10^{-4}$, for which the oxidation potential is equal to dissociation elasticity of oxide $\lg(p_{O_2})_{Cr_2O_3} = -17.082$. With an increase in hydrogen concentration from 0.0186 to 0.99, oxidation potential of water gas in contact with carbon decreases by four orders of magnitude to $\lg(p_{O_2})_{gas} = -21.09$. This should lead to a significant increase in reduction rate. In such a gaseous atmosphere, it is possible to reduce chromium at temperature of 1230 K. It is technologically simple to obtain reducing water gas and at the lowest cost, for example, by heating water vapor in contact with carbon. It is shown that at temperature of 1500 K water gas is obtained with traces of H₂O and CO₂ compounds with parameters $x_{H_2} = 0.4999$, $x_{CO} = 0.4996$, $\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right) = -3.12$, $\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right) = -3.59$. Oxidizing potential of such a gas is less than that of chromium oxide, and this difference significantly increases with increasing temperature.

Keywords: chromium oxide, reduction, water gas, carbon gasification, oxidation potential.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-11-12-935-945

REFERENCES

1. Waldenstrom M., Uhrenius B. A thermodynamic analysis of the Fe–Cr–C. *Scandinavian Journal of Metallurgy*. 1977, vol. 6, no. 5, pp. 202–210.
2. Kaufman L., Nesor H. Coupled phase diagrams and thermochemical data for transition metal binary system IV. *CALPHAD*. 1988, vol. 12, no. 3, pp. 225–246.
3. Herzman S., Sandman B. A thermodynamic analysis of the Fe–Cr. *CALPHAD*. 1982, vol. 6, no. 1, pp. 67–80.
4. Andersson J.-O. A thermodynamic evaluation of the Fe–Cr–C system. *Metallurgical Transactions A*. 1988, vol. 19A, no. 1-6, pp. 627–636.
5. *Perspektivy razvitiya metallurgii i mashinostroeniya s ispol'zovaniem zavershennykh fundamental'nykh issledovaniy i NIOKR: Ferrosplavy. IV-ya mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya* [Prospects for Development of Metallurgy and Mechanical Engineering using Completed Fundamental Research and R&D: Ferroalloys. IV Int. Sci. and Pract. Conference]. Ekaterinburg: AI'fa print, 2018, 460 p. (In Russ.).
6. Bondarenko B.I. *Vosstanovlenie oksidov metallov v slozhnykh gazovykh sistemakh* [Reduction of Metal Oxides in Complex Gas Systems]. Kiev: Naukova dumka, 1980, 388 p. (In Russ.).
7. Chernobrovin V.P., Pashkev I.Yu., Mikhailov G.G. etc. *Teoreticheskie osnovy protsessov proizvodstva uglerodistogo ferrokroma iz ural'skikh rud* [Theoretical Foundations of Carbon Ferrochrome Production from the Ural Ores]. Chelyabinsk: YuUrGU, 2004, 346 p. (In Russ.).
8. Mikhailov G.G., Leonovich B.I., Kuznetsov Yu.S. *Termodinamika metallurgicheskikh protsessov i sistem* [Thermodynamics of Metallurgical Processes and Systems]. Moscow: MISiS, 2009, 520 p. (In Russ.).
9. Kazachkov E.A. *Raschety po teorii metallurgicheskikh protsessov* [Calculations based on Theory of Metallurgical Processes]. Moscow: Metallurgiya, 1988, 288 p. (In Russ.).
10. Kulikov I.S. *Termodinamika oksidov* [Thermodynamics of Oxides]. Moscow: Metallurgiya, 1986, 342 p. (In Russ.).
11. Holzheid A., O'Neill H. The Cr–Cr₂O₃ oxygen buffer and the free energy of formation of Cr₂O₃ from high – temperature electrochemical measurement. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1995, vol. 59, no. 3, pp. 475–479.
12. Toker N.Y., Darken L.S., Muan A. Equilibrium phase relation and thermodynamics of the Cr–O system in the temperature range of 1500 to 1825 °C. *Metallurgical Transactions B*. 1991, vol. 22, no. 2, pp. 225–232.
13. Kubaschewski O., Alcock C.B. *Metallurgical Thermochemistry*. New York; Oxford: Pergamon Press, 1967, 392 p.
14. *Steelmaking Data Sourcebook. The Japan Society for the Promotion of Science. The 19th Committee on Steelmaking*. Switzerland: Gordon and Breach Science Publishers, 1988, 326 p.
15. Muan A., Osborn E.F. *Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking*. New York: Pergamon Press Limited, 1965, 236 p.
16. Vyatkin G.P., Kuznetsov Yu.S., Mikhailov G.G., Kachurina O.I. *Termodinamika vosstanovleniya zheleza iz oksidov* [Thermodynamics of Iron Reduction from Oxides]. Chelyabinsk: YuUrGU, 2017, 346 p. (In Russ.).
17. Pripisnov O.N. *Sintez kompozitsionnykh materialov na osnove karbidov khroma s primeneniem predvaritel'noi mekhanoaktivatsii: avtoref. dis... kand. tekhn. nauk* [Synthesis of composite materials based on chromium carbides using preliminary mechanical activation: Extended Abstract of Cand. Sci. Diss.]. Moscow: MISiS, 2015, 28 p. (In Russ.).
18. Nozdrin I.V. *Razrabotka nauchnykh osnov i tekhnologii plazmo-metallurgicheskogo proizvodstva nanoporoshkov borida i karbida khroma: avtoref. dis... dokt. tekhn. nauk* [Development of scientific foundations and technology for plasma metallurgical production of boride and chromium carbide nanopowders: Extended Abstract of Dr. Sci. Diss.]. Novokuznetsk: SibGIU, 2015, 42 p. (In Russ.).
19. Berkane R., Gachon J.C., Charles J., Hertz J. A thermodynamic study of the chromium – carbon system. *CALPHAD*. 1987, vol. 11, no. 2, pp. 152–159.
20. Maluchi H., Sano N., Matsushita Y. The standard free energy of formation of Cr₃C₂ by the electromotive force method. *Metallurgical Transactions*. 1971, vol. 2, no. 6, pp. 1503–1506.
21. Shatynski S.R. Thermochemistry of transition metal carbides. *Oxidation of Metals*. 1979, vol. 3, no. 2, pp. 105–118.
22. Celters R.G., Belton G.R. High temperature thermodynamic properties of the chromium carbides Cr₃C₃ and Cr₃C₂ determined using a galvanic cell technique. *Metallurgical Transactions B*. 1985, vol. 15, no. 4, pp. 517–521.
23. Strokina I.V., Yakushevich N.F. Changes in redox properties of gaseous phase of C–O₂–H₂ system. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2011, vol. 54, no. 6, pp. 3–5. (In Russ.).
24. Kuznetsov Yu.S., Kachurina O.I. Redox properties of gas phase (On the article of Strokina I.V., Yakushevich N.F. Changes in redox properties of gaseous phase of C–O₂–H₂ system. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2011, no. 6, pp. 3–5). *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2018, vol. 61, no. 1, pp. 69–79. (In Russ.).
25. Grishin A.M., Simonov V.K., Shcheglova I.S. On the disparity of kinetic laws to thermodynamics preconditions of reactions of carbon gasification by H₂O and CO₂. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2013, vol. 56, no. 7, pp. 64–67. (In Russ.).

Information about the authors:

Yu.S. Kuznetsov, Cand. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Materials Science and Physical Chemistry of Materials (kuznetcovys@susu.ru)

O.I. Kachurina, Cand. Sci. (Chem.), Assist. Professor of the Chair of Theoretical and Applied Chemistry (kachurinaoi@susu.ru)

Received December 9, 2019

Revised January 27, 2020

Accepted February 27, 2020

УДК 669.187.28.539.55

РАВНОВЕСНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ЛАНТАНА В МЕТАЛЛЕ ПОД ШЛАКОМ СИСТЕМЫ $\text{CaO-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-15 \% Al}_2\text{O}_3\text{-8 \% MgO}^*$

Уполовникова А.Г., к.т.н., старший научный сотрудник (upol.ru@mail.ru)

Бабенко А.А., д.т.н., главный научный сотрудник лаборатории пирометаллургии

цветных металлов (babenko251@gmail.com)

Смирнов Л.А., академик РАН, д.т.н., главный научный сотрудник (ntm2000@mail.ru)

Институт металлургии УрО РАН

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

Аннотация. Приведены результаты термодинамического моделирования равновесного содержания лантана в металле под шлаком системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, соответствующим химическому составу 16 точек плана локального симплекса. Использован программный комплекс HSC 8.03 Chemistry (Outokumpu) в совокупности с методом симплексных решеток планирования. Рассмотрен шлак, представленный оксидной системой $\text{CaO-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-15 \% Al}_2\text{O}_3\text{-8 \% MgO}$ в широком диапазоне химического состава, при температурах 1550 и 1650 °С, и металл, содержащий 0,06 % С, 0,25 % Si, 0,05 % Al (здесь и далее указаны % (по массе)). Результаты математического моделирования представлены графически в виде диаграмм состав – равновесное содержание лантана. Отмечено заметное влияние основности шлака на равновесную концентрацию лантана в металле. Повышение основности шлака с 2 до 5 при температуре 1550 °С приводит к повышению равновесного содержания лантана в металле от 0,2 ppm в области концентрации оксида лантана 1 – 5 % до 7 ppm в области повышенной до 4 – 7 % концентрации оксида лантана, т.е. рост основности шлака благоприятно сказывается на развитии процесса восстановления лантана. Рост температуры металла также оказывает положительное влияние на процесс восстановления лантана. С повышением температуры до 1650 °С равновесное содержание лантана в металле увеличивается от 0,2 ppm в области концентрации оксида лантана 1 – 3 % до 12 ppm в области повышенной до 4 – 7 % концентрации оксида лантана. На диаграммах области химического состава шлаков, содержащих 56 – 61 % CaO, 12 – 14 % SiO_2 и 4 – 7 % La_2O_3 , обеспечивают в интервале температур 1550 и 1650 °С концентрацию лантана в металле на уровне 7 – 12 ppm. Подтверждена решающая роль основности шлака, концентрации оксида лантана и температурного фактора в развитии процесса восстановления лантана из шлаков изучаемой оксидной системы алюминием, растворенным в металле.

Ключевые слова: лантан, металл, шлак, планирование эксперимента, термодинамическое моделирование, диаграммы состав – свойство.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-11-12-946-951

ВВЕДЕНИЕ

Известно положительное влияние редкоземельных металлов (РЗМ) на механические, технологические и служебные свойства стали, которое обычно объясняется химическим воздействием на вредные примеси и связыванием их в более тугоплавкие химические соединения [1 – 8]. Микролегирующие стали РЗМ осуществляют, как правило, за счет присадок ферросплавов с РЗМ, использование которых увеличивает себестоимость стали. Одним из направлений решения проблемы себестоимости может быть микролегирование стали РЗМ путем их восстановления из оксидных систем [9 – 17]. В работах [9, 10] рассмотрено влияние рафинирующего шлака, содержащего до 15 % Ce_2O_3 , на модифицирование включений Al_2O_3 : отмечена возможность восстановления церия из шлаков изучаемой оксидной системы и растворение его в стали в количестве от 6 ppm до 4 ppm. В работах [16, 17] подтверждена принципиальная возможность развития процесса восстановления церия из шлаков системы

$\text{CaO-SiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3\text{-15 \% Al}_2\text{O}_3\text{-8 \% MgO}$ алюминием, растворенным в металле. Показано, что в зависимости от температуры металла, основности шлака и содержания оксида церия в сталь, содержащую 0,06 % С, 0,25 % Si, 0,05 % Al, переходит от 0,055 до 16,0 ppm церия.

В работе приведены результаты термодинамического моделирования равновесного содержания лантана в металле под шлаком системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, соответствующим химическому составу 16 точек плана локального симплекса, представленные графически в виде диаграмм состав – равновесное содержание лантана.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

С использованием программного комплекса HSC 8.03 Chemistry (Outokumpu), основанном на минимизации энергии Гиббса и вариационных принципах термодинамики [18 – 20] с применением метода симплексных решеток планирования, проведено термодинамическое моделирование равновесного содержания лантана в металле под шлаком системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$. Сущность метода симплекс-

* Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-08-00825.

ных решеток планирования заключается в построении математической модели, которая связывает получаемые свойства с содержанием компонентов смеси [18]. Моделирование выполнено для температур 1550 и 1650 °С, рабочей массы тела 100 кг (100 % металла и 10 % шлака) при давлении воздуха окружающей среды в системе 0,1 МПа. При построении матрицы планирования на переменные составляющие системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{La}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ были наложены ограничения: $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2 \div 5$; 15 % Al_2O_3 ; 8 % MgO и 1 – 7 % La_2O_3 . В результате наложения ограничений на изменение компонентов в системе исследованная область представлена локальным симплексом в виде двух концентрационных треугольников, вершинами которых являются точки Y_1, Y_2, Y_3 и Y_4 (рис. 1).

При планировании эксперимента концентрации исходных компонентов оксидной системы выражаются в массовых процентах, а псевдокомпонентов (Y_i) – в долях единиц. В таблице приведены результаты термодинамического моделирования равновесного содержания лантана в металле, содержащем 0,06 % С, 0,25 % Si и 0,05 % Al, под шлаком системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{La}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$, соответствующим составу 16 точек плана локального симплекса, выраженному в координатах псевдокомпонентов и исходных компонентов.

Для описания зависимости равновесного содержания лантана в металле от состава шлака в качестве

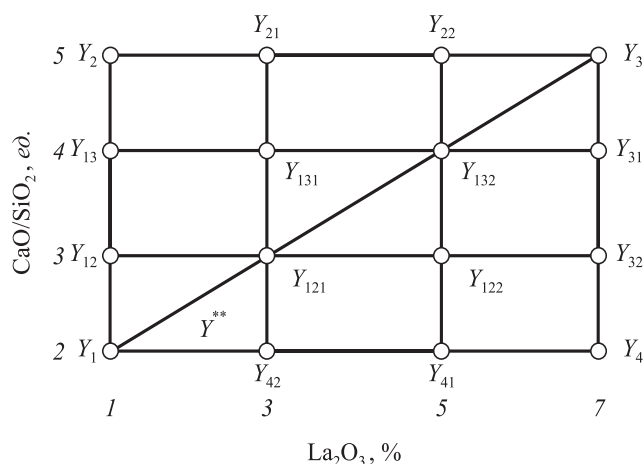


Рис. 1. Область варьирования состава шлака локального симплекса системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{La}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$

Fig. 1. Variation range of the slag composition of local simplex of $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{La}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ system

аппроксимирующей модели был выбран приведенный полином третьей степени, коэффициенты которого рассчитаны с использованием данных таблицы по формулам работы [18]. Искомые уравнения имеют вид:

– для концентрационного треугольника $Y_1Y_2Y_3$ локального симплекса и температуры 1550 °С:

Состав шлака и результаты термодинамического моделирования равновесного содержания лантана в металле

Composition of the slag and results of thermodynamic modeling of lanthanum equilibrium content in the metal

№	Индекс шлака	Состав шлака									[La], ppm, при температуре, °С	
		В координатах псевдокомпонентов, дол.				В координатах исходных компонентов, % (по массе)						
		X_1	X_2	X_3	X_4	CaO	SiO ₂	La ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	1550	1650
1	Y_1	1	0	0	0	50,7	25,3	1	15	8	0,064	0,09
2	Y_2	0	1	0	0	63,3	12,7	1	15	8	3,850	5,92
3	Y_3	0	0	1	0	58,3	11,7	7	15	8	10,300	16,10
4	Y_4	0	0	0	1	46,7	23,3	7	15	8	0,310	0,50
5	Y_{13}	0,33	0,67	0	0	59,1	16,9	1	15	8	3,430	5,56
6	Y_{132}	0,33	0	0,67	0	56,0	16,0	5	15	8	1,070	1,76
7	Y_{22}	0	0,33	0,67	0	60,0	12,0	5	15	8	0,450	0,69
8	Y_{12}	0,67	0,33	0	0	54,9	21,1	1	15	8	1,470	2,31
9	Y_{121}	0,67	0	0,33	0	53,2	20,8	3	15	8	4,200	6,82
10	Y_{21}	0	0,67	0,33	0	61,6	12,4	3	15	8	8,750	13,70
11	Y_{131}	0,33	0,33	0,33	0	57,5	16,5	3	15	8	1,350	2,25
12	Y_{41}	0,33	0	0	0,67	48,0	24,0	5	15	8	2,570	4,13
13	Y_{31}	0	0	0,67	0,33	54,5	15,5	7	15	8	0,750	1,21
14	Y_{42}	0,67	0	0	0,33	49,4	24,6	3	15	8	0,210	0,34
15	Y_{32}	0	0	0,33	0,67	50,5	19,5	7	15	8	6,650	10,40
16	Y_{122}	0,33	0	0,33	0,33	51,9	20,1	5	15	8	0,140	0,21

$$C_{La} = 0,06X_1 + 3,8X_2 + 10,3X_3 - 4,4X_1X_2 - 13,9X_1X_3 + 2,8X_2X_3 + 1,6X_1X_2(X_1 - X_2) + 4,9X_1X_3(X_1 - X_3) + 0,3X_2X_3(X_2 - X_3) - 11,7X_1X_2X_3; \quad (1)$$

– для концентрационного треугольника $Y_1Y_2Y_3$ локального симплекса и температуры 1650 °С:

$$C_{La} = 0,09X_1 + 5,9X_2 + 16,1X_3 - 6,7X_1X_2 - 21,2X_1X_3 + 4,6X_2X_3 + 2,1X_1X_2(X_1 - X_2) + 6,6X_1X_3(X_1 - X_3) + 0,6X_2X_3(X_2 - X_3) - 17,6X_1X_2X_3; \quad (2)$$

– для концентрационного треугольника $Y_1Y_4Y_3$ локального симплекса и температуры 1550 °С:

$$C_{La} = 0,06X_1 + 0,3X_2 + 10,3X_3 - 0,05X_1X_2 - 13,9X_1X_3 - 11,3X_2X_3 + 0,08X_1X_2(X_1 - X_2) + 4,9X_1X_3(X_1 - X_3) + 3,2X_2X_3(X_2 - X_3) - 8,8X_1X_2X_3; \quad (3)$$

– для концентрационного треугольника $Y_1Y_4Y_3$ локального симплекса и температуры 1650 °С:

$$C_{La} = 0,09X_1 + 0,5X_2 + 16,1X_3 - 0,09X_1X_2 - 21,2X_1X_3 - 16,9X_2X_3 + 0,04X_1X_2(X_1 - X_2) + 6,6X_1X_3(X_1 - X_3) + 4,2X_2X_3(X_2 - X_3) + 11,9X_1X_2X_3; \quad (4)$$

где C_{La} – равновесное содержание лантана в металле; X_i – содержание i -го компонента в шлаке в координатах псевдокомпонентов, доли единиц.

Математические модели (1) – (4) оказались адекватными при уровне значимости 0,01 и были использованы для построения диаграмм равновесного содержания лантана в металле для температур 1550 и 1650 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты математического моделирования равновесного содержания лантана в металле представлены в виде диаграмм: химический состав шлаков системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$, содержащих 15 % Al_2O_3 и 8 % MgO – равновесное содержание лантана в металле при температурах 1550 и 1650 °С (рис. 2). На диаграммах синими линиями обозначены изолинии равновесного содержания лантана, тонкими черными линиями нанесена основность шлака ($B = \text{CaO}/\text{SiO}_2$), цифрами – ее значения). Анализ приведенных диаграмм позволяет количественно оценить влияние температуры металла и химического состава шлака на содержание лантана.

Рост основности шлака благоприятно сказывается на развитии процесса восстановления лантана из шлака. Например, увеличение основности шлака с 2 до 5 при температуре 1550 °С приводит к повышению равновесного содержания лантана в металле от 0,2 ppm в области концентрации оксида лантана 1 – 5 % до 7 ppm в области повышенной до 4 – 7 % концентрации оксида лантана (рис. 2, а). При этом с ростом температуры до 1650 °С равновесное содержание лантана в металле увеличивается от 0,2 ppm в области концентрации оксида лантана 1 – 3 % до 12 ppm в области повышенной до 4 – 7 % концентрации оксида лантана (рис. 2, б).

Формирование шлаков в области химического состава, соответствующего 56 – 61 % CaO , 12 – 14 % SiO_2 и 15 % Al_2O_3 , позволяет ожидать в интервале температур 1550 – 1650 °С концентрацию лантана в металле на уровне 7 – 12 ppm при содержании оксида лантана в исходном шлаке на уровне 4 – 7 % (рис. 2).

Выводы

Термодинамическое моделирование в совокупности с методом симплексных решеток планирования позволили с минимальными временными и материальными затратами получить новые данные о равновесном содержании лантана в металле, содержащем 0,06 % С, 0,25 % Si, 0,05 % Al, выдержанном под шлаком системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{La}_2\text{O}_3-15\% \text{Al}_2\text{O}_3-8\% \text{MgO}$ в широком диапазоне химического состава при температурах 1550 и 1650 °С. Формирование шлаков в области химического состава, соответствующего 56 – 61 % CaO , 12 – 14 % SiO_2 и 15 % Al_2O_3 , позволяет ожидать в интервале температур 1550 – 1650 °С концентрацию лантана в металле на уровне 7 – 12 ppm при содержании оксида лантана в исходном шлаке на уровне 4 – 7 %. При этом подтверждены решающая роль основности шлака, концентрации оксида лантана и температурного фактора в развитии процесса восстановления лантана из шлаков изучаемой оксидной системы алюминием, растворенным в металле.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Смирнов Л.А., Ровнушкин В.А., Орыщенко А.С., Калинин Г.Ю., Милоц В.Г. Модифицирование стали и сплавов редкоземельными элементами. Сообщение 1 // Металлург. 2015. № 11. С. 57 – 63.
2. Гольдштейн Я.Г., Ефимова Л.Б. Модифицирование и микрорегулирование чугуна и стали. – М.: Металлургия, 1986. – 271 с.
3. Torkamani H., Raygan Sh., Garcia-Mateo C., Rassizadehghani J., Palizdar Y., San-Martin D. Evolution of pearlite microstructure in low-carbon cast microalloyed steel due to the addition of La and Ce // Metallurgical and Materials Transactions A. 2018. Vol. 49A. No. 10. P. 4495 – 4508.
4. Torkamani H., Raygan Sh., Garcia-Mateo C., Rassizadehghani J., Palizdar Y., San-Martin D. Contributions of rare earth element (La, Ce) addition to the impact toughness of low carbon cast niobium microalloyed steels // Metals and Materials Int. 2018. Vol. 24. No. 4. P. 773 – 788.

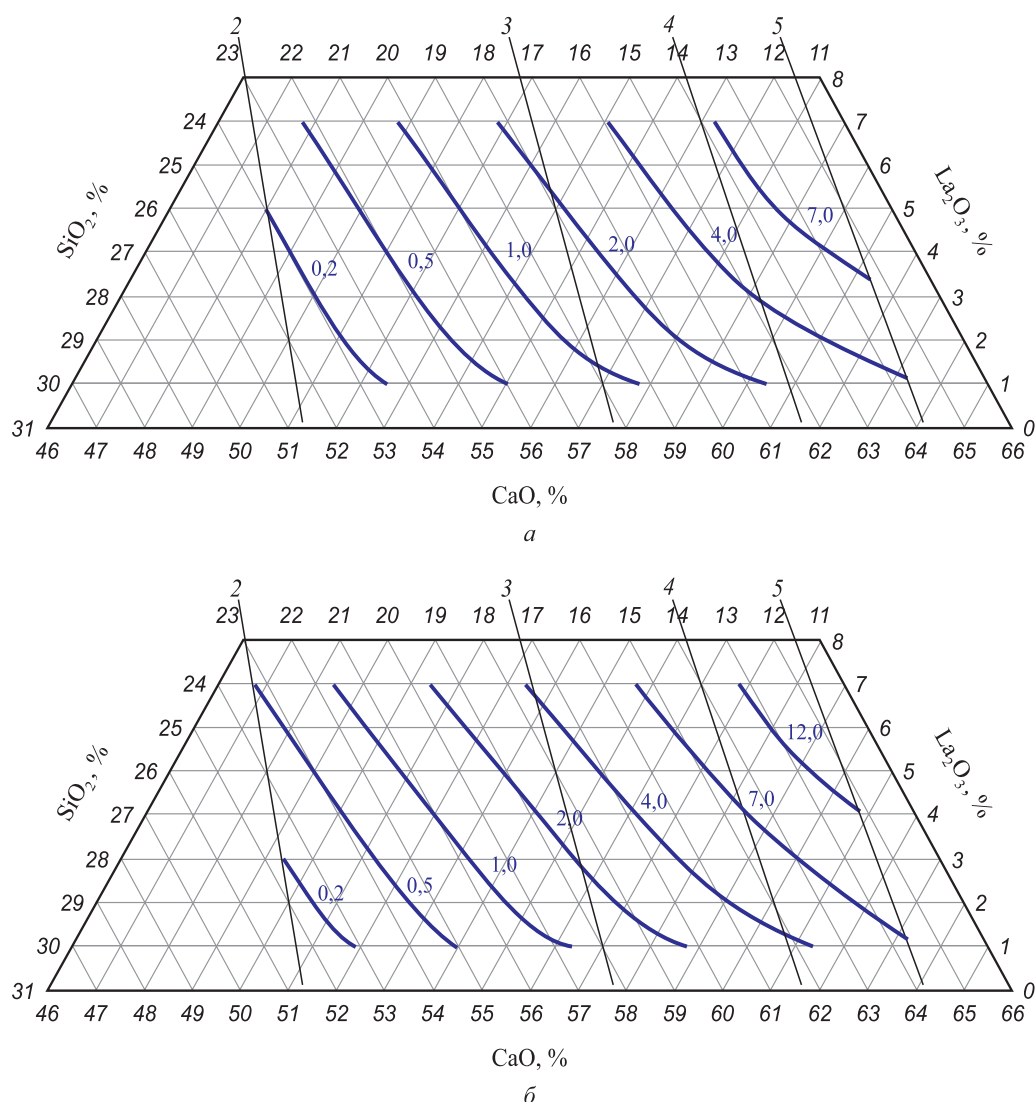


Рис. 2. Диаграмма равновесного содержания лантана в металле, выдержанном под шлаком системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$, содержащим 15 % Al_2O_3 и 8 % MgO при температуре 1550 °C (а) и 1650 °C (б)

Fig. 2. Diagram of lanthanum equilibrium content in metal holding under the slag of $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$ system, containing 15 % Al_2O_3 and 8 % MgO at temperature of 1550 °C (a) and 1650 °C (b)

5. Liu C., Revilla R.I., Liu Z., Zhang D., Li X., Terry H. Effect of inclusions modified by rare earth elements (Ce, La) on localized marine corrosion in Q460NH weathering steel // *Corrosion Science*. 2017. Vol. 129. P. 82 – 90.
6. Wang L., Lin Q., Ji J., Lan D. New study concerning development of application of rare earth metals in steels // *Journal of Alloys and Compounds*. 2006. Vol. 408-412. P. 384 – 386.
7. Wang L.-M., Lin Q., Yue L.-J., Liu L., Guo F., Wang F.-M. Study of application of rare earth elements in advanced low alloy steels // *Journal of Alloys and Compounds*. 2008. Vol. 451. No. 1-2. P. 534 – 537.
8. Liu H.-L., Liu C.-J., Jiang M.-F. Effect of rare earths on impact toughness of a low-carbon steel // *Materials and Design*. 2012. Vol. 33. No. 1. P. 306 – 312.
9. Yang Xi., Long H., Cheng G., Wu C., Wu B. Effect of refining slag containing Ce_2O_3 on steel cleanliness // *Journal of Rare Earths*. 2011. Vol. 29. No. 11. P. 1079 – 1083.
10. Wu C., Cheng G., Long H., Yang X. A thermodynamic model for evaluation of mass action concentrations of Ce_2O_3 -contained slag systems based on the ion and molecule coexistence theory // *High Temperature Materials and Processes*. 2013. Vol. 32. No. 3. P. 207 – 214.
11. Yang J., Hao F., Li D., Zhou Y., Ren X., Yang Y., Yang Q. Effect of RE oxide on growth dynamics of primary austenite grain in hardfacing layer of medium-high carbon steel // *Journal of Rare Earths*. 2012. Vol. 30. No. 8. P. 814 – 819.
12. Gou J., Wang Y., Wang C., Chu R., Liu S. Effect of rare earth oxide nano-additives on micro-mechanical properties and erosion behavior of Fe-Cr-C-B hardfacing alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 691. P. 800 – 810.
13. Zhang F., Chen Y., Wang Y., Dong F., Wu M. Influence of La_2O_3 on crystallization behavior of free-fluoride mould flux and heat transfer of slag films // *Journal of Rare Earths*. 2011. Vol. 29. No. 2. P. 173 – 177.
14. Hao F., Liao B., Li D., Dan T., Ren X., Yang Q., Liu L. Effects of rare earth oxide on hardfacing metal microstructure of medium carbon steel and its refinement mechanism // *Journal of Rare Earths*. 2011. Vol. 29. No. 6. P. 609 – 613.
15. Wu C., Cheng G., Long H. Effect of Ce_2O_3 and $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ on the phase, melting temperature and viscosity of $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-10 \text{ mass } \% \text{SiO}_2$ based slags // *High Temperature Materials and Processes*. 2014. Vol. 33. No. 1. P. 77 – 84.
16. Бабенко А.А., Смирнов Л.А., Уполовникова А.Г., Нечвоглод О.В. Термодинамическое моделирование восстановления

- церия из шлаков системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3\text{-15 \% Al}_2\text{O}_3\text{-8 \% MgO}$ алюминием, растворенным в металле // Бутлеровские сообщения. 2019. Т. 59. № 9. С. 140 – 145.
17. Бабенко А.А., Смирнов Л.А., Уполовникова А.Г., Михайлова Л.Ю. Построение диаграмм равновесного содержания церия в металле под шлаком системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3\text{-15 \% Al}_2\text{O}_3\text{-8 \% MgO}$ // Бутлеровские сообщения. 2019. Т. 60. № 10. С. 140 – 145.
 18. Планирование эксперимента при исследовании физико-химических свойств металлургических шлаков. Методическое пособие / В.А. Ким, Э.Н. Николай, А.А. Акбердин и др. – Алма-Ата: Наука, 1989. – 116 с.

19. Ким В.А., Акбердин А.А., Куликов И.С. и др. Использование метода симплексных решеток для построения диаграмм типа состав – вязкость // Изв. вуз. Черная металлургия. 1980. № 9. С. 167 – 168.
20. Бабенко А.А., Жучков В.И., Леонтьев Л.И., Уполовникова А.Г., Коньшев А.А. Равновесное распределение бора между металлом системы Fe-C-Si-Al и борсодержащим шлаком // Изв. вуз. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 9. С. 752 – 758.

Поступила в редакцию 23 января 2020 г.

После доработки 4 февраля 2020 г.

Принята к публикации 7 февраля 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. VOL. 63. NO. 11-12, pp. 946–951.

EQUILIBRIUM CONTENT OF LANTHANUM IN METAL UNDER THE SLAG OF $\text{CaO-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-15 \% Al}_2\text{O}_3\text{-8 \% MgO}$ SYSTEM

A.G. Upolovnikova, A.A. Babenko, L.A. Smirnov

Institute of Metallurgy, UB RAS, Ekaterinburg, Russia

Abstract. Thermodynamic modeling results of lanthanum equilibrium content in metal under the slag of $\text{CaO-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ system corresponding to chemical composition of 16 points of local simplex plan are presented using the HSC 8.03 Chemistry (Outokumpu) software package in combination with the simplex planning lattice method. In the work, slag is represented by $\text{CaO-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-15 \% Al}_2\text{O}_3\text{-8 \% MgO}$ oxide system in a wide range of chemical composition for temperatures of 1550 and 1650 °C, and metal contains 0.06 % C, 0.25 % Si, 0.05 % Al (in this expression and hereinafter in mass.%). The results of mathematical modeling are shown graphically in the form of composition - equilibrium content diagrams of lanthanum. There is significant effect of slag basicity on the lanthanum equilibrium content in metal. An increase in slag basicity from 2 to 5 at temperature of 1550 °C leads to an increase in the lanthanum equilibrium content from 0.2 ppm in the region of lanthanum oxide concentration of 1 – 5 % to 7 ppm in the region of increased concentration of lanthanum oxide to 4 – 7 %, hence the increase in slag basicity favorably affects development of lanthanum reduction. Increase in metal temperature also has positive effect on lanthanum reduction process. As temperature rises to 1650 °C, the lanthanum equilibrium content in metal increases from 0.2 ppm in the region of lanthanum oxide concentration of 1 – 3 % to 12 ppm in the region of increased concentration of lanthanum oxide to 4 – 7 %. In diagrams of chemical composition of slag containing 56 – 61 % CaO, 12 – 14 % SiO_2 and 4 – 7 % La_2O_3 , the lanthanum content in metal at level of 7 – 12 ppm is ensured in temperature range from 1550 to 1650 °C. Therefore, there can be confirmed a decisive role of slag basicity, concentration of lanthanum oxide and temperature factor in development of lanthanum reduction from slags of the studied oxide system by aluminum dissolved in metal.

Keywords: lanthanum, metal, slag, experimental planning, thermodynamic modeling, composition-property diagrams.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-11-12-946-951

REFERENCES

1. Smirnov L.A., Rovnushkin V.A., Oryshchenko A.S., Kalinin G.Yu., Milyuts V.G. Modification of steel and alloys with rare-earth elements. Part 1. *Metallurgist*. 2016, vol. 59, no. 11-12, pp. 1053–1061.
2. Gol'dshtein Ya.G., Efimova L.B. *Modifitsirovanie i mikrolegirovanie chuguna i stali* [Modification and Microalloying of Cast Iron and Steel]. Moscow: Metallurgiya, 1986, 271 p. (In Russ.).
3. Torkamani H., Raygan Sh., Garcia-Mateo C., Rassizadehghani J., Palizdar Y., San-Martin D. Evolution of pearlite microstructure in low-carbon cast microalloyed steel due to the addition of La and Ce. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2018, vol. 49A, no. 10, pp. 4495–4508.
4. Torkamani H., Raygan Sh., Garcia-Mateo C., Rassizadehghani J., Palizdar Y., San-Martin D. Contributions of rare earth element (La, Ce) addition to the impact toughness of low carbon cast niobium microalloyed steels. *Metals and Materials Int*. 2018, vol. 24, no. 4, pp. 773–788.
5. Liu C., Revilla R.I., Liu Z., Zhang D., Li X., Terryn H. Effect of inclusions modified by rare earth elements (Ce, La) on localized marine corrosion in Q460NH weathering steel. *Corrosion Science*. 2017, vol. 129, pp. 82–90.
6. Wang L., Lin Q., Ji J., Lan D. New study concerning development of application of rare earth metals in steels. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006, vol. 408-412, pp. 384–386.
7. Wang L.-M., Lin Q., Yue L.-J., Liu L., Guo F., Wang F.-M. Study of application of rare earth elements in advanced low alloy steels. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008, vol. 451, no. 1-2, pp. 534–537.
8. Liu H.-L., Liu C.-J., Jiang M.-F. Effect of rare earths on impact toughness of a low-carbon steel. *Materials and Design*. 2012, vol. 33, no. 1, pp. 306–312.
9. Yang Xi., Long H., Cheng G., Wu C., Wu B. Effect of refining slag containing Ce_2O_3 on steel cleanliness. *Journal of Rare Earths*. 2011, vol. 29, no. 11, pp. 1079–1083.
10. Wu C., Cheng G., Long H., Yang X. A thermodynamic model for evaluation of mass action concentrations of Ce_2O_3 -contained slag systems based on the ion and molecule coexistence theory. *High Temperature Materials and Processes*. 2013, vol. 32, no. 3, pp. 207–214.
11. Yang J., Hao F., Li D., Zhou Y., Ren X., Yang Y., Yang Q. Effect of RE oxide on growth dynamics of primary austenite grain in hardfacing layer of medium-high carbon steel. *Journal of Rare Earths*. 2012, vol. 30, no. 8, pp. 814–819.
12. Gou J., Wang Y., Wang C., Chu R., Liu S. Effect of rare earth oxide nano-additives on micro-mechanical properties and erosion behavior of Fe-Cr-C-B hardfacing alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017, vol. 691, pp. 800–810.
13. Zhang F., Chen Y., Wang Y., Dong F., Wu M. Influence of La_2O_3 on crystallization behavior of free-fluoride mould flux and heat transfer of slag films. *Journal of Rare Earths*. 2011, vol. 29, no. 2, pp. 173–177.
14. Hao F., Liao B., Li D., Dan T., Ren X., Yang Q., Liu L. Effects of rare earth oxide on hardfacing metal microstructure of medium carbon steel and its refinement mechanism. *Journal of Rare Earths*. 2011, vol. 29, no. 6, pp. 609–613.
15. Wu C., Cheng G., Long H. Effect of Ce_2O_3 and $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ on the phase, melting temperature and viscosity of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-10 mass \% SiO}_2$ based slags. *High Temperature Materials and Processes*. 2014, vol. 33, no. 1, pp. 77–84.

16. Babenko A.A., Smirnov L.A., Upolovnikova A.G., Nechvoglod O.V. Thermodynamic modeling of cerium reduction from slags of CaO-SiO₂-Ce₂O₃-15 % Al₂O₃-8 % MgO system with aluminum dissolved in metal. *Butlerovskie soobshcheniya*. 2019, vol. 59, no. 9, pp. 140–145. (In Russ.).
 17. Babenko A.A., Smirnov L.A., Upolovnikova A.G., Mikhailova L.Yu. Construction of equilibrium content diagrams of cerium in metal under the slag of CaO-SiO₂-Ce₂O₃-15 % Al₂O₃-8 % MgO system. *Butlerovskie soobshcheniya*. 2019, vol. 60, no. 10, pp. 140–145. (In Russ.).
 18. Kim V.A., Nikolai E.N., Akberdin A.A. etc. *Planirovanie eksperimenta pri issledovanii fiziko-khimicheskikh svoistv metallurgicheskikh shlakov. Metodicheskoe posobie* [Experimental Planning in Study of Physicochemical Properties of Metallurgical Slags. Manual]. Alma-Ata: Nauka, 1989, 116 p. (In Russ.).
 19. Kim V.A., Akberdin A.A., Kulikov I.S. etc. Using the simplex lattice method in construction of composition-viscosity diagrams. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1980, no. 9, pp. 167–168. (In Russ.).
 20. Babenko A.A., Zhuchkov V.I., Leont'ev L.I., Upolovnikova A.G., Konyshchev A.A. Equilibrium distribution of boron between metal of Fe-C-Si-Al system and boron slag. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017, vol. 60, no. 9, pp. 752–758. (In Russ.).
- Funding.** The work was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research, grant N-08 19-08-00825.
- Information about the authors:**
- A.G. Upolovnikova**, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher (upol.ru@mail.ru)
- A.A. Babenko**, Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher of the Laboratory of Pyrometallurgy of Nonferrous Metals (babenko251@gmail.com)
- L.A. Smirnov**, Academician, Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher (sekreter@uim-stavan.ru)
- Received January 23, 2020
Revised February 4, 2020
Accepted February 7, 2020

УДК 553.3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА ИЗ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВОЙ РУДЫ

Косдаулетов Н., аспирант кафедры пиromеталлургических процессов (kosdauletovn@susu.ru)

Роцин В.Е., д.т.н., профессор, главный научный сотрудник кафедры пиromеталлургических процессов (roshchinve@susu.ru)

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

Аннотация. Представлены результаты термодинамического моделирования процесса восстановительного обжига железомарганцевой руды с высоким содержанием фосфора в присутствии твердого углерода. Моделирование выполнено с использованием программного комплекса ТЕРРА. Исследовано влияние температуры процесса в интервале 950 – 1300 К и содержания углерода в количестве 8,50 – 8,85 г на 100 г руды на восстановление железа, марганца и фосфора. Железо при таких параметрах системы восстанавливается и твердым углеродом, и оксидом углерода СО до металлического состояния, а марганец только до оксида МnО. Степень восстановления фосфора зависит от количества восстановителя. При избытке углерода относительно восстановления железа весь фосфор переходит в металл при температуре 1150 К. При температуре меньше 1150 К и таком количестве углерода фосфор не восстанавливается. Процесс твердофазного восстановления железа из марганцевой руды с сохранением марганца в оксидной фазе опробован в лабораторных условиях. Представлены экспериментальные результаты прямого восстановления этих элементов углеродом и косвенного восстановления оксидом углерода СО. Эксперименты проведены в лабораторной печи Таммана при температуре 1000 – 1300 °С и выдержке в течение 1 и 3 ч. Приведены результаты исследования фазового состава продуктов восстановления, а также химический состав фаз. Подтверждена возможность селективного твердофазного восстановления железа твердым углеродом до металлического состояния. Оксидом углерода СО железо при исследованных условиях восстанавливается и переходит в магнитную часть. При магнитном разделении продуктов восстановительного обжига руды с твердым углеродом и оксидом углерода СО немагнитная часть содержит оксиды марганца, кремния и кальция. Результаты работы могут быть использованы при разработке теоретических и технологических основ переработки железомарганцевых руд, которые существующими технологиями не перерабатываются.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, предварительное восстановление, железомарганцевая руда, ферромарганец, марганец, фосфор, фосфид железа, температура восстановления.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-11-12-952-959

ВВЕДЕНИЕ

Рост экономики в развивающихся странах привел в последние годы к существенному увеличению производства и потребления стали. Это, в свою очередь, значительно увеличило спрос на марганец. Однако марганцевые руды хорошего качества приходится импортировать из ЮАР, Бразилии, Габона и других стран. В последние годы опубликованы результаты различных исследований с целью получения кондиционного углеродистого ферромарганца [1 – 5]. В работах [6 – 10] исследовали кинетику восстановления металлов из разных марганцевых руд, а также влияние температуры на степень восстановления. В работах [11 – 14] исследовали кинетику твердофазного предварительного восстановления металлов из некондиционных железомарганцевых руд. В Казахстане на одном только месторождении Западный Камыс запасы окисленных марганцевых руд оцениваются в 700 – 800 тыс. т, причем основная часть этого рудного сырья представлена

именно железомарганцевыми рудами с содержанием в среднем 22,0 % марганца, 7,5 % железа и повышенным 0,7 % содержанием фосфора. При обогащении таких руд проблемой (кроме разделения марганца и железа) является удаление фосфора. Из таких руд при металлургическом переделе по сложившейся технологии невозможно получить стандартные марки марганцевых ферросплавов [15, 16]. В связи с этим такие железомарганцевые руды не получили промышленного использования, а добываемые попутно с богатыми марганцевыми рудами железомарганцевые руды складываются в отвалах. Для переработки этих руд требуются новые теоретические и технологические разработки.

Целью настоящей работы является термодинамическое моделирование и экспериментальное исследование возможности селективного твердофазного карбо-термического восстановления железа для получения железа и оксидных марганецсодержащих концентратов из железомарганцевых руд месторождения Западный Камыс (Казахстан).

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТА И ЭКСПЕРИМЕНТА

Термодинамический анализ выполнен с помощью программы расчета термодинамических систем ТЕРРА [17 – 19]. Исходный химический состав руды месторождения Западный Камыс следующий, %: 9,50 Fe; 27,88 Mn; 0,70 P; 29,80 SiO₂; 1,80 Al₂O₃; 8,10 CaO; 0,40 MgO; остальное – потери при прокаливании. Для проведения расчета пересчитали исходный состав на 100 г руды с учетом максимальной степени окисленности железа и марганца, %: 9,60 Fe₂O₃; 48,28 Mn₂O₃; 0,70 P; 30,22 SiO₂; 1,80 Al₂O₃; 8,20 CaO; 0,40 MgO. Такой состав руды получается при окислительном обжиге с целью удаления потерь при прокаливании.

Расчеты выполнены для температурного интервала 950 – 1300 К. В рассматриваемом промежутке температур согласно проведенным предварительным расчетам вероятно селективное разделение фосфора и железа при восстановлении. При этих условиях степень восстановления фосфора зависит от количества восстановителя.

В качестве восстановителя при термодинамическом моделировании использовали углерод. Количество углерода в системе принимали в пределах 8,50 – 8,85 г на 100 г руды. При минимальном количестве углерода 8,50 г на 100 г руды в рассматриваемом интервале температур восстанавливается только железо, а при максимальном количестве углерода 8,85 г на 100 г руды фосфор вместе с железом переходит в металлическую фазу. Состав оксидной фазы соответствует существующим в программе соединениям.

После термодинамических расчетов провели эксперимент в лабораторных условиях. В рабочее пространство печи сопротивления устанавливали два корундовых тигля с образцами. В первый тигель помещали концентрат марганцевой руды фракции 0,8 – 15,0 мм и порошок восстановителя. В качестве восстановителя использовали порошок размолотого боя графитированных электродов в виде частиц размером менее 1 мм. Во второй тигель помещали такой же концентрат марганцевой руды, но без графита. Оба тигля помещали рядом в печь с графитовым нагревателем, печь закрывали крышкой, нагревали до температуры 1000 – 1300 °С и выдерживали в течение 1 и 3 ч. Температуру и время выдержки подбирали, исходя из предварительно рассчитанных условий твердофазного восстановления железа.

После выдержки печь отключали, образцы охлаждали вместе с печью до комнатной температуры, продукты обжига разделяли на магнитную и немагнитную части. Рентгеноструктурный фазовый анализ продуктов обжига проводили с помощью дифрактометра ДРОН-4, снабженного аппаратно-программным комплексом для автоматического управления и регистрации результатов измерений. Рентгенограммы снимали в излучении железного анода, а расчет фазового состава проводили с использованием программы Match, пересчитывая

данные дифракционной картины на медное излучение. Идентификацию фаз продуктов осуществляли с помощью программного обеспечения Match и базы данных международной картотеки PDF-2 [20]. Образцы продуктов восстановления заливали эпоксидной смолой, шлифовали и исследовали на оптическом и электронном микроскопах. Химический состав фаз определяли с помощью энергодисперсионного спектрометра Oxford INCA X-max 80, установленного на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-7001F.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА И ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 1 представлена дифрактограмма образцов железомарганцевой руды после восстановительного обжига в смеси с твердым углеродом и в атмосфере оксида углерода СО при температуре $T = 1000$ °С в течение 3 ч.

Согласно расчетам, в системе при обжиге присутствуют следующие вещества: магнитная часть с углеродом $C_{\text{тв}}$ содержит α -Fe, фосфид – Fe₃P, оксиды MnO и SiO₂; в немагнитной части остаются оксиды MnO, SiO₂ и силикат кальция CaO·SiO₂. В немагнитной части в атмосфере оксида углерода СО остаются оксиды MnO, SiO₂, CaO·SiO₂ и P₂O₅.

В результате термодинамического моделирования проведена оценка влияния температуры и содержания углерода на состав фаз в системе руда – восстановитель. После предварительных расчетов в состав системы внесли изменения, в частности, в базу данных веществ программы включили недостающие термодинамические параметры фосфида железа Fe₃P. Результаты расчета представлены на рис. 2 в виде графических зависимостей температура – состав.

На рис. 2, а представлены результаты расчета состава системы при нагреве смеси руды с углеродом (8,50 г на 100 г руды) при недостатке углерода для восстановления фосфора, но в количестве, достаточном для полного восстановления железа.

Согласно результатам термодинамических расчетов в этом случае в системе присутствуют следующие вещества: Fe, MnO, 3(CaO)·P₂O₅, C, CO, CO₂, Al₂O₃, MgO·SiO₂, CaO·SiO₂, SiO₂. Но соединения Al₂O₃, MgO·SiO₂, CaO·SiO₂, SiO₂ на этом графике не показаны, так как при условиях, для которых проведен расчет, их количество практически не изменяется. Как следует из данных (рис. 2, а), при этих условиях все железо должно находиться в металлической фазе, а весь марганец в виде оксида MnO и весь фосфор в виде соединения 3(CaO)·P₂O₅ в составе оксидной фазы.

На рис. 2, б представлены результаты расчета состава системы при массе углерода 8,85 г на 100 г руды. Согласно результатам расчетов в системе такого состава при рассматриваемых значениях температуры существуют следующие соединения: Fe, Fe₃P, Al₂O₃, MgO·SiO₂, SiO₂, MnO, 3(CaO)·P₂O₅, CaO·SiO₂, C, CO,

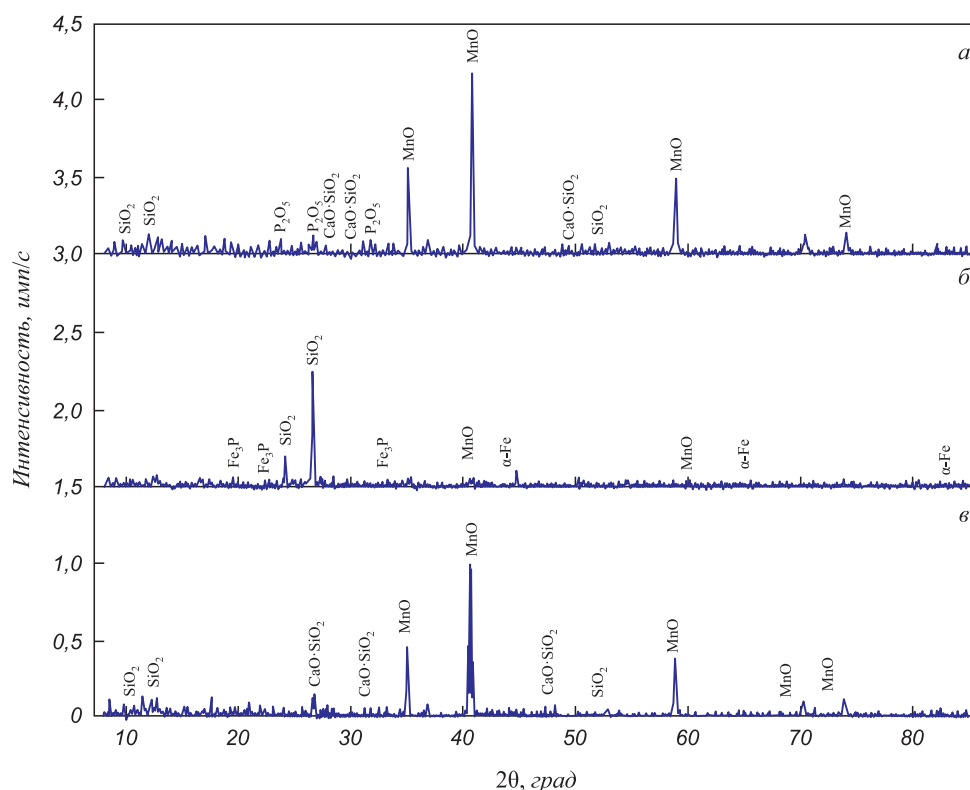


Рис. 1. Дифрактограмма продуктов твердофазного карботермического восстановления при температуре 1000 °С и выдержке 3 ч: а – немагнитная часть продукта в атмосфере оксида углерода CO; б – магнитная часть продукта обжига твердым углеродом; в – немагнитная часть продукта обжига с твердым углеродом

Fig. 1. Diffraction pattern of the solid products of carbothermic reduction at 1000 °C and holding time of 3 hours: а – nonmagnetic part of the product in atmosphere of carbon monoxide CO; б – magnetic part of the roasted product with solid carbon; в – nonmagnetic part of the roasted product with solid carbon

CO₂. Температура начала восстановления фосфора при таком количестве углерода составляет 1150 К. В системе при температуре 1150 К появляется фосфид железа, а при нагреве до 1200 К весь фосфор переходит в металл в виде Fe₃P.

В экспериментах после восстановительного обжига на поверхности и внутри руды обнаруживаются выделения металлической фазы (рис. 3, б, точка 1; табл. 1). При взаимодействии руды с твердым углеродом железо восстановилось до металлического состояния. При этом в магнитную часть вместе с железом в небольшом количестве переходят оксиды марганца (рис. 3, б, точка 2; табл. 1). В немагнитной части остаются оксиды пустой породы и оксиды марганца в виде MnO (рис. 3, а, точки 1, 2; табл. 1).

В атмосфере оксида CO железо также восстанавливается и переходит в металлическую часть (рис. 4, б, точка 3; табл. 2), оксиды марганца остаются в немагнитной части вместе с пустой породой. Таким образом, влияние вида восстановителя (C_{тв} или CO_г) при температуре 1000 °С значительно.

В эксперименте при температуре 1300 °С руду расплавляли, а металл выделяли в отдельную фазу (рис. 5, б, точки 1 – 3; табл. 3). Из полученных результатов можно сделать вывод, что из комплексного оксида

марганца и кремния марганец восстанавливается плохо (рис. 5, а, точки 2, 3; табл. 3). Высокое содержание оксида кремния в руде «тормозит» процесс восстановления (рис. 5, а, точка 1, табл. 3). Можно предположить, что оксид кремния связывает часть оксида марганца, образуя комплексный оксид SiO₂·MnO.

Известно [21], что при производстве марганца шлакообразование предшествует восстановлению, поэтому марганец восстанавливается преимущественно из шлака. Проведенные эксперименты это подтверждают.

Таблица 1

Содержание элементов после восстановительного обжига в смеси с C_{тв} при температуре 1000 °С

Элемент	Содержание элемента, %, в точках анализа				
	1а	2а	1б	2б	3б
O	56	55	24	56	69
Si	–	–	2,4	1,2	31,2
Mn	43,9	45,5	–	40,6	–
Fe	–	–	73,9	2,2	–

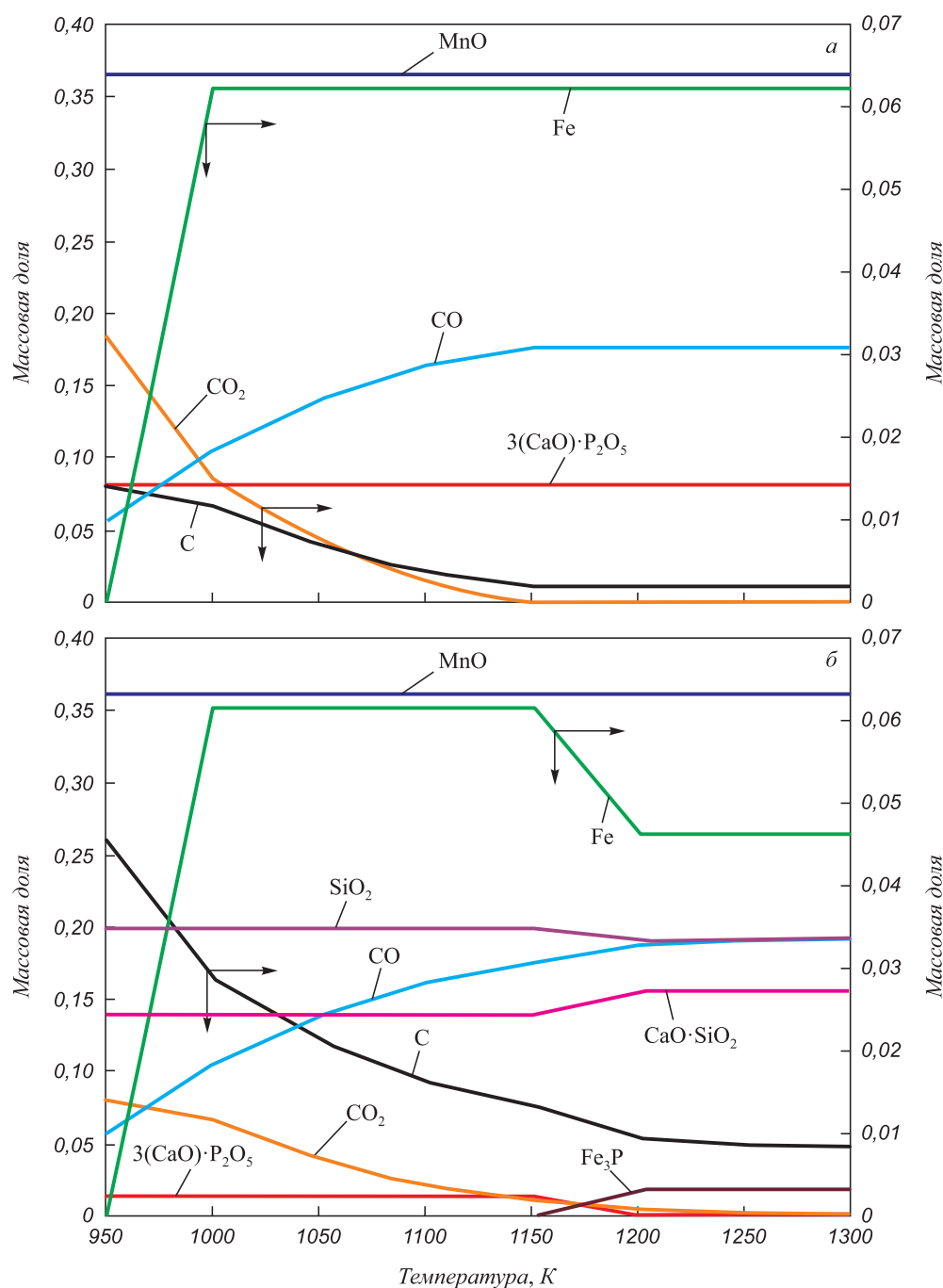


Рис. 2. Состав системы для восстановления фосфора с недостатком углерода (а) и при массе углерода 8,85 г на 100 г руды (б)

Fig. 2. Composition of the system for phosphorus reduction with a lack of carbon (a) and at carbon mass of 8.85 g per 100 g of ore (b)

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам термодинамического моделирования в промежутке температур 950 – 1300 К железо при наличии достаточного количества углерода будет находиться в металлическом состоянии. Однако с точки зрения эффективности реального процесса необходимо проводить твердофазную металлизацию при большей температуре. Фосфор в зависимости от количества углерода и от температуры может быть в виде Fe_3P в металлической фазе или в виде $3(\text{CaO}) \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ в оксид-

ной. В экспериментах при относительно невысокой температуре (для восстановления железа) происходит твердофазное восстановление железа. Для восстановления марганца из оксида марганца MnO нужна более высокая температура, поэтому оксид MnO остается в оксидной фазе. Твердофазное карботермическое восстановление заключается не в удалении кислорода, а в передаче по оксидной фазе электронов восстановителю восстанавливаемым катионам металла [22]. В результате этого восстановление металла проходит во всем объеме исходного куска руды. Поскольку под-

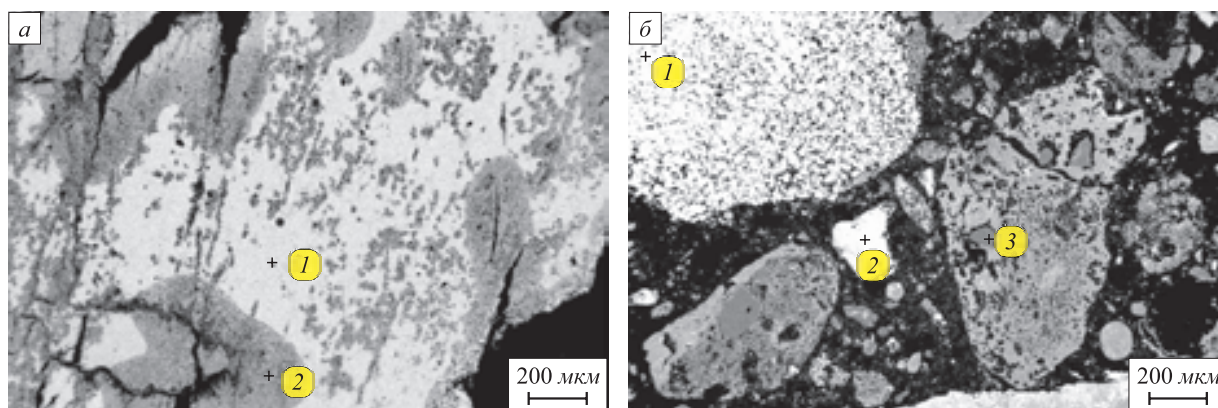


Рис. 3. Вид частиц руды после восстановительного обжига в смеси с твердым углеродом при температуре 1000 °С и выдержке 3 ч:
а – немагнитная часть; б – магнитная часть

Fig. 3. Type of ore particles after reduction roasting in the mixture with solid carbon at a temperature of 1000 °C and holding time of 3 hours:
а – nonmagnetic part; б – magnetic part

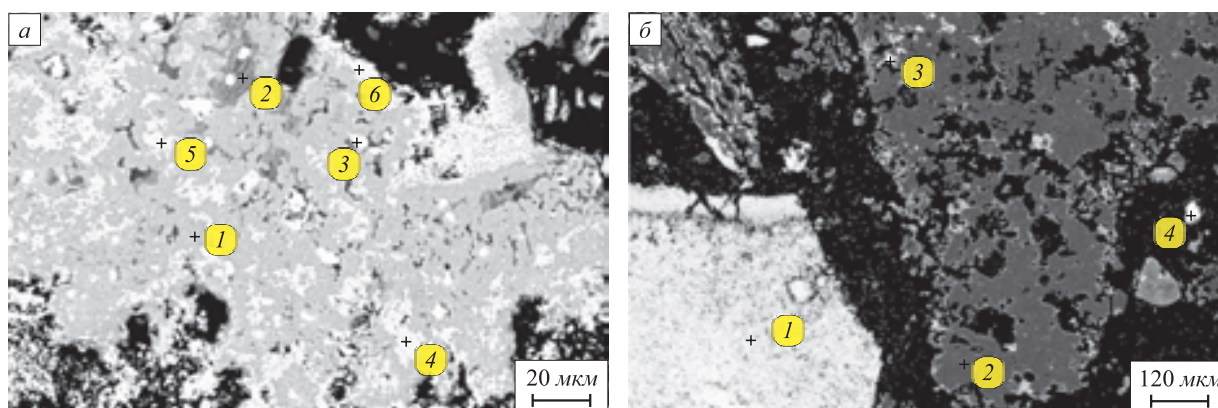


Рис. 4. Вид частиц руды после восстановительного обжига в атмосфере оксида СО при температуре 1000 °С и выдержке 3 ч:
а – немагнитная часть; б – магнитная часть

Fig. 4. Type of ore particles after reduction roasting in the atmosphere of CO at a temperature of 1000 °C and holding time of 3 hours:
а – nonmagnetic part; б – magnetic part

Т а б л и ц а 2

Содержание элементов после восстановительного обжига в атмосфере оксида СО при температуре 1000 °С

Table 2. Content of elements after reduction roasting in the atmosphere of CO oxide at a temperature of 1000 °C

Элемент	Содержание элемента, %, в точках анализа									
	1а	2а	3а	4а	5а	6а	1б	2б	3б	4б
O	36,0	45,0	47,0	26,0	29,0	28,0	43,3	69,2	57,6	59,1
Al	0,4	3,1	–	–	–	–	–	–	–	–
Si	12,8	26,4	12,9	–	–	–	–	30,8	14,1	–
Ca	1,3	2,6	–	–	–	–	–	–	–	–
Mn	47,7	22,0	38,4	71,7	66,4	69,9	25,7	–	1,7	36,9
Fe	1,5	0,7	2,0	1,9	4,4	1,7	–	–	26,6	4,0

вод восстановителя к месту выделения металла внутри оксидной фазы отсутствует, то это исключает загрязнение металла углеродом. Таким образом, твердофазное карботермическое восстановление железа в объеме

оксида обеспечивает переход из оксидной фазы в металлическую чистого первородного железа и повышает концентрацию оксида MnO в остаточной оксидной фазе руды.

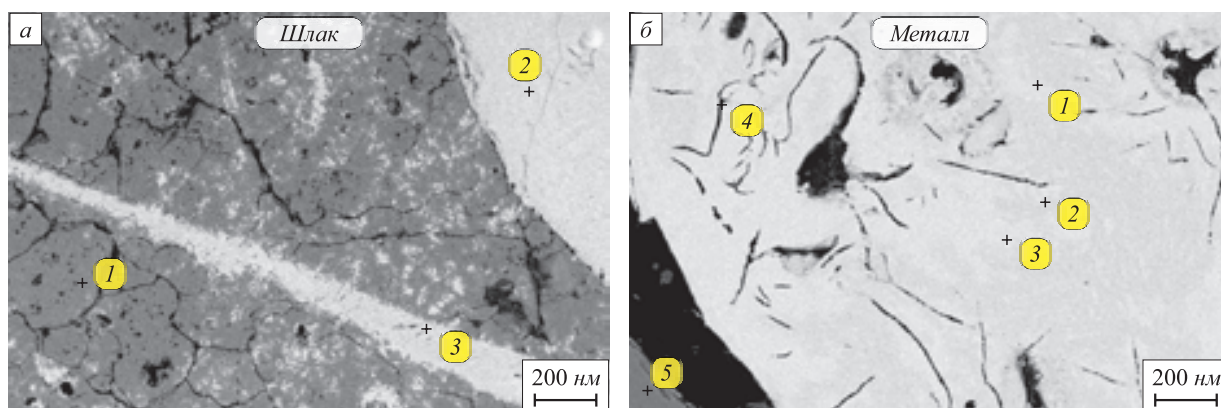


Рис. 5. Вид металлических и оксидных частиц после восстановительного обжига в смеси с твердым углеродом при температуре 1300 °С и выдержке 1 ч:
а – шлак; б – металл

Fig. 5. Type of metal and oxide particles after reduction roasting in the mixture with solid carbon at a temperature of 1300 °С and holding time of 1 hour:
а – slag; б – metal

Т а б л и ц а 3

Содержание элементов после восстановительного обжига в смеси с $C_{\text{тв}}$ при температуре 1300 °С
Table 3. Content of elements after reduction roasting in the mixture with C_s at a temperature of 1300 °С

Элемент	Содержание элемента, %, в точке анализа							
	1а	2а	3а	1б	2б	3б	4б	5б
C	–	–	–	16	10	13	92	–
O	66,4	42	44	–	–	–	–	46
Mg	–	–	–	–	–	–	–	0,3
Al	–	0,5	0,5	–	–	–	–	2,5
Si	33,1	18,9	23,1	0,8	0,8	0,8	0	24,2
Ca	–	0,2	0,2	–	–	–	–	0,2
Mn	0,5	38,7	32,1	8,2	6,7	5,8	0,5	26,7
Fe	–	–	–	74,6	82,2	80,3	7,2	–

Выводы

В результате термодинамического моделирования восстановления железа, фосфора и марганца из железомарганцевых руд твердым углеродом и оксидом углерода CO получены данные о влиянии температуры и количества твердого углерода на степень восстановления. При температуре меньше 1150 К фосфор не восстанавливается. При избытке углерода в системе весь фосфор переходит в металл при температуре 1150 К. Эксперименты подтвердили возможность восстановления железа из комплексных железомарганцевых руд до металлического состояния твердым углеродом при температуре 1000 °С. Результаты эксперимента и расчета показывают, что фосфор при избытке восстановителя также имеет возможность переходить в металл. При магнитном разделении продуктов восстановительного обжига немагнитная часть содержит в основном оксиды марганца, кремния и кальция. Оксид углерода CO

в этих условиях может восстановить только железо, а фосфор и марганец остаются в оксидной фазе.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Koursaris A., See J.B. Reactions in the production of high-carbon ferromanganese from Mamatwan ores // Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy. 1979. Vol. 79. No. 6. P. 149 – 158.
2. Grundy A.N., Hallstedt B., Gauckler L.J. Assessment of the Mn–O system // Journal of Phase Equilibria. 2003. Vol. 24. No. 1. P. 21 – 38.
3. Okamoto H. The Fe – P (iron-phosphorus) system // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1990. Vol. 11. No. 4. P. 404 – 412.
4. Cengizler H., Eric R.H. Silicon and manganese partition between slag and metal phases and their activities pertinent to ferromanganese and silicomanganese production. – In book: Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts: Proceedings of the 10th Int. Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts. – Switzerland: Springer Int. Publishers, 2016. P. 1309 – 1317.
5. Oliveira J.R., Vieira E.A., Espinosa D.C.R., Tenorio J.A.S. Influence of temperature, basicity and particle size on MnO reduction // Materials Transactions. 2011. Vol. 52. No. 6. P. 1200 – 1205.

6. Kalenga M., Tangstad M., Pan X. Manganese alloys production: impact of chemical compositions of raw materials on the energy and materials balance. – In: INFACON XIII, the 13th Int. Ferroalloys Congress, Almaty, Kazakhstan, 6-9 June. 2013. P. 647 – 653.
7. Tangstad M., Le Roy D., Ringdalen E. Behavior of agglomerates in ferromanganese. – In: INFACON XII, the 12th Int. Ferroalloys Congress, Helsinki, Finland. June 6-9, 2010. P. 457 – 466.
8. Tang K., Sverre O. The effect of alumina in ferromanganese slag. – In: INFACON XI, the 11th Int. Ferroalloys Congress, February, New Delhi, India. 2007. P. 335 – 343.
9. Holappa L., Xiao Y. Slags in ferroalloys production – review of present knowledge // *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*. 2004. Vol. 104. No. 7. P. 429 – 437.
10. Kumar M., Ranganathan S., Sinha S.N. Kinetics of different manganese ores. – In: INFACON XI, the 11th Int. Ferroalloys Congress, February, New Delhi, India. 2007. P. 241 – 246.
11. Kalenga M.K., Pan X. Pre-reduction of a South African manganese ore: more insight on the formation of phases. – In: INFACON XV, the 15th Int. Ferro-Alloys Congress, Cape Town, South Africa, 25-28 February, 2018.
12. Sorensen B. Properties of manganese ores and their change in the process of calcination. – In: INFACON XII, the 12th Int. Ferroalloys Congress Sustainable Future, June 6-9, 2010, Helsinki, Finland. 2010. P. 439 – 448.
13. Yuan S., Zhou W., Han Y., Li Y. Separation of manganese and iron for low-grade ferromanganese ore via fluidization magnetization roasting and magnetic separation technology // *Minerals Engineering*. 2020. Vol. 152. Article 106359.
14. Ostrovski O., Olsen S.E., Tangstad M., Yastreboff M. Kinetic modeling of MnO reduction from manganese ore // *Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum*. 2002. Vol. 41. No. 3. P. 309 – 318.
15. Samuratov Y., Baisanov A., Tolymbekov M. Complex processing of iron-manganese ore of central Kazakhstan. – In: INFACON XII, the 12th Int. Ferroalloys Congress Sustainable Future, Helsinki, Finland, June 6-9, 2010. P. 517 – 520.
16. Samuratov Y., Abikov S., Akuov A., Zhumagaliev Y., Kelamanov B. Studying of parameters of processes of restoration of iron of ferriferrous manganese ores of Kazakhstan from roasting time. – In: *Scientific Enquiry in the Contemporary World: Theoretical Basics and Innovative Approach*. 7th ed. 2016. P. 210 – 214.
17. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. – М.: Металлургия, 1994. – 352 с.
18. Салихов С.П., Рошин А.В., Рошин В.Е. Термодинамический анализ восстановления компонентов концентрата бакальской железной руды. – В кн.: *Современные проблемы электрометаллургии стали*. Материалы XV международной научной конференции, 2013. С. 102 – 108.
19. Кубашевский О., Олкок С.Б. *Металлургическая термодинамика*. – М.: Металлургия, 1982. – 392 с.
20. Порошковая дифракционная картотека (PDF-2) Объединенного комитета по порошковым дифракционным стандартам «International Center For Diffraction Data» (ICPDS) // Swarthmore: Pennsylvania USA.
21. Dunn J.B., Gaines L., Barnes M., Sullivan J., Wang M. Material and Energy Flows in the Materials Production, Assembly, and End of Life Stages of the Automotive Lithium Ion Battery Life Cycle, Argonne National Laboratory Report ANL/ESD/12-3, June 2012.
22. Рошин В.Е., Рошин А.В. Селективное восстановление металлов в решетке комплексных оксидов // *Металлы*. 2013. № 2. С. 12 – 20.

Поступила в редакцию 13 декабря 2019 г.
После доработки 24 января 2020 г.
Принята к публикации 27 января 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. VOL. 63. NO. 11-12, pp. 952-959.

DEFINITION OF CONDITIONS OF SELECTIVE IRON REDUCTION FROM IRON-MANGANESE ORE

N. Kosdauletov, V.E. Roshchin

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

Abstract. The article presents thermodynamic modeling results of reduction roasting of ferromanganese ore with a high phosphorus content in the presence of solid carbon. The modeling was carried out using TERRA software package. Influence of the process temperature in the range 950 – 1300 K and carbon content in the amount of 8.50 – 8.85 g per 100 g of ore on reduction of iron, manganese and phosphorus was investigated. With these parameters of the system, iron is reduced by both solid carbon and carbon monoxide CO to the metallic state, and manganese is reduced only to MnO oxide. The degree of phosphorus reduction depends on the amount of reducing agent. With an excess of carbon relative to the reduction of iron, all phosphorus is converted into metal at a temperature of 1150 K. Phosphorus is not reduced at temperatures below 1150 K and such amount of carbon. The process of solid-phase reduction of iron from manganese ore with the preservation of manganese in the oxide phase was researched in laboratory conditions. Experimental results of direct reduction of these elements with carbon and indirect reduction with carbon monoxide CO are presented. The experiments were carried out in the laboratory Tamman furnace at a temperature of 1000 – 1300 °C and holding time of 1 and 3 hours. Results of the research of phase composition of the reduction products, as well as chemical composition of the phases are considered. The possibility of selective solid-phase reduction of iron with solid carbon to the metallic state was confirmed. Iron in the studied conditions is reduced by carbon monoxide CO and passes into magnetic part. During

the magnetic separation of the products of ore reduction roasting with solid carbon and carbon monoxide CO, the non-magnetic part contains oxides of manganese, silicon and calcium. The work results can be used in development of theoretical and technological foundations for the processing of ferromanganese ores, which are not processed by existing technologies.

Keywords: thermodynamic modeling, preliminary reduction, ferromanganese ore, ferromanganese, manganese, phosphorus, iron phosphide, reduction temperature.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-11-12-952-959

REFERENCES

1. Koursaris A., See J.B. Reactions in the production of high-carbon ferromanganese from Mamatwan ores. *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*. 1979, vol. 79, no. 6, pp. 149–158.
2. Grundy A.N., Hallstedt B., Gauckler L.J. Assessment of the Mn–O System. *Journal of Phase Equilibria*. 2003, vol. 24, no. 1, pp. 21–38.
3. Okamoto H. The Fe – P (iron-phosphorus) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1990, vol. 11, no. 4, pp. 404–412.
4. Cengizler H., Eric R.H. Silicon and manganese partition between slag and metal phases and their activities pertinent to ferromanganese and silicomanganese production. In: *Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts: Proceedings of the 10th Int. Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts*. Switzerland: Springer Int. Publishers, 2016, pp. 1309–1317.

5. Oliveira J.R., Vieira E.A., Espinosa D.C.R., Tenorio J.A.S. Influence of temperature, basicity and particle size on MnO reduction. *Materials Transactions*. 2011, vol. 52, no. 6, pp. 1200–1205.
6. Kalenga M., Tangstad M., Pan X. Manganese alloys production: impact of chemical compositions of raw materials on the energy and materials balance. In: *INFACON XIII, the 13th Int. Ferroalloys Congress, Almaty, Kazakhstan, 6-9 June, 2013*, pp. 647–653.
7. Tangstad M., Le Roy D., Ringdalen E. Behavior of agglomerates in ferromanganese. In: *INFACON XII, the 12th Int. Ferroalloys Congress, Helsinki, Finland, June 6-9, 2010*, pp. 457–466.
8. Tang K., Sverre O. The effect of alumina in ferromanganese slag. In: *INFACON XI, the 11th Int. Ferroalloys Congress, February, New Delhi, India, 2007*, pp. 335–343.
9. Holappa L., Xiao Y. Slags in ferroalloys production – review of present knowledge. *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*. 2004, vol. 104, no. 7, pp. 429 – 437.
10. Kumar M., Ranganathan S., Sinha S.N. Kinetics of different manganese ores. In: *INFACON XI, the 11th Int. Ferroalloys Congress, February, New Delhi, India, 2007*, pp. 241–246.
11. Kalenga M.K., Pan X. Pre-reduction of a South African manganese ore: more insight on the formation of phases. In: *INFACON XV, the 15th Int. Ferro-Alloys Congress, Cape Town, 25–28 February, 2018*.
12. Sorensen B. Properties of manganese ores and their change in the process of calcination. In: *INFACON XII, the 12th Int. Ferroalloys Congress Sustainable Future, June 6-9, 2010, Helsinki, Finland, 2010*, pp. 439–448.
13. Yuan S., Zhou W., Han Y., Li Y. Separation of manganese and iron for low-grade ferromanganese ore via fluidization magnetization roasting and magnetic separation technology. *Minerals Engineering*. 2020, vol. 152, article 106359.
14. Ostrovski O., Olsen S.E., Tangstad M., Yastreboff M. Kinetic modelling of MnO reduction from manganese ore. *Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum*. 2002, vol. 41, no. 3, pp. 309–318.
15. Samuratov Y., Baisanov A., Tolymbekov M. Complex processing of iron-manganese ore of central Kazakhstan. In: *INFACON XII, the 12th Int. Ferroalloys Congress Sustainable Future, Helsinki, Finland, June 6-9, 2010*, pp. 517–520.
16. Samuratov Y., Abikov S., Akuov A., Zhumagaliev Y., Kelamanov B. Studying of parameters of processes of restoration of iron of ferriferous manganese ores of Kazakhstan from roasting time. In: *Scientific Enquiry in the Contemporary World: Theoretical Basics and Innovative Approach*. 7th ed. 2016, pp. 210–214.
17. Vatolin N.A., Moiseev G.K., Trusov B.G. *Termodinamicheskoe modelirovanie v vysokotemperaturnykh neorganicheskikh sistemakh* [Thermodynamic Modeling in High-Temperature Inorganic Systems]. Moscow: Metallurgiya, 1994, 352 p. (In Russ.).
18. Salikhov S.P., Roshchin A.V., Roshchin V.E. Thermodynamic analysis of reduction of components of Bakalskaya iron ore concentrate. In: *Sovremennye problemy elektrometallurgii stali. Materialy XV mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii* [Modern Problems of Steel Electrometallurgy. Materials of the 15th Int. Sci. Conference], 2013, pp. 102–108. (In Russ.).
19. Kubaschewski O., Alcock C.B. *Metallurgical Thermochemistry*. Oxford, New York: Pergamon Press, 1967. (Russ. ed.: Kubashevskii O., Alkok C.B. *Metallurgicheskaya termokhimiya*. Moscow: Metallurgiya, 1982, 392 p.).
20. Poroshkovaya difraktsionnaya kartoteka (PDF-2) Ob"edinennogo komiteta po poroshkovym difraktsionnym standartam "International Center for Diffraction Data" (ICPDS) [Powder Diffraction File (PDF-2) of Joint Committee on Powder Diffraction Standards "International Center for Diffraction Data" (ICPDS)]. Swarthmore: Pennsylvania USA. (In Russ.).
21. Dunn J.B., Gaines L., Barnes M., Sullivan J., Wang M. *Material and Energy Flows in the Materials Production, Assembly, and End of Life Stages of the Automotive Lithium Ion Battery Life Cycle*. Argonne National Laboratory Report ANL/ESD/12-3, June 2012.
22. Roshchin V.E., Roshchin A.V. Selective reduction of metals in the lattice of complex oxides. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2013, vol. 2013, no. 3, pp. 169–175.

Information about the authors:

N. Kosdauletov, Postgraduate of the Chair "Pyrometallurgical Processes" (kosdauletovn@susu.ru)
V.E. Roshchin, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Chief Researcher of the Chair "Pyrometallurgical Processes" (roshchinve@susu.ru)

Received December 13, 2019
 Revised January 24, 2020
 Accepted January 27, 2020

РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ТЕРМОУПРУГИХ НАПРЯЖЕНИЙ В БОЙКАХ С БУРТАМИ УСТАНОВКИ СОВМЕЩЕННОГО ПРОЦЕССА НЕПРЕРЫВНОГО ЛИТЬЯ И ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СТАЛЬНЫХ СОРТОВЫХ ЗАГОТОВОК. СООБЩЕНИЕ 1

Лехов О.С.¹, д.т.н., профессор кафедры инжиниринга и профессионального обучения в машиностроении и металлургии (MXLehov38@yandex.ru)

Михалев А.В.², к.т.н., управляющий директор (mialex@trubprom.com)

¹ Российский государственный профессионально-педагогический университет
(620012, Россия, Екатеринбург, ул. Машиностроителей, 11)

² ОАО «Уральский трубный завод»
(623107, Россия, Свердловская обл., Первоуральск, ул. Сакко и Ванцетти, 28)

Аннотация. Описаны основные нагрузки, действующие на калиброванные бойки установки совмещенного процесса непрерывного литья и деформации при получении сортовых заготовок. Обоснована актуальность определения температурных полей и термоупругих напряжений в калиброванных бойках с буртами при формировании нескольких сортовых заготовок при обжатии сляба и на холостом ходу при охлаждении бойков водой. Приведены прочностные и теплофизические свойства стали, из которой изготовлены бойки. Показана геометрия бойка с буртами для получения трех сортовых заготовок за один проход. Приведены исходные данные для расчета температурного поля бойка с буртами установки совмещенного процесса при получении сортовых заготовок. Представлены температурные граничные условия для расчета температурных полей бойков с буртами. Описаны граничные условия для определения температуры бойка с буртами и приведены значения теплового потока и эффективного коэффициента теплоотдачи. Результаты расчета температурных полей выполнены в четырех сечениях и приведены для характерных линий и точек, расположенных на контактной поверхности бойка с выступами и в приконтактном слое на глубине 5 мм от рабочей поверхности. Приведены размеры сетки конечных элементов, которая использована при расчете температурного поля бойков с буртами. Температурное поле бойков с буртами определено на основе решения уравнения нестационарной теплопроводности с соответствующими начальными и граничными условиями. Представлены величины и закономерности распределения температуры в основаниях и в вершинах среднего и крайнего буртов калиброванного бойка при обжатии сляба и на холостом ходу при получении за один проход трех сортовых заготовок на установке совмещенного процесса непрерывного литья и деформации.

Ключевые слова: установка совмещенного процесса, кристаллизатор, сляб, сортовая заготовка, разделение, температурное поле, конечный элемент.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-11-12-960-964

ВВЕДЕНИЕ

Установка совмещенного процесса непрерывного литья и деформации может быть эффективно использована для получения за один проход трех и более сортовых заготовок [1, 2]. Наиболее нагруженными элементами установки совмещенного процесса при получении сортовых заготовок являются бойки с разделяющими буртами, которые во время рабочего хода одновременно формируют несколько сортовых заготовок и вытягивают стальной сляб из кристаллизатора. При этом в калиброванных бойках возникают суммарные напряжения от усилия обжатия и температурной нагрузки, которые снижают их стойкость.

Для обоснованного выбора конструктивных параметров и материала калиброванных бойков необходимо определить их напряженное состояние при получении нескольких сортовых заготовок на установке непрерывного литья и деформации. Для этого важно определить

температурное поле и термоупругие напряжения в бойках с буртами при формировании сортовых заготовок и на холостом ходу.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ, ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ И ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ

Расчет температуры и термоупругих напряжений в бойках с буртами выполняли при получении трех сортовых заготовок размером 70,7×70,7 мм из стали марки Ст3 на установке совмещенного процесса непрерывного литья и деформации.

Материал бойка – инструментальная штамповая сталь марки 4Х4ВМФС. Геометрия бойка с буртами и принятыми размерами представлена на рис. 1.

В силу симметрии для расчета напряженного состояния бойка принята его половина (рис. 2) в системе координат XYZ.

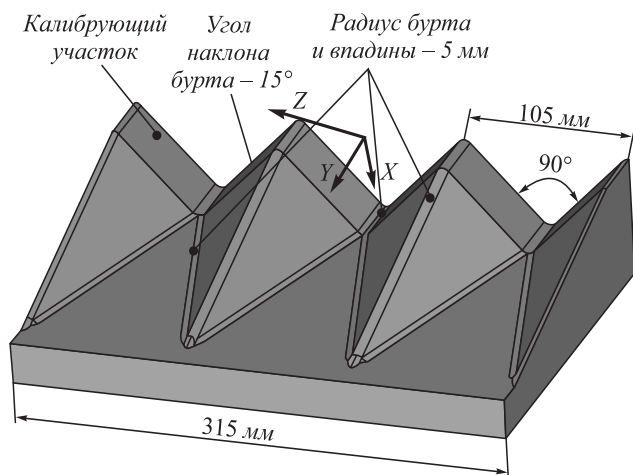


Рис. 1. Геометрия бойка с размерами

Fig. 1. Geometry of the backup with dimensions

Результаты расчета температур приведены для двух линий четырех сечений (1 – 4). Положение характерных линий и точек для каждого сечения показано на рис. 3 (обозначения 0 – 6 – точки на рабочей поверхности бойка; 0_5, 1_5, 2_5, 3_5, 4_5, 5_5 и 6_5 – точки на глубине 5 мм от рабочей поверхности бойка).

Кроме того, дополнительно результаты расчета приведены еще по трем линиям по высоте бойка, положение которых приведено на рис. 2.

Угловая скорость эксцентриковых валов принята 40 об./мин. При такой скорости эксцентрикового вала время контакта бойка при рабочем ходе составляет 0,375 с, а время паузы – 1,125 с.

Температура слэба до бойков принята 1200 °С, а после бойков – 1000 °С.

Расчет температурного поля бойка выполнен для следующего варианта:

– воздействие теплового потока плотностью 4 МВт/м² на рабочую поверхность бойка во время рабочего хода

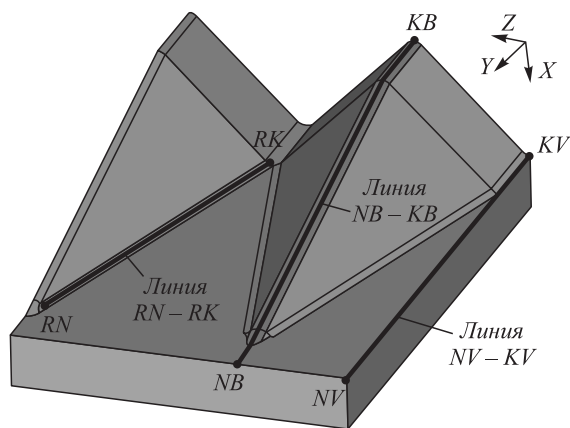


Рис. 2. Положение линий по высоте бойка во впадине, на бурте и в зоне радиуса

Fig. 2. Position of lines along the backup height in cavity, on the collar and in the radius zone

в течение 0,375 с; во время паузы эффективный коэффициент теплоотдачи 2000 Вт/(м²·К);

– сверху и снизу бойка, а также боковые поверхности бойка охлаждаются водой с коэффициентом теплоотдачи 500 Вт/(м²·К);

– со стороны суппорта охлаждение воздухом с коэффициентом теплоотдачи 20 Вт/(м²·К) и температурой окружающей среды 60 °С [2 – 8].

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

При расчете температурного поля бойка использован восьмиузловой тепловой твердотельный конечный элемент SOLID 70, а для расчета напряженного состояния – восьмиузловой структурный твердотельный конечный элемент SOLID 185. Размер сетки конечных элементов принят переменным – 0,25 ÷ 2,50 мм. Минимальный размер принят на рабочей поверхности при контактного слоя до глубины 5 мм очага деформации. В результате при моделировании число элементов и узлов 2 887 542 и 2 827 400.

Температурное поле бойков с буртами определено на основе решения уравнения нестационарной теплопроводности с соответствующими начальными и граничными условиями [9 – 20].

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Результаты расчета температур бурта на рабочей поверхности бойка, на глубине 5 мм от рабочей поверхности и со стороны суппорта в четырех сечениях приведены в табл. 1, 2.

Бурт в точке 2 в конце обжатия слэба нагревается до температуры 539 – 543 °С, а на холостом ходу при охлаждении калиброванного бойка водой его температура снижается до 351 – 364 °С (табл. 1). На глубине 5 мм от контактной поверхности температура бурта в конце обжатия и холостого хода отличаются незначительно (400 – 406 и 408 – 416 °С).

Из приведенных результатов следует, что температурное поле бойка во время обжатия слэба и холостого

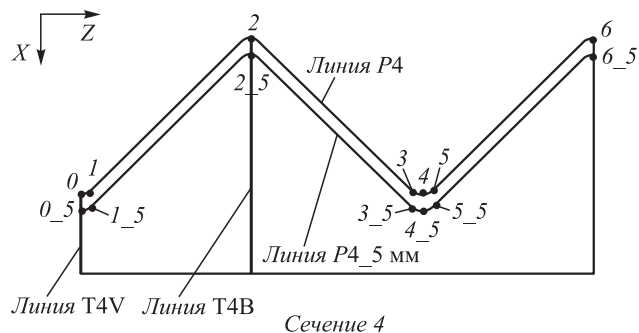


Рис. 3. Положение линий в сечении 4

Fig. 3. Position of lines in section 4

Т а б л и ц а 1

Значения температур в точках бурта по линиям T1B – T4B

Table 1. Temperature values at the points of collar along the T1B – T4B lines

Положение точки и момент контакта или паузы	Значение температуры, °С, в точках по линиям			
	T1B	T2B	T3B	T4B
Р. п. контакт (точка 2, рис. 3)	539	543	539	542
Р. п. пауза (точка 2, рис. 3)	359	364	359	351
На глубине 5 мм контакт (точка 2_5, рис. 3)	403	410	406	400
На глубине 5 мм пауза (точка 2_5, рис. 3)	411	416	413	408
Суппорт-контакт	395	401	378	355
Суппорт-пауза				

П р и м е ч а н и е. Р. п. контакт и Р. п. пауза – температуры на рабочей поверхности в конце контакта и в конце паузы по линиям T1B – T4B; суппорт-контакт и суппорт-пауза – температура на задней поверхности в конце контакта и в конце паузы по линиям T1B – T4B.

го хода изменяется на глубине 3 мм для впадин между средними буртами и 3,5 мм для вершин средних буртов.

От воздействия теплового потока во время обжатия заготовки контактная поверхность бойка нагревается (результаты представлены только для части бойка между сечениями 1 – 4):

- в основании среднего бурта до температуры 489 – 525 °С (точки 1 и 3, табл. 2);
- в вершине среднего бурта до температуры 539 – 543 °С (точка 2, табл. 1, 2);
- в основании крайнего бурта до температуры 463 – 487 °С (точка 5, табл. 2);
- в вершине крайнего бурта до температуры 455 – 463 °С (точка 6, табл. 2).

Затем на холостом ходу при охлаждении бойка водой температура контактной поверхности бойка снижается:

- в основании среднего бурта до температуры 331 – 371 °С (точки 1 и 3, табл. 2);
- в вершине среднего бурта до температуры 351 – 364 °С (точка 2, табл. 1, 2);
- в основании крайнего бурта до температуры 309 – 332 °С (точка 5, табл. 2);
- в вершине крайнего бурта до температуры 272 – 277 °С (точка 6, табл. 2).

Отсюда видно, что вершина крайнего бурта имеет более низкую температуру по сравнению с температурой среднего бурта. Отличие не более 92 °С.

На рис. 4 представлены графики распределения температуры в разделяющем бурте по линии T4B при обжатии слэба и на холостом ходу.

Т а б л и ц а 2

Значения температур в конце контакта/паузы в точках сечений 1 – 4

Table 2. Temperature values at the end of contact/cooling at points of sections 1 – 4

Точка	Температура, °С, в точках сечений			
	1	2	3	4
0	527/362	531/367	519/354	499/345
1	520/368	525/371	512/358	502/344
2	539/359	543/364	539/359	542/351
3	519/367	521/368	502/348	489/331
4	518/353	519/354	503/338	483/329
5	463/309	484/330	487/332	483/325
6	456/276	457/277	455/275	463/272

Из рис. 4, который характеризует распределение температуры по толщине бурта и по длине очага деформации, следует, что температура бурта в конце обжатия слэба равна 542 °С, а в конце холостого хода на глубине 3 мм от контактной поверхности она снижается до 400 °С.

На рис. 5 приведены результаты расчета температуры на контактной поверхности калиброванного бойка по линии P4.

Линия P4 – это линии по развертке. Начало каждой линии P1 – P4 находится в точке 0, а конец линии – в точке 6 (рис. 3). Вертикальные линии 1 – 5 на графиках соответствуют положению характерных точек на контактной поверхности калиброванного бойка. Эти графики наглядно показывают распределение температуры по ширине и длине очага деформации от воздействия на боек теплового потока и охлаждения водой

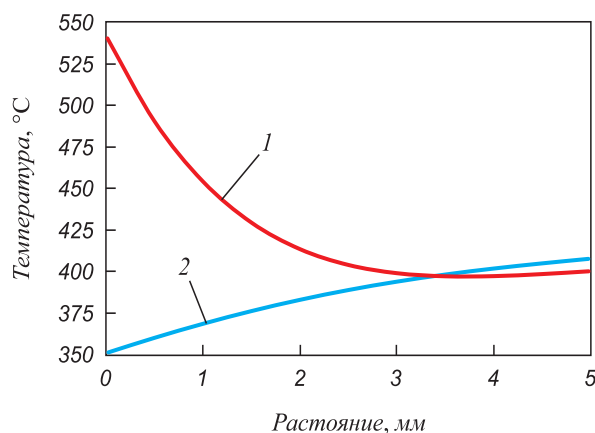


Рис. 4. Характер температур вдоль линии T4B от воздействия на боек теплового потока (1) и охлаждения водой (2) (от поверхности контакта вглубь на 5 мм)

Fig. 4. Nature of temperatures along the T4B line due to the heat flow (1) and water cooling (2) impact on the backup (5 mm deep from the contact surface)

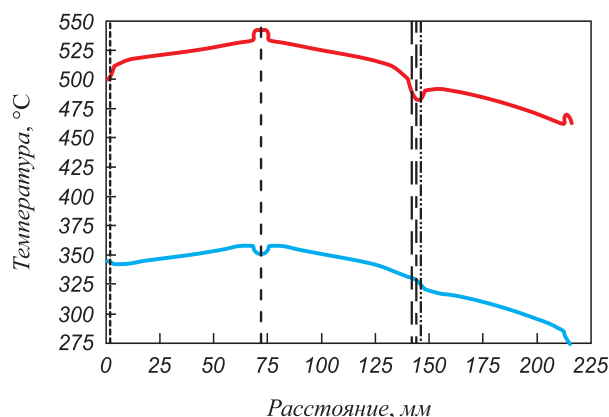


Рис. 5. Характер температур вдоль линии P4 от воздействия на боек теплового потока (ТР) и охлаждения водой (ОХЛ) (вертикальные линии 1 – 5 соответствуют положению точек сечения 4 на рис. 3): — 1; — 2; — 3; — 4; — 5; — ТР; — ОХЛ

Fig. 5. Nature of temperatures along the P4 line from heat flow (HF) and water cooling (WC) impact on the backup (vertical lines 1 – 5 correspond to the position of the points of section 4 in Fig. 3): — 1; — 2; — 3; — 4; — 5; — HF; — WC

при формировании из сляба трех сортовых заготовок на установке совмещенного процесса непрерывного литья и деформации.

Выводы

Поставлена и решена задача определения температурных полей в калиброванных бойках совмещенного процесса непрерывного литья и деформации при получении трех стальных сортовых заготовок. Определены величины и установлены закономерности распределения температуры в бойках с буртами по ширине и длине очага деформации от воздействия на калиброванный боек теплового потока при обжатии сляба и на холостом ходу при формировании из сляба трех стальных сортовых заготовок.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лехов О.С., Михалев А.В. Установка совмещенного процесса непрерывного литья и деформации для производства листов из стали для сварных труб. Теория и расчет. – Екатеринбург: изд. УМЦ УПИ, 2017. – 151 с.
2. Лехов О.С., Михалев А.В., Шевелев М.М. Напряжения в системе бойки – полоса при получении листов из стали на установке непрерывного литья и деформации. – Екатеринбург: изд. УМЦ УПИ, 2018. – 125 с.
3. Лехов О.С., Билалов Д.Х. Технологические возможности установок совмещенных процессов непрерывного литья и деформации для производства металлопродукции // Производство

проката. 2016. № 7. С. 24 – 26.

4. Хлопонин В.Н., Косырева М.В., Косяк А.С. Влияние системы охлаждения на тепловые условия работы поверхностного слоя валка. – В кн.: Труды МИСиС. Вып. 100. – М.: изд. МИСиС, 1977. С. 90 – 93.
5. Боли Б., Уэйнер Дж. Теория температурных напряжений. – М.: Мир, 1964. – 517 с.
6. Лехов О.С. Исследование напряженно-деформированного состояния системы валки – полоса при прокатке широкополочной балки в клетях универсально-балочного стана. Сообщение 2 // Изв. вуз. Черная металлургия. 2014. Т. 57. № 12. С. 15 – 19.
7. Технологические процессы в машиностроении Ч. II. Обработка металлов давлением и сварочное производство / В.С. Кушнер, А.С. Верещака, А.Г. Схиртладзе, Д.А. Негров. – Омск: изд. ОмГТУ, 2005. – 200 с.
8. Буланов Л.В., Карлинский С.Е., Волегова В.Е. Долговечность роликов МНЛЗ при наружном и внутреннем охлаждении. – В кн.: Надежность крупных машин. Сб. науч. тр. НИИтяжмаш. – Свердловск: изд. НИИтяжмаш, 1990. С. 126 – 132.
9. Лыков А.В. Теория теплопроводности. – М.: Высшая школа, 1967. – 600 с.
10. ANSYS. Structural Analysis Guide. Rel. 15.0.
11. Matsumia T., Nakamura Y. Mathematical model of slab bulging during continuous casting. – In: Applied Mathematical, and Physical Models in Iron and Steel Industry. Proceedings of the 3rd Process Technology Conference, Pittsburgh, Pa, 28-31 March 1982. – New York, 1982. P. 264 – 270.
12. Takashima Y., Yanagimoto I. Finite element analysis of flange spread behavior in H-beam universal rolling // Wiley in Steel Research Int. 2011. Vol. 82. No. 10. P. 1240 – 1247.
13. Kobayashi S., Oh S-I., Altan T. Metal Forming and Finite-Element Method. – New York: Oxford University Press, 1989. – 377 p.
14. Karrech A., Seibi A. Analytical model of the expansion in of tubes under tension // Journal of Materials Processing Technology. 2010. Vol. 210. No. 2. P. 336 – 362.
15. Kazakov A.L., Spevak L.F. Numeral and analytical studies of nonlinear parabolic equation with boundary conditions of a special form // Applied Mathematical Modelling. 2013. Vol. 37. No. 10-13. P. 6918 – 6928.
16. Jansson N. Optimized sparse matrix assembly in finite element solvers with one-sided communication // High Performance Computing for Computational Science – VECPAR 2012. – Berlin, Heidelberg: Springer, 2013. P. 128 – 139.
17. Park C.Y., Yang D.Y. A study of void crushing in large forgings II. Estimation of bonding efficiency by finite-element analysis // Journal of Materials Processing Technology. 2004. Vol. 157-158. P. 496 – 501.
18. Sorimachi K., Emi T. Elastoplastic stress analysis of bulging as a major cause of internal cracks in continuously cast slabs // Tetsu to Hagane. 1977. Vol. 63. No. 8. P. 1297 – 1304.
19. Marciniak Z., Duncan J.L., Hu S.J. Mechanics of Sheet Metal Forming. – Oxford: Butterworth-Heinemann Elsevier Ltd, 2002. – 228 p.
20. Fujii H., Ohashi T., Hiromoto T. On the formation of the internal cracks in continuously cast slabs // Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan. 1978. Vol. 18. No. 8. P. 510 – 518.

Поступила в редакцию 16 декабря 2019 г.

После доработки 14 февраля 2020 г.

Принята к публикации 25 февраля 2020 г.

CALCULATION OF TEMPERATURE AND THERMOELASTIC STRESSES IN BACKUPS WITH COLLARS OF THE UNIT OF COMBINED CONTINUOUS CASTING AND DEFORMATION IN STEEL BILLETS PRODUCTION. REPORT 1

O.S. Lekhov¹, A.V. Mikhalev²

¹Russian State Professional Pedagogical University, Ekaterinburg, Russia

²JSC "Ural Pipe Plant", Pervoural'sk, Sverdlovsk Region, Russia

Abstract. The article describes the main loads affecting shaped backups of the unit of combined process of continuous casting and deformation in billets production. Importance of determining the temperature fields and thermoelastic stresses in shaped backups with collars is provided at formation of several billets, at slab compression and at idle during water cooling of backups. The authors describe strength and thermophysical properties of steel from which the backups are made. Geometry of backups with collars used for obtaining billets of three different shapes in one pass is shown. Initial data of the temperature field calculation are given for backups with collars of the combined unit. Temperature boundary conditions are considered for calculation of temperature fields of backups with collars. Boundary conditions determining temperature of such backups are described and values of the heat flow and effective heat transfer coefficient are given. The results of calculation of temperature fields are performed in four sections and are given for typical lines and points located on contact surface of backups with collars and in contact layer at depth of 5 mm from the working surface. The sizes of finite elements grid which is used at calculation of temperature field of backups with collars are provided. Temperature field of backups with collars is determined on the basis of solution of unsteady thermal conductivity equation corresponding initial and boundary conditions. Values and regularities of temperature distribution in bases and in tops of the middle and extreme edges of the shaped backups are presented during slab compression and at idle when obtaining billets of three shapes in one pass at the unit of combined continuous casting and deformation.

Keywords: unit of combined process, crystallizer, slab, shaped billet, separation, temperature field, finite element.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-11-12-960-964

REFERENCES

- Lekhov O.S., Mikhalev A.V. *Ustanovka sovmeshchennogo protsesa nepriyvnogo lit'ya i deformatsii dlya proizvodstva listov iz stali dlya svarynykh trub. Teoriya i raschet* [Unit of Combined Continuous Casting and Deformation for Production of Steel Sheets for Welded Pipes. Theory and Calculation]. Ekaterinburg: Izd-vo UMTs UPI, 2017, 151 p. (In Russ.).
- Lekhov O.S., Mikhalev A.V., Shevelev M.M. *Napryazheniya v sisteme boiki – polosa pri poluchenii listov iz stali na ustanovke nepriyvnogo lit'ya i deformatsii* [Stresses in the Backup – Strip System when Making Steel Sheets at Unit of Continuous Casting and Deformation]. Ekaterinburg: izd. UMTs UPI, 2018, 125 p. (In Russ.).
- Lekhov O.S., Bilalov D.Kh. Technological capabilities of units for combined processes of continuous casting and deformation for production of metal products. *Proizvodstvo prokata*. 2016, no. 7, pp. 24–26. (In Russ.).
- Khloponin V.N., Kosyreva M.V., Kosyak A.S. Influence of cooling system on thermal conditions of roller surface work. In: *Trudy MISiS. Vyp. 100* [MISiS proceedings. Issue 100]. Moscow: izd. MISiS, 1977, pp. 90–93. (In Russ.).
- Boley Bruno A., Weiner Jerome H. *Theory of Thermal Stresses*. New York: John Wiley & Sons, 1960. (Russ. ed.: Boley B., Weiner J. *Teoriya temperaturnykh napryazhenii*. Moscow: Mir, 1964, 517 p.).
- Lekhov O.S. Study of stress-strain state of rolls-band system at rolling of broad-flanged beam in stands of universal beam mill. Report 2. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2014, vol. 57, no. 12, pp. 15–19. (In Russ.).
- Kushner V.S., Vereshchaka A.S., Skhirtladze A.G., Negrov D.A. *Tekhnologicheskie protsessy v mashinostroenii. Ch. II. Obrabotka metallov davleniem i svarchnoe proizvodstvo* [Technological Processes in Mechanical Engineering. Part II. Metal Forming and Welding]. Omsk: Izd-vo OmGTU, 2005, 200 p. (In Russ.).
- Bulanov L.V., Karlinskii S.E., Volegova V.E. Durability of CCM rolls at external and internal cooling. In: *Nadezhnost' krupnykh mashin. Sb. nauch. tr. NIItiazhmash* [Reliability of Large Machines. Coll. of papers of NIItiazhmash]. Sverdlovsk: izd. NIItiazhmash, 1990, pp. 126–132. (In Russ.).
- Lykov A.V. *Teoriya teploprovodnosti* [Theory of Heat Conduction]. Moscow: Vysshaya shkola, 1967, 600 p. (In Russ.).
- ANSYS. *Structural Analysis Guide*. Rel. 15.0.
- Matsumia T., Nakamura Y. Mathematical model of slab bulging during continuous casting. In: *Applied Mathematical, and Physical Models in Iron and Steel Industry Proceedings of the 3rd Process Technology Conference, Pittsburgh, Pa, 28-31 March 1982*. New York, 1982, pp. 264–270.
- Takashima Y., Yanagimoto I. Finite element analysis of flange spread behavior in H-beam universal rolling. *Wiley in Steel Research Int.* 2011, vol. 82, no. 10, pp. 1240–1247.
- Kobayashi S., Oh S.-I., Altan T. *Metal Forming and Finite-Element Method*. New York: Oxford University Press, 1989, 377 p.
- Karrech A., Seibi A. Analytical model of the expansion in tubes under tension. *Journal of Materials Processing Technology*. 2010, vol. 210, no. 2, pp. 336–362.
- Kazakov A.L., Spevak L.F. Numeral and analytical studies of non-linear parabolic equation with boundary conditions of a special form. *Applied Mathematical Modelling*. 2013, vol. 37, no. 10-13, pp. 6918–6928.
- Jansson N. Optimized sparse matrix assembly in finite element solvers with one-sided communication. *High Performance Computing for Computational Science – VECPAR 2012*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2013, pp. 128–139.
- Park C.Y., Yang D.Y. A study of void crushing in large forgings II. Estimation of bonding efficiency by finite-element analysis. *Journal of Materials Processing Technology*. 2004, vol. 157-158, pp. 496–501.
- Sorimachi K., Emi T. Elastoplastic stress analysis of bulging as a major cause of internal cracks in continuously cast slabs. *Tetsu to Hagane*. 1977, vol. 63, no. 8, pp. 1297–1304.
- Marciniak Z., Duncan J.L., Hu S.J. *Mechanics of Sheet Metal Forming*. Oxford: Butterworth-Heinemann Elsevier Ltd, 2002, 228 p.
- Fujii H., Ohashi T., Hiromoto T. On the formation of the internal cracks in continuously cast slabs. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*. 1978, vol. 18, no. 8, pp. 510–518.

Information about the authors:

O.S. Lekhov, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Engineering and Vocational Training in Machinery and Metallurgy (mxlekhov38@yandex.ru)

A.V. Mikhalev, Cand. Sci. (Eng.), Managing Director (mialex@trubprom.com)

Received December 16, 2019

Revised February 14, 2020

Accepted February 25, 2020

УДК 620.14.018.44

ИЗМЕНЕНИЕ НАСЫЩЕНИЯ МАТРИЦЫ ЛЕГИРУЮЩИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ ПРИ ПЕРВИЧНОЙ ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ СПЛАВА 44НХТЮ

Редькина Н.В., аспирант кафедры «Металловедение, термическая
и пластическая обработка металлов» (rednatvik@gmail.com)

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева
(603905, Россия, Нижний Новгород, ул. Минина, 24)

Аннотация. Полной растворимости легирующих элементов (хром, титан, алюминий) в железоникелевой матрице (Fe – Ni) в сплаве 44НХТЮ в зависимости от количества циклов при первичной термоциклической обработке (ТЦО) не происходит. Об этом свидетельствуют основные реплики матрицы с индексами плоскости отражения (111) рентгенограмм образцов при исследуемых режимах термоциклической обработки. Максимальная растворимость легирующих элементов достигается только при полной закалке. Особое внимание при дальнейшем исследовании ТЦО следует уделить третьему и четвертому циклам, изменяя в этих циклах скорость охлаждения за счет охлаждающей среды, так как с увеличением количества циклов при первичной ТЦО значительных изменений не происходит.

Ключевые слова: закалка, термоциклическая обработка, качественный рентгеноструктурный анализ, сплав 44НХТЮ, матрица, легирующие элементы, реплика.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-11-12-965-966

Первичная термоциклическая обработка (ТЦО) является аналогом полной закалки и позволяет интенсифицировать сам процесс термической обработки и выйти на качественно новый высокий уровень прочностных свойств материала при последующей вторичной ТЦО. За счет дополнительного повышения вязкости вторичная ТЦО является аналогом старения. Это очень важно для сплава 44НХТЮ, который в настоящее время широко используется для изготовления упругих чувствительных элементов.

Сплав 44НХТЮ характеризуется нулевым значением термоупругого коэффициента, и, следовательно, при нагреве до температуры 200 °С модуль упругости ведет себя оптимальным образом, то есть сохраняет стабильность во всей температурной области ферромагнитного состояния (вплоть до точки Кюри).

В настоящей работе использовали метод качественного рентгеноструктурного анализа (съемку дифрактограмм проводили на рентгеновском дифрактометре общего назначения ДРОН-2; режимы съемки: $U = 24$ кВ; $I = 8$ мА; размер щели $1 \times 10 \times 2$ мм; излучение – железо) [1].

Химический состав сплава 44НХТЮ аустенитного класса приведен в ГОСТ 10994 – 74. При закалке и первичной ТЦО сплава 44НХТЮ полиморфных превращений не происходит: об этом свидетельствует отсутствие смещений реплик (относительно дифрактограммы исходного отожженного образца) на дифрактограммах образцов после термических обработок в различных режимах [2].

Интервал первичной ТЦО выбран в соответствии с рекомендациями В.К. Федюкина [3] по схеме высо-

котемпературного термоциклирования (рис. 1): верхняя температура при термоциклировании составляет 910 ± 10 °С, нижняя температура составляет 350 ± 10 °С.

На рис. 2 представлены результаты качественного рентгеноструктурного анализа первичной термоциклической обработки и полной закалки сплава 44НХТЮ по схеме термоциклирования [3 – 6].

При первичной ТЦО максимального растворения легирующих элементов, таких как хром (примерно 5,5 %), титан (примерно 2,45 %), алюминий (примерно 0,75 %), в железоникелевой матрице (содержание никеля в сплаве примерно 44,5 %, железо – основной компонент), по сравнению с объемной полной закалкой не происходит. Значительные изменения насыщения матрицы легирующими элементами происходят при

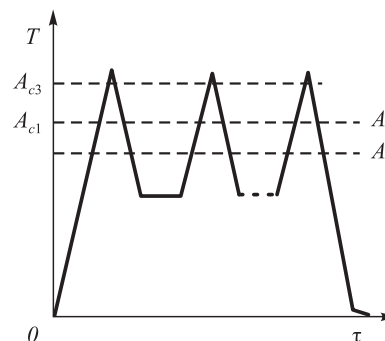


Рис. 1. Изменение температуры при высокотемпературном термоциклировании

Fig. 1. Change in temperature at high-temperature thermocycling

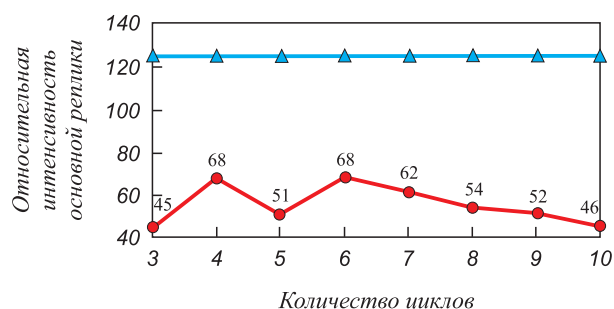


Рис. 2. Изменение относительной интенсивности основной реплики матрицы при первичной ТЦО (●) (интервал циклирования $910 \pm 10^\circ\text{C} \leftrightarrow 350 \pm 10^\circ\text{C}$; охлаждающая среда – воздух; окончательное охлаждение в воде) и при полной объемной закалке (▲) сплава 44НХТЮ в зависимости от количества циклов

Fig. 2. Change in relative intensity of the matrix main replica at primary TCP (●) (cycling interval $910 \pm 10^\circ\text{C} \leftrightarrow 350 \pm 10^\circ\text{C}$; cooling medium – air; final cooling in water) and at total volume quenching (▲) depending on the number of cycles

четырёх циклах ТЦО. Дальнейшее увеличение количества циклов (более пяти) к существенным изменениям не приводит. При десятикратном циклировании наблюдается такое же насыщение матрицы легирующими элементами, как и при трехкратном. Поэтому для дальнейшего исследования можно остановиться на изучении третьего и четвертого циклов ТЦО, варьируя при этом скорость охлаждения. Следует иметь в виду, что повышение прочности и других механических характе-

ристик происходит вследствие последующего дисперсионного старения.

Выводы. При проведении первичной термоциклической обработки с промежуточным термоциклированием на воздухе максимального насыщения матрицы легирующими элементами не происходит. Интерес для дальнейшего изучения первичного термоциклирования представляет третий и четвертый циклы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. – М.: Изд-во МИСИС, 1994. – 328 с.
2. Редькина Н.В. Разработка схем термоциклической обработки на примере сплава 44НХТЮ // Труды Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева. 2013. № 5 (102). С. 358 – 361.
3. Федюкин В.К., Смагоринский М.Е. Термоциклическая обработка металлов и деталей машин. – Л.: Машиностроение, 1989. – 255 с.
4. Edwards E.H., Washburn J. Strain hardening of latent slip systems in zinc crystals // JOM. 1954. Vol. 6. P. 1239 – 1242.
5. Donchev A., Masset P.J., Schuetze M. Surface treatment of TiAl with fluorine for improved performance at elevated temperatures // Material Research Society Library Proceedings. 2009. Vol. 1128. P. 159 – 164.
6. Sylwestrowicz W., Hall E.O. The deformation and aging of mild steel // Proceedings of the Physical Society. Section B. 1951. Vol. 64. No. 6. P. 495 – 502.

Поступила в редакцию 3 октября 2018 г.

После доработки 6 июля 2020 г.

Принята к публикации 7 июля 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. VOL. 63. NO. 11-12, pp. 965–966.

CHANGE IN MATRIX SATURATION WITH ALLOYING ELEMENTS AT PRIMARY THERMOCYCLIC PROCESSING OF 44NKHTYU ALLOY

N.V. Red'kina

R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University, Nizhny Novgorod, Russia

Abstract. The total solubility of alloying elements (chromium, titanium, aluminum) in the iron-nickel matrix (Fe – Ni) of 44NKHTYU alloy, depending on the number of cycles, does not occur during primary thermocyclic processing (TCP). This is evidenced by the main replicas of the matrix with (111) reflection plane indexes of the samples X-ray images under the studied modes of thermocyclic processing. The maximum solubility of alloying elements is achieved only at total quenching. Special attention should be paid to the third and fourth cycles in the further study of TCP changing the cooling rate in these cycles due to the cooling medium, since with an increase in the number of cycles in the primary TCP, significant changes do not occur.

Keywords: quenching, thermocyclic processing, qualitative X-ray diffraction analysis, 44NKHTYU alloy, matrix, alloying elements.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-11-12-965-966

REFERENCES

1. Gorelik S.S., Skakov Yu.A., Rastorguev L.N. *Rentgenograficheskii i elektronno-opticheskii analiz* [X-ray and Electron-Optical Analysis]. Moscow: Izd-vo MISIS, 1994, 328 p. (In Russ.).

2. Red'kina N.V. Development of thermocyclic processing schemes on the example of 44NKHTYU alloy. *Trudy Nizhegorodskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. R.E. Alekseeva*. 2013, no. 5 (102), pp. 358–361. (In Russ.).
3. Fedyukin V.K., Smagorinskii M.E. *Termotsiklicheskaya obrabotka metallov i detalei mashin* [Thermocyclic Processing of Metals and Machinery Parts]. Leningrad: Mashinostroenie, 1989, 255 p. (In Russ.).
4. Edwards E.H., Washburn J. Strain hardening of latent slip systems in zinc crystals. *JOM*. 1954, vol. 6, pp. 1239–1242.
5. Donchev A., Masset P.J., Schuetze M. Surface treatment of TiAl with fluorine for improved performance at elevated temperatures. *Material Research Society Library Proceedings*. 2009, vol. 1128, pp. 159–164.
6. Sylwestrowicz W., Hall E.O. The deformation and aging of mild steel. *Proceedings of the Physical Society. Section B*. 1951, vol. 64, no. 6, pp. 495–502.

Information about the author:

N.V. Red'kina, Postgraduate of the Chair "Physical Metallurgy, Heat and Plastic Treatment of Metals" (rednatvik@gmail.com)

Received October 3, 2018

Revised July 6, 2020

Accepted July 7, 2020

Указатель статей, помещенных в журнале «Известия высших учебных заведений. Черная металлургия» за 2020 год

Главный редактор журнала академик РАН Леонтьев Леопольд Игоревич стал лауреатом Демидовской премии 2020 года 10
Протопопов Е.В. СибГИУ – 90! Гордимся прошлым, развиваемся в настоящем, создаем будущее! 5

СТАЛИ ОСОБОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Бродов А.А., Грибков А.А., Углов В.А., Мухатдинов Н.Х. Тенденции российского рынка и производства медицинской продукции на основе металлов 11-12

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Аникин А.Е., Галевский Г.В., Руднева В.В. Исследование технологических режимов эффективной металлзации оксиджелезосодержащих отходов металлургического производства 5
Бабенко А.А., Смирнов Л.А., Протопопов Е.В., Михайлова Л.Ю. Теоретические основы и технология выплавки стального полупродукта в конвертерах и ДСП под магнетизальными шлаками 7
Баяра Сараатаибазар, Гуан-хуэй Ли. Влияние модифицированной гуминовой кислоты (МНА) как связующей добавки на обжиг брикетированного монгольского железорудного концентрата «Tumurtei» 6
Бижанов А.М., Подгородецкий Г.С. О движении брикетируемой массы в экструдере. Точные решения. Сообщение 1 1
Василев Я.Д. Исследование точности определения физического коэффициента трения при холодной прокатке методами принудительного торможения полосы и крутящего момента 8
Волков А.И., Стулов П.Е., Леонтьев Л.И., Углов В.А. Анализ использования редкоземельных металлов в черной металлургии России и мира 6
Гущин В.Н., Коровин В.А., Беляев С.В., Демченко А.И. Физическое моделирование процессов фильтрации никелевых сплавов в процессе разлива в вакуум-индукционной установке 6
Жаткин С.С., Никитин К.В., Деев В.Б., Панкратов С.С., Дунаев Д.А. Применение электродуговой наплавки для создания трехмерных объектов из стали 6
Зайдес С.А., Фам Ван Ань. Повышение качества калиброванной стали поверхностным деформированием. Часть 1. Определение напряженного состояния цилиндрических деталей при орбитальном поверхностном деформировании 10
Кожухов А.А., Тимофеева А.С., Никитченко Т.В. Влияние флюса «Флюмаг М» на прочностные свойства железорудных окатышей 6
Козырев Н.А., Крюков Р.Е., Михно А.Р., Кибко Н.В., Усольцев А.А. Использование барий-стронциевого модификатора при изготовлении сварочного флюса на основе шлака силикомарганца 9
Козырев Н.А., Шевченко Р.А., Усольцев А.А., Прудников А.Н., Башенко Л.П. Разработка и моделирование технологического процесса сварки дифференцированно термоупрочненных железнодорожных рельсов. Моделирование процессов, протекающих при сварке и локальной термической обработке 2
Козырев Н.А., Шевченко Р.А., Усольцев А.А., Прудников А.Н., Башенко Л.П. Разработка и моделирование технологического процесса сварки дифференцированно термоупрочненных железнодорожных рельсов. Промышленное опробование 5
Козырев Н.А., Шевченко Р.А., Усольцев А.А., Прудников А.Н. Разработка и моделирование технологического процесса сварки дифференцированно термоупрочненных железнодорожных рельсов. Лабораторные исследования 7
Колокольцев В.М., Савинов А.С., Феоктистов Н.А., Постникова А.С. Изменение податливости сырой песчано-глинистой формы под воздействием геометрических и теплофизических свойств отливки 10

Котов К.А., Болобанова Н.Л., Нуштаев Д.В. Моделирование напряжений при правке горячекатаных полос в условиях циклической знакопеременной деформации 10
Крюков Р.Е., Козырев Н.А., Михно А.Р., Башенко Л.П., Калиногорский А.Н. Влияние введения добавок углерода и фтора во флюсы, изготовленные из шлака силикомарганца 1
Леонтьев Л.И., Цуканов В.В., Смирнова Д.Л. Роль Д.К. Чернова в создании и развитии учения о современной металлургии и металловедении. Часть 1. Основные теоретические и промышленные открытия Д.К. Чернова 10
Леонтьев Л.И., Цуканов В.В., Смирнова Д.Л. Роль Д.К. Чернова в создании и развитии учения о современной металлургии и металловедении. Часть 2. Научно-практическое подтверждение идей Д.К. Чернова 11-12
Матюхин В.И., Ярошенко Ю.Г., Журавлев С.Я., Морозова Е.В., Матюхина А.В. Технологические возможности использования природного газа в шахтных печах для обжига известняка 1
Мясоедов С.В., Филатов С.В., Пантелеев В.В., Листопадов В.С., Загайнов С.А. Анализ возможных путей снижения содержания серы в чугунах 11-12
Пантейков С.П. Этапы совершенствования сварных конструкций пятисопловых фурменных головок в конвертерном цехе ПАО «Днепропетровский металлургический комбинат» 10
Побегалова Е.О., Иванова В.А. Влияние транспортирования на качество литейного кокса 10
Приходько О.Г., Деев В.Б., Прусов Е.С., Куценко А.И. Влияние теплофизических характеристик сплава и материала литейной формы на скорость затвердевания отливок 5
Протопопов Е.В., Числавлев В.В., Темлянец М.В., Головатенко А.В. Повышение эффективности рафинирования рельсовой стали в промежуточных ковшах МНЛЗ на основе рациональной организации гидродинамических процессов 5
Смирнов Е.Н., Скляр В.А., Богадевич Д.И., Смирнов А.Н., Белевитин В.А. Исследование влияния наличия дополнительного сдвигового воздействия на эффективность технологии MSR в условиях сортовой МНЛЗ 1
Смирнов Л.А., Гудов А.Г., Бурмасов С.П., Орыщенко А.С., Калинин Г.Ю. Исследование физико-химических характеристик расплавов коррозионноустойчивых сталей, легированных азотом 9
Уманский А.А., Дорофеев В.В., Думова Л.В. Разработка теоретических основ энергоэффективного производства железнодорожных рельсов с повышенными эксплуатационными свойствами 5
Фастыковский А.Р., Никитин А.Г., Беляев С.В., Добрянский А.В. Особенности освоения технологии прокатки-разделения на действующем непрерывном мелкосортном стане 5
Чернышов Е.А., Баев И.В., Романов А.Д. Механические свойства и структура отливок при различных способах внепечной обработки жидкой и кристаллизующейся стали 8
Чуманов В.И., Чуманов И.В. О возможности использования порошка оксида иттрия как упрочняющей фазы при центробежном литье коррозионноустойчивых сталей 7
Юрьев А.Б., Темлянец М.В., Деев В.Б., Феоктистов А.В., Пинаев Е.А. Коррозия чугунов секций газосборного колокола электролизеров Экосодерберг 11-12
Ячиков И.М., Костылева Е.М., Портнова И.В. Динамика электромагнитных сил, отклоняющих дуги от вертикали в трехфазной дуговой печи 1

ЭКОЛОГИЯ И РАЦИОНАЛЬНОЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЕ

Горбатюк С.М., Макаров П.С., Сухорукова М.А. К вопросу об экологической эффективности газоочистки и золоулавливания в горно-металлургической отрасли РФ 6

Кузьмин М.П., Кузьмина М.Ю., Джиа Ку. Ран, Кузьмина А.С., Бурдонов А.Е. Использование углеродсодержащих отходов производства алюминия в черной металлургии	10
Ляшенко В.И., Голик В.И., Дятчин В.З. Повышение экологичес- кой безопасности снижением техногенной нагрузки в горно- добывающих регионах	7
Нохрина О.И., Рожихина И.Д., Едильбаев А.И., Едильбаев Б.А. Марганцевые руды Кемеровской области – Кузбасса и мето- ды их обогащения	5
Стерлигов В.В., Пуликов П.С. Термодинамический ресурс повы- шения энергоэффективности паросиловых установок	2
Савина И.Н., Водолеев А.С., Захарова М.А., Домнин К.И. Эко- логическая политика города Новокузнецк в условиях совре- менных требований развития металлургической отрасли	7
Танутров И.Н., Свиридова М.Н., Чесноков Ю.А., Маршук Л.А. Технологическое моделирование совместного выщелачива- ния замасленной прокатной окалины и красного шлама	11-12
Хоботова Э.Б., Игнатенко М.И., Калужная Ю.С., Грайворонс- кая И.В., Ларин В.И. Токсические свойства и гидравличес- кая активность отвального доменного шлака	9
Шубина А.А., Журавлева Н.В., Коротков С.Г., Лазаревс- кий П.П., Романенко Ю.Е. Оценка технологической при- годности полукоска как углеродистого восстановителя при производстве марганцевых и кремнистых сплавов	7

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Беломытцев М.Ю. Математическое моделирование характери- стик прочности хромистых ферритно-мартенситных сталей	6
Домбровский Ю.М., Степанов М.С. Влияние параметров микро- дуговой цементации и борирования стали на строение диффу- зионного слоя	11-12
Зоря И.В., Полегаев Г.М., Старостенков М.Д., Ракитин Р.Ю., Коханенко Д.В. Влияние примесей легких элементов на про- цесс кристаллизации никеля в области тройного стыка гра- ниц зерен: молекулярно-динамическое моделирование	5
Иванов Ю.Ф., Громов В.Е., Романов Д.А., Иванова О.В., Тер- сов А.Д. Жидкофазное борирование высокохромистой стали	7
Капуткина Л.М., Свяжин А.Г., Смарикина И.В., Киндоп В.Э. Легкие немагнитные стали на основе системы Fe – 25 Mn – – 5 Ni – Al – C	1
Кормышев В.Е., Полевой Е.В., Юрьев А.А., Громов В.Е., Ива- нов Ю.Ф. Формирование структуры дифференцированно за- каленных 100-метровых рельсов при длительной эксплуатации ..	2
Мазничевский А.Н., Гойхенберг Ю.Н., Сприкут Р.В. Влияние кремния, бора и РЗМ на коррозионную стойкость аустенит- ной хромоникелевой стали	11-12
Малушин Н.Н., Романов Д.А., Ковалев А.П., Будовских Е.А., Chen Xi-zhang Структура быстрорежущего сплава после плазменной наплавки в среде азота и термообработки	9
Осколкова Т.Н., Симачев А.С. Влияние импульсно-плазменного модифицирования титаном и бором поверхности твердого сплава ВК10КС на его структуру и свойства	5
Осколкова Т.Н., Симачев А.С., Яреско С.И. Влияние импульс- но-плазменного модифицирования титаном и карбидом кремния поверхности твердого сплава ВК10КС на его струк- туру и свойства	11-12
Попова Н.А., Никоненко Е.Л., Табиева Е.Е., Уазырханова Г.К., Громов В.Е. Влияние поверхностной закалки на морфоло- гию и фазовый состав феррито-перлитной стали	11-12
Сараев Ю.Н., Безбородов В.П., Перовская М.В., Семенчук В.М. Структура и свойства наплавленных на низкоуглеродистую сталь износостойких покрытий при низкочастотной модуля- ции тока	6
Сарычев В.Д., Молотков С.Г., Кормышев В.Е., Невский С.А., Полевой Е.В. Моделирование дифференцированной термиче- ской обработки железнодорожных рельсов сжатым возду- хом	11-12

Сарычев В.Д., Невский С.А., Кормышев В.Е., Юрьев А.А., Гро- мов В.Е. Модель формирования наноструктурных слоев при длительной эксплуатации рельсов	9
Тен Э.Б., Коль О.А. Зависимость отбела чугуна от его углеродного эквивалента	1
Цветкова Е.В., Базалеева К.О., Чекин И.С., Климова-Корс- мик О.Г., Жидков А.С. Азотирование сталей различных структурных классов, полученных методами лазерных адди- тивных технологий	1

ИННОВАЦИИ В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМ ПРОМЫШЛЕННОМ И ЛАБОРАТОРНОМ ОБОРУДОВАНИИ, ТЕХНОЛОГИЯХ И МАТЕРИАЛАХ

Анахов С.В., Гузанов Б.Н., Матушкин А.В., Пугачева Н.Б., Пыкин Ю.А. Влияние конструктивных особенностей плаз- мотрона на качество реза при прецизионной воздушно-плаз- менной разделке металла	2
Звягина Е.Ю., Огарков Н.Н., Полякова М.А., Сухова М.Д. Определение глубины и степени упрочнения поверхности прокатного вала при текстурировании его дробью	9
Кузнецов В.А., Кузнецова Е.С., Перегудов О.А. Электромехани- ческая установка на базе генератора мощных токовых им- пульсов	9
Лехов О.С., Михалев А.В. Напряженно-деформированное состоя- ние металла в очаге деформации при получении сортовых за- готовок из стали на установке совмещенного процесса непре- рывного литья и деформации. Сообщение 1	7
Лехов О.С., Михалев А.В. Напряженно-деформированное состоя- ние металла в очаге деформации при получении сортовых за- готовок из стали на установке совмещенного процесса непре- рывного литья и деформации. Сообщение 2	9
Лехов О.С., Михалев А.В. Расчет температуры и термоупругих на- пряжений в бойках с буртами установки совмещенного про- цесса непрерывного литья и деформирования при получении стальных сортовых заготовок. Сообщение 1	11-12
Никитин А.Г., Епифанцев Ю.А., Медведева К.С., Герике П.Б., Фастыковский А.Р. Экспериментальное исследование фрак- ционного состава кусков хрупкого материала при дроблении в одновалковой дробилке с упором на валке	7
Одинокое В.И., Дмитриев Э.А., Евстигнеев А.И., Свири- дов А.В., Иванкова Е.П. Моделирование и оптимизация вы- бора свойств материалов и структур оболочковых форм по выплаваемым моделям	9
Рыбенко И.А., Роос Х.-Г. Метод и инструментальная система для моделирования и оптимизации технологических режи- мов процессов прямого восстановления металлов в агрегате струйно-эмульсионного типа	5

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Александров А.А., Дашевский В.Я. Растворимость кислорода в расплавах системы Ni – Co, содержащих бор	9
Бабенко А.А., Жучков В.И., Акбердин А.А., Сычев А.В., Ким А.С. Исследование влияния прямого микролегирования конструкционных сталей бором на их структуру и механи- ческие свойства	9
Бердников В.И., Гудим Ю.А. Химические реакции при восста- новлении железа из оксидов	10
Большов Л.А., Корнейчук С.К., Большова Э.Л. Термодинамиче- ский параметр взаимодействия первого порядка азота с мар- ганцем в жидкой стали	8
Дрозин А.Д., Куркина Е.Ю. Применение равновесных диаграмм состояния для расчета кинетики ликвации при охлаждении двухкомпонентного расплава	2

Косдаулетов Н., Рошин В.Е. Определение условий селективного восстановления железа из железомарганцевой руды	11-12
Кузнецов Ю.С., Качурина О.И. Термодинамический анализ восстановления хрома из оксида Cr_2O_3	11-12
Салина В.А., Жучков В.И., Заякин О.В. Термодинамическое моделирование силикотермического процесса восстановления хрома	2
Салихов С.П., Сулеймен Б., Рошин В.Е. Селективное восстановление железа и фосфора из оолитовой руды	7
Синицин Н.И., Чикова О.А., Вьюхин В.В. Поверхностное натяжение и плотность расплавов Fe–Mn	1
Смирнов К.И., Гамов П.А., Рошин В.Е. Распространение твердофазного восстановления железа в слое ильменитового концентрата	2
Уполовникова А.Г., Бабенко А.А., Смирнов Л.А. Равновесное содержание лантана в металле под шлаком системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3 - 15\% \text{Al}_2\text{O}_3 - 8\% \text{MgO}$	11-12
Япарова Н.М. Метод определения динамики роста частицы в двухкомпонентном сплаве	2

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

Вусихис А.С., Селиванов Е.Н., Леонтьев Л.И., Ченцов В.П. Размер капель металла, образованных на пузыре газа-восстановителя при барботаже оксидного расплава	3-4
Горкуша Д.В., Комолова О.А., Григорович К.В., Алпатов А.В., Арсенкин А.М. Исследование критериальных параметров достижения ВН-эффекта в сверхнизкоуглеродистых сталях для глубокой вытяжки	3-4
Дашевский В.Я., Александров А.А., Жучков В.И., Леонтьев Л.И. Проблема марганца в российской металлургии	8
Жучков В.И., Заякин О.В. Разработка состава и процесса получения многокомпонентных ферросплавов	10
Жучков В.И., Леонтьев Л.И., Заякин О.В. Использование российского рудного сырья для производства ферросплавов	3-4
Зиятдинов М.Х. Из истории азотированных ферросплавов	10
Казаков А.А., Житенев А.И., Федоров А.С., Фомина О.В. Прогнозирование перспективных составов duplexных коррозионностойких сталей	3-4
Католиков В.Д., Логачев И.А., Щукина Л.Е., Семин А.Е. Термодинамика растворимости азота в сплавах на базе никеля в условиях плазменно-дугового переплава	3-4
Костина М.В., Ригина Л.Г. Азотосодержащие стали и способы их производства	8
Логачев И.А., Железный М.В., Комолова О.А., Григорович К.В. Исследование динамики изменения структуры сплава ВТ6 от слитка к сплавленному материалу	8
Лубяной Д.А., Толстикова Ю.А., Маркионов А.В., Кузин Е.Г., Буймов Д.В. Научные и технологические основы внепечной обработки методом резонансно-пульсирующего рафинирования	3-4
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	8
Морозов А.О., Погодин А.М., Комолова О.А., Бикин К.Б., Григорович К.В. Контроль оксидных неметаллических включений в процессе производства IF стали	10
Михайлов Г.Г., Макровец Л.А., Самойлова О.В. Термодинамический анализ процессов рафинирования жидкой стали комплексным сплавом, содержащим La–Ce–Al	3-4
Павлов А.В., Островский Д.Я., Аксенова В.В., Бишенов С.А. Текущее состояние производства ферросплавов в России и странах СНГ	8

Потапова М.В., Бигеев В.А., Харченко А.С., Потапов М.Г., Соколова Е.В. Исследование технологии переработки титаномагнетитовых руд Суроямского месторождения	3-4
Ремпель А.А., Гельчинский Б.Р. Высокоэнтропийные сплавы: получение, свойства, практическое применение	3-4
Рошин В.Е., Рошин А.В. Общая электронная теория восстановления (окисления) металлов	3-4
Садыхов Г.Б. Фундаментальные проблемы и перспективы использования титанового сырья в России	3-4
Симонян Л.М., Демидова Н.В. Исследование процесса безуглеродного селективного извлечения цинка и свинца из пыли ДСП ..	8
Чикова О.А. О структурных переходах в сложнотермически переработанных расплавах	3-4

НАУКА ПРОИЗВОДСТВУ

Каргин Д.Б., Конохов Ю.В., Бисекен А.Б., Лилеев А.С., Карпенков Д.Ю. Структура, морфология и магнитные свойства нанопорошков гематита и магнетита, полученных из прокатной окислы	2
Лехов О.С., Михалев А.В., Шевелев М.М. Напряженное состояние системы бойки – биметалл при получении трехслойных стальных биметаллических полос на установке непрерывного литья и деформации	2

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 металлургических материалов	8
Виноградов К.О., Смыслова А.Л. Имитационное моделирование логистической системы транспортировки жидкого чугуна металлургического предприятия	1
Зимин А.В., Золин И.А., Буркова И.В., Зимин В.В. Планирование развертывания сервисных активов, основанное на данных о применении ИТ-сервисов	5
Орлов Д.А., Гончарук А.В., Кобелев О.А., Комарническая О.Г., Буниц Н.С. Анализ особенностей процесса прошивки труб на ТПА 70-270 с применением метода конечных элементов	10
Снитко С.А., Яковченко А.В., Филипенко В.В., Ивлева Н.И. Совершенствование метода моделирования процесса прокатки кольцевых заготовок на радиально-осевом кольцепокатном стане	8
Соколов А.К. Определение температуропроводности материала по численно-аналитической модели полуограниченного тела	6

ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Глушакова О.В., Черникова О.П., Стрекалова С.А. Интегральная оценка эффективности реализации корпоративных стратегий предприятиями черной металлургии	5
Сиротин Д.В. Нейросетевой подход к прогнозированию стоимости ферросплавной продукции	1

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Бердников В.И., Гудим Ю.А. Химические реакции при восстановлении железа природным газом из оксидов	1
Заякин О.В., Ренёв Д.С. Температуры кристаллизации комплексных ферросплавов	7
Никитин А.Г., Абрамов А.В., Баженов И.А. Экспериментальное исследование щековых дробилок, оснащенных упругими пневматическими элементами в сочленениях кинематических пар	2

Орлов Г.А., Орлов А.Г. Оценка обрабатываемости металлов давлением	6
Редькина Н.В. Изменение насыщения матрицы легирующими элементами при первичной термоциклической обработке сплава 44НХТЮ	11-12
Шкирмонтов А.П., Бишенов С.А. Параметры сравнения выплавки углеродистого феррохрома в печах переменного и постоянного тока	2

В ПОРЯДКЕ ДИСКУССИИ

Федосов А.В., Чумаченко Г.В. Анализ и классификация замеров температуры, выполненных в процессе плавки и разливки сплавов с применением нейронных сетей	10
--	----

ПОДГОТОВКА КАДРОВ ДЛЯ ОТРАСЛИ

Цымбал В.П., Буинцев В.Н., Кожемяченко В.И., Калашников С.Н., Сеченов П.А. Математическое моделирование в учебном процессе, исследованиях и малоэнергоемких металлургических технологиях	5
100 лет кафедре «Инжиниринг технологического оборудования» НИТУ «МИСиС»	10
К 80-летию со дня рождения Виктора Николаевича Пустовойта	7
К 100-летию Выдрина Владимира Николаевича	2
С 75-летием Михаила Иосифовича Зиниграда	6
Шешукову Олегу Юрьевичу – 60 лет	1

Index of articles

“Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy”

Editor-in-Chief, Academician of RAS Leopold Igorevich Leontiev became the winner of the Demidov Prize in 2020	10
E.V. Protopopov To the 90 th Anniversary of Siberian State Industrial University	5
SUPERDUTY STEEL	
A.A. Brodov, A.A. Gribkov, V.A. Uglov, N.Kh. Mukhatdinov Trends of manufacture and the Russian market of metallic medical products	11-12
METALLURGICAL TECHNOLOGIES	
A.E. Anikin, G.V. Galevskii, V.V. Rudneva Technological modes of efficient metallization of iron-oxide-containing waste from metallurgical production	5
A.A. Babenko, L.A. Smirnov, E.V. Protopopov, L.Yu. Mikhailova Smelting of steel semi-product in BOF and EAF under magnesian slags	7
Bayaraa Saraatanbazar, Guang-hui Li Effect of modified humic acid (MHA) binder on roasting behavior of Mongolian “Tumurtei” iron ore concentrate briquettes	6
A.M. Bizhanov, G.S. Podgorodetskii On the movement of briquetted mass in extruder. Exact solutions	1
E.A. Chernyshov, I.V. Baev, A.D. Romanov Mechanical properties and structure of castings at different ladle processing of liquid and crystalizing steel	8
V.I. Chumanov, I.V. Chumanov Possibility of using yttrium oxide powder as a strengthening phase for centrifugal casting of corrosion-resistant steels	7
A.R. Fastyskovskii, A.G. Nikitin, S.V. Belyaev, A.V. Dobryanskii Features of the rolling-separation technology development on operating continuous small-grade mill	5
V.N. Gushchin, V.A. Korovin, S.V. Belyaev, A.I. Demchenko Physical modeling of filtration processes of heat-resistant nickel alloys during casting in a vacuum induction installation	6
V.M. Kolokol'tsev, A.S. Savinov, N.A. Feoktistov, A.S. Postnikova Change in ductility of a raw sand-clay mold under influence of geometric and thermophysical properties of the casting	10
K.A. Kotov, N.L. Bolobanova, D.V. Nushtaev Modeling the stress state of steel strip at roller levelling machine under cyclic alternating deformations	10
A.A. Kozhukhov, A.S. Timofeeva, T.V. Nikitchenko Effect of FLUMAG M flux on strength properties of iron ore pellets	6
N.A. Kozyrev, R.E. Kryukov, A.R. Mikhno, N.V. Kibko, A.A. Usol'tsev Use of barium-strontium modifier for the manufacturing of welding flux based on silicomanganese slag	9
N.A. Kozyrev, R.A. Shevchenko, A.A. Usol'tsev, A.N. Prudnikov Welding of differentially heat-strengthened rails. Laboratory studies ...	7
N.A. Kozyrev, R.A. Shevchenko, A.A. Usol'tsev, A.N. Prudnikov, L.P. Bashchenko Welding of differentially heat-strengthened rails. Industrial testing	5
N.A. Kozyrev, R.A. Shevchenko, A.A. Usol'tsev, A.N. Prudnikov, L.P. Bashchenko Welding of differentially heat-strengthened rails. Modeling of processes during welding and local thermal processing	2
R.E. Kryukov, N.A. Kozyrev, A.R. Mikhno, L.P. Bashchenko, A.N. Kalinogorskii Influence of introduction of carbon and fluorine additives to fluxes made of silicomanganese slag	1
L.I. Leont'ev, V.V. Tsukanov, D.L. Smirnova D.K. Chernov's role in creating and developing the doctrine of modern metallurgy and metal science. Part 1. D.K. Chernov's main theoretical and industrial discoveries	10
L.I. Leont'ev, V.V. Tsukanov, D.L. Smirnova D.K. Chernov's role in creating and developing the doctrine of modern metallurgy and metal science. Part 2. Scientific and practical confirmation of D.K. Chernov's ideas	11-12
V.I. Matyukhin, Yu.G. Yaroshenko, S.Ya. Zhuravlev, E.V. Morozova, A.V. Matyukhina Technological possibilities of using natural gas in shaft furnaces for limestone roasting	1
S.V. Myasoedov, S.V. Filatov, V.V. Panteleev, V.S. Listopadov, S.A. Zagainov Analysis of possible ways to reduce sulfur content in pig iron	11-12
S.P. Panteikov Development of welded structure of 5-nozzle lance heads in converter shop of PJSC “Dneprovsky metallurgical combine”	10
E.O. Pobegalova, V.A. Ivanova Impact of transportation on foundry coke quality	10
O.G. Prikhod'ko, V.B. Deev, E.S. Prusov, A.I. Kutsenko Influence of thermophysical characteristics of alloy and mold material on castings solidification rate	5
E.V. Protopopov, V.V. Chislavlev, M.V. Temlyantsev, A.V. Golovatenko Increasing efficiency of rail steel refining in CCM tundish based on rational organization of hydrodynamic processes	5
E.N. Smirnov, V.A. Sklyar, D.I. Bogadevich, A.N. Smirnov, V.A. Belevitin Additional shearing impact on the effectiveness of MSR technology in conditions of billet CCM	1
L.A. Smirnov, A.G. Gudov, S.P. Burmasov, A.S. Oryshchenko, G.Yu. Kalinin Physicochemical characteristics of melts of corrosion resistant nitrogen-alloyed steels	9
A.A. Umanskii, V.V. Dorofeev, L.V. Dumova Theoretical foundations for energy-efficient production of railway rails with improved performance properties	5
Ya.D. Vasilev Accuracy of determining the physical friction coefficient at cold rolling by methods of strip forced braking and torque moment	8
A.I. Volkov, P.E. Stulov, L.I. Leont'ev, V.A. Uglov Analysis of the use of rare earth metals in ferrous metallurgy of Russia and world	6
I.M. Yachikov, E.M. Kostyleva, I.V. Portnova Dynamics of electromagnetic forces rejecting arcs from verticals in a three-phase arc furnace	1
A.B. Yur'ev, M.V. Temlyantsev, V.B. Deev, A.V. Feoktistov, E.A. Pinaev Corrosion of cast iron sections of gas-collecting bells of EcoSoderberg electrolyser	11-12
S.A. Zaides, Pham Van Anh Quality improvement of calibrated steel by surface deformation. Part 1. Determination of the stressed state of cylindrical parts during orbital surface deformation	10
S.S. Zhatkin, K.V. Nikitin, V.B. Deev, S.S. Pankratov, D.A. Dunaev Application of electric arc surfacing in manufacture of three-dimensional steel objects	6
ECOLOGY AND RATIONAL USE OF NATURAL RESOURCES	
S.M. Gorbatyuk, P.S. Makarov, M.A. Sukhorukova Environmental efficiency of gas purification and ash collection in Russian mining and metallurgical industry	6
E.B. Khotobova, M.I. Ignatenko, Yu.S. Kalyuzhnaya, I.V. Graivoronskaya, V.I. Larin Toxic properties and hydraulic activity of dump blast furnace slag	9
M.P. Kuz'min, M.Yu. Kuz'mina, Jia Q. Ran, A.S. Kuz'mina, A.E. Burdonov The use of carbon-containing wastes of aluminum production in ferrous metallurgy	10
V.I. Lyashenko, V.I. Golik, V.Z. Dyatchin Increasing environmental safety by reducing technogenic load in mining regions	7
O.I. Nokhrina, I.D. Rozhikhina, A.I. Edil'baev, B.A. Edil'baev Manganese ores of the Kemerovo Region – Kuzbass and methods of their enrichment	5
I.N. Savina, A.S. Vodoleev, M.A. Zakharova, K.I. Dominin Environmental policy of Novokuznetsk in the context of modern requirements for metallurgical industry development	7

A.A. Shubina, N.V. Zhuravleva, S.G. Korotkov, P.P. Lazarevskii, Yu.E. Romanenko Technological suitability of semi-coke as a carbon reducer in production of manganese and silicon alloys	7
V.V. Sterligov, P.S. Pulikov Thermodynamic resource of increasing energy efficiency of steam power plants	2
I.N. Tanutrov, M.N. Sviridova, Yu.A. Chesnokov, L.A. Marshuk Technological modeling of joint leaching of oily rolling scale and red mud	11-12

MATERIAL SCIENCE

M.Yu. Belomytsev Mathematical modeling of strength characteristics of chromium ferritic-martensitic steels	6
Yu.M. Dombrovskii, M.S. Stepanov Impact of microarc carburizing and boriding of steel on diffusion layer structure	11-12
Yu.F. Ivanov, V.E. Gromov, D.A. Romanov, O.V. Ivanova, A.D. Teresov Liquid-phase boriding of high-chromium steel	7
L.M. Kaputkina, A.G. Svyazhin, I.V. Smarygina, V.E. Kindop Light non-magnetic steels based on Fe – 25 Mn – 5 Ni – Al – C system	1
V.E. Kormyshev, E.V. Polevoi, A.A. Yur'ev, V.E. Gromov, Yu.F. Ivanov Development of the structure of differentially hardened 100 m rails during their long operation	2
N.N. Malushin, D.A. Romanov, A.P. Kovalev, E.A. Budovskikh, Chen Xi-zhang Structure of high-speed alloy after plasma surfacing in nitrogen and heat treatment	9
A.N. Maznichenkovskii, Yu.N. Goikhenberg, R.V. Sprikut Influence of silicon, boron and rare-earth metals on corrosion resistance of austenitic chromium-nickel steel	11-12
T.N. Oskolkova, A.S. Simachev Influence of pulse-plasma modification of VK10KS solid alloy surface by titanium and boron on its structure and properties	5
T.N. Oskolkova, A.S. Simachev, S.I. Yares'ko Influence of pulse-plasma modification with titanium and silicon carbide of the surface of hard VK10KS alloy on its structure and properties	11-12
N.A. Popova, E.L. Nikonenko, E.E. Tabieva, G.K. Uazyrkhanova, V.E. Gromov Influence of surface quenching on morphology and phase composition of ferritic-pearlitic steel	11-12
Yu.N. Saraev, V.P. Bezborodov, M.V. Perovskaya, V.M. Semenchuk Structure and hardness of wear-resistant coatings with low-frequency current modulation deposited on low carbon steel	6
V.D. Sarychev, S.G. Molotkov, V.E. Kormyshev, S.A. Nevskii, E.V. Polevoi Simulation of differentiated thermal processing of railway rails by compressed air	11-12
V.D. Sarychev, S.A. Nevskii, V.E. Kormyshev, A.A. Yur'ev, V.E. Gromov Model of nanostructural layers formation at long-term operation of rails	9
E.B. Ten, O.A. Kol' Dependence of cast iron chill from its carbon equivalent	1
E.V. Tsvetkova, K.O. Bazaleeva, I.S. Chekin, O.G. Klimova-Korsmik, A.S. Zhidkov Nitriding of steels of various structural classes manufactured by laser additive technologies	1
I.V. Zorya, G.M. Poletaev, M.D. Starostenkov, R.Yu. Rakitin, D.V. Kokhanenko Effect of light elements impurity on process of nickel crystallization near the triple interface of grain boundaries: A molecular dynamics simulation	5

INNOVATIONS IN METALLURGICAL INDUSTRIAL AND LABORATORY EQUIPMENT, TECHNOLOGIES AND MATERIALS

S.V. Anakhov, B.N. Guzanov, A.V. Matushkin, N.B. Pugacheva, Yu.A. Pykin Influence of plasma torch design on cutting quality during precision air-plasma cutting of metal	2
V.A. Kuznetsov, E.S. Kuznetsova, O.A. Peregodov Electromechanical installation based on high power current pulse generator	9
O.S. Lekhov, A.V. Mikhalev Calculation of temperature and thermo-elastic stresses in backups with collars of the unit of combined continuous casting and deformation in steel billets production. Report 1	11-12

O.S. Lekhov, A.V. Mikhalev Stress-strain state of metal in deformation zone during production of steel section billets on the unit of combined continuous casting and deformation. Report 1	7
O.S. Lekhov, A.V. Mikhalev Stress-strain state of metal in deformation zone during production of steel section billets on the unit of combined continuous casting and deformation. Report 2	9
A.G. Nikitin, Yu.A. Epifantsev, K.S. Medvedeva, P.B. Gerike, A.R. Fastikovskii Experimental study of fractional composition of pieces of brittle material during crushing in a single-roll crusher with block stop on the roll	7
V.I. Odinokov, E.A. Dmitriev, A.I. Evstigneev, A.V. Sviridov, E.P. Ivankova Choice of materials properties and of shell molds structure by investment models	9
I.A. Rybenko, Roos Hans-Georg Technological modes of metals direct reduction in an aggregate of jet-emulsion type	5
E.Yu. Zvyagina, N.N. Ogarkov, M.A. Polyakova, M.D. Sukhova Estimation of depth and degree of mill roll surface hardening during grit texturing	9

PHYSICO-CHEMICAL BASICS OF METALLURGICAL PROCESSES

A.A. Aleksandrov, V.Ya. Dashevskii Oxygen solubility in boron-containing Ni – Co melts	9
A.A. Babenko, V.I. Zhuchkov, A.A. Akberdin, A.V. Sychev, A.S. Kim Effect of direct microalloying of boron-containing structural steels on their structure and mechanical properties	9
V.I. Berdnikov, Yu.A. Gudim Chemical reactions during iron reduction from oxides	10
L.A. Bol'shov, S.K. Korneichuk, E.L. Bol'shova Thermodynamic first order interaction coefficient between nitrogen and manganese in liquid steel	8
A.D. Drozin, E.Yu. Kurkina Application of equilibrium phase diagrams for calculation of segregation kinetics during two-component melt cooling	2
N. Kosdauletov, V.E. Roshchin Definition of conditions of selective iron reduction from iron-manganese ore	11-12
Yu.S. Kuznetsov, O.I. Kachurina Thermodynamic analysis of chromium reduction from oxide Cr_2O_3	11-12
S.P. Salikhov, B. Suleimen, V.E. Roshchin Selective reduction of iron and phosphorus from oolitic ore	7
V.A. Salina, V.I. Zhuchkov, O.V. Zayakin Thermodynamic simulation of silicothermic chromium reduction process	2
N.I. Sinitin, O.A. Chikova, V.V. V'yukhin Surface tension and density of Fe – Mn melts	1
K.I. Smirnov, P.A. Gamov, V.E. Roshchin Distribution of solid-phase reduction of iron in a layer of ilmenite concentrate	2
A.G. Upolovnikova, A.A. Babenko, L.A. Smirnov Equilibrium content of lanthanum in metal under the slag of $CaO-SiO_2-La_2O_3-15\%Al_2O_3-8\%MgO$ system	11-12
N.M. Yaparova Method for determining particle growth dynamics in a two-component alloy	2

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

O.A. Chikova Structural transitions in complexly alloyed melts	3-4
V.Ya. Dashevskii, A.A. Aleksandrov, V.I. Zhuchkov, L.I. Leont'ev Problem of manganese in Russian metallurgy	8
D.V. Gorkusha, O.A. Komolova, K.V. Grigorovich, A.V. Alpatov, A.M. Arsenkin Criteria for achieving the BH effect in ultra-low carbon steels for deep drawing	3-4
V.D. Katolnikov, I.A. Logachev, L.E. Shchukina, A.E. Semin Thermodynamics of nitrogen solubility in nickel-based alloys at plasma-arc remelting	3-4
A.A. Kazakov, A.I. Zhitenev, A.S. Fedorov, O.V. Fomina Forecasting the perspective compositions of duplex stainless steels	3-4

M.V. Kostina, L.G. Rigina Nitrogen-containing steels and methods of their production	8
I.A. Logachev, M.V. Zheleznyi, O.A. Komolova, K.V. Grigorovich Change dynamics of alloy VT6 structure from ingot to alloyed material	8
D.A. Lubyanoi, Yu.A. Tolstikova, A.V. Markidonov, E.G. Kuzin, D.V. Buimov Scientific and technological bases of ladle processing by resonant-pulsating refining	3-4
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	8
G.G. Mikhailov, L.A. Makrovets, O.V. Samoilova Thermodynamic analysis of liquid steel refining by complex alloy containing La – Ce – Al	3-4
A.O. Morozov, A.M. Pogodin, O.A. Komolova, K.B. Bikin, K.V. Grigorovich Control of oxide non-metallic inclusions in production of IF steel	10
A.V. Pavlov, D.Ya. Ostrovskii, V.V. Aksenova, S.A. Bishenov Current state of ferroalloys production in Russia and CIS	8
M.V. Potapova, V.A. Bigeev, A.S. Kharchenko, M.G. Potapov, E.V. Sokolova Refining technology for titanomagnetite ores from Suroyamskoe deposit	3-4
A.A. Rempel', B.R. Gel'chinskii High-entropy alloys: preparation, properties and practical application	3-4
V.E. Roshchin, A.V. Roshchin General electron theory of reduction and oxidation of metals	3-4
G.B. Sadykhov Fundamental problems and prospects for the use of titanium raw materials in Russia	3-4
L.M. Simonyan, N.V. Demidova Selective extraction of carbon-free zinc and lead from EAF-dust	8
A.S. Vusikhis, E.N. Selivanov, L.I. Leont'ev, V.P. Chentsov Size of metal drops formed on a bubble of reducing gas at oxide melt barbotage	3-4
V.I. Zhuchkov, L.I. Leont'ev, O.V. Zayakin Application of Russian ore raw materials to ferroalloys production	3-4
V.I. Zhuchkov, O.V. Zayakin Development of composition and process of obtaining multicomponent ferroalloys	10
M.Kh. Ziatdinov From the history of nitrided ferroalloys	10
SCIENCE APPLICATION	
D.B. Kargin, Yu.V. Konyukhov, A.B. Biseken, A.S. Lileev, D.Yu. Karpenkov Structure, morphology and magnetic properties of hematite and maghemite nanopowders produced from rolling scale	2
O.S. Lekhov, A.V. Mikhalev, M.M. Shevelev Stressed state of striker – bimetallic system at production of three-layer steel bimetallic strips in the unit of continuous casting and deformation	2
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	8
D.A. Orlov, A.V. Goncharuk, O.A. Kobelev, O.G. Komarnitskaya, N.S. Bunits Analysis of pipe piercing on PRP 70-270 with FEM modeling	10
S.A. Snitko, A.V. Yakovchenko, V.V. Pilipenko, N.I. Ivleva Modeling of ring billets rolling on radial-axial ring-rolling mill	8
A.K. Sokolov Determination of thermal diffusivity of the material by numerical-analytical model of a semi-bounded body	6
K.O. Vinogradov, A.L. Smyslova Simulation modeling of logistic system for liquid iron transportation at metallurgical plant	1
A.V. Zimin, I.A. Zolin, I.V. Burkova, V.V. Zimin Planning service assets deployment based on information about dynamics of IT services use	5
ECONOMIC EFFICIENCY OF METALLURGICAL PRODUCTION	
O.V. Glushakova, O.P. Chernikova, S.A. Strekalova Integral assessment of corporate strategies implementation efficiency of ferrous metallurgy enterprises	5
D.V. Sirotin Neural network approach to forecasting the cost of ferroalloy products	1
SHORT REPORTS	
V.I. Berdnikov, Yu.A. Gudim Chemical reactions at reduction of iron from oxides by natural gas	1
A.G. Nikitin, A.V. Abramov, I.A. Bazhenov Jaw crushers equipped with elastic pneumatic elements in joints of kinematic pairs	2
G.A. Orlov, A.G. Orlov Assessment of metals fabricability by pressure	6
N.V. Red'kina Change in matrix saturation with alloying elements at primary thermocyclic processing of 44NKhTYu alloy	11-12
A.P. Shkirmontov, S.A. Bishenov Comparison parameters for carbon ferrochrome smelting in AC and DC furnaces	2
O.V. Zayakin, D.S. Renev Crystallization temperatures of complex ferroalloys	7
IN ORDER OF DISCUSSION	
A.V. Fedosov, G.V. Chumachenko Analysis and classification of temperature measurements during melting and casting of alloys using neural networks	10
PERSONNEL TRAINING FOR METALLURGICAL INDUSTRY	
V.P. Tsymbal, V.N. Buintsev, V.I. Kozhemyachenko, S.N. Kalashnikov, P.A. Sechenov Mathematical modeling in education process, research and low-energy metallurgical technologies	5
To the 60th Anniversary of Oleg Yur'evich Sheshukov	1
To the 75th Anniversary of Mikhail Iosifovich Zinigrad	6
To the 80th Anniversary of Viktor Nikolaevich Pustovoit	7
To the 100th Anniversary of Vladimir Nikolaevich Vydrin	2
To the 100th Anniversary of the Chair "Engineering of Technological Equipment" of NUST "MISIS"	10

Над номером работали:

Леонтьев Л.И., главный редактор

Протопопов Е.В., заместитель главного редактора

Ивани Е.А., заместитель главного редактора

Бащенко Л.П., заместитель ответственного секретаря

Потапова Е.Ю., заместитель главного редактора по развитию

Долицкая О.А., научный редактор

Запольская Е.М., ведущий редактор

Киселева Н.Н., ведущий редактор

Расенец В.В., верстка, иллюстрации

Кузнецов А.А., системный администратор

Острогорская Г.Ю., менеджер по работе с клиентами

Подписано в печать 25.12.2020. Формат 60×90 ¹/₈. Бум. офсетная № 1.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 14,0. Заказ 11959. 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

TRENDS OF MANUFACTURE AND THE RUSSIAN MARKET OF METALLIC MEDICAL PRODUCTS

D.K. CHERNOV'S ROLE IN CREATING AND DEVELOPING THE DOCTRINE OF MODERN METALLURGY AND METAL SCIENCE. PART 2. SCIENTIFIC AND PRACTICAL CONFIRMATION OF D.K. CHERNOV'S IDEAS

ANALYSIS OF POSSIBLE WAYS TO REDUCE SULFUR CONTENT IN PIG IRON

CORROSION OF CAST IRON SECTIONS OF GAS-COLLECTING BELLS OF EcoSODERBERG ELECTROLYSER

TECHNOLOGICAL MODELING OF JOINT LEACHING OF OILY ROLLING SCALE AND RED MUD

INFLUENCE OF SILICON, BORON AND RARE-EARTH METALS ON CORROSION RESISTANCE OF AUSTENITIC CHROMIUM-NICKEL STEEL

SIMULATION OF DIFFERENTIATED THERMAL PROCESSING OF RAILWAY RAILS BY COMPRESSED AIR

INFLUENCE OF SURFACE QUENCHING ON MORPHOLOGY AND PHASE COMPOSITION OF FERRITIC-PEARLITIC STEEL

INFLUENCE OF PULSE-PLASMA MODIFICATION WITH TITANIUM AND SILICON CARBIDE OF THE SURFACE OF HARD VK10KS ALLOY ON ITS STRUCTURE AND PROPERTIES

IMPACT OF MICROARC CARBURIZING AND BORIDING OF STEEL ON DIFFUSION LAYER STRUCTURE

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF CHROMIUM REDUCTION FROM OXIDE Cr_2O_3

EQUILIBRIUM CONTENT OF LANTHANUM IN METAL UNDER THE SLAG OF $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{La}_2\text{O}_3-15\% \text{Al}_2\text{O}_3-8\% \text{MgO}$ SYSTEM

DEFINITION OF CONDITIONS OF SELECTIVE IRON REDUCTION FROM IRON-MANGANESE ORE

CALCULATION OF TEMPERATURE AND THERMOELASTIC STRESSES IN BACKUPS WITH COLLARS OF THE UNIT OF COMBINED CONTINUOUS CASTING AND DEFORMATION IN STEEL BILLETS PRODUCTION. REPORT 1

CHANGE IN MATRIX SATURATION WITH ALLOYING ELEMENTS AT PRIMARY THERMOCYCLIC PROCESSING OF 44NKHTYU ALLOY

INDEX OF ARTICLES "IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY" FOR 2020. VOL. 63