

ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 64 Номер 1 2021



◦ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Об адекватности параметров профиля поперечного сечения полосы. Сообщение 1

Влияние режимов поперечно-винтовой прокатки на механические свойства и вязкость разрушения трубной стали

◦ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Исследование окалиностойкости жаропрочного никелевого сплава со структурой γ' -фазы

Деформационное поведение высокоэнтропийного сплава системы Al-Co-Cr-Fe-Ni, изготовленного методом проволочно-дугового аддитивного производства

◦ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Термодинамическое моделирование восстановления металлов из расплавов высокожелезистой окисленной никелевой руды



ISSN 0368-0797 (Print) ISSN 2410-2091 (Online)

ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 64, Номер 1, 2021

Научно-технический и научно-производственный журнал

Издается с января 1958 г. ежемесячно

IZVESTIYA

FERROUS METALLURGY

Volume 64, Number 1, 2021

Scientific and Technical Journal

Published since January 1958. Issued monthly

Москва / Moscow, 2021

ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

www.fermet.misis.ru

ISSN 0368-0797 (Print) ISSN 2410-2091 (Online)

Вариант названия:

Известия вузов. Черная металлургия

Учредители:



Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС» (НИТУ МИСиС)



Сибирский государственный индустриальный университет

Главный редактор:

Леопольд Игоревич Леонтьев, академик РАН, советник, Президиум РАН, д.т.н., профессор, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», главный научный сотрудник, Институт металлургии УрО РАН

Заместитель главного редактора:

Евгений Валентинович Протопопов, д.т.н., профессор, Сибирский государственный индустриальный университет

Адреса редакций:

Россия, 119991, Москва, Ленинский пр-т, д. 4
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Тел.: +7 (495) 638-44-11
E-mail: fermet.misis@mail.ru, ferrous@misis.ru

Россия, 654007, Новокузнецк,
Кемеровская обл. – Кузбасс, ул. Кирова, зд. 42
Сибирский государственный индустриальный университет,
Тел.: +7 (3843) 74-86-28
E-mail: redjizvz@sibsiiu.ru

Редакционная коллегия:

Алешин Н.П., д.т.н., профессор, академик РАН, МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва
Астахов М.В., д.т.н., профессор, НИТУ «МИСиС», г. Москва
Ашихмин Г.В., д.т.н., профессор, ОАО «Ин-т Цветметобработка», г. Москва
Байсанов С.О., д.т.н., профессор, ХМИ им. Ж.Абишева, г. Караганда, Республика Казахстан
Белов В.Д., д.т.н., профессор, НИТУ «МИСиС», г. Москва
Бродов А.А., к.экон.н., ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», г. Москва, редактор раздела «*Экономическая эффективность металлургического производства*»
Вольнкина Е.П., д.т.н., профессор, СибГИУ, г. Новокузнецк
Глезер А.М., д.ф.-м.н., профессор, НИТУ «МИСиС», г. Москва
Горбатько С.М., д.т.н., профессор, НИТУ «МИСиС», г. Москва
Григоревич К.В., академик РАН, д.т.н., ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, редактор раздела «*Металлургические технологии*»
Громов В.Е., д.ф.-м.н., профессор, СибГИУ, г. Новокузнецк
Дмитриев А.Н., д.т.н., академик, профессор, ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург
Дуб А.В., д.т.н., профессор, ЗАО «Наука и инновации», г. Москва
Жучков В.И., д.т.н., профессор, ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург
Зингер Р.Ф., д.т.н., профессор, институт Фридриха-Александра, Германия
Зиниград М., д.т.н., профессор, институт Ариэля, Израиль
Золотухин В.И., д.т.н., профессор, ТулГУ, г. Тула
Колмаков А.Г., д.т.н., чл.-корр. РАН, ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, г. Москва
Колокольцев В.М., д.т.н., профессор, МГТУ им. Г.И. Носова, г. Магнитогорск
Костина М.В., д.т.н., ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, г. Москва
Косырев К.Л., д.т.н., профессор, АО «НПО «ЦНИИТМаш», г. Москва
Курганова Ю.А., д.т.н., профессор МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва
Курносов В.В., к.ф.-м.н., доцент, НИТУ «МИСиС», г. Москва
Линн Х., ООО «Линн Хай Терм», Германия
Лысак В.И., д.т.н., профессор, ВолгГТУ, г. Волгоград
Мешалкин В.П., д.т.н., профессор, академик РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва
Мулюков Р.Р., д.ф.-м.н., профессор, член-корр. ФГБУН ИПСМ РАН, г. Уфа

Мышляев Л.П., д.т.н., профессор, СибГИУ, г. Новокузнецк
Никулин С.А., д.т.н., профессор, чл.-корр. РАЕН, НИТУ «МИСиС», г. Москва
Нурумгалиев А.Х., д.т.н., профессор, КГИУ, г. Караганда, Республика Казахстан
Островский О.И., д.т.н., профессор, ун-т Нового Южного Уэльса, Сидней, Австралия
Пиетрелли Лорис, д.т.н., Итальянское национальное агентство по новым технологиям, энергетике и устойчивому экономическому развитию, Рим, Италия
Подгородецкий Г.С., к.т.н., доцент, НИТУ «МИСиС», г. Москва, редактор раздела «*Ресурсосбережение в черной металлургии*»
Пышминцев И.Ю., д.т.н., РосНИТИ, г. Челябинск, редактор раздела «*Инновации в металлургическом и лабораторном оборудовании, технологиях и материалах*»
Рудской А.И., д.т.н., профессор, СПбПУ Петра Великого, г. Санкт-Петербург
Сивак Б.А., к.т.н., профессор, АО АХК «ВНИИМЕТМАШ», г. Москва
Симомян Л.М., д.т.н., профессор, НИТУ «МИСиС», г. Москва, редактор раздела «*Экология и рациональное природопользование*»
Смирнов Л.А., д.т.н., профессор, академик, РАН ОАО «Уральский институт металлов», г. Екатеринбург
Солодов С.В., к.т.н., НИТУ «МИСиС», г. Москва, редактор раздела «*Информационные технологии и автоматизация в черной металлургии*»
Спирин Н.А., д.т.н., профессор, УрФУ, г. Екатеринбург
Танг Гуою, Институт перспективных материалов университета Циньхуа, г. Шеньжень, Китай
Темлянец М.В., д.т.н., профессор, СибГИУ, г. Новокузнецк
Филонов М.Р., д.т.н., профессор, НИТУ «МИСиС», г. Москва, редактор раздела «*Материаловедение*»
Чуманов И.В., д.т.н., профессор, ЮУрГУ, г. Челябинск
Шешуков О.Ю., д.т.н., профессор УрФУ, г. Екатеринбург
Шпайдель М.О., доктор естественных наук, профессор, Швейцарская академия материаловедения, Швейцария
Юрьев А.Б., д.т.н., доцент, СибГИУ, г. Новокузнецк
Юсупов В.С., д.т.н., профессор, ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, Москва

По решению ВАК журнал «Известия вузов. Черная металлургия» 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».

Индексируется в международной базе данных Scopus.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи и массовых коммуникаций ПИ № ФС77-35456.



Статьи доступны под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

IZVESTIYA

FERROUS METALLURGY

www.fermet.misis.ru

ISSN 0368-0797 (Print) ISSN 2410-2091 (Online)

Alternative title:

Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya =
Izvestiya. Ferrous Metallurgy

Founders:



National University of Science
and Technology "MISIS"



Siberian State Industrial University

Editor-in-Chief:

Leopold I. Leont'ev, Dr. Sci. (Eng.), Academician,
Adviser of the Russian Academy of Sciences, Prof., Chief
Researcher, Institute of Metallurgy UB RAS, National
University of Science and Technology "MISIS"

Deputy Editor-in-Chief:

Evgenii V. Protopopov, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Siberian State
Industrial University

Editorial Addresses:

4, Leninskii ave., Moscow 119991, Russian Federation
National University of Science and Technology "MISIS"
Tel.: +7 (495) 638-44-11

E-mail: fermet.misis@mail.ru, ferrous@misis.ru

42, Kirova str., Novokuznetsk, Kemerovo Region – Kuzbass,
654007, Russian Federation
Siberian State Industrial University
Tel.: +7 (3843) 74-86-28
E-mail: redjizv@sibsiu.ru

Editorial Board:

Nikolai P. Aleshin, Dr.Sci.(Eng.), Prof., RAS, Moscow
German V. Ashikhmin, Dr. Sci. (Eng.), Prof., JSC "Institute Tsvetmetobrabotka",
Moscow
Mikhail V. Astakhov, Dr. Sci. (Eng.), Prof., NUST "MISIS", Moscow
Sailaubai O. Baisanov, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Abishev Chemical-Metallurgical
Institute, Karaganda, Republic of Kazakhstan
Vladimir D. Belov, Dr. Sci. (Eng.), Prof., NUST "MISIS", Moscow
Anatolii A. Brodov, Cand. Sci. (Economics), Bardin Central Research Institute
for Ferrous Metallurgy, Moscow, *Editor of the section "Economic Efficiency of
Metallurgical Production"*
I'ya V. Chumanov, Dr. Sci. (Eng.), Prof., South Ural State Research University,
Chelyabinsk
Andrey N. Dmitriev, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Academician, Institute of Metallurgy, Ural
Branch of RAS, Ural Federal University, Yekaterinburg
Alexey V. Dub, Dr. Sci. (Eng.), Prof., JSC "Science and Innovations", Moscow
Michael R. Filonov, Dr. Sci. (Eng.), Prof., NUST "MISIS", Moscow, *Editor of the section
"Material Science"*
Aleksandr M. Glezer, Dr. Sci. (Ph.-math.), Prof., NUST "MISIS", Moscow
Sergei M. Gorbatyuk, Dr. Sci. (Eng.), Prof., NUST "MISIS", Moscow
Konstantin V. Grigorovich, Academician of RAS, Dr. Sci. (Eng.), Baikov Institute
of Metallurgy and Materials Science of RAS, Moscow, *Editor of the section
"Metallurgical Technologies"*
Victor E. Gromov, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Siberian State Industrial University,
Novokuznetsk
Aleksei G. Kolmakov, Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of RAS, Baikov
Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS, Moscow
Valerii M. Kolokol'tsev, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Magnitogorsk State Technical
University, Magnitogorsk
Mariya V. Kostina, Dr. Sci. (Eng.), Baikov Institute of Metallurgy and Materials
Science of RAS, Moscow
Konstantin L. Kosyrev, Dr. Sci. (Eng.), Prof., JSC "NPO "TSNIITMash", Moscow
Yuliya A. Kurganova, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Bauman Moscow State Technical
University, Moscow
Vladimir V. Kurnosov, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assist. Prof., NUST "MISIS", Moscow
Linn Horst, Linn High Therm GmbH, Hirschbach, Germany
Vladimir I. Lysak, Dr.Sci.(Eng.), Prof., Rector, Volgograd State Technical University,
Volgograd
Valery P. Meshalkin, Dr. Sci. (Eng.), Academician of RAS, Prof., D.I. Mendeleev
Russian Chemical-Technological University, Moscow
Radik R. Mulyukov, Dr. Sci. (Phys.-Chem.), Prof., Corresponding Member of RAS,
Institute of Metals Superplasticity Problems of RAS, Ufa

Leonid P. Myshlyayev, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Siberian State Industrial University,
Novokuznetsk
Sergei A. Nikulin, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Corresponding Member of RANS, NUST
"MISIS", Moscow
Asylbek Kh. Nurumgaliev, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Karaganda State Industrial
University, Karaganda, Republic of Kazakhstan
Oleg I. Ostrovski, Dr. Sci. (Eng.), Prof., University of New South Wales, Sidney,
Australia
Loris Pietrelli, Dr., Scientist, Italian National Agency for New Technologies, Energy
and Sustainable Economic Development, Rome, Italy
Gennadii S. Podgorodetskii, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof., NUST "MISIS", Moscow,
Editor of the section "Resources Saving in Ferrous Metallurgy"
Igor' Yu. Pyshmintsev, Dr. Sci. (Eng.), Russian Research Institute of the Pipe
Industry, Chelyabinsk, *Editor of the section "Innovations in Metallurgical
Industrial and Laboratory Equipment, Technologies and Materials"*
Andrey I. Rudskoi, Dr.Sci.(Eng.), Prof., Rector, Peter the Great Saint-Petersburg
Polytechnic University, Saint-Petersburg
Oleg Yu. Sheshukov, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Ural Federal University, Yekaterinburg
Laura M. Simonyan, Dr. Sci. (Eng.), Prof., NUST "MISIS", Moscow, *Editor of the
section "Ecology Rational Use of Natural Resources"*
Robert F. Singer, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Friedrich-Alexander University, Germany
Boris A. Sivak, Cand. Sci.(Eng.), Prof., VNIIMTMASH Holding Company, Moscow
Leonid A. Smirnov, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Academician of RAS, OJSC "Ural Institute of
Metals", Yekaterinburg
Sergei V. Solodov, Cand. Sci. (Eng.), NUST "MISIS", Moscow, *Editor of the section
"Information Technologies and Automatic Control in Ferrous Metallurgy"*
Speidel Marcus, Dr. of Natural Sci., Prof., Swiss Academy of Materials, Switzerland
Nikolai A. Spirin, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Ural Federal University, Yekaterinburg
Tang Guoi, Institute of Advanced Materials of Tsinghua University, Shenzhen, China
Mikhail V. Temlyantsev, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Siberian State Industrial University,
Novokuznetsk
Ekaterina P. Volynkina, Dr. Sci. (Eng.), Assist. Prof., Siberian State Industrial
University, Novokuznetsk
Alexei B. Yur'ev, Dr. Sci. (Eng.), Assist Prof., Siberian State Industrial University,
Novokuznetsk
Vladimir S. Yusupov, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Baikov Institute of Metallurgy and
Materials Science of RAS, Moscow
Vladimir I. Zhuchkov, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Institute of Metallurgy, Ural Branch of
RAS, Ural Federal University, Yekaterinburg
Michael Zinigrad, Dr.Sci.(Physical Chemistry), Prof., Rector, Ariel University, Israel
Vladimir I. Zolotukhin, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Tula State University, Tula

Indexed in Scopus.

Registered in Federal Service for Supervision in the Sphere
of Mass Communications **PI number FS77-35456**.



Articles are available under Creative Commons
Attribution 4.0 License.

*Journal "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.*

СОДЕРЖАНИЕ / **CONTENTS**

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Бельский С.М., Шопин И.И., Шкарин А.Н. Об адекватности параметров профиля поперечного сечения полосы. Сообщение 1. Предсказательный интервал 7

Максимов Е.А., Шаталов Р.Л., Шаламов В.Г. Разработка методики расчета остаточных напряжений и параметров пружинения листа на роликовой правильной машине 14

Самусев С.В., Кондрушин А.В., Фадеев В.А. Исследование формоизменения при непрерывной формовке прямошовных труб ... 21

Сурикова Н.С., Власов И.В., Деревягина Л.С., Гордиенко А.И., Наркевич Н.А. Влияние режимов поперечно-винтовой прокатки на механические свойства и вязкость разрушения трубной стали 28

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

Акбердин А.А., Ким А.С., Султангазиев Р.Б. Поверхностное натяжение расплавов системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 38

Вусихис А.С., Селиванов Е.Н., Сергеева С.В., Леонтьев Л.И. Термодинамическое моделирование восстановления металлов из расплавов высокожелезистой окисленной никелевой руды 46

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Беломытцев М.Ю. Исследование окалиностойкости жаропрочного никелевого сплава со структурой γ' -фазы 52

Католиков В.Д., Логачев И.А., Комолова О.А., Железный М.В., Семин А.Е. Процесс азотирования при получении порошка и исследование структуры сплава ЭП741НП, легированного азотом 59

Иванов Ю.Ф., Осинцев К.А., Громов В.Е., Коновалов С.В., Пanchenko И.А. Деформационное поведение высокоэнтропийного сплава системы $\text{Al}-\text{Co}-\text{Cr}-\text{Fe}-\text{Ni}$, изготовленного методом проволочно-дугового аддитивного производства 68

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Бердников В.И., Гудим Ю.А. Химические реакции при восстановлении железа из оксидов водородом 75

Костина М.В., Жекова Л.Ц. Памяти профессора Цоло Рашева (1933 – 2019) 78

METALLURGICAL TECHNOLOGIES

S.M. Bel'skii, I.I. Shopin, A.N. Shkarin On adequacy of parameters of strip's cross-section profile. Part 1. Predictive interval 7

E.A. Maksimov, R.L. Shatalov, V.G. Shalamov Calculation of residual stresses and parameters of sheet springing on roller leveler 14

S.V. Samusev, A.V. Kondrushin, V.A. Fadeev Deformation at continuous forming of longitudinal welded pipes 21

N.S. Surikova, I.V. Vlasov, L.S. Derevyagina, A.I. Gordienko, N.A. Narkevich Influence of cross-screw rolling modes on mechanical properties and fracture toughness of pipe steel 28

**PHYSICO-CHEMICAL BASICS
OF METALLURGICAL PROCESSES**

A.A. Akberdin, A.S. Kim, R.B. Sultangaziev Surface tension of melts of $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ system 38

A.S. Vusikhis, E.N. Selivanov, S.V. Sergeeva, L.I. Leont'ev Thermodynamic modeling of metal reduction from melts of high-iron oxidized nickel ore 46

MATERIAL SCIENCE

M.Yu. Belomyttsev Stability to oxidation resistance of heat-resistant nickel alloy with γ' -phase structure 52

V.D. Katolikov, I.A. Logachev, O.A. Komolova, M.V. Zheleznyi, A.E. Semin Nitriding during powder production and study of the structure of EP741NP alloy doped with nitrogen 59

Yu.F. Ivanov, K.A. Osintsev, V.E. Gromov, S.V. Konovalov, I.A. Panchenko Deformation behavior of high-entropy alloy system $\text{Al}-\text{Co}-\text{Cr}-\text{Fe}-\text{Ni}$ achieved by wire-arc additive manufacturing 68

SHORT REPORTS

V.I. Berdnikov, Yu.A. Gudim Chemical reactions during iron reduction from oxides with hydrogen 75

M.V. Kostina, L.Ts. Zhekova In memory of Professor Tsolo Rashev (1933 – 2019) 78



УДК 621.771.068
DOI 10.17073/0368-0797-2021-1-7-13



ОБ АДЕКВАТНОСТИ ПАРАМЕТРОВ ПРОФИЛЯ ПОПЕРЕЧНОГО СЕЧЕНИЯ ПОЛОСЫ. СООБЩЕНИЕ 1. ПРЕДСКАЗАТЕЛЬНЫЙ ИНТЕРВАЛ

С. М. Бельский, И. И. Шопин, А. Н. Шкарин

■ *Липецкий государственный технический университет* (Россия, 398055, Липецк, ул. Московская, 30)

Аннотация. Повышение уровня автоматизации металлургических агрегатов, связанных с развитием технологии и применением современных датчиков и измерительных систем, а также развитие промышленных информационных систем увеличивает количество доступных для анализа параметров производственных и технологических процессов. Следствием этого является увеличение сложности и длительности предварительной подготовки данных, поступающих от датчиков и измерительных систем, для последующего математического и статистического анализа. Поэтому весьма важно и актуально разрабатывать новые и совершенствовать существующие методики автоматизированного процесса первичной подготовки данных. При разработке методик первичной подготовки данных следует учитывать, что точность и адекватность результатов последующего математического анализа определяются точностью и адекватностью используемых исходных данных. Параметры профиля поперечного сечения горячекатаных полос, такие как клиновидность, выпуклость, разнотолщинность, смещение выпуклости, прикромочная клиновидность, локальные утолщения и утонения полосы являются расчетными параметрами, т. е. вторичны по отношению к фактическим измерениям толщины полосы по длине и ширине горячекатаных полос. По мере совершенствования технологии в цехах холодной прокатки тонколистовой стали растет число сортаментных групп, для которых технологические режимы обработки горячекатаных полос, осуществляющихся на агрегатах холодной прокатки и отделки стальных полос, а также маршруты их обработки выбирают, исходя из фактических значений параметров профиля поперечного сечения. Целью является последующее снижение вероятности образования несоответствующей продукции и повышенного расхода металла. В статье приведен обзор общепринятых методов расчета параметров профиля поперечного сечения горячекатаной полосы и дана оценка точности и адекватности применения усредненных по длине полосы параметров.

Ключевые слова: тонколистовая прокатка, профиль полосы, прикромочная клиновидность, вероятность обрыва, предсказательный интервал

Финансирование. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90257.

Для цитирования: Бельский С.М., Шопин И.И., Шкарин А.Н. Об адекватности параметров профиля поперечного сечения полосы. Сообщение 1. Предсказательный интервал // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 1. С. 7–13. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-1-7-13>

ON ADEQUACY OF PARAMETERS OF STRIP CROSS-SECTION PROFILE. PART 1. PREDICTIVE INTERVAL

S. M. Bel'skii, I. I. Shopin, A. N. Shkarin

■ *Lipetsk State Technical University* (30, Moskovskaya str., Lipetsk 398600, Russian Federation)

Abstract. Increasing the level of automation of metallurgical units and the development of industrial information systems increases the number of parameters of production and technological processes available for analysis. The consequence is an increase in the complexity and duration of preliminary data preparation for subsequent mathematical and statistical analysis. It is therefore important to develop new and improve existing techniques for the automated process of primary data production. When developing methods of primary data preparation, it should be taken into account that accuracy and adequacy of results of subsequent mathematical analysis are determined by accuracy and adequacy of used initial data. The cross-sectional profile parameters of hot-rolled strips, such as wedge, convexity, thickness variation, displacement, wedge in near-rim zones, local thickenings and thinning of the strip are calculated parameters, i.e. secondary to actual strip thickness measurements over the length and width of hot-rolled strips. As technology is improved in cold rolling shops, the number of grade groups is increasing, for which technological modes of units and processing routes are selected. They are based on actual values of parameters of cross-section profile in order to further reduce the probability of formation of inappropriate products and increased metal consumption. The presented article provides an overview of conventional calculation methods for parameters of cross-section profile of hot-rolled strip and gives an assessment of accuracy and adequacy of application of the parameters averaged along strip length to the whole strip.

Keywords: thin-sheet rolling, strip profile, edge wedge, probability of break, predictive interval

Funding. The work was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research within the framework of scientific project No. 19-38-90257.

For citation: Bel'skii S.M., Shopin I.I., Shkarin A.N. On adequacy of parameters of strip cross-section profile. Part 1. Predictive interval. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 1, pp. 7–13. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-1-7-13>

ВВЕДЕНИЕ

Профиль поперечного сечения горячекатаной полосы определяет технологичность последующей обработки в цехах холодной прокатки [1 – 30]. Если параметры, характеризующие профиль, выходят за допустимые границы, то при холодной прокатке полоса получит неплоскостность в виде волнистости и/или коробоватости, которую нужно будет править различными способами [1 – 5, 8 – 13, 16 – 21, 25 – 26]. Выход параметров профиля поперечного сечения горячекатаной полосы за допустимые пределы оказывает существенное влияние на вероятность обрыва при холодной прокатке [20]. В работах [13, 20, 21] показано, что потеря рулоном устойчивости (образование дефекта «птичка» или «проседание») также определяется профилем сматываемой полосы.

Параметры профиля поперечного сечения являются косвенными характеристиками, рассчитываемыми на основе первичных данных, получаемых с измерителей толщины поперечного сечения полосы. Параметры профиля поперечного сечения прокатываемой полосы

вычисляются для каждого измеряемого сечения, однако всю полосу характеризуют усредненными по длине параметрами. На основе расчетных параметров профиля поперечного сечения для части сортаментных групп делается выбор последующей технологии обработки горячекатаной полосы.

Возникает вопрос, насколько точно усредненные параметры могут характеризовать фактический профиль поперечного сечения в одном конкретном месте, например, в месте обрыва полосы.

КЛИНОВИДНОСТЬ, ВЫПУКЛОСТЬ И РАЗНОТОЛЩИННОСТЬ

К общепринятым параметрам профиля поперечного сечения полос относятся следующие (рис. 1): клиновидность (W), выпуклость (C), разнотолщинность (TV) и смещение выпуклости (D). Эти параметры определяются по значениям аппроксимирующей параболической функции, рассчитанной по фактическим измерениям толщины в одном сечении:

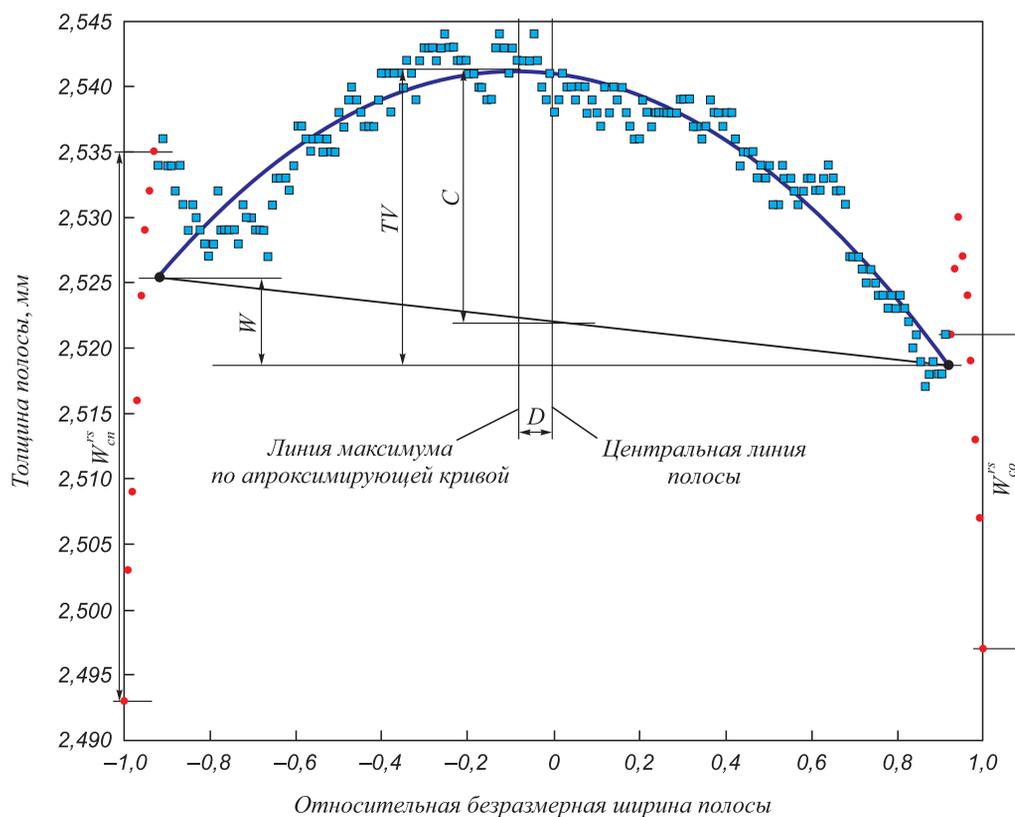


Рис. 1. Визуальное представление параметров профиля поперечного сечения:

- – исключенные точки (40 мм от каждого края, 8 измерений); ■ – измерения, по которым строится аппроксимирующая кривая;
- — аппроксимирующая кривая

Fig. 1. Visual representation of parameters of cross-sectional profile:

- – excluded points (40 mm from each edge, 8 measurements); ■ – measurements used to build the approximating curve;
- — approximating curve

$$\hat{h}(x) = \beta_0 + \beta_1 x + \beta_2 x^2,$$

где $\hat{h}(x)$ – функция аппроксимированной толщины полосы; x – безразмерная координата ширины полосы, при этом ширина изменяется от $-1,0$ до $+1,0$; β_0 , β_1 и β_2 – коэффициенты, определяемые по методу наименьших квадратов.

При расчете коэффициентов аппроксимирующей функции не учитывают измерения на расстоянии 40 мм от края полосы с необрезной кромкой и на расстоянии 25 мм для полос с подрезкой кромкой.

Клиновидность профиля поперечного сечения определяется как разность толщин на расстоянии 40 мм от противоположных кромок. С учетом этого получаем упрощенную формулу для расчета клиновидности:

$$W = \beta_1 \left(-2 + \frac{160}{B} \right),$$

где B – ширина полосы, мм.

Смещение выпуклости профиля поперечного сечения равно расстоянию от максимального значения толщины до центральной линии полосы:

$$D = -\frac{B\beta_1}{4\beta_2}.$$

Выпуклость профиля поперечного сечения определяется как разность между максимальным значением толщины и средним значением толщин на расстоянии 40 мм от кромок со стороны привода и со стороны оператора:

$$C = -\frac{\beta_1^2}{4\beta_2} - \beta_2 \left(1 - \frac{160}{B} + \frac{6400}{B^2} \right).$$

Поперечная разнотолщинность TV профиля поперечного сечения определяется как разность между максимальным значением толщины и толщиной на расстоянии 40 мм от более тонкой кромки по аппроксимирующей функции:

$$TV = C + \frac{|W|}{2}.$$

Выпуклость профиля поперечного сечения

$$C = \frac{W}{2} \left[\frac{D}{(80-B)} + \frac{(80-B)}{4D} \right].$$

В дальнейшем детальный анализ будем проводить для выпуклости C и клиновидности профиля W поперечного сечения.

Отброшенные измерения в 40-мм прикромочной зоне измерения характеризуются параметрами: прикромочной клиновидностью полосы со стороны оператора W_{co}^{rs} и прикромочной клиновидностью полосы со стороны привода W_{cn}^{rs} , которые определяются как разница фактической толщины в 40 мм от края и на кромке полосы.

мочной клиновидностью полосы со стороны оператора W_{co}^{rs} и прикромочной клиновидностью полосы со стороны привода W_{cn}^{rs} , которые определяются как разница фактической толщины в 40 мм от края и на кромке полосы.

КОЭФФИЦИЕНТ ДЕТЕРМИНАЦИИ И ПРЕДСКАЗАТЕЛЬНЫЙ ИНТЕРВАЛ

Оценкой адекватности аппроксимирующей функции является коэффициент детерминации [20, 21]:

$$R^2 = \frac{\sum_i (\hat{H}_i - \bar{H})^2}{\sum_i (H_i - \bar{H})^2} = 1 - \frac{\sum_i (H_i - \hat{H}_i)^2}{\sum_i (H_i - \bar{H})^2},$$

где R_2 – коэффициент детерминации; \hat{H} – вектор значений высоты поперечного сечения, рассчитанный по параболической аппроксимации; H_i – фактическое значение толщины полосы в сечении; \bar{H} – усредненное значение толщины полосы в сечении.

Однако с практической точки зрения важнее оценивать величину ошибки при прогнозировании толщины полосы [15, 22, 24, 27 – 30]. Для этого будем использовать предсказательный интервал e_{PI} [30] (диапазон $H(x_0) \pm e_{PI}(x_0)$, в котором с заданной вероятностью α находится фактическое значение толщины полосы в конкретной координате по ширине полосы, заданной вектором $x_0 = \{1, x_0, x_0^2\}$):

$$e_{PI}(x_0) = t_{1-\alpha, n-m} \hat{\sigma} \sqrt{1 + x_0^T (X^T X)^{-1} x_0}, \quad (1)$$

$$\hat{\sigma} = \sqrt{\frac{1}{n-m} \sum_{i=1}^n (H_i - \hat{H}_i)^2},$$

где n – количество измерений толщины полосы; m – количество коэффициентов (для случая параболической аппроксимации $m = 3$); $\hat{\sigma}$ – среднеквадратическое отклонение ошибок прогноза толщины полосы H_i ; $t_{1-\alpha, n-m}$ – табличное значение обратного двустороннего t -распределения Стьюдента при вероятности $(1 - \alpha)$ и степени свободы $(n - m)$.

АЛГОРИТМ ЧИСЛЕННОГО РАСЧЕТА ПРЕДСКАЗАТЕЛЬНОГО ИНТЕРВАЛА

Рассмотрим с точки зрения вероятностного подхода точность представления профиля поперечного сечения только одним усредненным значением параметра для горячекатаной продукции (марка стали Э3А; толщина 2,5 мм; ширина 1055 мм; выпуклость профиля поперечного сечения 30 мкм; число проанализированных полос 4528).

Оценку точности представления произведем для двух параметров: выпуклости и клиновидности, а точность представления будем оценивать по величине

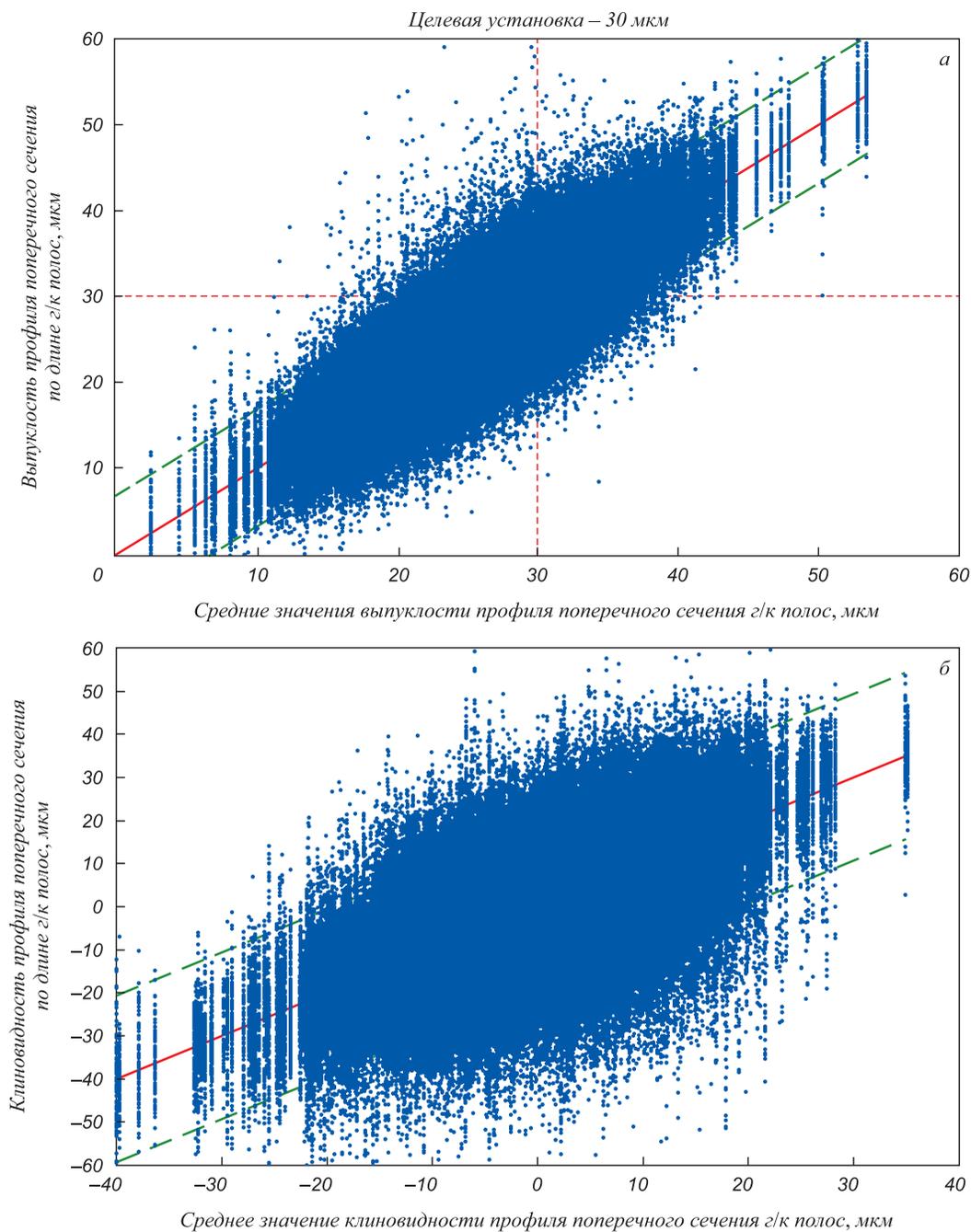


Рис. 2. Соотношение распределенных по длине и средних значений выпуклости (а) и клиновидности (б) профиля поперечного сечения полосы

Fig. 2. Ratio of length-distributed values and average values of convexity (a) and wedging (b) of strip cross-section profile

Результаты оценки предсказательного интервала для средних значений параметров профиля по длине горячекатаных полос

Results of predictive interval estimation for average values of profile parameters along the length of hot-rolled strips

Параметры профиля поперечного сечения	Среднеквадратичное отклонение параметров профиля поперечного сечения, мкм		Предсказательный интервал, мкм				Разница между верхней и нижней границей оптимального диапазона требований, мкм
	по длине полосы	для отклонения от среднего	80 %	90 %	95 %	99 %	
Выпуклость, мкм	6,88	3,48	4,46	5,72	6,82	8,96	10
Клиновидность, мкм	13,7	9,9	12,6	16,2	19,3	25,4	14

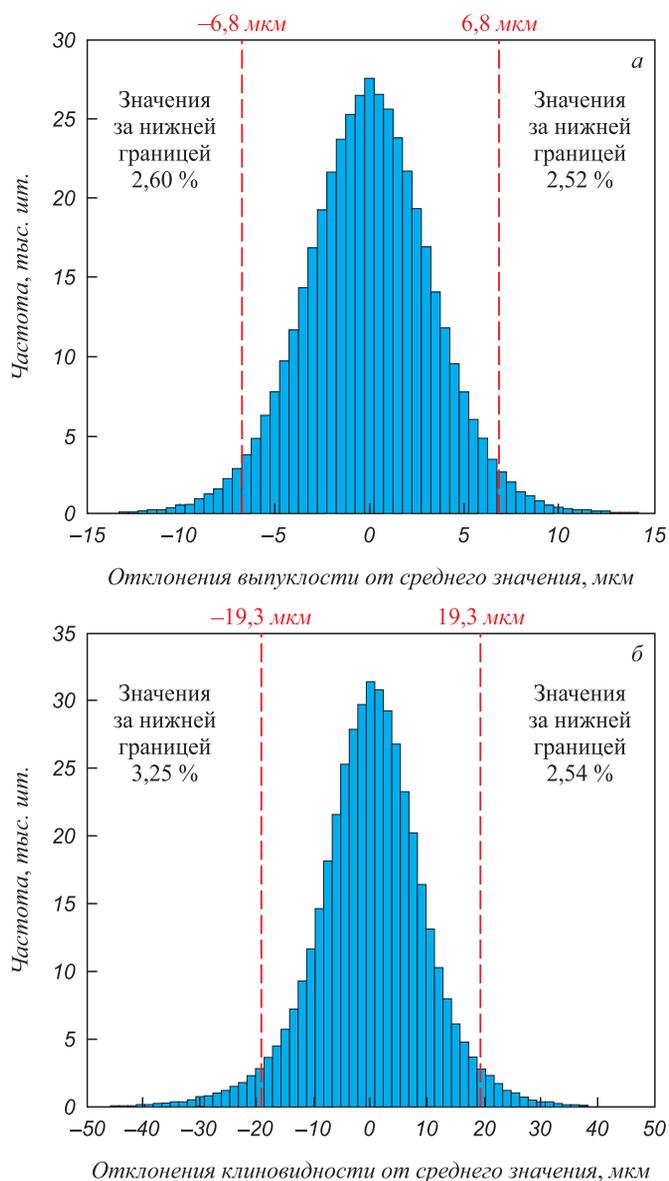


Рис. 3. Гистограмма отклонений выпуклости (а) и клиновидности (б) профиля поперечного сечения полосы от среднего значения

Fig. 3. Histogram of deviations of convexity (a) and wedging (b) of strip cross from average value

предсказательного интервала среднего значения распределенных по длине величин параметров профиля, измеренных с шагом 10 м. С этой целью реализуем следующий алгоритм.

1. Рассчитываем среднее значение параметра профиля поперечного сечения для каждой горячекатаной полосы; откладываем для каждой полосы это значение на оси абсцисс.

2. Для каждой полосы находим вектор абсолютных отклонений параметров профиля по длине относительно среднего значения по формуле (1). На вертикальной линии, проведенной через абсциссу среднего значения

одной полосы, отмечаем все отклонения, соответствующие каждому профилю поперечного сечения, измеренному через каждые 10 м этой полосы (рис. 2). Соответственно рис. 2, а – для выпуклости C , рис. 2, б – для клиновидности W .

3. Строим гистограмму отклонений: каждому абсолютному отклонению параметров профиля от среднего значения для всех анализируемых полос присваиваем число, соответствующее количеству полос, имеющих это отклонение (рис. 3). Соответственно рис. 3, а – для выпуклости C , рис. 3, б – для клиновидности W .

4. Определяем среднеквадратичное отклонение абсолютных ошибок прогноза по формуле (1) для каждой полосы. Далее определяем предсказательный интервал с заданной вероятностью $\alpha = 95\%$ для распределенных по длине полосы параметров профиля поперечного сечения относительно среднего значения по формуле (1) и наносим их на рис. 2, 3.

Результаты расчета предсказательных интервалов для средних значений выпуклости и клиновидности профиля поперечного сечения представлены в таблице. Предсказательный интервал 95% для выпуклости профиля поперечного сечения равен $\pm 6,8$ мкм, а для клиновидности $\pm 19,3$ мкм (см. рис. 2, 3).

Физический смысл полученных результатов заключается в том, что в пределах рассчитанного предсказательного интервала от среднего значения находится 95% наблюдений (измерений) параметров профиля поперечного сечения. Из таблицы видно, что диапазоны требований к параметрам профиля поперечного сечения, сформулированных из условия минимизации вероятности обрыва полосы при холодной прокатке, могут быть меньше 95% предсказательного интервала среднего значения (например, для клиновидности W). Это значит, что, даже попадая средним значением в центр оптимального диапазона, более чем 5% параметров по длине полосы будут выходить за пределы требований. Усреднение параметров по длине полосы приводит к потере информации о разбросе. В данном случае величина разброса значительна и в прогнозной модели вероятности некоторого события (например, обрыва полосы) лучше использовать все распределенные по длине полосы значения параметров.

Выводы

Выполнен анализ точности использования усредненных значений параметров профиля поперечного сечения горячекатаных полос для оценки параметров, распределенных по длине полос. В результате выявлено, что разброс параметров профиля поперечного сечения по длине горячекатаных полос слишком велик для использования усредненных значений в прогнозных математических моделях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

- Ginzburg V.B. *Flat-Rolled Steel Processes: Advanced Technologies*. CRC Press, 2009. 384 p.
- Ginzburg V.B. *Metallurgical Design of Flat Rolled Steels*. Marcel Dekker, 2005. 710 p.
- Roberts W.L. *Cold Rolling of Steel*. Marcel Dekker, 1978. 799 p.
- Бельский С.М., Мухин Ю.А. Классификация технологических принципов регулирования плоскостности полос // *Сталь*. 2009. № 11. С. 47–50.
- Бельский С.М., Мухин Ю.А. Горячая прокатка полос с местным утолщением // *Сталь*. 2009. № 5. С. 35–41.
- Сажин Ю.В., Иванова И.А. *Эконометрика*. Саранск: Мордовский госуд. ун-т, 2014. 316 с.
- Ишханян М.В. *Эконометрика*. М.: Российский ун-т транспорта (МИИТ), 2017. 65 с.
- Shinkin V.N. Mathematical model of technological parameters' calculation of flanging press and the formation criterion of corrugation defect of steel sheet's edge // *CIS Iron and Steel Review*. 2017. Vol. 2017. No. 1. P. 44–47. <https://doi.org/10.17580/cisirs.2017.01.10>
- Shinkin V.N. Arithmetical method of calculation of power parameters of 2N-roller straightening machine under flattening of steel sheet // *CIS Iron and Steel Review*. 2017. Vol. 14. P. 22–27. <https://doi.org/10.17580/cisirs.2017.02.05>
- Predeleanu M., Gilormini P. *Advanced Methods in Materials Processing Defects*. Vol. 45. Elsevier Science, 1997. 422 p.
- Emmens W.C. *Formability: A Review of Parameters and Processes that Control, Limit or Enhance the Formability of Sheet Metal*. Springer, 2011. 112 p.
- Muhin U., Belskij S., Koynov T. Study of the influence between the strength of antibending of working rolls on the widening during hot rolling of thin sheet metal // *Frattura ed Integrita Strutturale*. 2016. Vol. 10. No. 37. P. 318–324. <https://doi.org/10.3221/IGF-ESIS.37.42>
- Бельский С.М., Шопин И.И. Параметрическая модель напряженно-деформированного состояния рулона на моталке // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2017. Т. 60. № 11. С. 925–931. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2017-11-925-931>
- Иконникова И.А., Вихорь Н.А. *Эконометрика*. Томск: Томский государственный архитектурно-строительный университет, 2012. 87 с.
- Kennedy P. *A Guide to Econometrics*. MIT Press, 2003. 623 p.
- Шинкин В.Н. Расчет кривизны стального листа при правке на восьмироликовой машине // *Черные металлы*. 2017. № 2. С. 46–50.
- Шинкин В.Н. Расчет изгибающих моментов стального листа и реакций опор рабочих роликов при правке на восьмироликовой машине // *Черные металлы*. 2017. № 4. С. 49–53.
- Banabic D. *Multiscale Modeling in Sheet Metal Forming*. Springer, 2016. 405 p.
- Hu P., Ma N., Liu L.-Z., Zhu Y.-G. *Theories, Methods and Numerical Technology of Sheet Metal Cold and Hot Forming: Analysis, Simulation and Engineering Applications*. Springer, 2013. 210 p.
- Бельский С.М., Шопин И.И. Практическое применение коэффициента седловидности для оценки качества горячекатаной полосы // *Черные металлы*. 2019. № 9. С. 9–13.
- Бельский С.М., Щедрин И.Н., Шопин И.И. Решение проблемы потери устойчивости рулонами из стальной полосы с полимерным покрытием // *Производство проката*. 2018. № 7. С. 5–8.
- Дрейпер Н., Смит Г. *Прикладной регрессионный анализ*. Книга 1. М.: Финансы и статистика, 1986. 366 с.
- Spokoiny V., Dickhaus T. *Basics of Modern Mathematical Statistics*. Springer, 2015. 296 p.
- Freedman D.A. *Statistical Models: Theory and Practice*. Cambridge University Press, 2009. 442 p.
- Шинкин В.Н. Разрушение стальных труб большого диаметра при дефекте раскатной пригар // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2017. Т. 60. № 6. С. 6–10.
- Ginzburg V.B. *Flat-Rolled Steel Processes: Advanced Technologies*. CRC Press, 2009, 384 p.
- Ginzburg V.B. *Metallurgical Design of Flat Rolled Steels*. Marcel Dekker, 2005, 710 p.
- Roberts W.L. *Cold Rolling of Steel*. Marcel Dekker, 1978, 799 p.
- Bel'skii S.M., Mukhin Yu.A. Classification of regulation principles for strip flatness. *Steel in Translation*. 2009, vol. 39, no. 11, pp. 1012–1015.
- Bel'skii S.M., Mukhin Yu.A. Hot strip rolling with local thickening. *Steel in Translation*. 2009, vol. 39, no. 5, pp. 420–424.
- Sazhin Yu.V., Ivanova I.A. *Econometrics*. Saransk: Mordovian St. Univ., 2014, 316 p. (In Russ.).
- Ishkhanyan M.V. *Econometrics*. Moscow: Russ. Transport Univ. (MIIT), 2017, 65 p. (In Russ.).
- Shinkin V.N. Mathematical model of technological parameters' calculation of flanging press and the formation criterion of corrugation defect of steel sheet's edge. *CIS Iron and Steel Review*. 2017, vol. 2017, no. 1, pp. 44–47. <https://doi.org/10.17580/cisirs.2017.01.10>
- Shinkin V.N. Arithmetical method of calculation of power parameters of 2N-roller straightening machine under flattening of steel sheet. *CIS Iron and Steel Review*. 2017, vol. 14, pp. 22–27. <https://doi.org/10.17580/cisirs.2017.02.05>
- Predeleanu M., Gilormini P. *Advanced Methods in Materials Processing Defects*. Vol. 45. Elsevier Science, 1997, 422 p.
- Emmens W.C. *Formability: A Review of Parameters and Processes that Control, Limit or Enhance the Formability of Sheet Metal*. Springer, 2011, 112 p.
- Muhin U., Belskij S., Koynov T. Study of the influence between the strength of antibending of working rolls on the widening during hot rolling of thin sheet metal. *Frattura ed Integrita Strutturale*. 2016, vol. 10, no. 37, pp. 318–324. <https://doi.org/10.3221/IGF-ESIS.37.42>
- Bel'skii S.M., Shopin I.I. Parametrical model of stress-strain state of the roll on a coiler. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017, vol. 60, no. 11, pp. 925–931. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2017-11-925-931>
- Ikonnikova I.A., Vikhor N.A. *Econometrics*. Tomsk: Tomsk St. Univ. Architect. and Civil Eng., 2012, 87 p. (In Russ.).
- Kennedy P. *A Guide to Econometrics*. MIT Press, 2003, 623 p.
- Shinkin V.N. Calculation of steel sheet's curvature for its flattening in the eight-roller straightening machine. *Chernye Metally*. 2017, no. 2, pp. 46–50. (In Russ.).
- Shinkin V.N. Calculation of bending moments of steel sheet and support reactions under flattening on the eight-roller straightening machine. *Chernye Metally*. 2017, no. 4, pp. 49–53. (In Russ.).
- Banabic D. *Multiscale Modeling in Sheet Metal Forming*. Springer, 2016, 405 p.
- Hu P., Ma N., Liu L.-Z., Zhu Y.-G. *Theories, Methods and Numerical Technology of Sheet Metal Cold and Hot Forming: Analysis, Simulation and Engineering Applications*. Springer, 2013, 210 p.
- Bel'skiy S.M., Shopin I.I. Application of the saddle coefficient for estimating the quality of a hot-rolled steel strip. *Chernye Metally*. 2019, no. 9, pp. 9–13. (In Russ.).
- Bel'skii S.M., Shchedrin I.N., Shopin I.I. Problem solution of stability loss of coils made of steel strip with polymer coating. *Proizvodstvo prokata*. 2018, no. 7, pp. 5–8. (In Russ.).
- Draper N., Smith H. *Applied Regression Analysis*. John Wiley & Sons, Inc., 1981, 709 p. (Russ. ed.: Draper N., Smith H. *Prikladnoi regressiynni analiz. Kniga 1*. Moscow: Finansy i statistika, 1986, 366 p.)
- Spokoiny V., Dickhaus T. *Basics of Modern Mathematical Statistics*. Springer, 2015, 296 p.
- Freedman D.A. *Statistical Models: Theory and Practice*. Cambridge University Press, 2009, 442 p.
- Shinkin V.N. Destruction of large-diameter steel pipes at rolled burnt-on defect. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017, vol. 60, no. 6, pp. 6–10.

- лургия. 2017. Т. 60. № 6. С. 436–442. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2017-6-436-442>
26. Шинкин В.Н. Упрощенный метод расчета изгибающих моментов стального листа и реакций рабочих роликов в многороликовой правильной машине // Известия вузов. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 10. С. 777–784. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2017-10-777-784>.
27. Hastie T., Tibshirani R., Friedman J. *The Elements of Statistical Learning: Data Mining, Inference and Prediction*. Springer, 2009. 745 p.
28. Venables W.N., Ripley B.D. *Modern Applied Statistic with S*. Springer, 2002. 498 p.
29. Maindonald J., Braun W. J. *Data Analysis and Graphics using R: An Example based Approach*. Cambridge University Press, 2010. 552 p.
30. Graybill F.A., Iyer H.K. *Regression Analysis: Concepts and Applications*. Duxbury Press, 1994. 701 p.
- pp. 436–442. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2017-6-436-442>
26. Shinkin V.N. Simplified method for calculation of bending moments of steel sheet and reactions of working rollers in multiroll straightening machine. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017, vol. 60, no. 10, pp. 777–784. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2017-10-777-784>
27. Hastie T., Tibshirani R., Friedman J. *The Elements of Statistical Learning: Data Mining, Inference and Prediction*. Springer, 2009, 745 p.
28. Venables W.N., Ripley B.D. *Modern Applied Statistic with S*. Springer, 2002, 498 p.
29. Maindonald J., Braun W.J. *Data Analysis and Graphics using R: An Example based Approach*. Cambridge University Press, 2010, 552 p.
30. Graybill F.A., Iyer H.K. *Regression Analysis: Concepts and Applications*. Duxbury Press, 1994, 701 p.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Сергей Михайлович Бельский, д.т.н., профессор кафедры «Обработка металлов давлением», Липецкий государственный технический университет
E-mail: Belsky-55@yandex.ru

Иван Иванович Шопин, к.т.н., доцент кафедры «Обработка металлов давлением», Липецкий государственный технический университет

Александр Николаевич Шкарин, аспирант кафедры «Обработка металлов давлением», Липецкий государственный технический университет

Sergei M. Bel'skii, Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Chair "Metal Forming", Lipetsk State Technical University
E-mail: Belsky-55@yandex.ru

Ivan I. Shopin, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair "Metal Forming", Lipetsk State Technical University

Aleksandr N. Shkarin, Postgraduate of the Chair "Metal Forming", Lipetsk State Technical University

Поступила в редакцию 19.03.2020
После доработки 16.05.2020
Принята к публикации 25.12.2020

Received 19.03.2020
Revised 16.05.2020
Accepted 25.12.2020



УДК 621.771.2

DOI 10.17073/0368-0797-2021-1-14-20



РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ РАСЧЕТА ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ И ПАРАМЕТРОВ ПРУЖИНЕНИЯ ЛИСТА НА РОЛИКОВОЙ ПРАВИЛЬНОЙ МАШИНЕ

Е. А. Максимов, Р. Л. Шаталов, В. Г. Шаламов

¹ ЗАО «Интрай» (Россия, 454090, Челябинск, ул. 3-го Интернационала, 113а)

² Московский политехнический университет (Россия, 107023, Москва, ул. Большая Семеновская, 38)

³ Южно-Уральский государственный университет (Россия, 454080, Челябинск, пр. Ленина, 76)

Аннотация. Показано, что практически все технологические процессы изготовления металлопродукции методами пластической деформации связаны с формированием в готовых изделиях самоуравновешенной системы остаточных напряжений. Уровень остаточных напряжений является во многих случаях важным параметром, определяющим качество изделий, полученных в результате пластического деформирования. Причины образования остаточных напряжений многообразны: неоднородность пластической деформации, температурного поля, фазовые превращения и др. По своей величине они могут превосходить напряжения от внешних нагрузок. В настоящее время к металлопродукции предъявляются дополнительные требования с целью создания машин и конструкций, работающих в условиях высоких нагрузок и скоростей, резких колебаний параметров внешней среды. Опыт эксплуатации конструкций в различных областях техники и результаты многочисленных экспериментов показывают, что остаточные напряжения существенно влияют на надежность и долговечность машин и механизмов. На основе теории о разгрузке А.А. Ильюшина получены аналитические зависимости для расчета эпюры изменения остаточных напряжений по толщине листа при изгибе под роликами правильной машины (РПМ), а также угла пружинения. Рассмотрено образование эпюры остаточных напряжений по толщине листа при правке для второго, третьего и последующих роликов РПМ. Установлено, что в результате принципа суперпозиции эпюры остаточных напряжений под вторым и третьим роликами складывается, образуя суммарную эпюру после второго и третьего роликов. Для четвертого, пятого, шестого и последующих роликов РПМ также происходит алгебраическое сложение эпюр остаточных напряжений. Показано, что для листа из стали 45 толщиной 10 мм, шириной 500 мм, $r/h = 200$ максимальные растягивающие остаточные напряжения 200 МПа наблюдаются на расстоянии $Z/h = 0,3$ от нейтральной линии по толщине листа. Сравнительный анализ показал, что для данного листа расхождение между опытными и расчетными значениями остаточных напряжений составляет 10–26 %, что позволяет рекомендовать методику расчета остаточных напряжений при правке листа на РПМ для оценки качества выправляемых листов.

Ключевые слова: роликовая правильная машина, листовой прокат, остаточные напряжения, параметры пружинения листа после правки

Для цитирования: Максимов Е.А., Шаталов Р.Л., Шаламов В.Г. Разработка методики расчета остаточных напряжений и параметров пружинения листа на роликовой правильной машине // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 1. С. 14–20. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-1-14-20>

CALCULATION OF RESIDUAL STRESSES AND PARAMETERS OF SHEET SPRINGING ON ROLLER LEVELER

E. A. Maksimov, R. L. Shatalov, V.G. Shalamov

¹ LLC "Intrai" (113a, 3-go Internatsionala str., Chelyabinsk 454090, Russian Federation)

² Moscow Polytechnic University (38, Bol'shaya Semenovskaya str., Moscow 107023, Russian Federation)

³ South Ural State University (76, Lenina ave., Chelyabinsk 454080, Russian Federation)

Abstract. Practically all technological processes of metal products manufacturing by plastic deformation methods are associated with the formation of a self-balanced system of residual stresses in finished products. Level of residual stresses is in many cases an important parameter that determines the quality of products obtained as a result of plastic deformation. Reasons for the formation of residual stresses are diverse (inhomogeneity of plastic deformation, temperature field, phase transformations, etc.), which in their magnitude can exceed stresses from external loads. Currently, additional requirements are imposed on metal products in order to create machines and structures operating under high loads and speeds, sharp fluctuations in the parameters of the external environment. The experience of operating structures in various fields of technology and the results of numerous experiments show that residual stresses significantly affect the reliability and durability of machines and mechanisms. Based on the A.A. Ilyushin theory of unloading, analytical dependences were obtained for calculating the diagram of the change in residual stresses across the sheet thickness during bending under the rollers of leveler, as well as the springing angle. Formation of a diagram of residual stresses along the sheet thickness during leveling for the second, third and subsequent rollers of the leveler is considered. It was found that as a result of the superposition principle, the residual stresses diagrams under the second and third rollers are added, forming a total diagram after the second and third rollers. For the fourth, fifth, sixth and subsequent leveler rollers, an algebraic addition of the residual stress diagrams also occurs. It is shown that for a 45 steel sheet with a thickness of 10 mm, a width of 500 mm, $r/h = 200$, the maximum tensile residual stresses of 200 MPa are observed at a distance of $Z/h = 0.3$ from the neutral line along the sheet thickness. And in this case the discrepancy between the experimental and calculated values of residual stresses is 10–26 %, which makes it possible to recommend a method for calculating the residual stresses when leveling a sheet on a roller leveler for estimation of its quality.

Keywords: roller leveler, rolled sheet, residual stresses, springing, sheet after leveling

For citation: Maksimov E.A., Shatalov R.L., Shalamov V.G. Calculation of residual stresses and parameters of sheet springing on roller leveler. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 1, pp. 14–20. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-1-14-20>

ВВЕДЕНИЕ

Практически все технологические процессы изготовления металлопродукции методами пластической деформации связаны с формированием в готовых изделиях самоуравновешенной системы остаточных напряжений. Уровень остаточных напряжений является во многих случаях важным параметром, определяющим качество изделий, полученных в результате пластического деформирования. Причины образования остаточных напряжений многообразны: неоднородность пластической деформации, температурного поля, фазовые превращения и др. По своей величине они могут превосходить напряжения от внешних нагрузок. В настоящее время к металлопродукции предъявляют дополнительные требования с целью создания машин и конструкций, работающих в условиях высоких нагрузок и скоростей, резких колебаний параметров внешней среды [1 – 5]. Опыт эксплуатации конструкций в различных областях техники и результаты многочисленных экспериментов показывают, что остаточные напряжения существенно влияют на надежность и долговечность машин и механизмов. Часто в листовом прокате могут образовываться внутренние напряжения. Образуются они при изготовлении деталей из-за неравномерной деформации, например, при прокатке, формовке, гибке и в местах сварки. Остаточные напряжения могут вызвать нарушение формы заготовки, из-за чего происходит быстрый износ или деформация детали [6 – 10].

При этом актуальной задачей является установление влияния технологии правки на уровень и характер распределения остаточных напряжений, которые могут достигать значительных величин вплоть до предела текучести и прочности материала, что часто приводит к разрушению конструкций при эксплуатации при достаточно низком уровне эксплуатационных нагрузок [11 – 15].

Остаточные растягивающие напряжения в листовом прокате приводят к резкому снижению предела выносливости, уменьшению числа циклов нагружения до момента зарождения усталостных трещин, уменьшению критического размера усталостной трещины и сокращению живучести деталей [16 – 20].

Известно, что правка листового проката осуществляется между двумя рядами роликов, при этом ролики одного ряда размещены в шахматном порядке по отношению к роликам другого ряда. При прохождении между роликами правильной машины (РПМ) лист получает многократные чередующиеся в противоположные стороны изгибы с напряжениями, превосходящими предел

текучести материала, при этом достигается выправленные листа [7].

При прохождении листа через ролики РПМ будут поочередно растягиваться верхние и нижние зоны поперечного сечения прямолинейных участков и в результате эти участки получают удлинение. Как только длина прямолинейных и неплоскостных участков будет одинакова, лист выправляется и процесс правки прекращается [8, 9].

На практике режим правки листа существенно отличается от указанного в технологической инструкции из-за «пружинения» листа после снятия нагрузки. При этом в листе остаются остаточные напряжения, которые при дальнейшей обработке листа (формовка, гибка, резка, сварка) могут привести к нарушению формы, а также образованию микротрещин.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определим распределение остаточных напряжений по толщине листа и угол пружинения листа при изгибе под роликами РПМ.

Аналитические величины остаточных напряжений и угол упругого пружинения, проявляющиеся в изменении кривизны и угла изгиба, определялись на основании теоремы о разгрузке А.А. Ильюшина [5].

Согласно этой теореме связь между напряжениями и деформациями при разгрузке подчиняется закону Гука. Если лист при нагружении испытывает деформацию, то при разгрузке в нем возникнут остаточные напряжения, величина которых определяется как разность между напряжениями, действующими в нагруженном листе, и условными фиктивными напряжениями, которые возникли бы в листе при том же внешнем силовом воздействии, но при условии только упругого деформирования.

Условие равенства момента пластического изгиба листа и фиктивного момента упругих деформаций изгиба запишем в виде [10]

$$\sigma_z \frac{bh^2}{6} = \sigma_s (W_s - 0,5W_y), \quad (1)$$

где W_s – момент сопротивления сечения листа при пластическом изгибе, $W_s = \frac{bh^2}{4}$; W_y – момент сопротивления

сечения листа при упругом изгибе, $W_y = \frac{bh^2}{6}$; σ_s – предел текучести материала листа без упрочнения; σ_z – напряжения в поверхностных слоях листа (при $Z = h/2$) при фиктивном упругом изгибе (рис. 1); h – толщина листа; b – ширина листа.

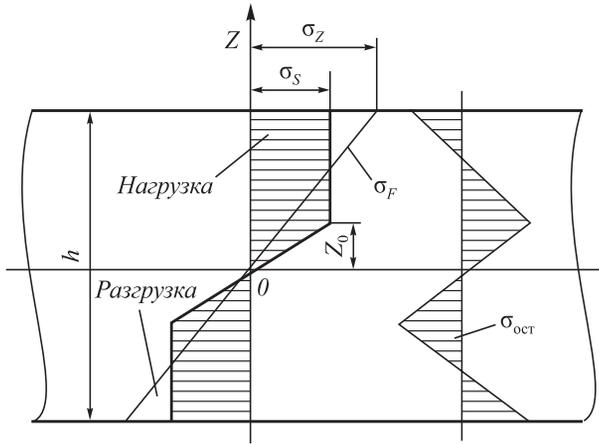


Рис. 1. Эпюры остаточных напряжений при правке листа на РПМ
Fig. 1. Diagrams of residual stresses at sheet leveling on a roller leveler

Решая уравнение (1) относительно σ_z , получим

$$\sigma_z = \sigma_s \left(\frac{W_s - 0,5W_y}{W_s} \right). \quad (2)$$

Распределение остаточных напряжений по толщине листа после разгрузки определим по формуле

$$\sigma_{ост} = \sigma_F - \sigma_s = \sigma_s \left[1 - \left(\frac{Z_0}{h} \right)^2 \right], \quad (3)$$

где σ_F – фиктивные упругие напряжения.

Поскольку разгрузка происходит в условиях упругой деформации, то изменение кривизны листа, возникающее при разгрузке, можно определить по формуле

$$\frac{1}{\rho_{раз}} = \frac{M}{EI}, \quad (4)$$

где E – модуль упругости материала листа; M – изгибающий момент, $M = 0,25bh^2\sigma_s$; I – момент инерции площади поперечного сечения листа относительно нейтральной поверхности, $I = \frac{bh^3}{12}$.

Подставляя значения изгибающего момента и момента инерции площади поперечного листа в формулу (4), получим

$$\frac{1}{\rho_{раз}} = \frac{3\sigma_s}{Eh}. \quad (5)$$

На основании теоремы о разгрузке А.А. Ильюшина [5], конечная кривизна нейтральной поверхности листа определяется как разность между кривизной под нагрузкой и изменением кривизны при разгрузке:

$$\frac{1}{\rho_{ост}} = \frac{1}{\rho_{ср}} - \frac{1}{\rho_{раз}} = \frac{1}{\rho_{ср}} - \frac{M}{EI}. \quad (6)$$

Решая уравнение (6) относительно остаточного радиуса кривизны $\rho_{ост}$, получим

$$\rho_{ост} = \frac{\rho_{ср}}{1 - \frac{M\rho_{ср}}{EI}}. \quad (7)$$

Зная остаточный радиус кривизны $\rho_{ост}$, можно определить остаточный угол $\alpha_{ост}$ изгиба, исходя из условия, что при разгрузке длина волокна на нейтральной поверхности заготовки не изменяется (рис. 2):

$$\alpha\rho_{ср} = \alpha_{ост}\rho_{ост}. \quad (8)$$

Разность между углом изгиба листа α и остаточным углом $\alpha_{ост}$ представляет собой угол пружинения:

$$\Delta\alpha = \gamma = \alpha - \alpha_{ост}. \quad (9)$$

Угол пружинения определим после подстановки остаточного угла $\alpha_{ост}$ (8) и остаточного радиуса кривизны $\rho_{ост}$ (7) в формулу (9):

$$\Delta\alpha = \gamma = \left(1 - \frac{\rho_{ср}}{\rho_{ост}} \right) \alpha = \frac{M\rho_{ср}}{EI} \alpha. \quad (10)$$

После несложных преобразований получим формулу для определения угла пружинения:

$$\Delta\alpha = \gamma = 3 \frac{\sigma_s}{E} \frac{\rho_{ср}}{h} \alpha = 3 \frac{\sigma_s}{E} \left(\frac{r}{h} + 0,5 \right) \alpha, \quad (11)$$

где r – радиус изгиба листа до пружинения.

Используя аналогичную методику, можно получить формулу для определения угла пружинения γ при изгибе с учетом влияния упрочнения металла, принимая, что кривая упрочнения аппроксимируется по линейной зависимости.

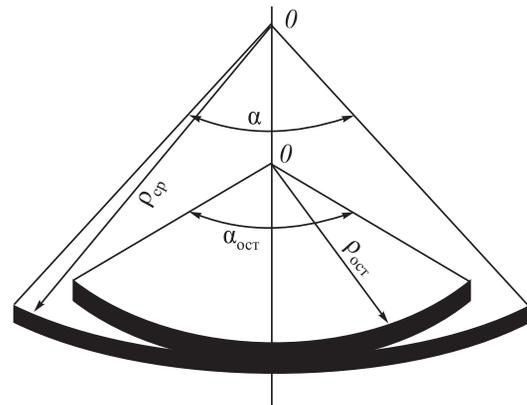


Рис. 2. Остаточный радиус кривизны $\rho_{ост}$ и остаточный угол $\alpha_{ост}$ при изгибе листа

Fig. 2. Residual radius of curvature $\rho_{ост}$ and residual angle $\alpha_{ост}$ at a sheet bend

Исходя из принятой эпюры распределения напряжений с учетом упрочнения, изгибающий момент запишем в виде

$$M = \frac{1}{4} \sigma_{s0} h + \frac{1,6 Ah}{(2r + h) h^2}, \quad (12)$$

где σ_{s0} – предел текучести листа в исходном состоянии; r – радиус изгиба листа до пружинения; A – модуль упрочнения материала листа при аппроксимации диаграммы напряжения – деформация линейной зависимостью.

Приравнявая изгибающий момент (12) к фиктивному моменту упругой разгрузки, определяемому выражением

$$M = 1,6 \sigma_z h^2, \quad (13)$$

получим

$$\sigma_z = \frac{3}{2} \sigma_{s0} h + \frac{Ah}{2r + h}. \quad (14)$$

Далее, по аналогии определим угол пружинения с учетом упрочнения листа при изгибе:

$$\Delta\alpha = \gamma = \frac{1,5 \sigma_{s0} + Ah(2r + h)}{E} \left(\frac{r}{h} + 0,5 \right) \alpha. \quad (15)$$

При анализе формул (11) и (15) можно сделать следующие выводы:

- на величину угла пружинения существенное влияние оказывает отношение предела текучести к модулю упругости σ_z/E ;
- упрочнение повышает предел текучести, поэтому наклепанный металл пружинит больше, чем отожженный. При изгибе листы из высоко упрочняющихся металлов имеют больший угол пружинения, чем листы из менее упрочняющихся металлов;
- с увеличением угла изгиба листа α и относительного радиуса r/h угол пружинения возрастает.

Рассмотрим образование эпюры остаточных напряжений при правке листового проката на РПМ для второго и третьего роликов. На первом и последнем роликах деформации листа не происходит.

В результате упругопластического изгиба листа при нагрузке под вторым роликом РПМ на верхнем периферийном участке $0,5h \leq Z \leq Z_0$ возникают пластические напряжения растяжения, равные σ_s , на центральном участке листа $0 \leq Z \leq Z_0$ – упругие напряжения растяжения. На нижнем периферийном участке листа $-0,5h \leq Z \leq -Z_0$ возникают пластические напряжения сжатия σ_s , на центральном участке $-Z_0 \leq Z \leq 0$ – упругие напряжения сжатия.

После снятия нагрузки на эпюру упругопластического изгиба листа накладывается фиктивная эпюра упругих напряжений. В результате алгебраического сложения эпюры упругопластического изгиба листа и фиктивной эпюры упругих напряжений образуется эпюра остаточных напряжений, характеризуемая максимальной величиной растягивающих напряжений (рис. 3, а).

В процессе правки при упругопластическом изгибе листа под третьим роликом РПМ наблюдается обратный перегиб листа.

Поскольку изгибы листа под вторым и третьим роликом РПМ противоположны, то эпюры на периферийном и центральном участках на третьем ролике изменяются на обратные по сравнению со вторым роликом.

На верхнем периферийном участке листа $0,5h \leq Z \leq Z_0$ возникают пластические напряжения сжатия, равные σ_s , на центральном участке листа $0 \leq Z \leq Z_0$ – упругие напряжения сжатия. На нижнем периферийном участке $-0,5h \leq Z \leq -Z_0$ возникают пластические напряжения растяжения σ_s , на центральном участке листа $-Z_0 \leq Z \leq 0$ – упругие напряжения растяжения.

Фиктивная эпюра упругих напряжений не изменяется. В результате алгебраического сложения эпюры упругопластического изгиба листа и фиктивной эпюры

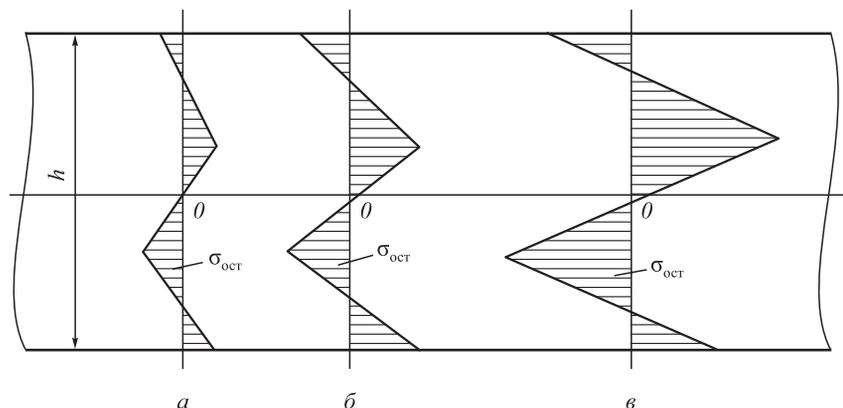


Рис. 3. Эпюры остаточных напряжений:
 а – после второго ролика; б – после третьего ролика; в – суммарная после второго и третьего роликов

Fig. 3. Diagrams of residual stresses:
 а – after a roller No. 2, б – after a roller No. 3, в – total after rollers No. 2 and No. 3

упругих напряжений для третьего ролика образуется эпюра остаточных напряжений, аналогичная эпюре под вторым роликом (рис. 3, б).

Эпюры остаточных напряжений под вторым и третьим роликами имеют одинаковый закон изменения по толщине листа. Однако они отличаются различной величиной максимальных напряжений. В результате принципа суперпозиции эпюры остаточных напряжений под вторым и третьим роликами складываются, образуя суммарную эпюру после второго и третьего роликов (рис. 3, в).

Аналогично происходит алгебраическое сложение эпюр остаточных напряжений после четвертого, пятого, шестого и последующих роликов РПМ.

В работе [9] установлены следующие закономерности распределения остаточных напряжений при изгибе листа:

- с увеличением величины пластического изгиба минимальное и максимальное значение остаточных напряжений увеличивается;
- для неупрочняющихся материалов листа во всех случаях максимальное значение остаточных напряжений приближается к пределу текучести;
- при изгибе листов из неупрочняющихся материалов максимальные остаточные напряжения сосредотачиваются в сечении, близком к нейтральной поверхности.

Эпюры остаточных напряжений, представленные на рис. 3, хорошо согласуются с вышеприведенными выводами.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ И ЕГО АНАЛИЗ

В настоящее время для практического определения остаточных напряжений используются экспериментальные методы. Механические методы, рассмотренные И.А. Биргером [10], основаны на изготовлении образцов, специальным способом вырезанных из дета-

ли с целью разгрузки, деформирования их до состояния с первоначальными размерами и определение с помощью тензодатчиков, наклеенных на поверхность образца, разгрузочных напряжений.

На практике широкое применение для определения остаточных напряжений получил рентгеновский метод [8].

В работе [4] для образцов из стали 45 и 12Х18Н10Т приведены опытные данные остаточных напряжений для различных соотношений r/h (рис. 4).

Результаты расчета изменения остаточных напряжений по толщине листа из стали 45 толщиной 10 мм, шириной 500 мм, $r/h = 200$ представлены в таблице.

Из таблицы следует, что максимальные растягивающие остаточные напряжения 200 МПа наблюдаются на расстоянии $Z/h = 0,3$ от нейтральной линии толщины листа.

Анализ данных, представленных в таблице, показал, что расхождение между опытными и расчетными значениями остаточных напряжений составляет 10 – 26 %, что позволяет рекомендовать методику расчета остаточных напряжений при правке листа на РПМ для оценки качества выправленных листов.

Выводы

На основе теории о разгрузке А.А. Ильющина получены аналитические зависимости для расчета эпюры изменения остаточных напряжений по толщине листа при изгибе под роликами РПМ, а также угла пружинения.

Установлено, что на величину угла пружинения оказывает влияние отношение предела текучести к модулю упругости σ_s/E , упрочнение повышает предел текучести, поэтому наклепанный металл пружинит больше, чем отожженный. При изгибе листы из высокоупрочняющихся металлов имеют больший угол пружинения, чем листы из менее упрочняющихся металлов, с увели-

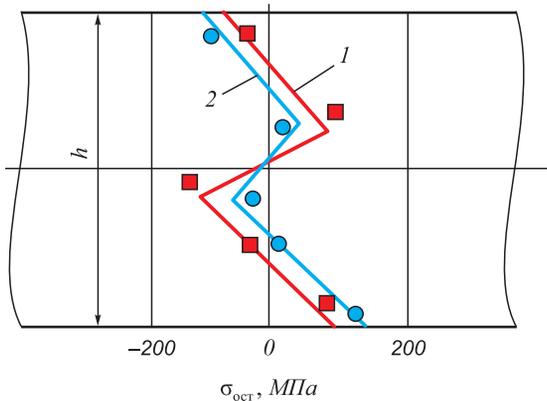


Рис. 4. Остаточные напряжения в листе после изгиба: 1 – сталь 45, $r/h = 200$; 2 – 12Х18 Н10Т, $r/h = 59,7$

Fig. 4. Residual stresses in sheet after a bend: 1 – 45 steel, $r/h = 200$; 2 – 12Kh18 N10T, $r/h = 59.7$

Результаты расчета изменения остаточных напряжений по толщине листа из стали 45 толщиной 10 мм, шириной 500 мм, $r/h = 200$

Results of calculation of residual stresses change along the thickness of a sheet from 45 steel with thickness of 10 mm, width of 500 mm, and $r/h = 200$

Z/h	0	0,1	0,15	0,20	0,25
$\sigma_{\text{ост опыт}}, \text{ МПа}$	0	-50	-100	150	170
$\sigma_{\text{ост рас}}, \text{ МПа}$	0	-37	-80	135	145
Расхождение, %	0	26,0	20,0	10,0	14,7
Z/h	0,3	0,35	0,40	0,45	0,5
$\sigma_{\text{ост экс}}, \text{ МПа}$	200	170	150	-100	-50
$\sigma_{\text{ост рас}}, \text{ МПа}$	175	145	135	-80	-37
Расхождение, %	12,5	14,7	10,0	20,0	26,0

чением угла изгиба листа α и относительного радиуса r/h угол пружинения возрастает.

Рассмотрено образование эпюры остаточных напряжений при правке листового проката для второго, третьего и последующих роликов РПМ. Установлено, что в результате принципа суперпозиции эпюры остаточных напряжений под вторым и третьим роликами складываются, образуя суммарную эпюру после второго и третьего роликов. Для четвертого, пятого, шестого и последующих роликов РПМ происходит алгебраическое сложение эпюр остаточных напряжений.

Показано, что для листа из стали 45 толщиной 10 мм, шириной 500 мм, $r/h = 200$ максимальные растягивающие остаточные напряжения 200 МПа наблюдаются на расстоянии $Z/h = 0,3$ от нейтральной линии по толщине листа.

Сравнительный анализ показал, что для данного листа расхождение между опытными и расчетными значениями остаточных напряжений составляет 10–26 %, что позволяет рекомендовать методику расчета остаточных напряжений при правке листа на РПМ для оценки качества выправляемых листов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Соколов И.А., Уральский В.А. Остаточные напряжения и качество металлопродукции. М.: Metallurgiya, 1981. 96 с.
2. Богатов А.А. Механические свойства и модели разрушения металлов. Екатеринбург: УГТУ, 2002. 234 с.
3. Давиденков Н.Н. Рентгенография в применении к исследованию материалов. М.: ОНТИ, 1963. 248 с.
4. Богатов А.А., Тропотов А.В. О влиянии начальной поврежденности металла на длительную прочность и долговечность // Проблемы прочности. 1983. Вып. 11. С. 345–348.
5. Ильющин А.А. Пластичность. Основы общей математической теории. М.: Академия наук, 1963. 272 с.
6. Шелест А.Е., Юсупов В.С., Перкас М.М., Шефтель Е.Н., Провирнин А.С., Аюпян К.Э. Разработка методики определения геометрических параметров металлических листов на роликовых машинах // Производство проката. 2016. № 7. С. 3–8.
7. Недорезов И.В. Моделирование процессов правки проката на роликовых машинах. Екатеринбург: Аква-пресс, 2003. 256 с. Семененко Ю.Л. Машины для правки проката. М.: ГНТИ, 1961. 205 с.
8. Королев А.А. Конструкция и расчет машин и механизмов прокатных станов. М.: Metallurgiya, 1985. 376 с.
9. Kaiser R. Simulation of the roller straightening process with respect to residual stresses and curvature // Materials Science Forum. 2014. Vol. 768–769. P. 456–463. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.768-769.456>
10. Grüber M., Oligschläger M., Hirt G. Adjusting of roller levelers by finite element simulation including a closed-loop control // Advance Materials Research. 2014. Vol. 1018. P. 207–214. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1018.207>
11. Grüber M., Oligschläger M., Hirt G. The effect of the initial stress and strain state in sheet metals on the roller levelling process // Key Engineering Materials. 2015. Vol. 651–653. P. 1023–1028. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1018.207>
12. Grüber M., Hirt G. A strategy for the controlled setting of flatness and residual stress distribution in sheet metals via roller leveling // Procedia Engineering. 2017. Vol. 207. P. 1332–1337. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.10.892>
13. Trusov K.A., Mishnev P.A., Garber E.A., Bolobanova N.L., Nushtaev D.V., Ardatov K.V. Investigation of blank bow defect after roller leveller by finite element analysis // IOP Conference Series: Journal of Physics. 2018. Vol. 1063. No. 1. Article 012192. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1063/1/012192>
14. Trusov K.A., Mishnev P.A., Kopaev O.V., Nushtaev D.V. Numerical simulation of roller leveling using SIMULIA Abaqus // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2017. Vol. 287. No. 1. Article 012014. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/287/1/012014>
15. Behrens B.A., Krimm R. Controlled sheet metal straightening // TMS Annual Meeting. 2008. Vol. 3. P. 129–136.
16. Liu Z., Luo Y., Wang Y., Liao T. A new curvature analytical method in plate leveling process // ISIJ International. 2018. Vol. 58.
1. Sokolov I.A., Ural'skii V.A. *Residual Stresses and Quality of Metal Products*. Moscow: Metallurgiya, 1981, 96 p. (In Russ.).
2. Bogatov A.A. *Mechanical Properties and Models of Metal Destruction*. Yekaterinburg: UGTU, 2002, 234 p. (In Russ.).
3. Davidenkov N.N. *Radiography for Materials Research*. Moscow: ONTI, 1963, 248 p. (In Russ.).
4. Bogatov A.A., Tropotov A.V. Influence of initial metal damage on long-term strength and durability. *Problemy prochnosti*. 1983, no. 11, pp. 345–348. (In Russ.).
5. Il'yushin A.A. *Plastichnost'. Osnovy obshchei matematicheskoi teorii*. Moscow: Akademiya nauk, 1963, 272 p. (In Russ.).
6. Shelest A.E., Yusupov V.S., Perkas M.M., Sheftel' E.N., Prosvirnin A.S., Akopyan K.E. Development of methods for determining the geometric parameters of metal sheets on roller machines. *Proizvodstvo prokata*. 2016, no. 7, pp. 3–8. (In Russ.).
7. Nedorezov I.V. *Modeling of Rolling on Roller Machines*. Yekaterinburg: Akva-press, 2003, 256 p. (In Russ.).
8. Semenenko Yu.L. *Machines for Rolled Products Leveling*. Moscow: GNTI, 1961, 205 p. (In Russ.).
9. Korolev A.A. *Design and Calculation of Machines and Mechanisms of Rolling Mills*. Moscow: Metallurgiya, 1985, 376 p. (In Russ.).
10. Kaiser R. Simulation of the roller straightening process with respect to residual stresses and curvature. *Materials Science Forum*. 2014, vol. 768, pp. 456–463. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.768-769.456>
11. Grüber M., Oligschläger M., Hirt G. Adjusting of roller levelers by finite element simulation including a closed-loop control. *Advance Materials Research*. 2014, vol. 1018, pp. 207–214. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1018.207>
12. Grüber M., Oligschläger M., Hirt G. The effect of the initial stress and strain state in sheet metals on the roller leveling process. *Key Engineering Materials*. 2015, vol. 651, pp. 1023–1028. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1018.207>
13. Grüber M., Hirt G. A strategy for the controlled setting of flatness and residual stress distribution in sheet metals via roller levelling. *Procedia Engineering*. 2017, vol. 207, pp. 1332–1337. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.10.892>
14. Trusov K.A., Mishnev P.A., Garber E.A., Bolobanova N.L., Nushtaev D.V., Ardatov K.V. Investigation of blank bow defect after roller leveller by finite element analysis. *IOP Conference Series: Journal of Physics*. 2018, vol. 1063, no. 1, article 012192. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1063/1/012192>
15. Trusov K.A., Mishnev P.A., Kopaev O.V., Nushtaev D.V. Numerical simulation of roller leveling using SIMULIA Abaqus. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017, vol. 287, no. 1, article 012014. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/287/1/012014>
16. Behrens B.A., Krimm R. Controlled sheet metal straightening. *TMS Annual Meeting*. 2008, vol. 3, pp. 129–136.
17. Liu Z., Luo Y., Wang Y., Liao T. A new curvature analytical method in plate leveling process. *ISIJ International*. 2018, vol. 58,

- No. 6. P. 1094–1101. <https://doi.org/10.2355/isqinternational.ISIJINT-2017-738>
17. Silvestre E., Sáenz de Argandoña E., Galdós L., Mendiguren J. Testing and modeling of roll leveling process // *Key Engineering Materials*. 2014. Vol. 611-612. P. 1753–1762. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.611-612.1753>
18. Morris J.W., Hardy S.J., Thomas J.T. Some fundamental considerations for the control of residual flatness in tension leveling // *Journal of Materials Processing Technology*. 2002. Vol. 120. No. 1-3. P. 385–396. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(01\)01175-X](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(01)01175-X)
19. Liu Z., Wang Y., Yan X. A new model for the plate leveling process based on curvature integration method // *Int. Journal of Mechanical Sciences*. 2012. Vol. 54. No. 1. P. 213–224. <https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2011.10.011>
- no. 6, pp. 1094–1101. <https://doi.org/10.2355/isqinternational.ISIJINT-2017-738>
18. Silvestre E., Sáenz de Argandoña E., Galdós L., Mendiguren J. Testing and modeling of roll leveling process. *Key Engineering Materials*. 2014, vol. 611-612, pp. 1753–1762. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.611-612.1753>
19. Morris J.W., Hardy S.J., Thomas J.T. Some fundamental considerations for the control of residual flatness in tension leveling. *Journal of Materials Processing Technology*. 2002, vol. 120, no. 1-3, pp. 385–396. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(01\)01175-X](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(01)01175-X)
20. Liu Z., Wang Y., Yan X. A new model for the plate leveling process based on curvature integration method. *Int. Journal of Mechanical Sciences*. 2012, vol. 54, no. 1, pp. 213–224. <https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2011.10.011>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Евгений Александрович Максимов, к.т.н., технолог, ЗАО «Интрай»

E-mail: maksimov50@mail.ru

Роман Львович Шаталов, д.т.н., профессор, Московский политехнический университет

E-mail: mmomd@mail.ru

Виктор Георгиевич Шаламов, д.т.н., профессор, Южно-Уральский государственный университет

Evgenii A. Maksimov, Cand. Sci. (Eng.), Technologist, LLC "Intrai"

E-mail: maksimov50@mail.ru

Roman L. Shatalov, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Moscow Polytechnic University

E-mail: mmomd@mail.ru

Viktor G. Shalamov, Dr. Sci. (Eng.), Prof., South Ural State University

Поступила в редакцию 16.04.2020

После доработки 29.06.2020

Принята к публикации 25.12.2020

Received 16.04.2020

Revised 29.06.2020

Accepted 25.12.2020



УДК 621.771.63-462.2
DOI 10.17073/0368-0797-2021-1-21-27



ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМОИЗМЕНЕНИЯ ПРИ НЕПРЕРЫВНОЙ ФОРМОВКЕ ПРЯМОШОВНЫХ ТРУБ

С. В. Самусев, А. В. Кондрушин, В. А. Фадеев

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

Аннотация. Одним из эффективных методов исследования любого процесса является его физическое моделирование, в ходе которого возможна проверка данных, полученных ранее. В лаборатории ОМД НИТУ «МИСиС» имеется ТЭСА 30-50 для исследования процессов непрерывной формовки прямошовных сварных труб малого и среднего диаметров. Рассматривается очаг непрерывной деформации трубной заготовки на примере двух первых клетей формовочного стана с калибровкой валкового инструмента для трубы $50 \times 1,5$ мм. На базе методик расчета параметров реальных валковых калибров разработана схема контактного взаимодействия трубной заготовки с первым и вторым валковыми калибрами и определены участки очага деформации с определением их размеров. Анализируя условия контактного взаимодействия трубной заготовки с валковыми калибрами, определены параметры трубной заготовки в контакте с валками первого калибра по семи разрезам, принимая во внимание особенности непрерывного формоизменения в линии валкового формовочного стана. С учетом полученных данных проведен расчет продольных деформаций для кромки и дна трубной заготовки. Анализ результатов показал, что максимальная продольная деформация возникла в кромке трубной заготовки в разрезе Б – Б и равна 1,04 %, а по дну трубной заготовки – 0,92 %. Для проведения эксперимента на трубную заготовку была нанесена координатная сетка при помощи лазерного гравера. В ходе формовки зафиксировано отклонение траектории дна трубной заготовки от горизонтальной оси, определены размеры участков формовки. Сравнение теоретических и экспериментальных значений показало, что расхождение значений не превышает 7 %.

Ключевые слова: электросварная труба, непрерывная формовка, контактное взаимодействие, формовочный стан, калибры

Для цитирования: Самусев С.В., Кондрушин А.В., Фадеев В.А. Исследование формоизменения при непрерывной формовке прямошовных труб // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 1. С. 21–27. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-1-21-27>

DEFORMATION AT CONTINUOUS FORMING OF LONGITUDINAL WELDED PIPES

S. V. Samusev, A. V. Kondrushin, V. A. Fadeev

National University of Science and Technology "MISIS" (MISIS) (4, Leninskii ave., Moscow 119049, Russian Federation)

Abstract. One of the effective methods for studying any process is its physical modeling, during which it is possible to verify the concepts and hypothesis obtained previously by theoretical modeling. In the laboratory of metal forming of NUST "MISIS" there is ERW mill 30 – 50 for the production and simulation of processes for the continuous forming of longitudinal welded pipes of small and medium diameter, their welding and calibration. This article discusses the deformation zone of a pipe billet, using the first two stands of a molding mill as an example with a calibration of a roll tool for a pipe diam. 50×1.5 mm. Based on the analysis of methods for calculating the parameters of real roll calibers, a model of contact interaction of the pipe billet with the first and second roll open stands was developed and areas of the deformation zone were determined including their sizes: non-intensive and intense impact; input and output contact zones; springing up. Analyzing the conditions of contact interaction of the pipe billet with roll calibers, parameters of the pipe billet in contact with the first-caliber rolls were determined in seven sections, taking into account the features of continuous forming. An analysis of the results has shown that the maximum longitudinal deformation occurred at the edge of the billet in section B – B and was equal to 1.04 %, and for the pipe billet bottom it was 0.92 %. For the experiment, a grid was applied to the pipe billet using a laser engraver. During forming, the trajectory deviation of the pipe billet bottom from horizontal axis was recorded, and sizes of the forming sections were determined. Comparison of theoretical and experimental values has shown that the discrepancy between them does not exceed 7 %.

Keywords: electric welded pipe, continuous forming, contact scheme, electric-weld pipe mill, forming mill, caliber

For citation: Samusev S.V., Kondrushin A.V., Fadeev V.A. Deformation at continuous forming of longitudinal welded pipes. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 1, pp. 21–27. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-1-21-27>

В связи с широким использованием стальных труб в таких отраслях, как строительство, машиностроение, энергетика повышаются требования к точности геометрических параметров и к другим технологическим характеристикам, которые определяют качество готового изделия [1 – 5]. Для этого разрабатываются

технологические схемы, в которых определяющими параметрами формоизменения металла являются геометрия исходной заготовки и деформационного инструмента, температура и скорость [6 – 10]. Для определения и выявления оптимальных сочетаний параметров процесса формоизменения металла ис-

пользуются различные методы исследования [11 – 14] и оборудование [15 – 19].

Сортамент изготавливаемых труб predetermined множество способов производства, агрегатов и станков, на которых он реализуется [20 – 23]. Каждый из способов характеризуется наиболее эффективным диапазоном получаемых труб. Предъявляемые требования к трубам являются существенным критерием при выборе способа их производства [24 – 27].

В данной работе рассмотрены вопросы, посвященные особенностям производства прямошовных сварных труб малого и среднего диаметра, а именно процесс непрерывного формоизменения заготовки на участке открытых калибров с учетом контактного взаимодействия заготовки и инструмента.

Теоретическая и экспериментальная части выполнены на базе ТЭСА 30-50 НИТУ «МИСиС».

Параметры формованной заготовки в реальном валковом очаге имеют существенные отличия от параметров заготовки, представленных в теоретических работах [28 – 31].

Параметры валкового очага формовки определили для трубной заготовки (для трубы $D = 50$ мм, $S = 1,5$ мм), формуемой в первой и второй формовочных калибрах.

Для открытых валковых калибров формовочного стана рассчитали схему взаимодействия заготовки с первым и вторым валковыми калибрами и обозначили семь фиксированных разрезов (рис. 1).

Для первого калибра определили участки формовки: – неинтенсивной формовки ($l_{1,1}$);

- интенсивной формовки ($l_{1,2}$);
- входной контактной формовки ($l_{1,3}$);
- выходной контактной формовки ($l_{1,4}$);
- распушинивания заготовки после калибра ($l_{1,5}$).

Полную длину очага деформации первого калибра определили из суммы длин перечисленных выше участков ($l_{1,1} + l_{1,2} + l_{1,3} + l_{1,4} + l_{1,5}$), которая равна 312,2 мм.

Для второго калибра также определили размеры участков формовки (см. рис. 1).

Значения протяженности участков $l_{1,2}$ и $l_{1,3}$ вычислили по методике [32], длину контактного участка $l_{1,3}$ – по методике [33], длины участков $l_{1,4}$ и $l_{1,5}$ определили по работе [34], длину участка $l_{1,1}$ – по методике [35], длину участка $l_{2,1}$ вычислили вычитанием из межклеточного расстояния суммы остальных участков деформации, находящихся между первым и вторым калибрами ($l_{2,1} = l_{м.к} - (l_{1,4} + l_{1,5} + l_{2,2} + l_{2,3}) = 145$ мм).

Для семи разрезов заготовки первого калибра по параметрам контактных участков формовки графическим способом построены профили заготовки (для центральных и периферийных участков определены радиусы формовки и длины дуг участков, для дна трубной заготовки – значения отклонения от горизонтальной оси формовки).

В разрезе А – А форма профиля заготовки обусловлена ее контактом по одной точке с ребрами нижнего валка и одной точкой с верхним валком. В разрезах Б – Б и В – В увеличивали контактные площади заготовки с инструментом. В разрезе Г – Г принимали условие полного контакта заготовки с инструментом. В разрезах Д – Д и Е – Е уменьшали контактные зоны

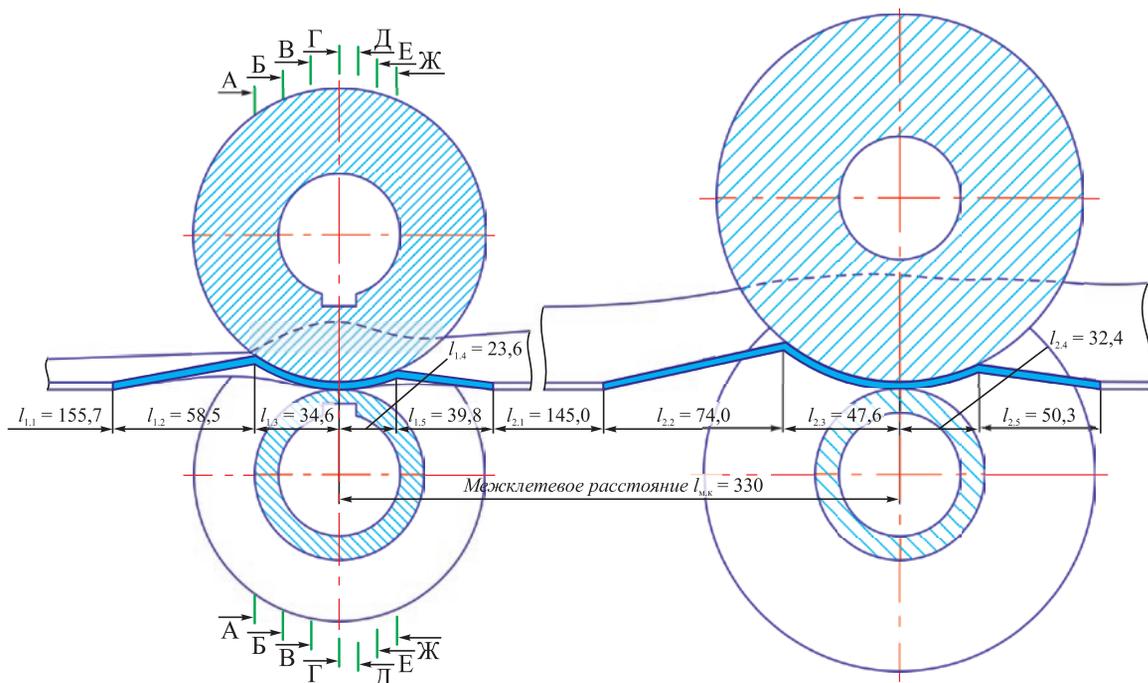


Рис. 1. Схема взаимодействия заготовки с первым и вторым валковыми калибрами формовочного стана и семь фиксированных разрезов

Fig. 1. Scheme of contact interaction of the billet with the first and second roll calibers of the forming mill and seven fixed sections for each caliber

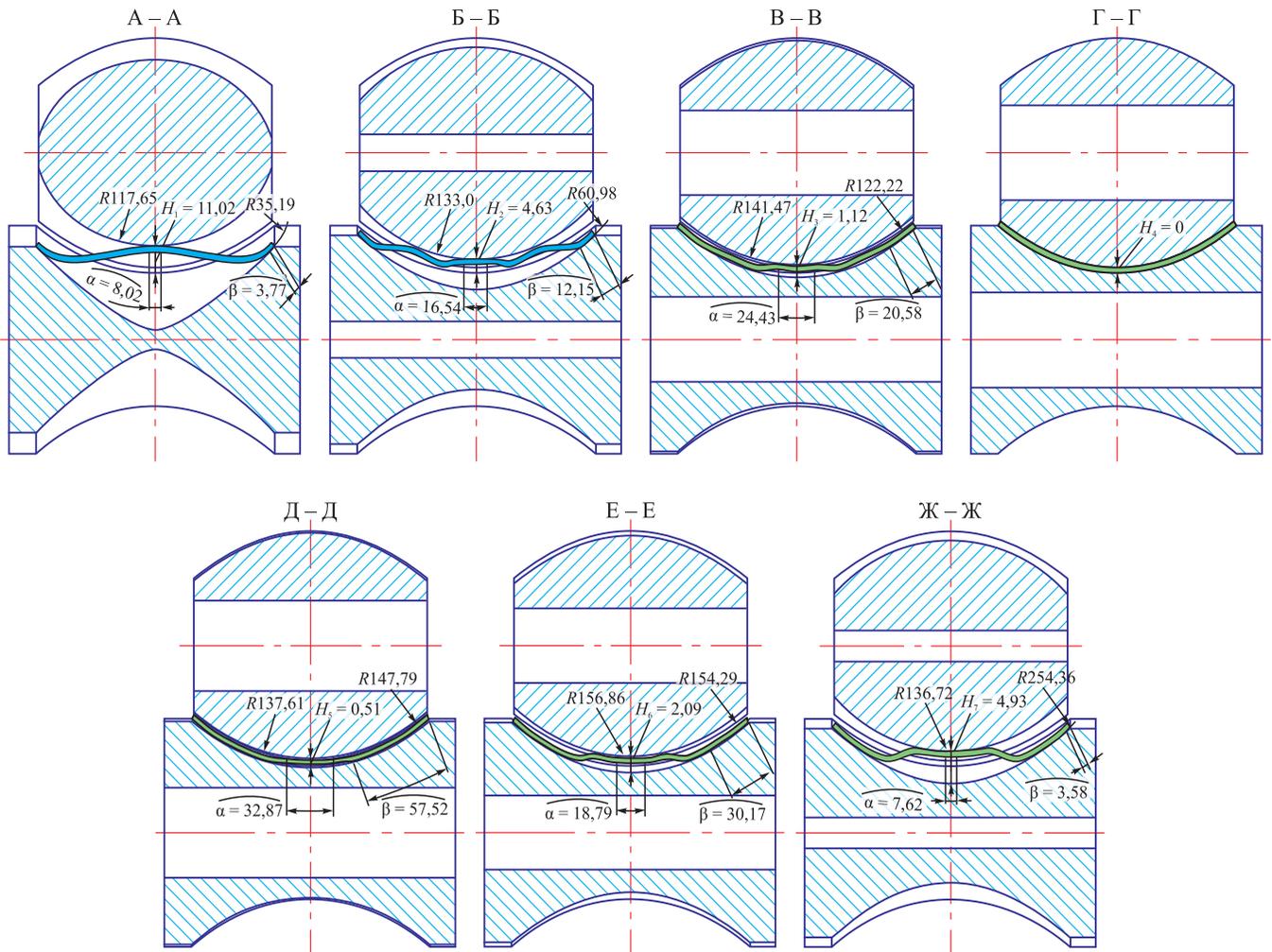


Рис. 2. Профили трубной заготовки в контакте с валками первого калибра по семи разрезам

Fig. 2. Parameters of the pipe billet in contact with the rolls of the first caliber by seven sections

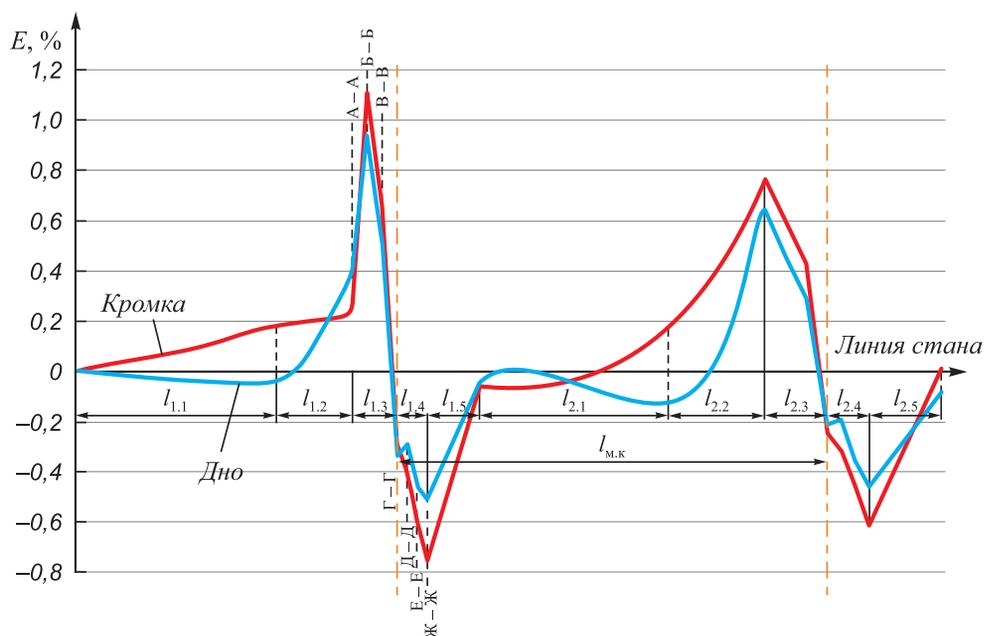
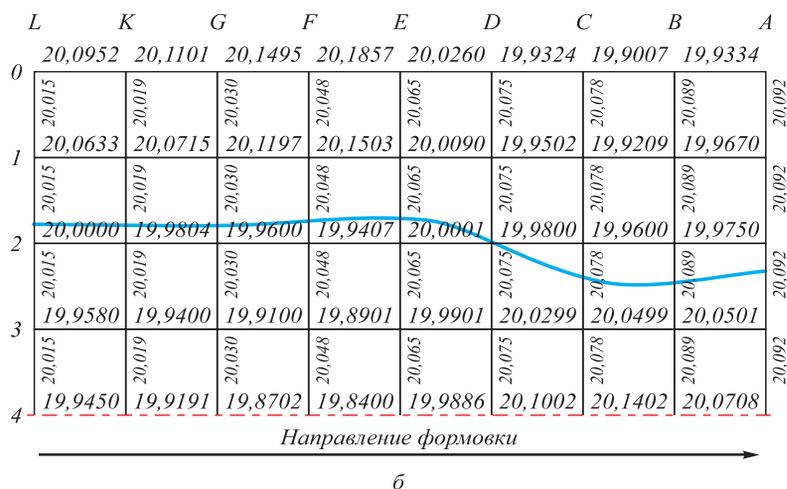


Рис. 3. Продольные деформации трубной заготовки на участке открытых калибров

Fig. 3. Longitudinal deformations of a pipe billet in the area of open passes



a



b

Рис. 4. Параметры экспериментального исследования:

a – замер размеров координатных ячеек заготовки после формовки; б – развертка координатной сетки после формовки

Fig. 4. Experimental parameters:

a – measurement of dimensions of the coordinate cells of the billet after forming; б – unfolding the coordinate grid after forming

с инструментом в соответствии с рекомендациями работы [33]. В разрезе Ж – Ж принимали условие контакта по трем точкам. Ширина заготовки во всех разрезах оставалась неизменной.

Размеры участков формовки и значения продольных деформаций по расчетным и экспериментальным данным

Dimensions of the forming zones and the values of longitudinal deformations according to the calculated and experimental data

Сравнение длин участков формовки			
участок	расчетное значение, мм	экспериментальное значение, мм	Δ, %
$l_{1,1}$	155,7	165	6
$l_{1,2}$	58,5	62	5,9
$l_{1,3}$	34,6	37	6,9
$l_{1,4}$	23,6	25	5,9
$l_{1,5}$	39,8	42	5,5

Сравнение деформаций по разрезам контактных участков формовки			
разрез	расчетное значение деформации max, %	экспериментальное значение деформации max, %	Δ, %
A – A	0,23	0,24	4,3
Б – Б	1,04	1,07	2,9
В – В	0,65	0,63	3,1
Г – Г	-0,28	-0,29	3,6
Д – Д	-0,42	-0,44	4,8
Е – Е	-0,6	-0,62	3,3
Ж – Ж	-0,76	-0,79	3,9

Построение профилей заготовки выполняли в графическом редакторе программы КОМПАС-3D при помощи инструмента «Слайн» (рис. 2).

В основе расчета деформированного состояния трубной заготовки лежит определение траекторий фиксированных волокон [36, 37] в соответствии со схемой взаимодействия трубной заготовки с валковыми калибрами (см. рис. 1).

На рис. 3 представлены продольные деформации кромки и дна трубной заготовки по длине очага формовки.

Характерной особенностью деформированного состояния трубной заготовки является неравномерность и цикличность продольных деформаций по длине участка формовки. Во внеконтактном участке формовки перед калибрами происходит растяжение кромок (продольная деформация достигает максимума 1,09 % при переходе во входной контактный участок). Далее происходит сжатие кромок (деформация уменьшается до 0,78 %). На выходе из участка распружинивания деформация достигает значения до 0,04 %.

Для оценки расчетов был проведен эксперимент по формовке трубной заготовки в лаборатории ОМД НИТУ «МИСиС» [38].

Перед подачей в формовочный стан заготовку разместили на лазерном гравере сеткой с размером ячейки 20×20 мм. Определение значений размеров ячеек для расчета продольных деформаций осуществили в следующем порядке.

Разместили все ячейки заготовки. Сняли контурным шаблоном параметры профилей заготовки по размеченным линиям. Перенесли размеры профилей сетки на миллиметровую бумагу и определили координаты точек сетки на профилях, радиусы и значения углов по-

перечных разрезов заготовки. Оцифровали продольные сечения, измерили размеры ячеек сетки (фиксировали изменения исходных размеров координатных ячеек) (рис. 4, а).

Размеры, снятые электронным штангенциркулем, накладывали на оцифрованные сечения и определяли изменения длин ячеек, получив развертку координатной сетки с размерами ячеек после формовки (рис. 4, б). На основе развертки вычислили значения продольных деформаций и сравнили с расчетными значениями (см. таблицу).

Выводы

По схеме взаимодействия трубной заготовки с валковыми калибрами определены отдельные участки

формовки и их размеры. Протяженность участков неконтактной формовки составила 69 % от очага формовки калибра, протяженность участков контактной формовки – 19 %, протяженность участка распружинивания – 12 %.

Установлено, что протяженность участков контактного взаимодействия по ширине заготовки с валками по разрезам составила в первом сечении 4,5 %, во втором 12 %, в третьем 19 %, в четвертом 100 %, в пятом 42,5 %, в шестом 23 %, в седьмом 4,3 %.

Полученные значения продольных деформаций позволили выявить знакопеременную особенность формоизменения заготовки в валковых калибрах.

Проведенный эксперимент подтвердил, что отклонения расчетных и замеренных значений деформаций трубной заготовки не превышают 7 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Шаталов Р.Л., Медведев В.А. Управление температурой прокатки заготовок стальных сосудов на прокатно-прессовой линии для стабилизации механических свойств // *Металлург*. 2019. № 10. С. 64–68. <https://doi.org/10.1007/s11015-020-00925-w>
2. Алещенко А.С., Будников А.С., Харитонов Е.А. Исследование формоизменения металла в процессе редуцирования труб на трехвалковом стане // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2019. Т. 62. № 10. С. 756–762. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-10-756-762>
3. Romantsev B., Goncharuk A., Aleshchenko A., Gamin Y., Mintakhanov M. Development of multipass skew rolling technology for stainless steel and alloy pipes' production // *Int. Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2018. Vol. 97. No. 9–12. P. 3223–3230. <https://doi.org/10.1007/s00170-018-2134-3>
4. Abeyrathna B., Rolfe B., Weiss M. The effect of process and geometric parameters on longitudinal edge strain and product defects in cold roll forming // *Int. Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2017. Vol. 92. No. 1–4. P. 1–12. <https://doi.org/10.1007/s00170-017-0164-x>
5. Шаталов Р.Л., Медведев В.А. Влияние неравномерности температуры деформируемой заготовки на механические свойства тонкостенных стальных сосудов при обработке на прокатно-прессовой линии // *Металлург*. 2019. № 2. С. 53–57. <https://doi.org/10.1007/s11015-019-00807-w>
6. Кадач М.В., Кошмин А.Н., Гамин Ю.В., Романцев Б.А. Получение стальных трубчатых изделий переменного сечения по длине // *Черные металлы*. 2019. № 4. С. 37–41.
7. Коликов А.П., Звонарев Д.Ю., Ти С.О., Сидорова Т.Ю. Оптимизация процессов формовки и сварки труб большого диаметра с применением математического моделирования // *Металлург*. 2020. № 2. С. 62–72. <https://doi.org/10.1007/s11015-020-00981-2>
8. Осадчий В.Я., Гаас Е.А., Звонарев Д.Ю., Коликов А.П. Математическая модель формоизменения листовой заготовки при производстве сварных труб большого диаметра // *Сталь*. 2014. № 5. С. 63–66. <https://doi.org/10.3103/S0967091214050088>
9. Коликов А.П., Лелетко А.С., Матвеев Д.Б., Кулутин С.А., Кадильников С.В. Исследование остаточных напряжений в сварных трубах // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2014. Т. 57. № 11. С. 48–53.
10. Шаталов Р.Л., Шелест А.Е., Медведев В.А. Разработка и исследование электромагнитного устройства неразрушающего контроля механических свойств стальных тонкостенных сосудов // *Металлы*. 2020. № 2. С. 109–115. <https://doi.org/10.1134/S003602952003012X>
11. Shirani Bidabadi B., Moslemi Naeini H., Salmani Tehrani M., Barghikar H. Experimental and numerical study of bowing defects in
1. Shatalov R.L., Medvedev V.A. Regulation of the rolling temperature of blanks of steel vessels in a rolling-press line for the stabilization of mechanical properties. *Metallurgist*. 2020, vol. 63, no. 9–10, pp. 1071–1076. <https://doi.org/10.1007/s11015-020-00925-w>
2. Aleshchenko A.S., Budnikov A.S., Kharitonov E.A. Metal forming during pipes reduction on a three-high rolling mill. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019, vol. 62, no. 10, pp. 756–762. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-10-756-762>
3. Romantsev B., Goncharuk A., Aleshchenko A., Gamin Y., Mintakhanov M. Development of multipass skew rolling technology for stainless steel and alloy pipes' production. *Int. Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2018, vol. 97, no. 9–12, pp. 3223–3230. <https://doi.org/10.1007/s00170-018-2134-3>
4. Abeyrathna B., Rolfe B., Weiss M. The effect of process and geometric parameters on longitudinal edge strain and product defects in cold roll forming. *Int. Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2017, vol. 92, no. 1–4, pp. 1–12. <https://doi.org/10.1007/s00170-017-0164-x>
5. Shatalov R.L., Medvedev V.A. Effect of deformed workpiece temperature inhomogeneity on mechanical properties of thin-walled steel vessels during treatment in a rolling and pressing line. *Metallurgist*. 2019, vol. 63, no. 1–2, pp. 76–182. <https://doi.org/10.1007/s11015-019-00807-w>
6. Kadach M.V., Koshmin A.N., Gamin Y.V., Romantsev B.A. Obtaining steel tubular items of variable cross section along their length. *Chernye Metally*. 2019, no. 4, pp. 37–41. (In Russ.).
7. Kolikov A.P., Zvonarev D.Y., Ti S.O., Sidorova T.Y. Optimization of the processes of forming and welding of large-diameter pipes with the help of mathematic simulation. *Metallurgist*. 2020, vol. 64, no. 1–2, pp. 153–168. <https://doi.org/10.1007/s11015-020-00981-2>
8. Osadchii V.Y., Gaas E.A., Zvonarev D.Y., Kolikov A.P. Shaping of thick sheet in the production of welded large-diameter pipe. *Steel in Translation*. 2014, vol. 44, no. 5, pp. 374–378. <https://doi.org/10.3103/S0967091214050088>
9. Kolikov A.P., Leletko A.S., Matveev D.B., Kulyutin S.A., Kadil'nikov S.V. Investigation of residual stresses in welded pipes. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2014, vol. 57, no. 11, pp. 48–53. (In Russ.).
10. Shatalov R.L., Shelest A.E., Medvedev V.A. Electromagnetic device for nondestructive control of the mechanical properties of thin-walled steel vessels. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2020, vol. 2020, no. 3, pp. 259–264. <https://doi.org/10.1134/S003602952003012X>
11. Shirani Bidabadi B., Moslemi Naeini H., Salmani Tehrani M., Barghikar H. Experimental and numerical study of bowing defects in

- cold roll-formed, U-channel sections // *Journal of Constructional Steel Research*. 2016. Vol. 118. P. 243–253. <https://doi.org/10.1016/j.jcsr.2015.11.007>
12. Abedian A., Shirani Bidabadi B., Shateri R. Numerical and experimental study of open die forging process design for producing heavy valves // *Int. Journal on Interactive Design and Manufacturing*. 2018. Vol. 12. No. 1. P. 49–61. <https://doi.org/10.1007/s12008-017-0374-3>
 13. Mirzaali M., Liaghat G.H., Naeini H.M., Seyedkashi S.M.H., Shojae K. Optimization of tube hydroforming process using simulated annealing algorithm // *Procedia Engineering*. 2011. Vol. 10. P. 3012–3019. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.04.499>
 14. Kasaei M.M., Naeini H.M., Tafti R.A., Tehrani M.S. Prediction of maximum initial strip width in the cage roll forming process of ERW pipes using edge buckling criterion // *Journal of Materials Processing Technology*. 2014. Vol. 214. No. 2. P. 190–199. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2013.08.012>
 15. Park Y., Lee C., Kim J., Kim D., Ahn H., Hwang W. Parametric analysis for minimizing the edge waves in the roll forming // *Int. Journal of Automotive and Mechanical Engineering*. 2018. Vol. 15. No. 3. P. 5480–5499. <https://doi.org/10.15282/ijame.15.3.2018.6.0421>
 16. Будников А.С., Харитонов Е.А., Алешченко А.С., Исхаков Р.В. Влияние безоправочной деформации в трехвалковом стане винтовой прокатки на изменение толщины стенки трубы // *Черные металлы*. 2019. № 12. С. 41–45.
 17. Шаталов Р.Л., Медведев В.А., Загоскин Е.Е. Определение механических свойств стальных тонкостенных сосудов по твердости после горячей винтовой прокатки с последующей штамповкой и закалкой // *Черные металлы*. 2019. № 7. С. 36–40.
 18. Галкин С.П., Романцев Б.А., Та Д.С., Гамин Ю.В. Ресурсосберегающая технология производства круглого сортового проката из бывших в употреблении осей подвижного железнодорожного состава // *Черные металлы*. 2018. № 4. С. 21–27.
 19. Будников А.С., Романцев Б.А., Харитонов Е.А. Определение диаметра валков станов винтовой прокатки // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2018. Т. 61. № 9. P. 683 – 688. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-9-683-688>
 20. Алешченко А.С., Гамин Ю.В., Чан Б.Х., Цюцюра В.Ю. Особенности износа рабочего инструмента при прошивке жаропрочных сплавов // *Черные металлы*. 2018. № 8. С. 63–70.
 21. Романцев Б.А., Гончарук А.В., Алешченко А.С., Гамин Ю.В. Получение полых толстостенных профилей и труб из титановых сплавов методом винтовой прокатки // *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2015. № 4. С. 38–41. <https://doi.org/10.3103/S1067821215050132>
 22. Lee J., Kim D., Quagliato L., Kang S., Kim N. Change of the yield stress in roll formed ERW pipes considering the Bauschinger effect // *Journal of Materials Processing Technology*. 2017. Vol. 244. P. 304–313. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2017.01.022>
 23. Abeyrathna B., Rolfe B., Hodgson P., Weiss M. Local deformation in roll forming // *Int. Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2017. Vol. 88. No. 9–12. P. 2405–2415. <https://doi.org/10.1007/s00170-016-8962-0>
 24. Qiu L., Zhang S., Wang Z., Hu X., Liu X. A robust optimization design method for sheet metal roll forming and its application in roll forming circular cross-section pipe // *Int. Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2019. Vol. 103. No. 5–8. P. 2903–2916. <https://doi.org/10.1007/s00170-019-03773-4>
 25. Paralikas J., Salonitis K., Chryssolouris G. Energy efficiency of cold roll forming process // *Int. Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2013. Vol. 66. No. 9–12. P. 1271–1284. <https://doi.org/10.1007/s00170-012-4405-8>
 26. Safdarian R., Moslemi Naeini H. The effects of forming parameters on the cold roll forming of channel section // *Thin-Walled Structures*. 2015. Vol. 92. P. 130–136. <https://doi.org/10.1016/j.tws.2015.03.002>
 27. Nguyen V.B., Wang C.J., Mynors D.J., English M.A., Castellucci M.A. Dimpling process in cold roll metal forming by finite element modelling and experimental validation // *Journal of Manufacturing Processes*. 2014. Vol. 16. No. 3. P. 363–372. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2014.03.001>
 - in cold roll-formed, U-channel sections. *Journal of Constructional Steel Research*. 2016, vol. 118, pp. 243–253. <https://doi.org/10.1016/j.jcsr.2015.11.007>
 12. Abedian A., Shirani Bidabadi B., Shateri R. Numerical and experimental study of open die forging process design for producing heavy valves. *Int. Journal on Interactive Design and Manufacturing*. 2018, vol. 12, no. 1, pp. 49–61. <https://doi.org/10.1007/s12008-017-0374-3>
 13. Mirzaali M., Liaghat G.H., Naeini H.M., Seyedkashi S.M.H., Shojae K. Optimization of tube hydroforming process using simulated annealing algorithm. *Procedia Engineering*. 2011, vol. 10, pp. 3012–3019. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.04.499>
 14. Kasaei M.M., Naeini H.M., Tafti R.A., Tehrani M.S. Prediction of maximum initial strip width in the cage roll forming process of ERW pipes using edge buckling criterion. *Journal of Materials Processing Technology*. 2014, vol. 214, no. 2, pp. 190–199. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2013.08.012>
 15. Park Y., Lee C., Kim J., Kim D., Ahn H., Hwang W. Parametric analysis for minimizing the edge waves in the roll forming. *Int. Journal of Automotive and Mechanical Engineering*. 2018, vol. 15, no. 3, pp. 5480–5499. <https://doi.org/10.15282/ijame.15.3.2018.6.0421>
 16. Budnikov A.S., Kharitonov E.A., Aleshchenko A.S., Iskhakov R.V. Effect of plugless deformation in screw rolling three-roll mill on the change of tube wall thickness. *Chernye Metally*. 2019, no. 12, pp. 41–45. (In Russ.)
 17. Shatalov R.L., Medvedev V.A., Zagoskin E.E. Determination of mechanical properties of steel thinwalled vessels by hardness after hot screw rolling with subsequent stamping and quenching. *Chernye Metally*. 2019, no. 7. pp. 36–40. (In Russ.)
 18. Galkin S.P., Romantsev B.A., Ta D.X., Gamin Yu.V. Resource-saving technology for production of round bars from used shaft of rolling railroad stock. *Chernye Metally*. 2018, no. 4, pp. 20–27. (In Russ.)
 19. Budnikov A.S., Romantsev B.A., Kharitonov E.A. Determination of rolls diameter for screw-rolling mills. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2018, vol. 61, no. 9, pp. 683–688. (In Russ.). [tps://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-9-683-688](https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-9-683-688)
 20. Aleshchenko A.S., Gamin Y.V., Chan B.K., Tsyutsyura V.Y. Wear features of working tools during piercing of high-temperature alloys. *Chernye Metally*. 2018, no. 8, pp. 63–70. (In Russ.)
 21. Romancev B.A., Goncharuk A.V., Aleshchenko A.S., Gamin Y.V. Production of hollow thick-walled profiles and pipes made of titanium alloys by screw rolling. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2015, vol. 56, no. 5, pp. 522–526. <https://doi.org/10.3103/S1067821215050132>
 22. Lee J., Kim D., Quagliato L., Kang S., Kim N. Change of the yield stress in roll formed ERW pipes considering the Bauschinger effect. *Journal of Materials Processing Technology*. 2017, vol. 244, pp. 304–313. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2017.01.022>
 23. Abeyrathna B., Rolfe B., Hodgson P., Weiss M. Local deformation in roll forming. *Int. Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2017, vol. 88, no. 9–12, pp. 2405–2415. <https://doi.org/10.1007/s00170-016-8962-0>
 24. Qiu L., Zhang S., Wang Z., Hu X., Liu X. A robust optimization design method for sheet metal roll forming and its application in roll forming circular cross-section pipe. *Int. Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2019, vol. 103, no. 5–8, pp. 2903–2916. <https://doi.org/10.1007/s00170-019-03773-4>
 25. Paralikas J., Salonitis K., Chryssolouris G. Energy efficiency of cold roll forming process. *Int. Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2013, vol. 66, no. 9–12, pp. 1271–1284. <https://doi.org/10.1007/s00170-012-4405-8>
 26. Safdarian R., Moslemi Naeini H. The effects of forming parameters on the cold roll forming of channel section. *Thin-Walled Structures*. 2015, vol. 92, pp. 130–136. <https://doi.org/10.1016/j.tws.2015.03.002>
 27. Nguyen V.B., Wang C.J., Mynors D.J., English M.A., Castellucci M.A. Dimpling process in cold roll metal forming by finite element modelling and experimental validation. *Journal of Manufacturing Processes*. 2014, vol. 16, no. 3, pp. 363–372. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2014.03.001>

28. Sheikh M.A., Palavilayil R.R. An assessment of finite element software for application to the roll-forming process // *Journal of Materials Processing Technology*. 2006. Vol. 180. No. 1–3. P. 221–232. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.06.009>
29. Chan C.L., Khalid Y.A. Finite element analysis of corrugated web beams under bending // *Journal of Constructional Steel Research*. 2002. Vol. 58. No. 11. P. 1391–1406. [https://doi.org/10.1016/S0143-974X\(01\)00075-X](https://doi.org/10.1016/S0143-974X(01)00075-X)
30. Heislitz F., Livatyali H. Simulation of roll forming process with the 3-D FEM code PAM-STAMP // *Journal of Materials Processing Technology*. 1996. Vol. 59. No. 1–2. P. 59–67. [https://doi.org/10.1016/0924-0136\(96\)02287-X](https://doi.org/10.1016/0924-0136(96)02287-X)
31. Li Z.K. The detailed forming behavior of ERW tube- and pipe-making process // *Iron and Steel Technology*. 2018. Vol. 15. No. 8. P. 150–159.
32. Методы расчета калибровок инструмента и энергосиловых параметров процесса производства сварных труб в линии прессов и ТЭСА: сб. задач / С.В. Самусев, А.Н. Фортунатов, Н.А. Фролова, Н.Г. Пашков. Выкса: ВФ МИСиС, 2006. 155 с.
33. Потапов И.Н., Коликов А.П., Друян В.М. Теория трубного производства: учебник для вузов. М.: Metallurgiya, 1991. 424 с.
34. А. с. SU 1745390 А1 СССР. Способ диагностики и настройки валков в клетях трубосварочных агрегатов / Ф.Г. Свидовский, Ю.Т. Ларин, С.В. Самусев и др.; заявл. 10.05.1990; опубл. 07.07.1992. Бюл. № 25.
35. Рымов В.А., Полухин П.И., Потапов И.Н. Совершенствование производства сварных труб. М.: Metallurgiya, 1983. 312 с.
36. Самусев С.В., Фортунатов А.Н. Методы расчета напряженно-деформированного состояния при производстве сварных труб в линии ТЭСА: сб. задач. Выкса: ВФ МИСиС, 2008. 135 с.
37. Технология трубного производства: учебник для вузов / В.Н. Данченко, А.П. Коликов, Б.А. Романцев, С.В. Самусев. М.: Интернет Инжиниринг, 2002. 640 с.
38. Самусев С.В., Алешченко А.С., Фадеев В.А. Моделирование процесса непрерывной формовки сварных прямошовных труб на базе «ТРЕНАЖЕРА-ТЭСА 10-50» // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2018. Т. 61. № 5. С. 378–384. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-5-378-384>
28. Sheikh M.A., Palavilayil R.R. An assessment of finite element software for application to the roll-forming process. *Journal of Materials Processing Technology*. 2006, vol. 180, no. 1-3, pp. 221–232. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.06.009>
29. Chan C.L., Khalid Y.A. Finite element analysis of corrugated web beams under bending. *Journal of Constructional Steel Research*. 2002, vol. 58, no. 11, pp. 1391–1406. [https://doi.org/10.1016/S0143-974X\(01\)00075-X](https://doi.org/10.1016/S0143-974X(01)00075-X)
30. Frank Heislitz, Haydar Livatyali. Simulation of roll forming process with the 3-D FEM code PAM-STAMP. *Journal of Materials Processing Technology*. 1996, vol. 59, no. 1–2, pp. 59–67. [https://doi.org/10.1016/0924-0136\(96\)02287-X](https://doi.org/10.1016/0924-0136(96)02287-X)
31. Li Z.K. The detailed forming behavior of ERW tube- and pipe making process. *Iron and Steel Technology*. 2018, vol. 15, no 8, pp. 150–159.
32. Samusev S.V., Fortunatov A.N., Frolova N.A., Pashkov N.G. *Methods for Calculating Tool Calibrations and Energy Parameters of Welded Pipes Production in the Line of Presses and ERW: Problem Book*. VF MISiS, 2006, 155 p. (In Russ.).
33. Potapov I.N., Kolikov A.P., Druyan V.M. *Theory of Pipe Production: Textbook for Universities*. Moscow: Metallurgiya, 1991, 424 p. (In Russ.).
34. Svidovskii F.G., Larin Yu.T., Samusev S.V., Pavlova M.A. etc. *Method for diagnostics and adjustment of rolls in stands of pipe-welding units*. Certificate of authorship USSR no. SU 1745390 A1. (In Russ.).
35. Rymov V.A., Polukhin P.I., Potapov I.N. *Improvement of Welded Pipes Production*. Moscow: Metallurgiya, 1983, 312 p. (In Russ.).
36. Samusev S.V., Fortunatov A.N. *Methods for Calculating Stress-Stain State at Welded Pipes Production in the ERW Line: Problem Book*. VF MISiS, 2008, 135 p. (In Russ.).
37. Danchenko V.N., Kolikov A.P., Romantsev B.A., Samusev S.V. *Pipe Production Technology: Textbook for Universities*. Moscow: Internet Inzhiniring, 2002, 640 p. (In Russ.).
38. Samusev S.V., Aleshchenko A.S., Fadeev V.A. Simulation of the process of continuous forming of straight-seam welded pipes on the basis of “TESA 10-50 TRAINER”. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2018, vol. 61, no. 5, pp. 378–384. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-5-378-384>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Сергей Владимирович Самусев, д.т.н., профессор кафедры технологии и оборудования трубного производства, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Алексей Владимирович Кондрушин, магистр, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Виктор Александрович Фадеев, ассистент, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

E-mail: fdv_viktor@mail.ru

ORCID: 0000-0003-4938-7130

Sergei V. Samusev, Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Chair “Technology and Equipment for Pipe Production”, National University of Science and Technology “MISIS”

Aleksei V. Kondrushin, Master Student, National University of Science and Technology “MISIS”

Viktor A. Fadeev, Assistant, National University of Science and Technology “MISIS”

E-mail: fdv_viktor@mail.ru

ORCID: 0000-0003-4938-7130

Поступила в редакцию 5.04.2020

После доработки 3.08.2020

Принята к публикации 25.12.2020

Received 5.04.2020

Revised 3.08.2020

Accepted 25.12.2020



УДК 539.89:539.42

DOI 10.17073/0368-0797-2021-1-28-37



ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ПОПЕРЕЧНО-ВИНТОВОЙ ПРОКАТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ВЯЗКОСТЬ РАЗРУШЕНИЯ ТРУБНОЙ СТАЛИ

Н. С. Сурикова, И. В. Власов, Л. С. Деревягина,
А. И. Гордиенко, Н. А. Наркевич

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (Россия, 634055, Томск, пр. Академический, 2/3)

Аннотация. В работе методами механических испытаний, оптической металлографии, электронной просвечивающей и растровой сканирующей микроскопии исследовано влияние трех режимов многопроходной поперечно-винтовой прокатки (ПВП) на микроструктуру, механические свойства и вязкость разрушения феррито-перлитной трубной стали 09Г2С. Показано, что после всех режимов ПВП наблюдается изменение параметров исходной зеренной структуры заготовки с формированием слоистости в распределении зерен по размерам – вблизи поверхности заготовки размер глобулярных зерен составляет 1 – 4 мкм, длина вытянутых зерен в центральной части заготовки варьируется от единиц до десятков мкм, ширина – от 1 до 8 мкм. Механические испытания на одноосное растяжение и ударную вязкость проводили на образцах, вырезанных из центральной части прутка. Установлено, что ПВП приводит к увеличению предела текучести и предела прочности стали после всех исследуемых режимов при незначительном понижении общей пластичности. Наибольшее увеличение ударной вязкости при $T = -70$ °С наблюдается после контролируемой ПВП в интервале температур 850 – 500 °С. С помощью электронно-микроскопических исследований показано, что особенности механического поведения образцов после ПВП связаны со структурными превращениями, происходящими в стали при прокатке и охлаждении. Основным фактором упрочнения является измельчение ферритных зерен и формирование субзеренной структуры после ПВП. Повышение ударной вязкости связано с более однородной мелкодисперсной структурой проката, не содержащей пластин цементита и бейнита. Процессы разрушения исходных образцов стали и после ПВП в зависимости от температуры анализируются на основе записанных диаграмм ударного нагружения и структур в зонах долома образцов Шарпи.

Ключевые слова: низкоуглеродистая сталь, поперечно-винтовая прокатка, механические характеристики, зеренная структура, диаграммы ударного нагружения, зоны разрушения

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0010, а также при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-08-00221.

Для цитирования: Сурикова Н.С., Власов И.В., Деревягина Л.С., Гордиенко А.И., Наркевич Н.А. Влияние режимов поперечно-винтовой прокатки на механические свойства и вязкость разрушения трубной стали // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 1. С. 14–37. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-1-28-37>

INFLUENCE OF CROSS-SCREW ROLLING MODES ON MECHANICAL PROPERTIES AND FRACTURE TOUGHNESS OF PIPE STEEL

N. S. Surikova, I. V. Vlasov, L. S. Derevyagina,
A. I. Gordienko, N. A. Narkevich

Institute of Strength Physics and Materials Science, SB RAS (2/3, Akademicheskii ave., Tomsk 634021, Russian Federation)

Abstract. Influence of three modes of multi-pass cross-screw rolling (CSR) on microstructure, mechanical properties and fracture toughness of ferriteic-pearlitic 09G2S pipe steel was investigated by methods of mechanical tests, optical metallography, electron transmission and scanning microscopy. After all CSR modes there is a change in parameters of initial grain structure of the billet with formation of lamination in grain distribution by sizes. Near the surface of the billet the size of globular grains is 1 – 4 μm , the length of extended grains in the central part of the billet varies from units to tens μm , width – from 1 to 8 μm . Mechanical tests for uniaxial tension and toughness were performed on the samples cut from the central zone of the billet. It was found that CSR increases the yield and tensile strengths of all test samples with a slight decrease in overall plasticity. The greatest increase in toughness at $T = -70$ °C is observed after controlled CSR within the 850 – 500 °C temperature range. Electron microscopic studies have shown that features of mechanical behavior of the samples after CSR are related to structural transformations occurring in steel during rolling and cooling. The main hardening factor is the grinding of ferrite grains and the formation of a subgrain structure after CSR. The increase in fracture toughness is related to more uniform ultrafine-grained structure of rolled material, which does not contain plates of cementite and bainite. Fracture processes of initial steel samples and after CSR depending on temperature were analyzed on the basis of recorded diagrams of impact loading and fractures in breakage regions of the Charpy specimens.

Keywords: low-carbon steel, cross-screw rolling, intensive plastic deformation, deformation hardening, mechanical characteristics, grain structure, diagrams of shock loading, destruction zones

Funding. The work was performed according to the Government research assignment for the Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, project no. FWRW-2021-0010, and was financially supported by RFBR, project no. 18-08-00221.

For citation: Surikova N.S., Vlasov I.V., Derevyagina L.S., Gordienko A.I., Narkevich N.A. Influence of cross-screw rolling modes on mechanical properties and fracture toughness of pipe steel. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 1, pp. 14–37. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-1-29-37>

ВВЕДЕНИЕ

До настоящего времени низкоуглеродистые и низколегированные стали и чугуны продолжают оставаться самыми дешевыми и распространенными конструкционными материалами в мире и являются предметом многочисленных исследований. В связи с интенсивным развитием нефтяных и газодобывающих отраслей в акватории Арктики и Крайнего Севера актуальной становится проблема повышения ресурса и надежности эксплуатации магистральных трубопроводов для транспортировки энергоносителей и связанных с ними конструкций [1–4]. Требуется создание сталей и их сварных соединений с повышенными технологическими характеристиками. Необходимый уровень таких свойств можно получить с помощью легирования, термообработки и применения различных схем интенсивной пластической деформации (ИПД). Глубокая поперечно-винтовая прокатка (ПВП) металлических сплавов является перспективным методом ИПД для получения длинномерных заготовок с субмикроструктурной структурой [5–8]. Часто она применяется в сочетании с другими методами ИПД – продольной прокаткой на гладких валках, равноканальным угловым прессованием, ковкой и др. Однако микромеханизмы пластической деформации при ПВП зависят от множества факторов и требуют дальнейшего изучения. Настоящая работа посвящена поиску и исследованию оптимальных режимов поперечно-винтовой прокатки, формирующих в низкоуглеродистой стали 09Г2С ультрамелкодисперсную структуру с высокими прочностными и вязкопластическими свойствами при низких температурах.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе исследовали трубную сталь 09Г2С стандартного состава, % (по массе): 0,1 С; 1,3–1,7 Мн; 0,5–0,8 Si; 0,3 Cu; 0,3 Cr; 0,008 N. Заготовки стали в форме прутков диаметром ~40 мм подвергали механической обработке методом поперечно-винтовой прокатки на трехвалковом мини-стане РСР «14-40» (суммарная мощность главных приводов 33 кВт, угловая скорость вращения валков $3,7 \text{ с}^{-1}$, скорость подачи заготовки 10 мм/с) по трем режимам. Режим I заключался в нагреве заготовки до температуры 850 °С, выдержке 40 мин, последующей ПВП за шесть проходов через ряд калибров уменьшающего диаметра и охлаждения

на воздухе. Режим II – нагрев до температуры 850 °С, выдержка 40 мин, ПВП заготовки за шесть проходов, закалка в воде. Режимы I и II отличались скоростью охлаждения заготовки после прокатки. Скорость охлаждения на воздухе составляла $V_1 \approx 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, скорость охлаждения в воде – $V_2 \approx 100 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Температура окончания прокатки по режимам I и II находилась в области $(\gamma + \alpha)$. По режиму III проводили контролирующую ПВП в интервале температур 850–500 °С с понижением температуры прокатки на 100 °С на каждом следующем проходе. После каждого прохода заготовку охлаждали в холодной воде. Процедуру понижения температуры прокатки (режим III) применяли для снижения скорости роста зерен в процессах динамической рекристаллизации. Суммарная степень истинной логарифмической деформации стали $\varepsilon = \ln\left(\frac{D}{d}\right)$ во всех режимах ПВП составляла ~0,80–0,85, коэффициент вытяжки – $K_v = \left(\frac{D}{d}\right)^2$ (D – исходный диаметр, d – конечный диаметр заготовки) имел значение ~5,0–5,5. Температура окончания прокатки по режиму III находилась ниже температуры A_{r1} .

Механические испытания на одноосное растяжение выполняли при комнатной температуре на установке типа Поляни со скоростью $5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Образцы для растяжения вырезали на электроискровом станке в форме двойных лопаток с площадью поперечного сечения $3 \times 1 \text{ мм}^2$ и длиной рабочей части 15 мм. Для удаления воздействий искровой резки все поверхности образцов шлифовали на абразивном материале различной зернистости и подвергали электролитической полировке в смеси ортофосфорной кислоты и окиси хрома в соотношении 8:1 при напряжении на электродах 20 В. Твердость по Виккерсу измеряли на микротвердомере ПМТ-3М при нагрузке 1Н.

Испытания на ударный изгиб проводили на образцах Шарпи размером $55 \times 10 \times 10 \text{ мм}$ с V-образным надрезом глубиной 2 мм на автоматизированном копре Instron 450MPX согласно стандарту ASTM E 23:2007 в интервале температур испытания $+20 \div -70 \text{ }^\circ\text{C}$. Охлаждение образцов выполняли на установке Laudar 870, время проведения испытания охлажденного образца не превышало 5 с.

Структурные исследования выполняли методами оптической, растровой и просвечивающей электронной

микроскопии. При этом использовали оптический микроскоп марки Zeiss Axiovert 25, растровый электронный микроскоп LEO EVO 50, электронный просвечивающий микроскоп CM-12 Philips при ускоряющем напряжении 120 кВ из Томского МЦКП ТГУ и ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Металлографические исследования показали, что в состоянии поставки сталь 09Г2С имеет типичную феррито-перлитную структуру (рис. 1, *a – в*) с характерной «строчечностью» в расположении перлитных

зерен, которая, очевидно, связана неоднородностью химического состава стали по углероду. Средний размер ферритных зерен, близких к глобулярной форме, составляет ~17 мкм, перлитных (темных) зерен изменяется в пределах от 15 до 35 мкм. Металлографическая структура стали после ПВП по режиму *II* подобна структуре после ПВП по режиму *I*. На рис. 2, *a – в* приведено электронно-микроскопическое изображение перлитного зерна, а на рис. 2, *г* – зерна феррита с дислокационной структурой. Межпластинчатое расстояние в пакете перлита составляет 0,3 – 0,6 мкм, между кристаллическими решетками α -фазы и цемента выполняется стандартное ориентационное соотно-

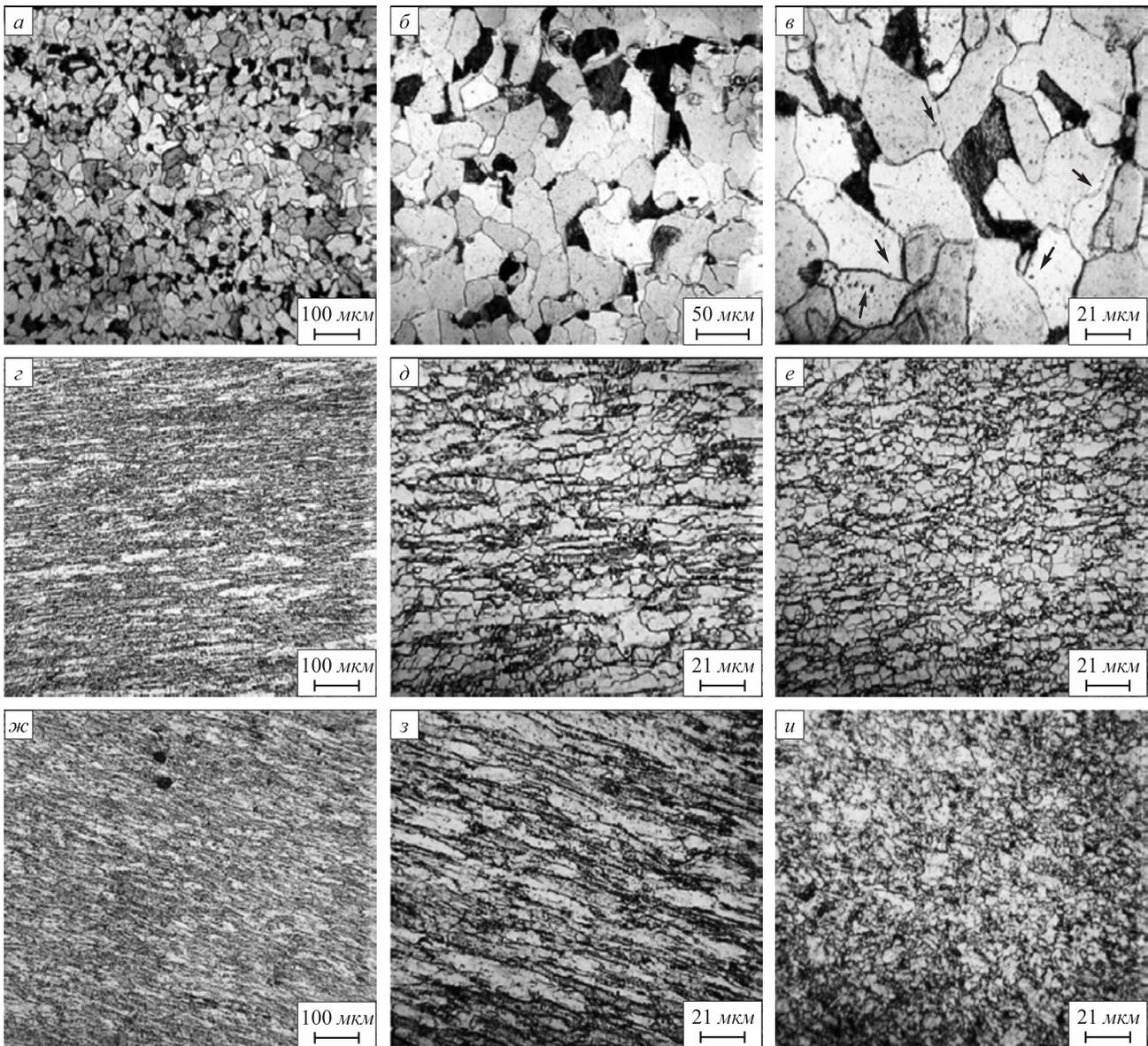


Рис. 1. Металлографическая картина зеренной структуры стали:

a, б, в – исходное состояние; *г, д, е* – после ПВП по режиму *I*; *ж, з, и* – после ПВП по режиму *III*; *г, д, ж, з* – центральная зона прутка; *е, и* – периферийная зона прутка; *в* – стрелками кезаны частицы карбидов на границах и в объеме зерен

Fig. 1. Metallographic pattern of steel grain structure:

a, б, в – initial state; *г, д, е* – cross-screw rolling (CSR) as per mode *I*; *ж, з, и* – after CSR as per mode *III*; *г, д, ж, з* – central zone of the bar; *е, и* – peripheral zone of the bar. In figure (*в*), arrows indicate carbide particles at the boundaries and in grain volume

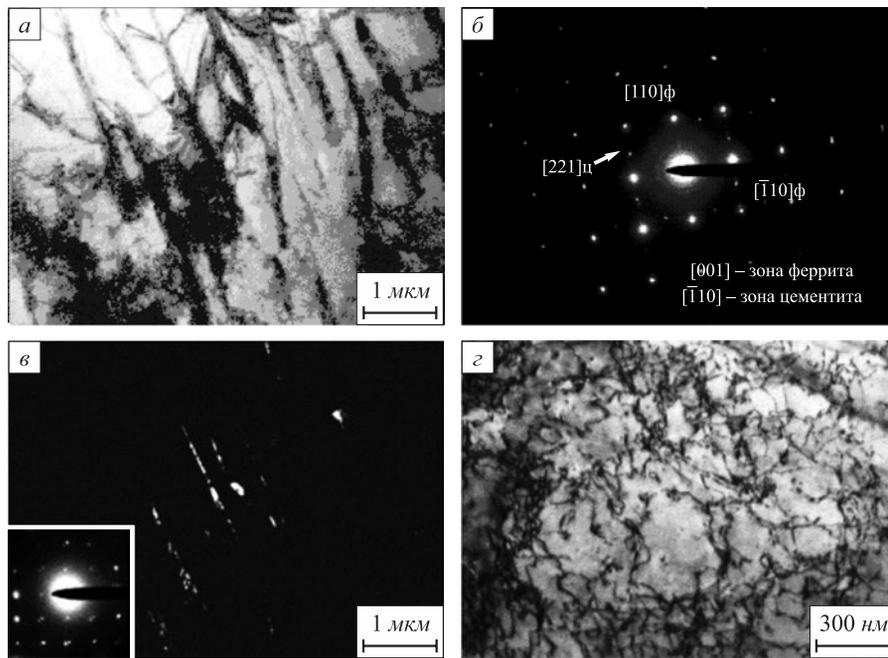


Рис. 2. Структура стали в исходном состоянии:

a – зерно перлита, светлопольное изображение; *б* – микродифракционная картина к (*a*), в отражающем положении находится [001] зона феррита и $[\bar{1}10]$ зона цементита; *в* – темнопольное изображение к (*a*) в рефлексе 221 цементита, на микродифракции – [110] зона цементита; *г* – дислокационная структура в ферритных зернах

Fig. 2. Structure of steel in initial state:

a – perlite grain, the bright field TEM image; *б* – electron diffraction pattern to (*a*), [001]-zones of ferrite and [110]-zone of cementite in the reflecting state; *в* – dark field TEM image in 221 reflex of cementite, on electron diffraction pattern – $[\bar{1}10]$ -zone of cementite; *г* – dislocation structure in ferrite grains

шение Багаряцкого: $\langle 110 \rangle_{\alpha} \parallel \langle 110 \rangle_{\text{ц}}$. Оценка плотности дислокаций в отдельных объемах ферритных зерен по формуле $\rho \approx \frac{l}{l^2}$ (l – расстояние между дислокациями) при установленном экспериментально $l \approx 50$ нм дает значение $\rho \approx 4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Внутри ферритных зерен и на границах наблюдаются частицы карбидной фазы с размерами 0,5 – 1,5 мкм (рис. 1, *в*, указаны стрелками). Среднее значение микротвердости стали в исходном состоянии составляет 1440 МПа.

На рис. 3, *a* представлена кривая 4 растяжения стали в состоянии поставки при комнатной температуре. Видно, что ее предел текучести равен $\sigma_{0,1} = 270$ МПа, предел прочности $\sigma_{\text{в}} = 480$ МПа, а пластичность до разрушения $\delta = 32$ %.

При исследовании прутков стали после различных режимов многопроходной ПВП обнаружено, что все они имеют слоистое строение (рис. 1, *г* – *и*) подобно пруткам, полученным при высокотемпературной и теплой прокатке в других работах [5 – 8]. Это связано с неоднородностью распределения напряжений и деформаций между поверхностью и объемом заготовки в процессе прокатки. Каждый элемент на поверхности заготовки в местах контакта с валками испытывает максимально высокие напряжения – напряжение сжатия вдоль радиуса заготовки и вдоль винтовой траектории ее движения и напряжение растяжения поперек

винтовой траектории. Деформация поверхностных объемов сопровождается генерацией моментных напряжений, градиентов скоростей деформации и направлений пластического течения. Все это приводит к тому, что верхние слои материала подвергаются более высокой пластической деформации и измельчаются значительно сильнее (рис. 1, *е*, *и*). Деформирующие напряжения в приосевой зоне заготовки ниже в $\sim 1,5$ раза, эта зона прорабатывается меньше и деформируется как при одноосной прокатке в калибрах, что приводит к вытягиванию структурных элементов (рис. 1, *г* – *з*). Из рис. 1, *г* – *и* видно, что после ПВП исчезает первоначальная «строчечность», происходит измельчение зерна и разрушение перлитных колоний. Частицы распределены более равномерно в объеме зерен и по границам, микроструктура становится более однородной. По металлографическим исследованиям средний размер глобулярных зерен в периферических зонах заготовки после ПВП составляет 1 – 4 мкм. Ширина и длина вытянутых зерен в центральной части прутка сильно варьируется. На рис. 3, *б* на примере режима III показано как изменяется твердость стали по Виккерсу по мере удаления от поверхности к центру заготовки. Видно, что на самой поверхности твердость равна 2,5 ГПа, что почти в два раза выше, чем у стали в исходном состоянии, при приближении к центру заготовки она снижается, но остается в $\sim 1,2$ раза выше исходной.

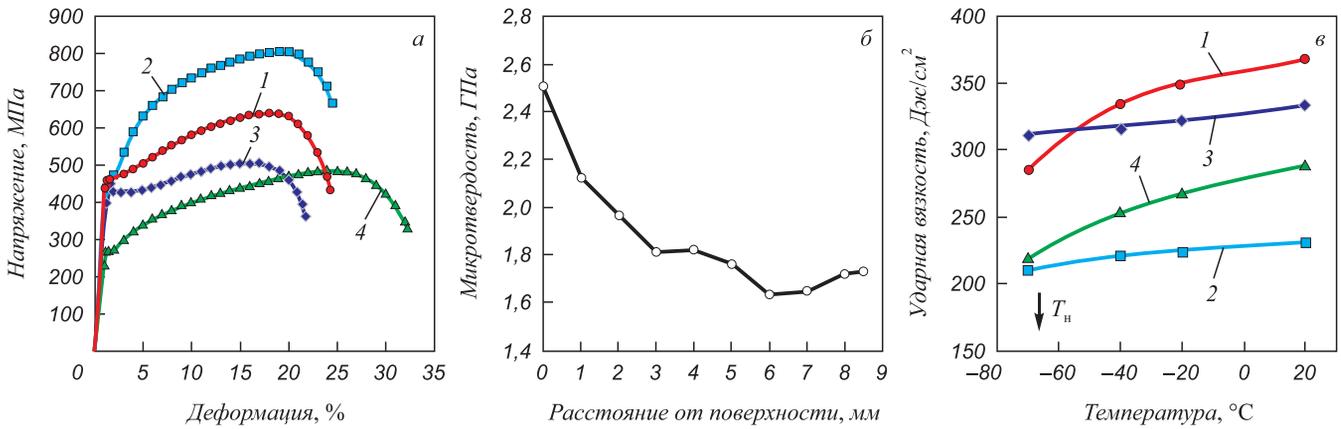


Рис. 3. Механические характеристики образцов стали 09Г2С в различных состояниях:

a – кривые деформации стали при комнатной температуре; *б* – изменение микротвердости стали в поперечном сечении от поверхности до центра прутка после ПВП по режиму III; *в* – кривые температурной зависимости ударной вязкости стали: 1 – после ПВП по режиму I, 2 – после ПВП по режиму II, 3 – после ПВП по режиму III, 4 – исходное состояние; T_n – температура изменения наклона кривых 1, 2, 4

Fig. 3. Mechanical characteristics of 09G2S steel in various states:

a – steel deformation curves at room temperature; *б* – change in steel microhardness in cross section from the surface to the bar center after CSR in mode III; *в* – curves of temperature dependence of steel impact strength: 1 – after CSR in mode I, 2 – after CSR in mode II, 3 – after CSR in mode III, 4 – initial state. T_n – temperature of change in inclination on curves 1, 2 and 4

Из общих наблюдений, полученных с помощью просвечивающей электронной микроскопии (рис. 4), следует, что дефектная структура после ПВП неоднородна, что характерно для глубокой пластической деформации и способа деформации. В тонких фольгах есть участки, где размер зерна феррита близок к $d = 1 - 3$ мкм, как на рис. 4, *a, б*, в других наблюдается субмикроструктурная структура (рис. 4, *в – e*) с размером $d \sim 0,6 - 0,8$ мкм. В ряде зерен присутствует хорошо развитая малоугловая субзеренная структура (рис. 4, *a*, центральное зерно). На рис. 4, *a, б, в, г* приведены примеры зеренной структуры стали, в которой зерна разделены большеугловыми границами. Измельчение зерна в процессе прокатки при высоких температурах обусловлено динамической рекристаллизацией [9], скорость которой снижается по мере понижения температуры. Прокатка при температурах 950, 900 и 850 °C сопровождается измельчением и растворением пластин и крупных частиц цементита [8].

Изменение механических свойств при растяжении стали после различных режимов ПВП можно проследить на рис. 3, *a* и в таблице. Видно, что все режимы ПВП приводят к упрочнению стали и примерно одинаковому (в 1,5 раза) повышению предела текучести $\sigma_{0,1}$ по сравнению с исходным состоянием и к снижению общей пластичности материала. Предел прочности σ_b увеличивается после ПВП по режимам I и II приблизительно в 1,3 и 1,6 раза соответственно, а после ПВП по режиму III – в ~1,05 раза.

Все указанные выше особенности связаны со структурными превращениями, происходящими в сталях при деформации и охлаждении [10–20]. Поперечно-винтовая прокатка по режимам I и II начиналась и заканчивалась в области ($\alpha + \gamma$). Затем образцы после ПВП

по режиму I охлаждали на воздухе до комнатной температуры. В результате медленного охлаждения ниже 727 °C зерна остаточного деформированного аустенита превращались в зерна перлита. На рис. 4, *в* представлена феррито-перлитная структура стали после режима I. Количество перлита в этом состоянии значительно меньше, чем в исходном, поскольку пересыщение матрицы углеродом ниже из-за его осаждения на дефектах деформации и границах зерен (объемная доля границ возрастает с уменьшением размера зерна). Образцы после ПВП по режиму II закаливали в холодной воде. За счет высокой скорости охлаждения отдельные зерна деформированного аустенита испытывали превращение в мартенсит или бейнит (рис. 4, *е*), которые имеют более высокие прочностные характеристики. Некоторая доля материала могла оставаться в аустенитном состоянии в виде «остаточного» аустенита. Все это, наряду с измельчением зерна, привело к значительному упрочнению стали и повышению ее предела прочности в 1,6 раза до 800 МПа (рис. 3, *a*).

Деформация в процессе ПВП по режиму III началась в двухфазной области диаграммы железо –

Механические свойства стали в различных состояниях

Mechanical properties of the steel in various states

Режим обработки	$\sigma_{0,1}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %	KCV ^{+20 °C} , Дж/см ²	KCV ^{-70 °C} , Дж/см ²	T_n , °C
Исходное	270	480	32	290	220	-40
Режим I	445	645	24	365	285	-40
Режим II	450	800	24	230	210	-40
Режим III	440	503	22	330	312	< -70

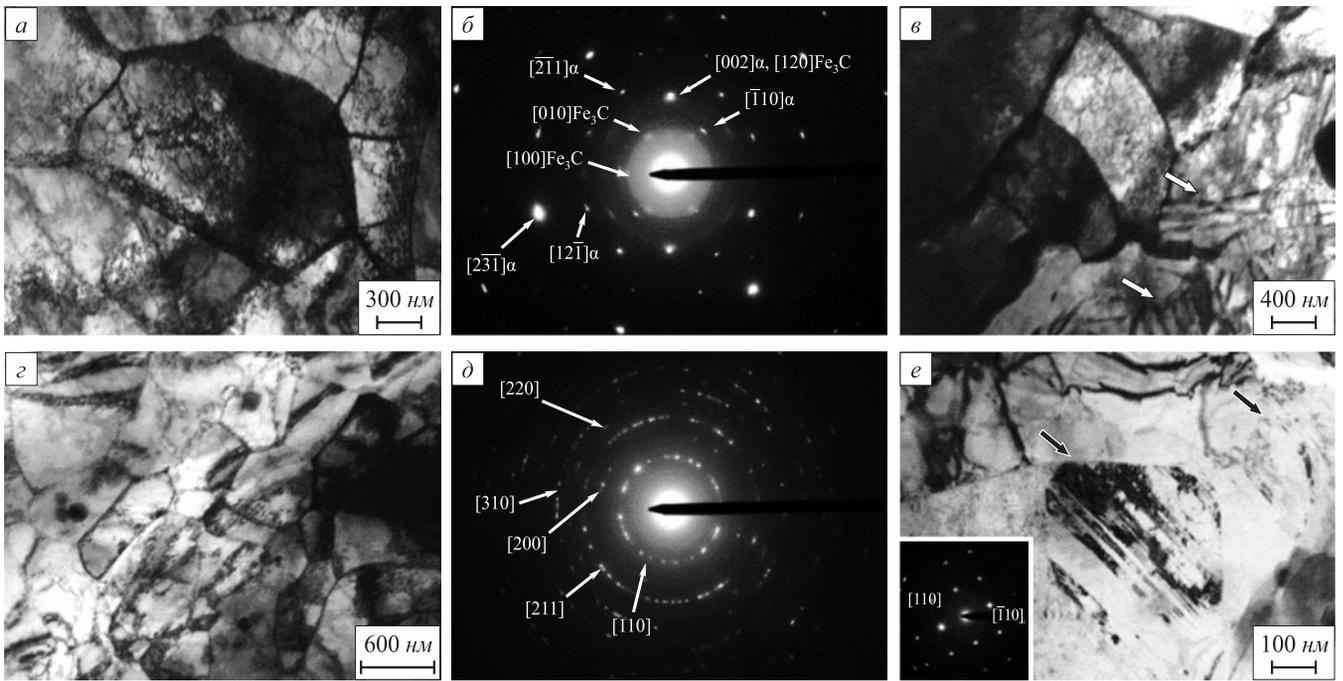


Рис. 4. Структура стали после различных режимов ПВП в поперечном сечении прутка:

a – светлопольное изображение зеренной структуры стали после ПВП по режиму *II*; *b* – микродифракционная картина к (*a*) от нескольких зерен, присутствуют зоны феррита $[320]\alpha$, $[\bar{2}10]\alpha$, $[113]\alpha$ и рефлексы цементита; *в* – области перлита (указаны белыми стрелками) в образце стали после ПВП по режиму *I*, светлое поле; *г* – зеренная структура стали после ПВП по режиму *III*, светлое поле; *д* – микродифракционная картина к (*г*), присутствуют только отражения α -фазы; *е* – область бейнита/мартенсита (указана черной стрелкой) в образце после ПВП по режиму *II*, на микродифракции зона $[001]\alpha$

Fig. 4. Steel structure after different CSR modes:

a – the bright field TEM image of grain structure of steel after CSR in mode *II*; *b* – the electron diffraction pattern to (*a*) from several grains: ferrite zones – $[320]\alpha$, $[\bar{2}10]\alpha$, $[113]\alpha$ and reflexes of cementite; *в* – perlite areas (indicated by white arrows) in the steel sample after CSR in mode *I*, the bright field TEM image; *г* – grain structure of steel after CSR in mode *III*, the bright field TEM image; *д* – electron diffraction pattern to (*г*), only reflections of α -phase; *е* – bainite/martensite area (indicated by black arrow) in the sample after CSR in mode *II*, on the electron diffraction pattern – zone $[001]\alpha$

углерод ($\alpha + \gamma$), а закончилась ниже температуры A_{r1} . Перед началом последнего этапа прокатки после выдержки при $T = 500^\circ\text{C}$ в течение 30 мин сталь находилась в феррито-перлитном состоянии, подобном состоянию после режима *I*. Нагрев и прокатка при указанной температуре привели к уменьшению перлитной составляющей, дроблению и разрушению цементитных пластин в зонах перлита, увеличению плотности дефектов и уменьшению содержания углерода в матрице по сравнению с режимом *I*. Это сформировало более однородную феррито-цементитную структуру с более низкими прочностными свойствами (рис. 3, *a*, кривая 3) по сравнению с исходной структурой и структурой после ПВП по режимам *I* и *II* (рис. 3, *a*, кривые 1, 2, 4).

На рис. 3, *в* представлены температурные зависимости показателя ударной вязкости KCV стали в различных состояниях, а в таблице – его значения при температурах 20 и -70°C . Самым эффективным в плане повышения ударной вязкости при низких температурах оказался режим *III*. В образцах стали после ПВП по режиму *III* значение $KCV^{-70^\circ\text{C}}$ выше, чем в других образцах, а критическая температура T_n , соответствующая

изменению наклона на кривых $KCV(T)$, находится ниже -70°C .

Для анализа и сравнения характера разрушения при ударном изгибе исходных образцов стали и после ПВП по режиму *III* на рис. 5 приведены кривые ударного нагружения в координатах «нагрузка (F) – прогиб (S)» с обозначенными на них показателями нагрузки, которые традиционно используются при описании процессов разрушения [21 – 23].

Более качественному рассмотрению процессов разрушения и их зависимости от температуры или деформационной обработки способствует совместный анализ диаграмм разрушения и фрактур в образцах Шарпи. В связи с этим, на рис. 6 приведены изображения структуры в зонах долома, выявленных на поверхностях разрушения образцов стали в исходном состоянии и после ПВП по режиму *III* с помощью растровой сканирующей микроскопии. В работе [23] показано, что зона долома наиболее информативна при анализе вязкости разрушения материалов, так как она является последней зоной, через которую проходит магистральная трещина. В ней наблюдаются самые высокие значения коэффициента интенсивности

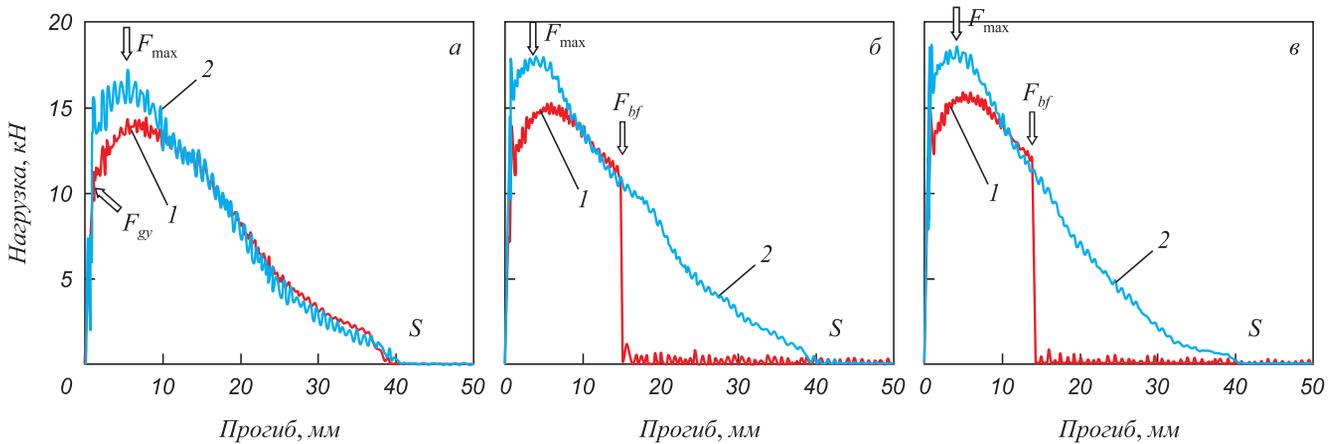


Рис. 5. Диаграммы ударного нагружения образцов стали при различных температурах, °С:

a – 20, *б* – –40, *в* – –70; *1* – исходное состояние, *2* – после ПВП по режиму III; F_{gy} – нагрузка, соответствующая началу общей текучести; F_{max} – максимальная нагрузка; F_{bf} – нагрузка начала нестабильного хрупкого разрушения

Fig. 5. Impact loading diagrams of steel samples at different temperatures:

a – 20 °С, *б* – –40 °С, *в* – –70 °С; curve *1* – initial state, curve *2* – after CSR in mode III; F_{gy} – load corresponding to the total yield beginning; F_{max} – maximum load; F_{bf} – load of the beginning of unstable brittle fracture

напряжений K_1 и наибольшие пластические деформации. Кривые разрушения *1* и *2* на первой стадии до точки F_{gy} (рис. 5, *a* – *в*) описывают упругопластический изгиб образца без формирования магистральной трещины. Тангенс угла наклона α кривых на этой стадии не зависит от температуры и деформационной обработки ПВП и равен тангенсу угла наклона на кривых разрушения других сталей с феррито-бейнитной структурой 05Г2СФ и 32Г2Р, $\text{tg} \alpha \approx 10$ кН/мм [22]. Считается [21, 22], что на участке диаграммы F_{gy} – F_{max} происходит зарождение магистральной трещины, площадь под восходящей кривой ударного нагружения равна работе зарождения трещины A_3 . Из рис. 5, *a* – *в* наглядно видно, что работа зарождения трещины в стали в исходном состоянии (кривые *1*) и после ПВП практически не зависит от температуры испытания. Величина A_3 в исходном образце примерно в 1,16 раза ниже, чем в стали после ПВП по режиму III (кривые *2*).

Участки диаграмм F_{max} – *S* на рис. 5, *a* – *в* описывают распространение магистральной трещины, которое сопровождается макропластической деформацией, изгибом и разрушением образца. Площадь под ниспадающей частью кривой нагружения равна работе распространения трещины A_p , а полная работа разрушения образца $A = A_3 + A_p$. На кривых *1*, полученных при ударном изгибе исходных образцов стали при температурах –40 и –70 °С, имеются особенности. Осциллирующее поведение кривых при достижении нагрузки F_{bf} заканчивается срывом или релаксацией нагрузки за счет хрупкого разрушения объемов материала, причем это происходит при примерно одинаковой величине прогиба *S*. Таким образом, анализ кривых ударного изгиба также свидетельствует о повышении вязкости разрушения образцов стали после ПВП по режиму III.

Это следует так же из сравнения структуры в зонах долома (рис. 6), рассмотренных выше образцов Шарпи. На рис. 6, *a* – *в* представлены поверхности разрушения образцов стали в исходном состоянии при понижении температуры. Видно, что вязко-хрупкий характер разрушения образцов при комнатной температуре изменяется на хрупкий при температурах –40 и –70 °С, появляются фасетки транскристаллитного скола и квазихрупкие трещины (рис. 6, *б*, *в*). В образцах стали после ПВП по режиму III фасетки хрупкого скола отсутствуют, на изломах при всех температурах присутствуют ямки и широко раскрытые трещины, что указывает на вязкий характер их раскрытия.

Выводы

Показано, что все режимы ПВП, изученные в работе, приводят к повышению предела текучести стали при незначительном снижении общей пластичности материала. В образцах стали после ПВП по режимам *I* и *II* наблюдается повышение предела прочности в 1,3 и 1,6 раза соответственно по сравнению с исходным состоянием. Основными факторами упрочнения являются измельчение зерна и наличие перлитной и бейнитной составляющих в структуре прокатанных материалов.

Образцы стали после ПВП по режиму III показывают более высокую сопротивляемость хрупкому разрушению в температурном интервале $20 \div -70$ °С, чем исходные образцы. Повышение ударной вязкости очевидно связано с более однородной структурой проката, не содержащей (или содержащей в малых количествах) концентраторов напряжений, таких как крупные пластины цементита или бейнита (мартенсита), которые являются источниками хрупких трещин при высокоскоростном ударном изгибе.

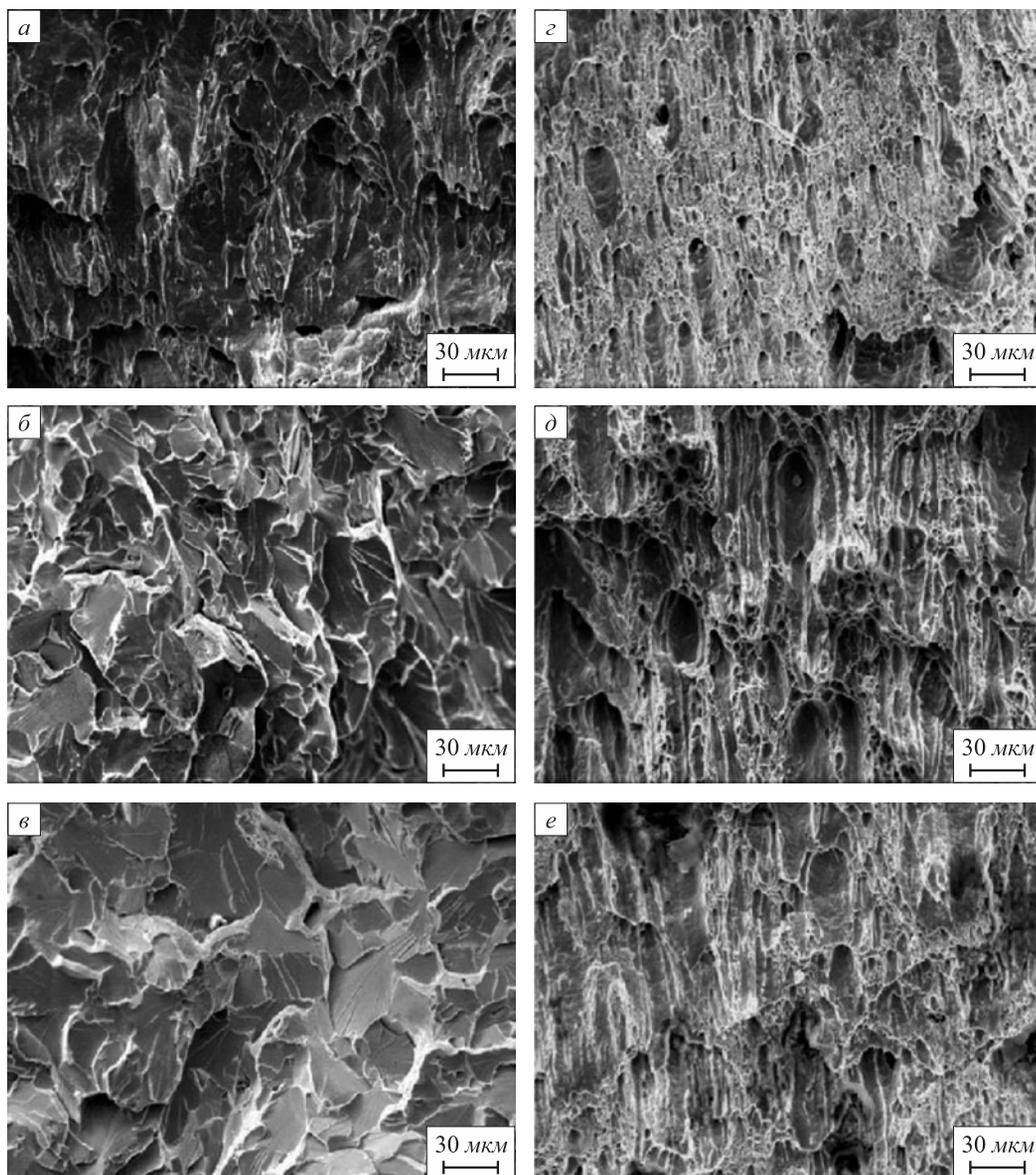


Рис. 6. Области долома на фрактурах образцов Шарпи:
 а – в – сталь в исходном состоянии, температуры 20, –40, –70 °С соответственно;
 z – e – после ПВП по режиму III, температуры 20, –40, –70 °С соответственно

Fig. 6. Breakage regions on fractures of the Charpy specimens:
 а – в – steel in initial state, temperature 20, –40 and –70 °С;
 z – e – after CSR in mode III, temperature 20, –40 and –70 °С

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Рыбин В.В., Малышевский В.А., Хлусова Е.И. Структура и свойства хладостойких сталей для конструкций северного исполнения // Вопросы материаловедения. 2006. № 1 (45). С. 24–44.
2. Горьнин И.В., Рыбин В.В., Малышевский В.А., Хлусова Е.И. Хладостойкие стали для технических средств освоения арктического шельфа // Вопросы материаловедения. 2009. № 3 (59). С. 108–126.
3. Чжао Ф., Чжао Л. Бейнитные стали с ультранизким содержанием углерода и перспективы их применения // Вопросы материаловедения. 2008. № 1 (53). С. 52–61.
4. Tian Y., Wang H.T., Wang Z.D., Misra R.D.K., Wang G.D. Microstructural evolution and the precipitation behavior in X90 linepipe steel during isothermal processing // Journal of Materials Engineering and Performance. 2018. Vol. 27. No. 4. P. 1494–1504. <https://doi.org/10.1007/s11665-018-3197-x>
1. Rybin V.V., Malyshevskii V.A., Khlusova E.I. Structure and properties of cold resistant steels for northern operating. *Voprosy materialovedeniya*. 2006, no. 1 (45), pp. 24–44. (In Russ.).
2. Gorynin I.V., Rybin V.V., Malyshevskii V.A., Khlusova E.I. Cold-resistant steels for Arctic shelf development equipment. *Voprosy materialovedeniya*. 2009, no. 3 (59), pp. 108–126. (In Russ.).
3. Chzhao F., Chzhao L. Bainitic steels with ultra-low carbon content and prospects for their application. *Voprosy materialovedeniya*. 2008, no. 1 (53), pp. 52–61. (In Russ.).
4. Tian Y., Wang H.T., Wang Z.D., Misra R.D.K., Wang G.D. Microstructural evolution and the precipitation behavior in X90 linepipe steel during isothermal processing. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2018, vol. 27, no. 4, pp. 1494–1504. <https://doi.org/10.1007/s11665-018-3197-x>

5. Mishin I.P., Naydenkin E.V., Ratochka I.V., Lykova O.N., Manisheva A.I. Study of the effect of combined rolling with subsequent aging on structure and mechanical properties of near β titanium alloy // AIP Conference Proceedings. 2019. Vol. 2167. Article 020230. <https://doi.org/10.1063/1.5132097>
6. Naizabekov A.B., Lezhnev S.N., Arbuz A.S. The effect of radial-shear rolling on the microstructure and mechanical properties of technical titanium // Solid State Phenomena. 2020. Vol. 299. P. 565–570. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.299.565>
7. Иванов К.В., Найденкин Е.В., Лыкова О.Н., Раточка И.В., Мишин И.П., Винокуров В.А. Эволюция структуры и механических свойств сплава ВТ6 при поперечно-винтовой прокатке и последующих деформационных и термических обработках // Известия вузов. Физика. 2017. Т. 60. № 7. С. 126–132. <https://doi.org/10.1007/s11182-017-1199-z>
8. Surikova N.S., Panin V.E., Narkevich N.A., Mishin I.P., Gordienko A.I. Formation of a multilevel hierarchical mesosubstructure by cross rolling and its influence on the mechanical behavior of austenitic steel // Physical Mesomechanics. 2018. Vol. 21. No 5. P. 430–440. <https://doi.org/10.1134/S1029959918050077>
9. Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткина Л.М. Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: МИСИС, 2005. 432 с.
10. Счастливцев В.М., Табачникова Т.И., Яковлева И.Л., Круглова А.А., Хлусова Е.И., Орлов В.В. Особенности структуры бейнита в низкоуглеродистых свариваемых сталях после термомеханической обработки // Вопросы материаловедения. 2009. № 3(59). С. 26–38.
11. Jun Hu, Lin-Xiu Du, Hui Xie, Peng Yu, Misra R.D.K. A nano-grained/ultrafine-grained low-carbon microalloyed steel processed by warm rolling // Materials Science and Engineering: A. 2014. Vol. 605. P. 186–191. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.03.064>
12. Hohenwarter A., Kapp M.W., Volker B., Renk O., Pippan R. Strength and ductility of heavily deformed pearlitic microstructures // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2017. Vol. 219. Article 012003. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/219/1/012003>
13. Li Y.J., Kang J., Zhang W.N., Liu D., Wang X.H., Yuan G., Misra R.D.K., Wang G.D. A novel phase transition behavior during dynamic partitioning and analysis of retained austenite in quenched and partitioned steels // Materials Science & Engineering: A. 2018. Vol. 710. P. 181–191. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.10.104>
14. Счастливцев В.М., Яковлева И.Л., Терещенко Н.А., Курбан В.В., Корнилов В.Л., Салганик В.М., Песин А.М. Особенности химического состава и структура низкоуглеродистых низколегированных трубных сталей после контролируемой прокатки // Металловедение и термическая обработка металлов. 2008. № 5(635). С. 3–8.
15. Ghosh S., Mula S. Thermomechanical processing of low carbon Nb-Ti stabilized microalloyed steel: Microstructure and mechanical properties // Materials Science and Engineering: A. 2015. Vol. 646. P. 218–233. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.08.072>
16. Tian J., Xu G., Liang W., Yuan Q. Effect of annealing on the microstructure and mechanical properties of low-carbon steel with ultrafine grains // Metallography, Microstructure and Analysis. 2017. Vol. 6. No. 3. P. 233–239. <https://doi.org/10.1007/s13632-017-0350-0>
17. Ravi A.M., Kumar A., Herbi M., Sietsma J., Santofimia M. J. Impact of austenite grain boundaries and ferrite nucleation on bainite formation in steels // Acta Materialia. 2020. Vol. 188. P. 424–434. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.01.065>
18. Shamsujjoha M. Evolution of microstructures, dislocation density and arrangement during deformation of low carbon lath martensitic steels // Materials Science and Engineering: A. 2020. Vol. 776. Article 139039. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139039>
19. Eres-Castellanos A., Caballero F.G., Garcia-Mateo C. Stress or strain induced martensitic and bainitic transformations during ausforming processes // Acta Materialia. 2020. Vol. 189. P. 60–72. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.03.002>
5. Mishin I.P., Naydenkin E.V., Ratochka I.V., Lykova O.N., Manisheva A.I. Study of the effect of combined rolling with subsequent aging on structure and mechanical properties of near β titanium alloy. AIP Conference Proceedings. 2019, vol. 2167, article 020230. <https://doi.org/10.1063/1.5132097>
6. Naizabekov A.B., Lezhnev S.N., Arbuz A.S. The effect of radial-shear rolling on the microstructure and mechanical properties of technical titanium. Solid State Phenomena. 2020, vol. 299, pp. 565–570. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.299.565>
7. Ivanov K.V., Naidenkin E.V., Lykova O.N., Ratochka I.V., Mishin I.P., Vinokurov V.A. Structure evolution and mechanical properties of a Ti-6Al-4V alloy during helical rolling and subsequent deformation and heat treatments. Russian Physics Journal. 2017, vol. 60, no. 7, pp. 1226–1232. <https://doi.org/10.1007/s11182-017-1199-z>
8. Surikova N.S., Panin V.E., Narkevich N.A., Mishin I.P., Gordienko A.I. Formation of a multilevel hierarchical mesosubstructure by cross rolling and its influence on the mechanical behavior of austenitic steel. Physical Mesomechanics. 2018, vol. 21, no. 5, pp. 430–440. <https://doi.org/10.1134/S1029959918050077>
9. Gorelik S.S., Dobatkin S.V., Kaputkina L.M. Recrystallization of Metals and Alloys. Moscow: NUST “MISIS”, 2005, 432 p. (In Russ.).
10. Schastlivtsev V.M., Tabachnikova T.I., Yakovleva I.L., Kruglova A.A., Khlusova E.I., Orlov V.V. Features of bainite structure in low-carbon welded steels after thermomechanical treatment. Voprosy materialovedeniya. 2009, no. 3 (59), pp. 26–38. (In Russ.).
11. Jun Hu, Lin-Xiu Du, Hui Xie, Peng Yu, Misra R.D.K. A nano-grained/ultrafine-grained low-carbon microalloyed steel processed by warm rolling. Materials Science and Engineering: A. 2014, vol. 605, pp. 186–191. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.03.064>
12. Hohenwarter A., Kapp M.W., Volker B., Renk O., Pippan R. Strength and ductility of heavily deformed pearlitic microstructures. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2017, vol. 219, article 012003. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/219/1/012003>
13. Li Y.J., Kang J., Zhang W.N., Liu D., Wang X.H., Yuan G., Misra R.D.K., Wang G.D. A novel phase transition behavior during dynamic partitioning and analysis of retained austenite in quenched and partitioned steels. Materials Science & Engineering: A. 2018, vol. 710, pp. 181–191. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.10.104>
14. Schastlivtsev V.M., Yakovleva I.L., Tereshchenko N.A., Kurban V.V., Kornilov V.L., Salganik V.M., Pesin A.M. Main structural factors of strengthening of low-carbon low-alloy pipe steels after controlled rolling. Metal Science and Heat Treatment. 2009, vol. 51, no. 1-2, pp. 40–44.
15. Ghosh S., Mula S. Thermomechanical processing of low carbon Nb-Ti stabilized microalloyed steel: Microstructure and mechanical properties. Materials Science and Engineering: A. 2015, vol. 646, pp. 218–233. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.08.072>
16. Tian J., Xu G., Liang W., Yuan Q. Effect of annealing on the microstructure and mechanical properties of low-carbon steel with ultrafine grains. Metallography, Microstructure and Analysis. 2017, vol. 6, no. 3, pp. 233–239. <https://doi.org/10.1007/s13632-017-0350-0>
17. Ravi A.M., Kumar A., Herbi M., Sietsma J., Santofimia M.J. Impact of austenite grain boundaries and ferrite nucleation on bainite formation in steels. Acta Materialia. 2020, vol. 188, pp. 424–434. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.01.065>
18. Shamsujjoha M. Evolution of microstructures, dislocation density and arrangement during deformation of low carbon lath martensitic steels. Materials Science and Engineering: A. 2020, vol. 776, article 139039. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139039>
19. Eres-Castellanos A., Caballero F.G., Garcia-Mateo C. Stress or strain induced martensitic and bainitic transformations during ausforming processes. Acta Materialia. 2020, vol. 189, pp. 60–72. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.03.002>

20. Яковлева С.П., Махарова С.Н., Борисова М.З. Структура, свойства и особенности разрушения низколегированной стали в субмикроструктурном состоянии // *Металлы*. 2006. № 4. С. 71–78.
21. Фарбер В.М., Хотинов В.А., Морозова А.Н., Лежнин Н.В., Мартин Т. Диагностика изломов и энергоемкости вязкого разрушения при инструментальных испытаниях на ударный изгиб // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2015. № 6. С. 22–25.
22. Хотинов В.А., Фабер В.М., Морозова А.Н. Оценка уровня вязкости трубных сталей с помощью диаграмм ударного разрушения // *Диагностика, ресурс и механика материалов и конструкций*. 2015. № 2. С. 57–66.
23. Фабер В.М., Хотинов В.А., Морозова А.Н., Селиванова О.В., Полухина О.Н., Карабаналов М.С. Исследование области долома в образцах Шарпи высоковязкой стали 08Г2Б // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2018. № 6 (756). С. 11–15. <https://doi.org/10.1007/s11041-018-0282-6>
20. Yakovleva S.P., Makharova S.N., Borisova M.Z. Structure, properties and fracture features of low alloy steel in submicrocrystalline state. *Metally*. 2006, no. 4, pp. 71–78. (In Russ.).
21. Farber V.M., Khotinov V.A., Morozova A.N., Lezhnin N.V., Martin T. Diagnosis of fractures and energy intensity of viscous fracture during instrumental tests for impact bending. *Metal Science and Heat Treatment*. 2015, vol. 57, no. 5-6, pp. 329–333.
22. Khotinov V.A., Faber V.M., Morozova A.N. Evaluating the toughness of pipe steels by impact fracture curves. *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*. 2015, no. 2, pp. 57–66. (In Russ.).
23. Faber V.M., Khotinov V.A., Morozova A.N., Selivanova O.V., Polukhina O.N., Karabanalov M.S. Study of the breakage region of high ductility steel 08G2B Charpy specimen fracture. *Metal Science and Heat Treatment*. 2018, vol. 60, no. 5-6, pp. 348–353. <https://doi.org/10.1007/s11041-018-0282-6>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Наталья Сергеевна Сурикова, д.ф.-м.н., доцент, старший научный сотрудник

Илья Викторович Власов, к.т.н., научный сотрудник лаборатории физической мезомеханики и неразрушающих методов контроля, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
E-mail: good0@yandex.ru

Людмила Сергеевна Деревягина, д. ф.-м. н., ведущий научный сотрудник, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
E-mail: lsd@ispms.tsc.ru

Антонина Ильдаровна Гордиенко, к.т.н., научный сотрудник, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
E-mail: mirantil@sibmail.com
ORCID: 0000-0002-4361-8906

Наталья Аркадьевна Наркевич, к.т.н., старший научный сотрудник, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
E-mail: natnark@list.ru

Natal'ya S. Surikova, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Assist. Prof., Senior Researcher

I'lya V. Vlasov, Cand. Sci. (Eng.), Research Associate of the Laboratory of Physical Mesomechanics and Non-Destructive Testing, Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS
E-mail: good0@yandex.ru

Lyudmila S. Derevyagina, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Leading Researcher, Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS
E-mail: lsd@ispms.tsc.ru

Antonina I. Gordienko, Cand. Sci. (Eng.), Research Associate, Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS
E-mail: mirantil@sibmail.com
ORCID: 0000-0002-4361-8906

Natal'ya A. Narkevich, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS
E-mail: natnark@list.ru

Поступила в редакцию 10.03.2020
После доработки 27.03.2020
Принята к публикации 25.12.2020

Received 10.03.2020
Revised 27.03.2020
Accepted 25.12.2020



УДК 669.168

DOI 10.17073/0368-0797-2021-1-38-45



ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$

А. А. Акбердин, А. С. Ким, Р. Б. Султангазиев

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева (Республика Казахстан, 100009, Караганда, ул. Ермакова, 63)

Аннотация. С использованием метода планирования эксперимента на симплексе изучено поверхностное натяжение расплавов системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$. Исследован локальный участок указанной системы, охватывающий процессы производства ферросилиция, силикохрома, цементного клинкера, керамики, стекла, ситталов и др. Содержание оксидов в нем составляло, % (по массе): 9,8 – 52,0 CaO; 0 – 70,4 SiO_2 ; 0 – 51,5 Al_2O_3 и 0 – 20,0 B_2O_3 . Создана математическая модель зависимости поверхностного натяжения от состава расплавов и построены диаграммы в виде сечений тетраэдра по B_2O_3 . Найдено, что в базовой для металлургии системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ расплавы с высоким значением поверхностного натяжения примыкают к бинарной стороне $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ в районе кристаллизации алюминатов кальция, имеющих малые размеры, высокой заряд и сильную по этой причине связь с объемом расплава. С вводом SiO_2 поверхностное натяжение расплавов падает из-за образования крупных алюмокремниевых образований типа $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]^{2-}$, группировок $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ ранкинита, кольцевого комплексного аниона $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ псевдоволластонита. Усложнение анионов за счет полимеризации ведет к падению поверхностного натяжения из-за уменьшения отношения заряда последних к радиусу и, следовательно, силы связи с катионами. Ввод борного ангидрида вызывает снижение поверхностного натяжения расплавов $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, что можно объяснить переходом бора при высоких температурах из четырех (BO_4^{5-}) в трех (BO_3^{3-}) координированное по кислороду состояние. Образовавшиеся плоские треугольники BO_3^{3-} или комплексы с их участием слабо связаны с объемом расплава, вытесняются на поверхность и снижают поверхностное натяжение. В наибольшей мере это сказывается на основных алюминатных расплавах, чем на кислых. Последнее объяснено близостью капиллярной активности бор- и кремнекислородных анионов. Экспериментально с применением метода лежащей капли изучены поверхностные явления между продуктами доменной плавки титаномagnetитовых железных руд. Отмечено, что самые высокие силы сцепления (работа адгезии) имеют место между шлаком и греналью (чугун с повышенным содержанием титана и кремния), что и является причиной потерь металла на выпуске со шлаками при переработке таких руд. Загруженный в доменную печь бор (в виде природных руд) в восстановительных условиях перераспределяется между чугуном, греналью и шлаком. Опытами установлено, что присутствие бора в последних на уровне микроконцентраций снижает работу адгезии с 688 до 436 МН/м (на 37 %). Промышленными опытами показано, что это способствовало снижению потерь ценного ванадийсодержащего чугуна со шлаками в 1,2 – 1,5 раза при одновременном улучшении показателей плавки.

Ключевые слова: бор, анионы, заряд, поверхностное натяжение, математическая модель, диаграммы

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке РК, проект AP05130325.

Для цитирования: Акбердин А.А., Ким А.С., Султангазиев Р.Б. Поверхностное натяжение расплавов системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 1. С. 38–45. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-1-38-45>

SURFACE TENSION OF MELTS OF $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ SYSTEM

A. A. Akberdin, A. S. Kim, R. B. Sultangaziev

Abishev Chemical-Metallurgical Institute (63, Ermekova str., Karaganda 100009, Republic of Kazakhstan)

Abstract. Using the method of experiment planning by simplex, the surface tension of the melts of $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ system was researched. The local part of the system was explored which covered the process of ferrosilicon, silicochrome, cement clinker, ceramics, glass, and sittals production. The amount of oxides in it was (%): 9.8 – 52.0 CaO; 0 – 70.4 SiO_2 ; 0 – 51.5 Al_2O_3 and 0 – 20 B_2O_3 . A mathematical model of surface tension dependence on the melts composition has been created and diagrams in the form of tetrahedron sections in B_2O_3 have been constructed. It was found that, in the $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ system, which is basic for metallurgy, melts with a high surface tension adjoin the binary side of $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ in the area of calcium aluminates crystallization which have small sizes, high charge and due to this bond to melt volume. With the introduction of SiO_2 , σ of melts decreases due to the formation of large aluminosilicon formations of the $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]^{2-}$ type, rankinite groups $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, and ring complex $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ pseudo-wollastonite anion. The complication of anions due to polymerization leads to a drop of surface tension because of a decrease in charge ratio of the latter to the radius and, consequently, the strength of bond with cations. Boron anhydride injection causes a decrease in surface tension of melts $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ which can be explained by boron transition at high temperature from four oxygen-coordinated (BO_4^{5-}) to three oxygen-coordinated state (BO_3^{3-}). Formed flat triangles BO_3^{3-} or complexes with them are loosely related to the melt's volume, they are forced out to the surface and reduce surface tension. Mostly this affects the main aluminate melts, rather than acid ones. The latter can be explained by the closeness of the capillary activity of boron – and silicon-oxygen anions. The surface phenomena between the products of blast-furnace smelting of titanomagnetite iron ores have been studied experimentally using the method of lying drop. It was noted that the highest adhesion forces (work of adhesion) take place between slag

and grenal (cast iron with a high titanium and silicon content), which is the reason for the loss of metal at the outlet with slags during the processing of such ores. Boron loaded into the blast furnace (in the form of natural ores) is redistributed under reduction conditions between cast iron, grenal and slag. Experiments have shown that the presence of boron in slag at the level of microconcentrations reduces the work of adhesion from 688 to 436 MN/m (by 37 %). Industrial experiments have shown that this helped to reduce the loss of valuable vanadium-containing cast iron with slags by 1.2 – 1.5 times with a simultaneous improvement in smelting performance.

Keywords: boron, anions, charge, surface tension, mathematical model, diagram

Funding. The work was financially supported by the Republic of Kazakhstan, project AR05130325.

For citation: Akberdin A.A., Kim A.S., Sultangaziev R.B. Surface tension of melts of CaO–SiO₂–Al₂O₃–B₂O₃ system. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 1, pp. 38–45. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-1-38-45>

ВВЕДЕНИЕ

Поверхностное натяжение – одна из важнейших характеристик вещества. Оно определяет капиллярное давление, краевой угол смачивания, адсорбцию, электрокапиллярный эффект, работу образования критического зародыша новой фазы, длину капиллярных волн на поверхности жидкости, упругость жидких пленок, охватывая как природные, так и технологические процессы.

Для расчета поверхностных свойств жидких металлов и сплавов предложено применять термодинамические теории поверхностного натяжения [1, 2]. Однако при использовании таких подходов исследователи сталкиваются с нехваткой необходимых термодинамических данных (молярный объем, активности, парциальные молярные площади компонентов). Для решения этой проблемы создаются различные базы данных термодинамических свойств веществ. Одна из них основана на результатах Европейской ассоциации ученых по термодинамическим свойствам веществ Scientific Group of Thermodata Europe (SGTE) [3 – 6].

Для расчета поверхностного натяжения предложено применять также теорию размерностей [7 – 11], но метод требует использования экспериментальных данных, что переводит его в разряд полужемпирических и снижает точность. В работе [12] рекомендована формула для расчета поверхностного натяжения шлака

$$\sigma_{\text{ш}} = \sum N_i \sigma_i,$$

где $\sigma_{\text{ш}}$ – поверхностное натяжение шлака, Н/м; N_i – молярная доля i -го компонента шлакового расплава; σ_i – коэффициент поверхностного натяжения i -го компонента шлакового расплава, Н/м.

Однако было установлено, что применение правила аддитивности часто дает отличные от экспериментальных данных результаты и поэтому предпочтительно воспользоваться опытными данными [13].

Целью данной работы являлось создание математической модели поверхностного натяжения расплавов системы CaO–SiO₂–Al₂O₃–B₂O₃ на основании экспериментальных исследований и ее графической интерпретации в виде диаграмм. Интерес к этой системе обусловлен тем, что наличие бора в металлах, стеклах,

удобрениях, керамике, металлургических шлаках даже в малых дозах существенно улучшает их эксплуатационные характеристики [14 – 16].

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для изучения поверхностного натяжения применяли метод максимального давления в газовом пузырьке [17]. В качестве рабочего газа использовали гелий высокой чистоты, который продували через молибденовый капилляр «ножовой» заточки внутренним диаметром 4 мм со скоростью 1 – 2 пузырька в минуту. Ошибка измерения не превышала $\pm 1,5$ %. Температуру в рабочем пространстве печи фиксировали вольфрам-рениевой термопарой ВР-5/20, которую периодически проверяли по температурам плавления чистых металлов. Контролировали воспроизводимость опытов в каждой точке по данным не менее чем трех экспериментов через вычисление дисперсии и среднеквадратичной ошибки. При выходе последней за оцениваемые по математическим критериям пределы выявляли причины и замеры повторяли.

Опыты математически планировали. Использовали метод планирования на симплексе, позволяющий получать математические модели и строить диаграммы «состав – свойство» [18]. В этом методе вид аппроксимирующего полинома задается заранее, а степень полинома устанавливается в зависимости от ожидаемой сложности поверхности отклика. Для изучаемой четырехкомпонентной системы CaO–SiO₂–Al₂O₃–B₂O₃ выбран полином четвертой степени, что потребовало постановки 35 опытов в строго определенных точках симплекса (тетраэдра). Опыты проводили при 1873 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Матрица планирования эксперимента представлена в табл. 1. В ней даны составы всех 35 точек плана. Изучался локальный участок системы CaO–SiO₂–Al₂O₃–B₂O₃, в графическом изображении представляющий тетраэдр с вершинами y_1 , y_2 , y_3 и y_4 (рис. 1, табл. 1). Первая вершина (y_1) располагалась на бинарной стороне CaO–Al₂O₃ в точке кристаллизации двенадцатикальциевого семиалюмината ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) с координатами, % (по массе): 48,48 CaO и 51,52 Al₂O₃. Вторая

Матрица планирования эксперимента для системы CaO–SiO₂–Al₂O₃–B₂O₃

Table 1. Matrix of the experiment planning for CaO–SiO₂–Al₂O₃–B₂O₃ system

Номер п/п	Состав шлага								Индекс шлага
	в кодовом масштабе, доли единиц				% (по массе)				
	x_1	x_2	x_3	x_4	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	
1	1	0	0	0	48,48	–	51,52	–	y_1
2	0	1	0	0	52,00	48,00	–	–	y_2
3	0	0	1	0	9,80	70,40	19,80	–	y_3
4	0	0	0	1	30,40	33,60	16,00	20	y_4
5	1/2	1/2	0	0	50,24	24,00	25,76	–	y_{12}
6	1/2	0	1/2	0	29,14	35,20	35,66	–	y_{13}
7	1/2	0	0	1/2	39,44	16,80	33,76	10	y_{14}
8	0	1/2	1/2	0	30,90	59,20	9,90	–	y_{23}
9	0	1/2	0	1/2	41,20	40,80	8,00	10	y_{24}
10	0	0	1/2	1/2	20,10	52,00	17,90	10	y_{34}
11	3/4	1/4	0	0	49,36	12,00	38,64	–	y_{112}
12	3/4	0	1/4	0	38,81	17,60	43,59	–	y_{113}
13	3/4	0	0	1/4	43,96	8,40	42,64	5	y_{114}
14	0	3/4	1/4	0	41,45	53,60	4,95	–	y_{223}
15	0	3/4	0	1/4	46,60	44,40	4,00	5	y_{224}
16	0	0	3/4	1/4	14,95	61,20	18,85	5	y_{334}
17	1/4	3/4	0	0	51,12	36,00	12,88	–	y_{1222}
18	1/4	0	3/4	0	19,47	52,80	27,73	–	y_{1333}
19	1/4	0	0	3/4	34,92	25,20	24,88	15	y_{1444}
20	0	1/4	3/4	0	20,35	64,80	14,85	–	y_{2333}
21	0	1/4	0	3/4	35,80	37,20	12,00	15	y_{2444}
22	1/2	1/4	1/4	0	25,25	42,80	16,95	15	y_{3444}
23	0	0	1/4	3/4	39,69	29,60	30,71	–	y_{1123}
24	1/2	1/4	0	1/4	44,84	20,40	29,76	5	y_{1124}
25	1/2	0	1/4	1/4	34,29	26,00	34,71	5	y_{1134}
26	0	1/2	1/4	1/4	36,05	50,00	8,95	5	y_{2234}
27	1/4	1/2	1/4	0	40,57	41,60	17,83	–	y_{1223}
28	1/4	1/2	0	1/4	45,72	32,40	16,88	5	y_{1224}
29	1/4	0	1/2	1/4	24,62	43,60	26,78	5	y_{1334}
30	0	1/4	1/2	1/4	25,50	55,60	13,90	5	y_{2334}
31	1/4	1/4	1/2	0	30,02	47,20	22,78	–	y_{1233}
32	1/4	1/4	0	1/2	40,32	28,80	20,88	10	y_{1244}
33	1/4	0	1/4	1/2	29,77	34,40	25,83	10	y_{1344}
34	0	1/4	1/4	1/2	30,65	46,40	12,95	10	y_{2344}
35	1/4	1/4	1/4	1/4	35,17	38,00	21,83	5	y_{1234}

(y_2) – на бинарной стороне CaO–SiO₂ между ранкинито-
 том (3CaO·2SiO₂) и псевдоволластонитом (α CaO·SiO₂)
 с координатами, % (по массе): 52 CaO и 48 SiO₂. Третья
 (y_3) – в точке кристаллизации тройной эвтектики
 с координатами, % (по массе): 9,8 CaO, 19,8 Al₂O₃
 и 70,4 SiO₂. Четвертая (y_4) находилась в объеме тетра-

эдра и содержала, % (по массе): 30,4 CaO, 33,6 SiO₂,
 16 Al₂O₃ и 20 B₂O₃.

В исследованной области содержание оксидов
 находилось в следующих пределах, % (по массе):
 9,8 – 52 CaO; 0 – 70,4 SiO₂; 0 – 51,5 Al₂O₃ и 0 – 20 B₂O₃,
 охватывая процессы производства ферросилиция, си-

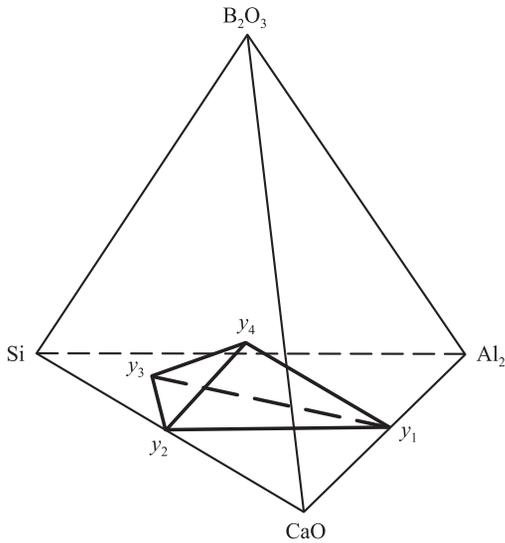


Рис. 1. Исследованный локальный симплекс y_1, y_2, y_3, y_4 в четверной системе CaO–SiO₂–Al₂O₃–B₂O₃

Fig. 1. Investigated local simplex y_1, y_2, y_3, y_4 in the quaternary system CaO–SiO₂–Al₂O₃–B₂O₃

ликохрома, цементного клинкера, керамики, стекла, ситталов и т. д.

Опытные шлаки готовили из химически чистых реактивов после их прокалки и сплавления в нужных пропорциях. Применение метода планирования на симплексе требует приготовления проб, по химическому составу в точности соответствующих плану (см. табл. 1). Для снижения возможных ошибок при прокалке, сплавлении и взвешивании готовили шлаки только четырех вершин y_1, y_2, y_3 и y_4 . Остальные пробы получали встречной шихтовкой этих вершин, проверяя в последующем их химический состав.

Применение метода планирования на симплексе [18] позволило получить уравнение зависимости поверхностного натяжения (σ) от состава расплавов следующего вида:

$$\begin{aligned} \sigma = & 603x_1 + 484x_2 + 370x_3 + 331x_4 + 34x_1x_2 + \\ & + 58x_1x_3 - 28x_1x_4 + 76x_2x_3 + 30x_2x_4 - 2x_3x_4 - \\ & - 98,7x_1x_2(x_1 - x_2) + 77,3x_1x_3(x_1 - x_3) - \\ & - 106,7x_1x_4(x_1 - x_4) - 160x_2x_3(x_2 - x_3) - \\ & - 184x_2x_4(x_2 - x_4) - 2,7x_3x_4(x_3 - x_4) + \\ & + 77,3x_1x_2(x_1 - x_2)^2 + 88x_1x_3(x_1 - x_3)^2 - \\ & - 442,7x_1x_4(x_1 - x_4)^2 - 16x_2x_3(x_2 - x_3)^2 + \\ & + 40x_2x_4(x_2 - x_4)^2 + 8x_3x_4(x_3 - x_4)^2 + 170,7x_2x_3 + \\ & + 1688x_1^2x_2x_3 - 4941,3x_1^2x_3x_4 + 760x_2^2x_3x_4 - \\ & - 253,3x_1x_2^2x_3 - 4250,7x_1x_2^2x_4 + 906,7x_1x_3^2x_4 + \\ & + 898,7x_2x_3^2x_4 - 200x_1x_2x_3^2 + 541,3x_1x_2x_4^2 + \\ & + 2488x_1x_3x_4^2 - 1498,7x_2x_3x_4^2 + 4330,7x_1x_2x_3x_4, \quad (1) \end{aligned}$$

где x_i – концентрация i -го псевдокомпонента в шлаке, доли единиц по табл. 1.

Пересчет состава шлака из координат псевдокомпонентов в массовые проценты производится по формулам:

$$\text{CaO} = 48,48x_1 + 52x_2 + 9,8x_3 + 30,4x_4; \quad (2)$$

$$\text{SiO}_2 = 48x_2 + 70,4x_3 + 33,6x_4; \quad (3)$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 51,52x_1 + 19,8x_3 + 16x_4; \quad (4)$$

$$\text{B}_2\text{O}_3 = 20x_4. \quad (5)$$

При нахождении σ по выражению (1) система уравнений (2) – (5) в общем виде решается относительно x_1, x_2, x_3 и x_4 :

$$\begin{aligned} x_1 = & -1,077 \cdot 10^{-2} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + 1,516 \cdot 10^{-2} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \\ & - 4,892 \cdot 10^{-3} \cdot \text{SiO}_2 + 4,516 \cdot 10^{-3} \cdot \text{CaO}; \quad (6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x_2 = & -1,686 \cdot 10^{-2} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 - 1,622 \cdot 10^{-2} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \\ & + 2,162 \cdot 10^{-3} \cdot \text{SiO}_2 + 1,723 \cdot 10^{-2} \cdot \text{CaO}; \quad (7) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x_3 = & -1,237 \cdot 10^{-2} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + 1,106 \cdot 10^{-2} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \\ & + 1,273 \cdot 10^{-2} \cdot \text{SiO}_2 - 1,175 \cdot 10^{-2} \cdot \text{CaO}; \quad (8) \end{aligned}$$

$$x_4 = 5 \cdot 10^{-2} \cdot \text{B}_2\text{O}_3. \quad (9)$$

Зная химический состав (CaO, SiO₂ и др.) исследуемого шлака, можно найти значения x_1, x_2, x_3 и x_4 (уравнения (6) – (9)) и по уравнению (1) рассчитать значения поверхностного натяжения в любой точке исследуемого симплекса. Для удобства таких расчетов создана компьютерная программа.

С использованием программы построены диаграммы. Такой пример показан на рис. 2 в виде сечений по борному ангидриду. Анализ полученных данных проводился с использованием полученной авторами ранее диаграммы и математической модели фазового состава системы CaO–SiO₂–Al₂O₃–B₂O₃, позволяющей определять численные значения образующихся фаз [19].

Обычно изменение поверхностного натяжения связывают с энергией межмолекулярного взаимодействия. Так σ у Li₂O·SiO₂ больше, чем у Na₂O·SiO₂, а у последнего выше, чем у K₂O·SiO₂. В таком же порядке падает энергия связи анионов (SiO₃²⁻)_n с катионами лития, натрия и калия. На рис. 2, а изображена диаграмма поверхностного натяжения расплавов тройной системы CaO–SiO₂–Al₂O₃. Видно, что шлаки с наибольшими значениями σ примыкают к стороне CaO–Al₂O₃. Так, шлак 1 (см. табл. 1) по прямым измерениям имеет высокое поверхностное натяжение (603 МН/м). Он практически на 100 % состоит из 12CaO·7Al₂O₃, анионная часть которого представлена комплексом (AlO₄)⁵⁻ [20]. Он, имея высокий заряд и малый ионный радиус, прочно связан с катионом кальция, что обуславливает повышенное поверхностное натяжение.

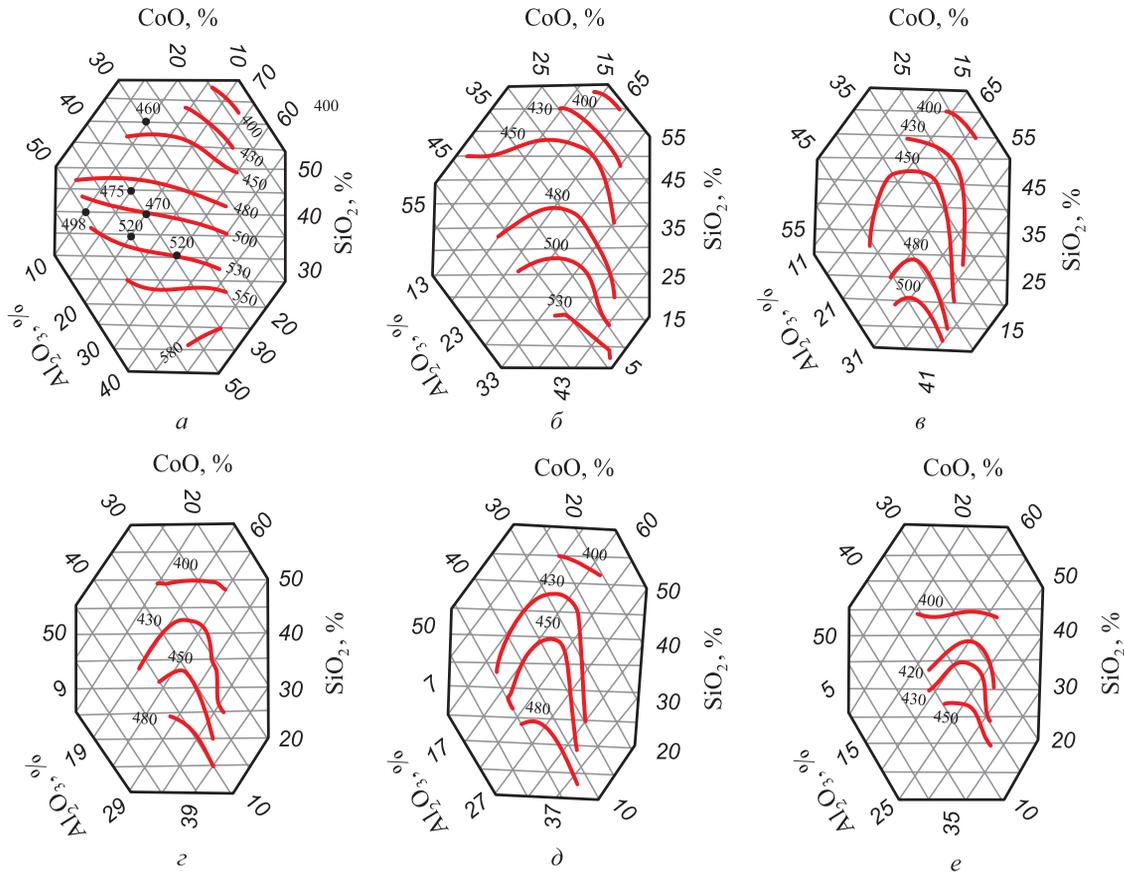


Рис. 2. Поверхностное натяжение расплавов системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ с 0 (а), 2 (б), 4 (в), 6 (г), 8 (д), 10 (е) % B_2O_3 при 1873 К (● – по данным работы [14])

Fig. 2. Surface tension of the melts of $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ system with 0 (a), 2 (b), 4 (v), 6 (z), 8 (d) and 10 % of B_2O_3 (e) at 1873 K (● – according to [14])

При неизменном наборе катионов усложнение анионов за счет полимеризации ведет к падению поверхностного натяжения из-за уменьшения отношения заряда последних к радиусу (обобщенного момента [17]) и, следовательно, силы связи с катионами. Так, присутствие в шлаке 2 группировок $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ ранкинита, а также кольцевого комплексного аниона $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ псевдоволластонита приводит к падению σ до 484 МН/м. В шлаке 3 доминирующими фазами являются тридимит (48,64 %) и анортит (48,52 %), анионы которых связаны в трехмерный каркас и крупные алюмокремниевые образования $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]^{2-}$ с низким отношением заряда к радиусу аниона. Вытеснение таких комплексов в поверхностный слой из-за слабой их связи с объемом расплава является причиной понижения σ . Поверхностное натяжение этого шлака составляет 370 МН/м. Полученные по системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ данные хорошо согласуются с имеющимися в литературе [20] (см. рис. 2).

Сведения о влиянии B_2O_3 на поверхностные свойства силикатных расплавов малочисленны. Имеется в виду отсутствие систематизированных данных в виде, например, диаграмм или математических зависимостей. Однако известно, что борный ангидрид по сравнению с другими оксидами имеет аномально низкое поверх-

ностное натяжение [20] и должен снижать σ оксидных расплавов. Численную оценку этого можно сделать по уравнению (1) или по приведенным на рис. 2 диаграммам. По ним можно видеть, что ввод борного ангидрида вызывает снижение поверхностного натяжения оксидных расплавов системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$. Особо сильно это сказывается на основных алюминатных расплавах. Если в кислых расплавах ввод каждого 1 % B_2O_3 вызывает падение σ на 5 – 7 МН/м, то в основных глиноземистых – на 20 – 30 МН/м. Слабое влияние B_2O_3 на кислые расплавы объясняется близостью капиллярной активности бор- и кремнекислородных анионов. Подобно своему аналогу кремнию бор способен давать боркислородные комплексы типа $(\text{B}_x\text{O}_y)^z-$. При низких температурах он, как и кремний, является четырехкоординированным по кислороду (BO_4^{5-}), но при высоких температурах его координация снижается до трех и простейшим анионом в этом случае является (BO_3^{3-}). Он путем сочленения может давать сложные комплексы, например, $\text{B}_{14}\text{O}_{26}^{10-}$, $\text{B}_{11}\text{O}_{19}^{5-}$, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$. Эти анионы, теряя связь с кремнекислородным комплексом из-за смены координации бора, вытесняются на поверхность расплава и снижают поверхностное натяжение. С вводом B_2O_3 на диаграммах изменяется вид изолиний поверх-

ностного натяжения. Они приобретают экстремальный характер, усиливающийся с ростом количества B₂O₃, что связано, видимо, с указанной выше перестройкой структуры расплава. Переломы на кривых в кислых расплавах отвечают большим, а в основных – меньшим весовым соотношениям CaO:Al₂O₃. При наличии в шлаках, например, 8 % B₂O₃ это отношение находится в пределах 1,3 – 1,4.

В условиях восстановительной плавки бор может переходить в металл. Это меняет картину поверхностных явлений, позволяя через межфазные взаимодействия (металл – шлак) оказывать на протекающие здесь процессы более глубокое воздействие. Применительно, например, к работе адгезии (W_A) появляется возможность воздействовать на ее величину не только изменением свойств шлака ($\sigma_{ш}$), но и металла (σ_m) и межфазного натяжения между ними ($\sigma_{m-ш}$): $W_A = \sigma_{ш} + \sigma_m - \sigma_{m-ш}$. По имеющимся в литературе отдельным данным это влияние должно быть сильным. Так, ввод лишь 0,01 % бора в чистое железо снизило σ при 1823 – 1873 К на 450 – 470 МН/м [21]. Отмеченное может быть использовано для снижения потерь металла со шлаками в процессе плавки. Так, известны трудности получения чугуна в доменных печах из титаномагнетитовых железных руд [22]. Установлено, что в процессе плавки в доменной печи образуются неплавкие массы из

оксикарбонитридов титана, загромождающие горн и сужающие плавильное пространство. Удаление их загрузкой специальных промывочных флюсов приводит к потере производства и получению некондиционного металла. Исследованиями было также показано, что в выпущенном из доменной печи шлаке обнаруживаются многочисленные включения металла с повышенным содержанием титана и ванадия, которые, для отличия от обычного чугуна, назвали греналью. Поскольку шлак является отвальным, то содержащийся в нем металл, а значит и ценный ванадий, теряются. Высказано предположение, что причину надо искать в межфазных явлениях [23]. Однако сколько-нибудь систематических исследований поверхностных свойств металлов и шлаков доменной плавки титаномагнетитов не проводилось. Авторами были изучены поверхностные свойства чугуна, гренали, шлака (табл. 2) для оценки сил, действующих в них самих (когезия) и между продуктами плавки (адгезия). В качестве средства регулирования поверхностных свойств опробовали борный ангидрид (B₂O₃). Важным преимуществом бора для этих целей является его способность в восстановительных условиях доменной плавки перераспределяться между шлаком и металлом, оказывая одновременное влияние на их поверхностные свойства. Результаты исследований представлены в табл. 3, 4.

Таблица 2

Химические составы продуктов доменной плавки титаномагнетитов на Нижнетагильском металлургическом комбинате

Table 2. Chemical compositions of the products of blast furnace smelting of titanomagnetites at the Nizhny Tagil Metallurgical Plant

Материал	Химический состав натуральных продуктов плавки, % (по массе)					
	C	Si	P	Ti	S	V
Чугун	4,62	0,25	0,13	0,28	0,025	0,45
Греналь	4,70	0,34	0,14	0,65	0,043	0,60
Шлак	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅
	31,69	27,7	11,37	10,69	7,36	0,27

Таблица 3

Поверхностные свойства системы чугун – шлак

Table 3. Surface properties of the cast iron – slag system

Номер опыта	Содержание		Угол контакта, градус	Межфазное натяжение, МН/м	Работа адгезии, МН/м	Когезия шлака, МН/м	Когезия гренали, МН/м	Температура, К
	B ₂ O ₃ в шлаке, %	[B] в чугуне, %						
1	0	0	53°24'	763	560	790	1856	1773
2	0,21	0,0017	65°29'	823	504	840	1814	
3	0,50	0,0040	65°57'	810	485	804	1786	
4	2,00	0,0160	62°06'	780	532	874	1740	
5	4,00	0,0350	63°56'	793	524	856	1778	

Поверхностные свойства системы греналь – шлак

Table 4. Surface properties of the grenal – slag system

Номер опыта	Содержание		Угол контакта, градус	Межфазное натяжение, МН/м	Работа адгезии, МН/м	Когезия шлака, МН/м	Когезия гренали, МН/м	Температура, К
	B_2O_3 в шлаке, %	[В] в гренали, %						
1	0	0	29°06'	417	688	790	1420	1773
2	0,21	0,0015	69°00'	674	436	840	1380	
3	0,50	0,0039	71°00'	701	413	804	1423	
4	2,00	0,0160	67°24'	685	456	874	1408	
5	4,00	0,0350	69°50'	663	446	856	1362	

Видно, что наименьшее межфазное натяжение (417 МН/м) и наибольшая работа адгезии (688 МН/м) имеют место в системе греналь – шлак. Причем работа адгезии достигает здесь 88 % от когезии шлака и 45 % когезии гренали. Отмеченное и является основной причиной высоких потерь металла на выпуске при плавке титаномагнетитов. Ввод бора в шихту и перераспределение его между продуктами плавки меняет картину поверхностных явлений. Причем наибольшее изменение происходит в системе греналь – шлак. Так, если при вводе в шлак 0,2 % B_2O_3 , а в чугуна 0,0017 % бора работа адгезии падает на 10 % (с 550 до 504 МН/м), то при аналогичных концентрациях в системе греналь – шлак работа адгезии снижается на 37 % (с 688 до 436 МН/м), едва достигая 50 % когезии шлака.

Выводы

Результаты исследований показывают, что вводом бора в шихту можно в значительной мере устранить один из главных недостатков доменной плавки титаномагнетитов – высокие потери чугуна со шлаком. Причем для этого достаточно в последнем иметь не более 0,2 % B_2O_3 , что обеспечит наличие в гренали 0,0015 – 0,0017 % бора.

Промышленный опыт подтвердил это. Загрузка в доменные печи борсодержащего агломерата позволила сократить потери ценного ванадийсодержащего чугуна со шлаками в 1,2 – 1,5 раза при одновременном улучшении показателей плавки [24].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. М.: Металлургия, 1994. 440 с.
2. Арутюнян Н.А., Зайцев А.И., Шапошников Н.Г. Поверхностное натяжение расплавов $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ и $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ // Журнал физической химии. 2010. Т. 84. № 1. С. 11–17. <https://doi.org/10.1134/S0036024410010024>
3. Picha R., Vrestal J., Kroupa A. Prediction of alloy surface tension using a thermodynamic database // CALPHAD – Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2004. Vol. 28. No. 2. P. 141–146. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2004.06.002>
4. Bulter A.V. The thermodynamics of the surfaces of solutions // Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical & Engineering Sciences. 1932. Vol. 135. P. 348–375.
5. Yeum K.S., Speiser R., Poirier D.R. Estimation of the surface tensions of binary liquid alloys // Metallurgical Transactions B. 1989. Vol. 20. No. 5. P. 693–703. <https://doi.org/10.1007/BF02655927>
6. Tanaka T., Lida I. Application of a thermodynamic database to the calculation of surface tension for iron-base liquid alloys // Steel Research. 1994. Vol. 6. No. 1. P. 21–28. <https://doi.org/10.1002/srin.199400921>
7. Панфилович К.Б. Поверхностное натяжение жидких бинарных сплавов // Вестник Казан. технол. ун-та. 2006. № 4. С. 106–111.
8. Hultgren R., Desai P.T., Hawkins D.T. Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys. New York: American Society of Metals, 1973. 1275 p.
9. Панфилович К.Б. Тепловое излучение и поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2009. 256 с.

1. Popel' S.I. *Surface Phenomena in Melts*. Moscow: Metallurgiya, 1994, 440 p. (In Russ.).
2. Arutyunyan N.A., Zaitsev A.I., Shaposhnikov N.G. Surface tension of $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}-\text{SiO}_2$, and $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ melts. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2010, vol. 84, no. 1, pp. 7–12. <https://doi.org/10.1134/S0036024410010024>.
3. Picha R., Vrestal J., Kroupa A. Prediction of alloy surface tension using a thermodynamic database. *CALPHAD – Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 2004, vol. 28, no. 2, pp. 141–146. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2004.06.002>
4. Bulter A.V. The thermodynamics of the surfaces of solutions. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical & Engineering Sciences*. 1932, vol. 135, pp. 348–375.
5. Yeum K.S., Speiser R., Poirier D.R. Estimation of the surface tensions of binary liquid alloys. *Metallurgical Transactions B*. 1989, vol. 20, no. 5, pp. 693–703. <https://doi.org/10.1007/BF02655927>
6. Tanaka T., Lida I. Application of a thermodynamic database to the calculation of surface tension for iron-base liquid alloys. *Steel Research*. 1994, vol. 6, no. 1, pp. 21–28. <https://doi.org/10.1002/srin.199400921>
7. Panfilovich K.B. Surface tension of liquid binary alloys. *Vestnik KTU*. 2006, no 4, pp. 106–111. (In Russ.).
8. Hultgren R., Desai P.T., Hawkins D.T. *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*. New York: American Society of Metals, 1973, 1275 p.
9. Panfilovich K.B. *Thermal Radiation and Surface Tension of Liquid Metals and Alloys*. Kazan: KSTU, 2009, 256 p. (In Russ.).

10. Siegel R., Howell J.R. *Thermal Radiation Heat Transfer*. New York: McGraw-Hill Book Company, 1972. 934 p.
11. Sprow F.B., Prausnitz J. M. Surface tensions of simple liquid mixtures // *Transactions of the Faraday Society*. 1966. Vol. 62. No. 5. P. 1105–1111.
12. Nakashima K. Interfacial properties of liquid iron alloys and liquid slags relating to iron and steel-making processes // *ISIJ International*. 1992. Vol. 32. No. 1. P. 11–18. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.32.11>
13. Макуров С.Л. Исследование поверхностного натяжения шлакообразующих смесей для кристаллизатора МНЛЗ // *Вісник Приазовського державного технічного університету: зб. наук. праць*. 2007. Вип. 17. С. 46–49.
14. Tkachev I.V., Plyshevskii Yu.S. *Technology of Boron Inorganic Compounds*. Leningrad: Khimiya, 1983. 208 p. (In Russ.).
15. Lyakishev I.P., Pliner Yu.L., Lappo S.I. *Boron-Containing Steels and Alloys*. Moscow: Metallurgiya, 1986. 192 p.
16. Чурюмов А.Ю., Хомутов М.Г., Царьков А.А., Поздняков А.В., Солонин А.Н., Муханов Е.Л. Структура и свойства борсодержащей стали при комнатной и повышенных температурах // *Металлург*. 2014. № 11. С. 70–73. <https://doi.org/10.1007/s11015-015-0029-1>
17. Семенченко В.К. *Поверхностные явления в металлах и сплавах*. М.: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1957. 492 с.
18. Планирование эксперимента при исследовании физико-химических свойств металлургических шлаков / А.А. Акбердин, В.А. Ким, Э.И. Николай, И.С. Куликов. Алма-Ата: Наука, 1989. 116 с.
19. Назаров В.К., Акбердин А.А. Расчет равновесного фазового состава в системе B₂O₃–CaO–SiO₂–Al₂O₃ // *Известия АН СССР. Металлы*. 1987. № 4. С. 220–222.
20. Бережной А.С. *Многокомпонентные системы окислов*. Киев: Наукова Думка, 1970. 544 с.
21. *Атлас шлаков*. Справочное издание / пер. с нем. М.: Metallurgiya, 1985. 205 с.
22. Manyak N.M., Ogunlana O.A., Dolzhenkova E.F. Surface tension of iron-boron melts. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1986, no. 8, pp. 147–148. (In Russ.).
23. Новиков В.С., Шаврин С.В., Фофанов А.А. Выплавка ванадиевого чугуна в доменных печах большого объема. В кн.: *Производство легированных чугунов и сталей* // Науч. тр. УралНИИЧМ. Свердловск, 1982. С. 5–17.
24. Акбердин А.А., Ким А.С. Резервы доменного процесса для производства высококачественного стального проката. В кн.: *Тр. Междунар. науч.-практ. конф. «Научно-технический прогресс в металлургии», посвященной 60-летию г. Темиртау, 2005, 29–30 сентября*. Темиртау, 2005. С. 148–156.
10. Siegel R., Howell J.R. *Thermal Radiation Heat Transfer*. New York: McGraw-Hill Book Company, 1972, 934 p.
11. Sprow F.B., Prausnitz J.M. Surface tensions of simple liquid mixtures. *Transactions of the Faraday Society*. 1966, vol. 62, no. 5, pp. 1105–1111.
12. Nakashima K. Interfacial properties of liquid iron alloys and liquid slags relating to iron and steel-making processes. *ISIJ International*. 1992, vol. 32, no. 1, pp. 11–18. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.32.11>
13. Makurov S.L. Study of surface tension of slag-forming mixtures for continuous casting mold. *Visnik Priazovskogo derzhavnogo tekhnichnogo universitetu: zb. nauk. prats'*. 2007, vol. 17, pp. 46–49. (In Russ.).
14. Tkachev I.V., Plyshevskii Yu.S. *Technology of Boron Inorganic Compounds*. Leningrad: Khimiya, 1983, 208 p. (In Russ.).
15. Lyakishev I.P., Pliner Yu.L., Lappo S.I. *Boron-Containing Steels and Alloys*. Moscow: Metallurgiya, 1986, 192 p.
16. Churyumov A.Yu., Khomutov M.G., Tsar'kov A.A., Pozdnyakov A.V., Solonin A.N., Mukhanov E.L. Boron-containing steel structure and properties at room and elevated temperature. *Metallurgist*. 2015, vol. 58, no. 11-12, pp. 992–997. <https://doi.org/10.1007/s11015-015-0029-1>
17. Semenchenko V.K. *Surface Phenomena in Metals and Alloys*. Moscow: Gosudarstvennoe izdatel'stvo tekhniko-teoreticheskoi literatury, 1957, 492 p. (In Russ.).
18. Akberdin A.A., Kim V.A., Nikolai E.I., Kulikov I.S. *Planirovanie eksperimenta pri issledovanii fiziko-khimicheskikh svoystv metallurgicheskikh shlakov*. Alma-Ata: Nauka, 1989, 116 p. (In Russ.).
19. Nazarov V.K., Akberdin A.A. Calculation of the equilibrium phase composition in the B₂O₃–CaO–SiO₂–Al₂O₃ system. *Russian metallurgy. Metally*. 1987, no 4. pp. 221–223.
20. Berezhnoi A.S. *Multicomponent Oxide Systems*. Kiev: Naukova dumka, 1970, 544 p. (In Russ.).
21. *Schlackenatlas*. Verein Deutscher Eisenhüttenleute. Verlag Stahleisen, 1981, 282 p. (Russ. ed.: *Atlas shlakov. Sprav.* Moscow: Metallurgiya, 1985, 208 p.)
22. Manyak N.M., Ogunlana O.A., Dolzhenkova E.F. Surface tension of iron-boron melts. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1986, no. 8, pp. 147–148. (In Russ.).
23. Novikov V.S., Shavrin S.V., Fofanov A.A. Smelting of vanadium cast iron in large blast furnaces. In: *Production of Alloyed Cast Iron and Steel: Scientific Papers of UralNIChM. Sverdlovsk*, 1982, pp. 5–17. (In Russ.).
24. Akberdin A.A., Kim A.S. Reserves of the blast furnace process for production of high-quality rolled steel. In: *Transactions of Int. Sci. and Pract. Conf. "Scientific and Technical Progress in Metallurgy", September 29-30, 2005, Temirtau*. Temirtau: 2005, pp. 148–156. (In Russ.).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Александр Абдуллоевич Акбердин, д.т.н, профессор, заведующий лабораторией «Бор», Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева

Александр Сергеевич Ким, д.т.н, главный научный сотрудник лаборатории «Бор», Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева

Руслан Бауыржанович Султангазиев, PhD, старший научный сотрудник лаборатории «Бор» Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева

E-mail: sulrus83@mail.ru

ORCID: 0000-0002-3928-486X

Aleksandr A. Akberdin, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of the Laboratory "Boron", Abishev Chemical-Metallurgical Institute

Aleksandr S. Kim, Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher of the Laboratory "Boron", Abishev Chemical-Metallurgical Institute

Ruslan B. Sultangaziev, PhD, Senior Researcher of the Laboratory "Boron", Abishev Chemical-Metallurgical Institute

E-mail: sulrus83@mail.ru

ORCID: 0000-0002-3928-486X

Поступила в редакцию 10.03.2020

После доработки 22.05.2020

Принята к публикации 25.12.2020

Received 10.03.2020

Revised 22.05.2020

Accepted 25.12.2020



УДК 669.15-198

DOI 10.17073/0368-0797-2021-1-46-51



ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСПЛАВОВ ВЫСОКОЖЕЛЕЗИСТОЙ ОКИСЛЕННОЙ НИКЕЛЕВОЙ РУДЫ

А. С. Вусихис¹, Е. Н. Селиванов¹, С. В. Сергеева¹, Л. И. Леонтьев^{1, 2, 3}

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

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

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

Аннотация. Ферроникель, получаемый в настоящее время из окисленных никелевых руд в различных агрегатах, содержит 5 – 20 % Ni. Экспериментально показана возможность получения богатого (около 70 % Ni) ферроникеля из расплава силикатной никелевой руды в ходе ее обработки газом-восстановителем. Используя методику термодинамического моделирования металлургических процессов, адаптированную к открытым системам, рассмотрены особенности восстановления высокожелезистой разновидности никелевой руды Серовского месторождения монооксидом углерода. Для расчетов принят следующий состав оксидного расплава, % (по массе): 60,4 Fe₂O₃; 1,4 NiO; 0,14 CoO; 5,8 Al₂O₃; 17,0 SiO₂; 4,2 MgO; 11,1 CaO. Моделирование вели при давлении 0,1 МПа, количестве монооксида углерода в единичной порции 10,6 дм³/кг и температурах 1673, 1723, 1773 К. В ходе расчетов выявлены зависимости, связывающие содержания оксидов никеля (C_{NiO}), железа (C_{Fe₂O₃}, C_{Fe₃O₄}, C_{FeO}) и кобальта (C_{CoO}) в оксидном расплаве и металлов в сплаве (C_{Ni}, C_{Fe}, C_{Co}), а также степени их перехода в металлическое состояние (φ_{Ni}, φ_{Fe}, φ_{Co}) с количеством введенного газа. Определены содержания металлов в единичной порции восстановленного металла. В интервале температур 1673 – 1773 К и количестве введенного СО, равном 190 дм³/кг, содержание Fe₂O₃ в оксидном расплаве составляет 0,17 – 0,12 %, Fe₃O₄ – 1,77 – 1,05 %, FeO – 55,6 – 56,5 %, NiO – 0,026 – 0,037 %, CoO – 0,061 – 0,068 %. При степени восстановления никеля 98 % степень восстановления железа составляет 5 %, а кобальта – 56 – 61 %. В сплаве, сформированном из восстановленных металлов, содержится около 30 % никеля, 63 – 65 % железа и 2 % кобальта. Таким образом, показана возможность при определенных условиях селективного восстановления никеля и кобальта. Полученные данные значимы для обоснования параметров технологических процессов производства ферроникеля из высокожелезистых окисленных никелевых руд.

Ключевые слова: термодинамика, восстановление, никель, железо, содержание, расплав, никелевая руда

Финансирование. Работа выполнена по государственному заданию ИМЕТ УрО РАН в рамках Программы фундаментальных исследований государственных академий.

Для цитирования: Вусихис А.С., Селиванов Е.Н., Сергеева С.В., Леонтьев Л.И. Термодинамическое моделирование восстановления металлов из расплавов высокожелезистой окисленной никелевой руды // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 1. С. 46–51. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-1-46-51>

THERMODYNAMIC MODELING OF METAL REDUCTION FROM MELTS OF HIGH-IRON OXIDIZED NICKEL ORE

A. S. Vusikhis¹, E. N. Selivanov¹, S. V. Sergeeva¹, L. I. Leont'ev^{1, 2, 3}

¹ Institute of Metallurgy, UB RAS (101, Amundsen str., Yekaterinburg 620016, Russian Federation)

² National University of Science and Technology "MISIS" (MISIS) (4, Leninskii ave., Moscow 119049, Russian Federation)

³ Scientific Council on Metallurgy and Metal Science of Russian Academy of Sciences (Department of Chemistry and Material Sciences) (32a, Leninskii ave., Moscow 119991, Russian Federation)

Abstract. Ferronickel, currently obtained from oxidized nickel ores in various aggregates, contains 5 – 20 % Ni. The possibility of obtaining rich (about 70 % Ni) ferronickel from a melt of silicate-nickel ore during its treatment with reducing gas has been experimentally shown. Features of reduction of high-iron variety of nickel ore from the Serovskoye deposit with carbon monoxide are considered using the methodology of metallurgical processes thermodynamic modeling, adapted to open systems. For the calculations, the following composition of the oxide melt was adopted, mass. %: 60,4 Fe₂O₃; 1,4 NiO; 0,14 CoO; 5,8 Al₂O₃; 17,0 SiO₂; 4,2 MgO; 11,1 CaO. The simulation was carried out at a pressure of 0.1 MPa, at amount of carbon monoxide in one portion – 10.6 dm³/kg and at temperature of 1673, 1723, 1773 K. During the calculations, dependencies were found that bind the content of nickel (C_{NiO}), iron (C_{Fe₂O₃}, C_{Fe₃O₄}, C_{FeO}) and cobalt (C_{CoO}) oxides in the oxide melt and metals in the alloy (C_{Ni}, C_{Fe}, C_{Co}) as well as the degree of their transition to the metallic state (φ_{Ni}, φ_{Fe}, φ_{Co}) with the amount of introduced gas. Contents of the components in a single portion of the reduced metal were determined. In the temperature range of 1673 – 1773 K and the introduced amount of CO equal to 190 dm³/kg, the content of Fe₂O₃ in the oxide melt is 0,17 – 0,12 %; Fe₃O₄ – 1,77 – 1,05 %; FeO – 55,6 – 56,5 %; NiO – 0,026 – 0,037 % and CoO – 0,061 – 0,068 %. With a degree of nickel reduction of 98 %, degree of iron reduction is 5 %, and degree of cobalt reduction is 56 – 61 %. An alloy formed from reduced metals contains about 30 % Ni, 63 – 65 % Fe and 2 % Co. Thus, the possibility of selective reduction of nickel and cobalt under certain conditions is

shown. The data obtained are significant for substantiating the parameters of technological processes for the production of ferronickel from high-iron oxidized nickel ores.

Keywords: thermodynamics, reduction, nickel, iron, content, melt, nickel ore

Funding. The work was performed under the State Assignment of Institute of Metallurgy, UB RAS within the framework of the Program of Fundamental Research of State Academies.

For citation: *Vusikhis A.S., Selivanov E.N., Sergeeva S.V., Leont'ev L.I.* Thermodynamic modeling of metal reduction from melts of high-iron oxidized nickel ore. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 1, pp. 46–51. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-1-46-51>

Известен ряд методов переработки окисленных никелевых руд с получением никелевого чугуна ($Ni < 5\%$) [1–5] и ферроникеля (5–20 % Ni) [6–10]. Технологии на базе этих процессов имеют общий недостаток – низкое содержание никеля в образуемом ферросплаве, что связано с практически полным восстановлением как никеля, так и железа.

В последнее время для переработки руд используют барботажные процессы [11–14], обеспечивающие регламентированное восстановление металлов и варьирование содержания никеля в ферроникеле в более широких пределах. Экспериментально показана [15] возможность получения ферроникеля с 70 % Ni из расплава силикатной никелевой руды в ходе ее обработки газом-восстановителем.

Методы термодинамического моделирования (ТДМ) широко используют для решения теоретических и прикладных задач совершенствования металлургических технологий [16–20]. Однако в большинстве случаев они предназначены для анализа равновесия в замкнутых системах. По заданному составу рабочего тела (РТ) проводят расчет равновесных фаз, в том числе с введением определенного количества газа-восстановителя. Известна [21, 22] методология ТДМ, позволяющая приблизить расчеты к реальным системам и обосновать процессы восстановления металлов при барботаже газом многокомпонентных оксидных расплавов. Оригинальность методологии состоит в том, что равновесие определяют путем последовательных приближений для единичных порций газа, вводимых в рабочее тело. При этом содержание оксидов восстанавливаемых металлов в каждом расчетном цикле принимают из предшествующих данных. Этот подход позволяет моделировать процессы и качественно оценить полноту протекания реакций в пирометаллургических агрегатах, обеспечивающих барботаж расплава газом-восстановителем. В методологии приняты допущения, касающиеся достижения равновесия по всему объему расплава, последовательному изменению состава, полному выводу газа и восстановленного металла из РТ. В ходе расчетов определяют, как функцию от количества введенного восстановителя, составы оксидного расплава, газа и металла, соотношение продуктов, степень восстановления компонентов до металлического состояния. Ранее эта методика применялась для моделирования процессов восстановления металлов из расплавов магниальной

окисленной никелевой руды, где в качестве газа-восстановителя использовали смеси $CO-CO_2$, H_2-H_2O и продукты конверсии природного газа.

Цель настоящего исследования состоит в моделировании процесса восстановления монооксидом углерода никеля, кобальта и железа из расплава высокожелезистой разновидности никелевой руды.

В связи с тем, что никелевые руды имеет высокую температуру плавления [23], для ее снижения вводят флюсующие добавки (оксид кальция). Поэтому для расчетов принят следующий состав оксидного расплава, % (по массе): 60,4 Fe_2O_3 ; 1,4 NiO; 0,14 CoO; 5,8 Al_2O_3 ; 17,0 SiO_2 ; 4,2 MgO; 11,1 CaO. Моделирование проводилось при давлении 0,1 МПа, количестве монооксида углерода в единичной порции 10,6 dm^3/kg и температурах 1673, 1723, 1773 К. В ходе расчетов выявлены изменения в содержании оксидов никеля (C_{NiO}), железа ($C_{Fe_2O_3}$, $C_{Fe_3O_4}$, C_{FeO}) и кобальта (C_{CoO}) в оксидном расплаве и металлов в сплаве (C_{Ni} , C_{Fe} , C_{Co}), а также степени их перехода в металлическое состояние (φ_{Ni} , φ_{Fe} , φ_{Co}), определяемые как отношение количества восстановленного металла к исходному $\left(\varphi_{Me} = \frac{m_{Me}}{m_{исх}} \right)$, с количеством введенного монооксида углерода.

По изменению содержания в расплаве оксидов железа, никеля и кобальта (рис. 1) процесс восстановления можно разделить на две стадии. Первоначально происходит взаимодействие монооксида углерода с оксидами железа: содержание Fe_2O_3 снижается, FeO повышается, а Fe_3O_4 проходит через максимум. До завершения перехода Fe_2O_3 в Fe_3O_4 и FeO содержание оксидов цветных металлов практически не меняется. Некоторое увеличение их содержания связано с уменьшением массы оксидного расплава.

Вторая стадия процесса характеризуется формированием металлической фазы. Содержание оксида никеля уменьшается почти до нуля при изменении количества введенного CO (V) от 100 до 150 dm^3/kg . Доля оксида кобальта в этом промежутке значений V снижается почти на 50 %. Значения величин C_{FeO} остаются практически неизменными. Это позволяет констатировать следующую последовательность восстановления металлов из низших окислов: Ni, Co, Fe.

Переход цветных металлов и железа в металлическое состояние ($\varphi_{Me} > 0$) имеет место при значениях V свыше

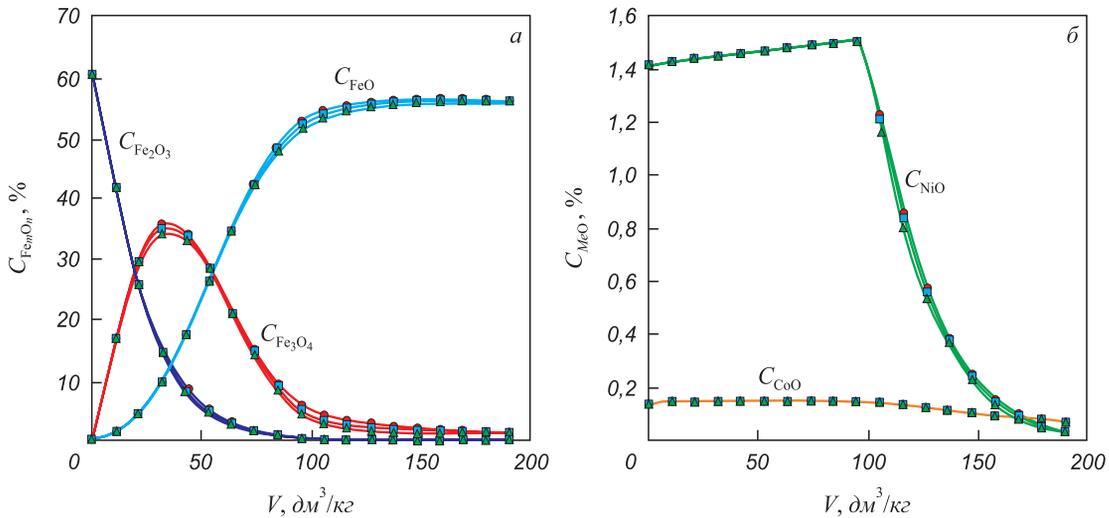


Рис. 1. Изменение состава расплава по оксидам железа ($C_{Fe_2O_3}$, $C_{Fe_3O_4}$, C_{FeO}) (а) и цветных металлов (C_{NiO} , C_{CoO}) (б) от количества введенного СО при температурах, К:
● – 1673; ■ – 1723; ▲ – 1773

Fig. 1. Change in the melt composition in iron oxides ($C_{Fe_2O_3}$, $C_{Fe_3O_4}$, C_{FeO}) (а) and non-ferrous metals (C_{NiO} , C_{CoO}) (б) from the amount of CO introduced at temperatures, K:
● – 1673; ■ – 1723; ▲ – 1773

100 dm^3/kg (рис. 2). Из наклона линий на прямолинейных участках следует, что интенсивность повышения металлизации на единицу введенного восстановителя (СО) возрастает в последовательности $\frac{\varphi_{Ni}}{V} > \frac{\varphi_{Co}}{V} > \frac{\varphi_{Fe}}{V}$. Введение в оксидный расплав монооксида углерода в количестве 180 dm^3/kg позволяет достичь значений φ_{Ni} около 98 %, в то время как для кобальта эта величина составляет 60 %, а для железа около 5 %. Полученные

данные позволяют судить о возможностях селективного восстановления никеля из оксидного расплава. Имея ввиду изменение состава оксидного расплава от количества введенного монооксида углерода, следует предполагать и вариабельность состава образуемого сплава (рис. 3). По мере уменьшения значений C_{NiO} в РТ происходит снижение C_{Ni} в суммарном объеме металла от 70 % для начального цикла расчетов до 32 % при значениях V около 190 dm^3/kg .

Следует отметить, что содержание никеля в ферроникеле единичного цикла расчетов меняется в большей степени. Если первоначально значения единичного цикла и суммарного металла близки между собой, то в конце существенно отличаются. Так для расплава с содержанием оксида никеля около 0,03 % значения C_{Ni}^i составляют 4 – 6 %. Соотношения $\frac{C_{Ni}}{C_{Co}}$ и $\frac{C_{Ni}^i}{C_{Co}^i}$ на начальной и заключительной стадии восстановления металлов также существенно отличаются. Если в начальный период это соотношение превышает 50 единиц, что близко к техническим условиям на товарный ферроникель, то на завершающей стадии это отношение в ферроникеле составляет 2 – 3.

Увеличение количества вводимого в РТ монооксида углерода сопровождается падением качества образуемого ферроникеля (см. таблицу). Это связано с тем, что первоначально протекает преимущественно восстановление никеля, содержание его в формируемом сплаве много больше, чем железа и кобальта. По ходу восстановления металлов происходит уменьшение доли оксида никеля в расплаве, а кобальта и железа остается практически на том же уровне. Это

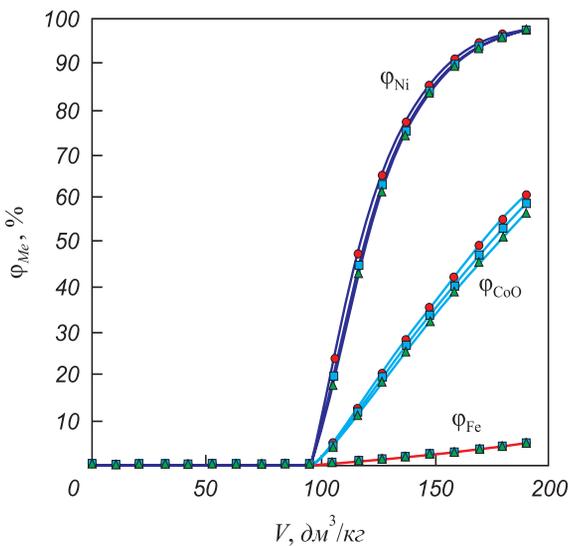


Рис. 2. Изменение степени перехода в металлическое состояние Ni, Fe, Co от расхода СО при температурах, К:
● – 1673; ■ – 1723; ▲ – 1773

Fig. 2. Change in the degree of transition to metallic state of Ni, Fe, Co from CO consumption at temperatures, K:
● – 1673; ■ – 1723; ▲ – 1773

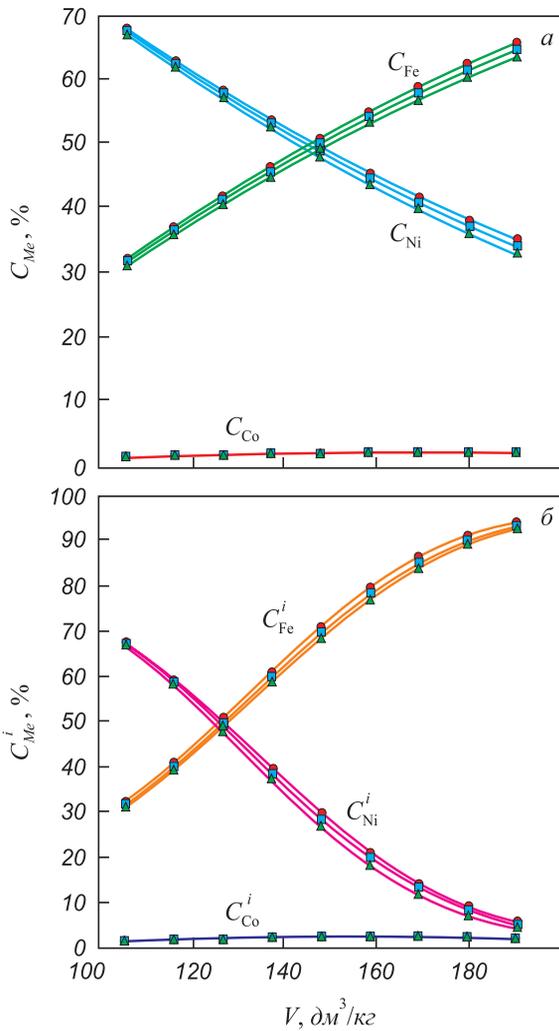


Рис. 3. Изменение содержаний никеля (C_{Ni}), железа (C_{Fe}), кобальта (C_{Co}) в ферроникеле от количества введенного СО для обобщенного суммарного металла (а) и в единичных циклах (б) при температурах, К:
 ● – 1673; ■ – 1723; ▲ – 1773

Fig. 3. Change in the contents of nickel (C_{Ni}), iron (C_{Fe}), and cobalt (C_{Co}) in ferronickel from the amount of added CO for the generalized total metal (a) and in unit cycles (б) at temperatures, K:
 ● – 1673; ■ – 1723; ▲ – 1773

приводит к их преимущественному восстановлению на последующих этапах и увеличению значений C_{Fe} и C_{Co} в сплаве. К заключительному циклу расчетов ($V = 90 \text{ dm}^3/\text{kg}$) степень восстановления никеля составила 98,4, 98,0, 97,6 % для температур 1673, 1723, 1773 К соответственно.

Повышение температуры несколько снижает полноту восстановления всех металлов. Поэтому при равных значениях количества введенного СО, повышенной температуре соответствуют меньшие степени восстановления металлов (φ_{Ni} , φ_{Fe} , φ_{Co}). Сравнение полученных данных с данными работ [21, 22] показали, что соотношение $\frac{C_{FeO}}{C_{NiO}}$ в оксидном расплаве влияет на степень восстановления металлов и состав формируемого

Параметры системы, отвечающие заключительному циклу расчетов

System parameters corresponding to the final calculations cycle

T, K	1673	1723	1773
$V, \text{dm}^3/\text{kg}$	190	190	190
Содержание в оксидном расплаве, % (по массе)			
$C_{Fe_2O_3}$	0,17	0,14	0,12
$C_{Fe_3O_4}$	1,77	1,36	1,05
C_{FeO}	55,7	56,1	56,5
C_{NiO}	0,026	0,033	0,037
C_{CoO}	0,062	0,065	0,069
Содержание в газе, % (об.)			
CO	86,9	87,7	88,5
CO ₂	13,1	12,3	11,5
Кратность шлака	27	28	29
Содержание в обобщенном (суммарном) ферроникеле, % (по массе)			
C_{Ni}	32,8	33,9	35,0
C_{Fe}	65,2	64,1	63,0
C_{Co}	2,03	2,02	2,02
Степень перехода в металлическое состояние, %			
φ_{Ni}	98,4	98,0	97,6
φ_{Fe}	5,16	4,89	4,64
φ_{Co}	60,9	58,5	56,3
Содержание в ферроникеле единичного цикла, % (по массе)			
C_{Ni}^i	4,2	5,2	5,9
C_{Fe}^i	93,9	92,9	92,4
C_{Co}^i	1,9	2,0	2,0

ферроникеля. Увеличение этого соотношения приводит к снижению доли никеля в сплаве.

Во взятых для анализа рабочего тела интервалах температур и количествах газа, содержание кобальта в сплаве меняется в пределах 1,5 – 2,3 %, что не влияет на агрегатное состояние сплава [24]. При температуре 1673 К металл, восстановленный единичной порцией газа, будет находиться в твердом состоянии вне зависимости от содержания в нем никеля. Около 1723 К расплавленным будет металл, содержащий более 40 % никеля. Увеличение температуры до 1773 °С приводит к тому, что в твердом состоянии будет находиться только металл, образованный в последних циклах и содержащий менее 10 % никеля.

Полученные данные позволяют обосновать технологические параметры процесса восстановления рудного расплава: температура – несколько выше ликвидуса для соответствующего сплава. Эффективность использования восстановительной и селективно-восстанови-

тельной способности газа уменьшается с температурой, в связи с чем значительный перегрев расплава не целесообразен. Первоначальное восстановление высших оксидов железа до двухвалентного состояния целесообразно выделить в отдельный процесс. Исходя из особенностей восстановления высокожелезистых оксидных расплавов, возможна селекция по никелю, железу и кобальту.

Выводы

Методами термодинамического моделирования выявлены особенности восстановления железа, никеля

и кобальта из многокомпонентного оксидного расплава с повышенным содержанием железа и отношением $\frac{C_{FeO}}{C_{NiO}}$ более 43. Показана невозможность восстановле-

ния никеля и кобальта до полного перевода оксидов железа в низшее валентное состояние (FeO). Определены составы ферроникеля, сформированные при подаче единичного объема восстановителя и влияние температур на достигаемые показатели. Полученные данные использованы для обоснования параметров технологических процессов производства ферроникеля из высокожелезистых окисленных никелевых руд.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Пирометаллургическая переработка комплексных руд / Л.И. Леонтьев, Н.А. Ватолин, С.В. Шаврин, Н.С. Шумаков. М.: Металлургия, 1997. 432 с.
2. Yucel O., Turan A., Yildirim H. Investigation of pyrometallurgical nickel pig iron (NPI) production process from lateritic ores // 3rd Int. Symposium on High Temperature Processing, TMS (The Minerals, Metals & Material Society). 2012. P. 17–23.
3. Yildirim H., Morcali M.H., Turan A., Yucel O. Nickel pig iron production from lateritic nickel ores // 13th Int. Ferroalloys Congress, June 2013, Almaty, Kazakhstan. P. 237–244.
4. Kruger P., Silva C.A., Vieira C.B., Araujo F.G.S., Seshadri V. Relevant aspects related to production of iron nickel alloys (pig iron containing nickel) in mini blast furnaces // 12th Int. Ferroalloys Congress, Sustainable Future, June 6–9, 2010, Helsinki, Finland. P. 671–681.
5. Turan A., Yucel O., Yildirim H. Nickel pig iron (NPI) production from domestic lateritic nickel ores using induction furnace // Int. Iron & Steel Symposium, Karabuk, Turkey, April 2012. P. 337–344.
6. Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнейерсон Я.М. Никель. Т. 2. М.: Наука и техника, 2001. 468 с.
7. Kotze I.J. Pilot plant production of ferronickel from nickel oxide ores and dusts in a DC arc furnace // Minerals Engineering. 2002. Vol. 15. No. 11. P. 1017–1022. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(02\)00127-9](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(02)00127-9)
8. Тарасов А.В., Парецкий В.М. Современный взгляд на роль электроплавки в производстве тяжелых цветных металлов // Электromеталлургия. 2003. № 5. С. 12–23.
9. Reynolds Q.G., Jones R.T. Semi-empirical modelling of the electrical behavior of DC-arc smelting furnaces // Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy. 2004. No. 6. P. 1–7.
10. Keskinilic E. Nickel laterite smelting processes and some examples of recent possible modifications to the conventional route // Metals. 2019. Vol. 9. No. 9. P. 974–990. <https://doi.org/10.3390/met9090974>
11. Ковган П.А., Абуов М.Г., Едилбаев А.И. Перспективные технологии переработки бедных окисленных никелевых руд // Цветные металлы. 2008. № 2. С. 43–45.
12. Цымбулов Л.Б., Князев М.В., Цемехман Л.Ш., Кудабаяев Е.А., Головлев Ю.И. Анализ различных вариантов технологической схемы переработки окисленных никелевых руд на ферроникель с применением двухзонной печи Ванюкова // Цветные металлы. 2010. № 10. С. 15–21.
13. Быстров В.П., Федоров А.Н., Щелкунов В.В., Быстров С.В. Использование процесса Ванюкова для переработки окисленных никелевых руд // Цветные металлы. 2011. № 8–9. С. 155–158.
14. Bakker M.L., Nikolic S., Mackey P.J. ISASMELT™ TSL applications for nickel // Minerals Engineering. 2011. Vol. 24. No. 7. P. 610–619. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.09.016>
15. Крашенинников М.В., Маршук Л.А., Леонтьев Л.И. Селективное восстановление никеля из оксидного расплава // Расплавы. 1998. № 4. С. 45–48.
1. Leont'ev L.I., Vatin N.A., Shavrin S.V., Shumakov N.S. *Pyrometallurgical Processing of Complex Ores*. Moscow: Metallurgiya, 1997, 432 p. (In Russ.).
2. Yucel O., Turan A., Yildirim H. Investigation of pyrometallurgical nickel pig iron (NPI) production process from lateritic ores. In: *3rd Int. Symposium on High Temperature Processing, TMS (The Minerals, Metals & Material Society)*. 2012, pp. 17–23.
3. Yildirim H., Morcali M.H., Turan A., Yucel O. Nickel pig iron production from lateritic nickel ores. In: *13th Int. Ferroalloys Congress, Almaty, Kazakhstan, June 2013*, pp. 237–244.
4. Kruger P., Silva C.A., Vieira C.B., Araujo F.G.S., Seshadri V. Relevant aspects related to production of iron nickel alloys (pig iron containing nickel) in mini blast furnaces. In: *12th Int. Ferroalloys Congress, Sustainable Future, Helsinki, Finland, June 6 – 9, 2010*, pp. 671–681.
5. Turan A., Yucel O., Yildirim H. Nickel pig iron (NPI) production from domestic lateritic nickel ores using induction furnace. In: *Int. Iron & Steel Symposium, Karabuk, Turkey, April 2012*, pp. 337–344.
6. Reznik I.D., Ermakov G.P., Shneerson Ya.M. *Nickel*. Vol. 2. Moscow: Nauka i tekhnika, 2001, 468 p. (In Russ.).
7. Kotze I.J. Pilot plant production of ferronickel from nickel oxide ores and dusts in a DC arc furnace. *Minerals Engineering*. 2002, vol. 15, no. 11, pp. 1017–1022. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(02\)00127-9](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(02)00127-9)
8. Tarasov A.V., Paretskii V.M. Modern role of electric melting in production of heavy non-ferrous metals. *Elektrometallurgiya*. 2003, no. 5, pp. 12–23. (In Russ.).
9. Reynolds Q.G., Jones R.T. Semi-empirical modelling of the electrical behavior of DC-arc smelting furnaces. *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*. 2004, no. 6, pp. 1–7.
10. Keskinilic E. Nickel laterite smelting processes and some examples of recent possible modifications to the conventional route. *Metals*. 2019, vol. 9, no. 9, pp. 974–990. <https://doi.org/10.3390/met9090974>
11. Kovgan P.A., Abuov M.G., Edil'baev A.I. Promising technologies for processing poor oxidized nickel ores. *Tsvetnye metall*. 2008, no. 2, pp. 43–45. (In Russ.).
12. Tsybulov L.B., Knyazev M.V., Tsemekhman L.Sh., Kudabaev E.A., Golovlyov Yu.I. Analysis of various variants of processing of oxidized nickel ores into ferronickel using a two-zone Vanyukov furnace. *Tsvetnye metall*. 2010, no. 10, pp. 15–21. (In Russ.).
13. Bystrov V.P., Fedorov A.N., Shchelkunov V.V., Bystrov S.V. Using the Vanyukov process for processing oxidized nickel ores. *Tsvetnye metall*. 2011, no. 8-9, pp. 155–158. (In Russ.).
14. Bakker M.L., Nikolic S., Mackey P.J. ISASMELT™ TSL applications for nickel. *Minerals Engineering*. 2011, vol. 24, no. 7, pp. 610–619. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.09.016>
15. Krasheninnikov M.V., Marshuk L.A., Leont'ev L.I. Selective reduction of nickel from oxide melt. *Rasplavy*. 1998, no. 4, pp. 45–48. (In Russ.).

16. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Metallurgy, 1994. 352 с.
17. Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем. М.: МГТУ, 2013. 96 с.
18. Pickles C.A., Harris C.T., Peacey J., Forster J. Thermodynamic analysis of the Fe–Ni–Co–Mg–Si–O–H–S–C–Cl system for selective sulphidation of a nickeliferous limonitic laterite ore // *Mineral Engineering*. 2013. Vol. 54. P. 52–62. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.03.029>
19. Sohn H.Y. Process modeling in non-ferrous metallurgy // *Treatise on Process Metallurgy: Industrial Processes*. Oxford: Elsevier Ltd., 2014. Chapter 2.4. P. 701–838.
20. Elliott R., Pickles C.A., Forster J. Thermodynamics of the reduction roasting of nickeliferous laterite ores // *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*. 2016. No. 4. P. 320–346. <https://doi.org/10.4236/jmmce.2016.46028>
21. Vusikhis A.S., Dmitriev A.N., Kudinov D.Z., Leontiev L.I. The study of liquid and gas phases interaction during the reduction of metal oxides from the melts by gas reductant in bubbled layer // 3rd Int. Conf. on Mathematical Modeling and Computer Simulation of Materials Technologies (MMT-2004), Ariel, Israel. 2004. P. 1_72–77.
22. Dmitriev A., Leontiev L., Vusikhis A., Kudinov D. Liquid and gas interactio during reduction in bubbled layer // *European Metallurgical Conf. EMC'2005, Dresden, Germany, September 18–21, 2005*. Vol. 3. P. 1349–1358.
23. Slag Atlas. 2nd ed. Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmdH, 1995. 616 p.
24. Raynor G.V., Rivlin V.G. Co–Fe–Ni in Phase Equilibria in Iron Ternary Alloys. London: Inst. Metals, 1988. P. 247–255.
16. Vatolin N.A., Moiseev G.K., Trusov B.G. *Thermodynamic Modeling in High Temperature Inorganic Systems*. Moscow: Metallurgiya, 1994, 352 p. (In Russ.).
17. Belov G.V., Trusov B.G. *Thermodynamic Modeling of Chemically Reacting Systems*. Moscow: MG TU, 2013, 96 p. (In Russ.).
18. Pickles C.A., Harris C.T., Peacey J., Forster J. Thermodynamic analysis of the Fe–Ni–Co–Mg–Si–O–H–S–C–Cl system for selective sulphidation of a nickeliferous limonitic laterite ore. *Mineral Engineering*. 2013, vol. 54, pp. 52–62. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.03.029>
19. Sohn H.Y. Process modeling in non-ferrous metallurgy. In: *Treatise on Process Metallurgy: Industrial Processes*. Oxford: Elsevier Ltd., 2014, Chapter 2.4, pp. 701–838.
20. Elliott R., Pickles C.A., Forster J. Thermodynamics of the reduction roasting of nickeliferous laterite ores. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*. 2016, no. 4, pp. 320–346. <https://doi.org/10.4236/jmmce.2016.46028>
21. Vusikhis A.S., Dmitriev A.N., Kudinov D.Z., Leontiev L.I. The study of liquid and gas phases interaction during the reduction of metal oxides from the melts by gas reductant in bubbled layer. 3rd Int. Conf. on Mathematical Modeling and Computer Simulation of Materials Technologies (MMT-2004), Ariel, Israel. 2004, pp. 1_72–77.
22. Dmitriev A., Leontiev L., Vusikhis A., Kudinov D. Liquid and gas interactio during reduction in bubbled layer. *European Metallurgical Conf. EMC'2005, Dresden, Germany, September 18 – 21, 2005*. Vol. 3, pp. 1349–1358.
23. *Slag Atlas*. 2nd ed. Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmdH, 1995, 616 p.
24. Raynor G.V., Rivlin V.G. *Co–Fe–Ni in Phase Equilibria in Iron Ternary Alloys*. London: Inst. Metals, 1988, pp. 247–255.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Александр Семенович Вусихис, к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории пирометаллургии цветных металлов, Институт металлургии УрО РАН

ORCID: 0000-0002-6395-0834

E-mail: vas58@mail.ru

Евгений Николаевич Селиванов, д.т.н., заведующий лабораторией пирометаллургии цветных металлов, Институт металлургии УрО РАН

Светлана Владимировна Сергеева, к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории пирометаллургии цветных металлов, Институт металлургии УрО РАН

Леопольд Игоревич Леонтьев, академик РАН, советник, Президентум РАН, д.т.н., профессор, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», главный научный сотрудник, Институт металлургии УрО РАН

Aleksandr S. Vusikhis, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of Pyrometallurgy of Non-Ferrous Metals, Institute of Metallurgy

ORCID: 0000-0002-6395-0834

E-mail: vas58@mail.ru

Evgenii N. Selivanov, Dr. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory of Pyrometallurgy of Non-Ferrous Metals, Institute of Metallurgy

Svetlana V. Sergeeva, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of Pyrometallurgy of Non-Ferrous Metals, Institute of Metallurgy

Leopold I. Leont'ev Dr. Sci. (Eng.), Academician, Adviser of RAS, Prof., Chief Researcher, Institute of Metallurgy, National University of Science and Technology "MISIS"

Поступила в редакцию 09.04.2020

После доработки 12.04.2020

Принята к публикации 25.12.2020

Received 09.04.2020

Revised 12.04.2020

Accepted 25.12.2020



УДК 669.018.44:669.245

DOI 10.17073/0368-0797-2021-1-52-58



ИССЛЕДОВАНИЕ ОКАЛИНОСТОЙКОСТИ ЖАРОПРОЧНОГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА СО СТРУКТУРОЙ γ' -ФАЗЫ

М. Ю. Беломытцев

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

Аннотация. Повышенный интерес к многокомпонентному легированию никеля связан с поиском новых составов жаропрочных и жаростойких сплавов на основе никелевого твердого раствора либо его интерметаллидов. В представленной работе изучено сопротивление высокотемпературному окислению сплава системы Ni–Al–Mo–W–Nb, который может быть использован как основа для создания дисперсно-упрочненных инертными частицами карбидов и нитридов двухфазных термически стабильных жаропрочных никелевых сплавов с матрицей из γ' -фазы. Образцы сплава подвергали окислению на воздухе при 900 – 1300 °С в течение 1 – 125 ч. Измеряли уменьшение массы (ΔM , гр), которое после этого пересчитывали в показатели изменения массы образцов за единицу времени, нормированное на площадь поверхности исходных образцов (Δm , гр/м²·ч) и скорость «сгорания» поверхностного слоя (угара h , мкм/ч). Показано, что при окислении сплава Ni–Al–Mo–W–Nb при всех температурах происходит уменьшение массы образцов из-за образования непрочной и рыхлой поверхностной окалины. Зависимости этого показателя от времени окисления близки к линейной. С ростом температуры процессы уменьшения массы интенсифицируются. Предложено повышать окалиностойкость сплава Ni–Al–Mo–W–Nb кратковременным предварительным окислением при 1300 °С в течение 1 ч в атмосфере воздуха. Наблюдаемый эффект повышения стойкости к окислению связан с образованием в окалине слоя из соединения NiAl₂O₄, более эффективно предохраняющего сплав от взаимодействия с кислородом. Опыты по окислению с использованием инертных меток из платины показали, что механизмом, контролирующим окисление сплава Ni–Al–Mo–W–Nb при высоких температурах в случае наличия на поверхности слоя NiAl₂O₄, следует считать диффузию кислорода через окисную пленку вглубь металла. Рассчитана энергия активации процессов окисления образцов сплава Ni–Al–Mo–W–Nb при температурах 900 – 1300 °С и без предварительного окисления. Это значение равно 234 943 ± 13 254 Дж/моль, что характерно для энергии активации процесса самодиффузии никеля.

Ключевые слова: жаростойкость, жаропрочные никелевые сплавы, нимовал, гранульная металлургия, гамма-штрих фаза, скорость окисления, энергия активации окисления, анализ по Аррениусу, самодиффузия никеля

Для цитирования: Беломытцев М.Ю. Исследование окалиностойкости жаропрочного никелевого сплава со структурой γ' -фазы // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 1. С. 52–58. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-1-52-58>

STABILITY TO OXIDATION RESISTANCE OF HEAT-RESISTANT NICKEL ALLOY WITH γ' -PHASE STRUCTURE

M. Yu. Belomyttsev

National University of Science and Technology "MISIS" (MISIS) (4, Leninskii ave., Moscow 119049, Russian Federation)

Abstract. Heightened interest to multicomponent alloying of nickel is connected with the search of new compositions of oxidation- and heat-resistant alloys on the basis of nickel solid solution or its intermetallics. In the present work, the author has investigated the resistance to high-temperature oxidation of an alloy of Ni–Al–Mo–W–Nb system which can be used as a basis for creation of dispersion-strengthened inert particles of carbides and nitrides of two-phase thermally stable superalloys with a γ' -phase matrix. Samples of the alloy were subjected to oxidation on air at 900 – 1300 °C during 1 – 125 hours. Weight reduction (ΔM , gr) was measured which after that was recalculated into indicators of change of samples weight for a time unit, rationing for the area of initial samples surface (Δm , gr/(m²·hour)) and “burn” rate of surface layer (scaling loss h , micron/hour). It is shown that at oxidation of Ni–Al–Mo–W–Nb alloy at all temperatures there is a reduction of samples weight because of formation of fragile and friable superficial scale. Dependences of this indicator on oxidation time are close to the linear. With growth of temperature, processes of weight reduction are intensified. It is offered to raise oxidation resistance of Ni–Al–Mo–W–Nb alloy by short-term preliminary oxidation at temperature of 1300 °C on air. The observable effect of increase of oxidation resistance is caused by formation in scale of NiAl₂O₄ layer, more effectively protecting an alloy from interaction with oxygen. Experiences on oxidation with the use of inert platinum marks have shown that it is necessary to consider oxygen diffusion through oxide film into metal as a mechanism, supervising oxidation of Ni–Al–Mo–W–Nb alloy at high temperatures in case of presence of NiAl₂O₄ on the surface layer. Activation energy of oxidation of Ni–Al–Mo–W–Nb alloy was calculated at 900 – 1300 °C and without preliminary oxidation. This value is equal to 220,000 J/mol that is characteristic for activation energy of nickel self-diffusion.

Keywords: heat resistance, heat-resistant nickel alloys, nimoval, granule metallurgy, Ni₃Al-intermetallic, oxidation rate, activation energy of oxidation, Arrhenius analysis, nickel self-diffusion

For citation: Belomyttsev M.Yu. Stability to oxidation resistance of heat-resistant nickel alloy with γ' -phase structure. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 1, pp. 14–58. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-1-52-58>

Повышенный интерес к многокомпонентному легированию никеля связан с поиском новых составов жаропрочных и жаростойких сплавов на основе никелевого твердого раствора и его интерметаллидов. Современные жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС) содержат до 13 легирующих компонентов и характеризуются сочетанием высоких механических характеристик с большой устойчивостью к воздействию окислительных сред в интервале температур 650 – 1100 °С. Такой комплекс свойств обуславливает широкое применение этих сплавов при производстве деталей турбин энергетических установок и авиационных двигателей. Из нескольких конкурентно равноправных направлений в разработке ЖНС выделяется направление по созданию сплавов на основе интерметаллидов никеля [1 – 5]. В этом ряду заслуживают внимание работы авторов [6 – 8]. Разработанный ими безхромистый сплав «нимовал» системы Ni–Al–Mo–W имел однофазную структуру из гамма-штрих фазы (на основе Ni₃Al) и обладал привлекательным сочетанием характеристик жаропрочности и окалинстойкости. В работе [9] изучена ползучесть сплава подобного химического состава, но взаимодействие его с воздушной средой не изучалось.

Целью настоящей работы являлось изучение сопротивления высокотемпературному окислению предлагаемого сплава системы Ni–Al–Mo–W–Nb, который может быть использован как основа для создания дисперсно-упрочненных инертными частицами карбидов и нитридов двухфазных термически стабильных ЖНС с матрицей из γ' -фазы.

В качестве конкурирующих методов получения монокристаллических образцов из ЖНС выступают литье (в том числе монокристаллическое и направленно кристаллизованное) и порошковая металлургия. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки, свои области применения. Гранульная металлургия [10] отчасти совмещает в себе элементы этих двух технологий. Исходя из этого, испытания проводили как на образцах из спрессованных (в вакууме при 1125 °С) заготовок из гранул, так и на образцах, полученных расплавлением этого порошка.

Порошок (гранулы со средним размером 50 мкм) сплава системы Ni–Al–Mo–W–Nb получали распылением жидкого металла в инертной атмосфере. Литую структуру получали расплавлением навесок гранул в микротиглях. Дальнейший анализ показал, что результаты бессистемно и несильно зависят от способа получения образцов, поэтому далее все данные представляются как некоторые усредненные значения, полученные при испытании образцов, приготовленных разными методами. Химический состав исследуемого сплава, % (по массе): 73 Ni; 6 Al; 9 W; 7 Mo; 5 Nb; 0,012 C; 0,1 O.

Металлические компоненты определяли опико-эмиссионным методом на приборе фирмы Bruker, нематаллические – на приборах фирмы ЛЕКО с расплавлением навески. Точность определения состава – не ниже 0,001 % (по массе).

Образцы для исследований в виде таблеток имели диаметр ~8 мм и высоту 6 мм. Перед опытами по окислению все поверхности тщательно шлифовались. Окисление проводили в алундовых открытых тиглях в воздушной среде. Нагрев осуществляли в печах сопротивления типа СНОЛ до температур 900, 1000, 1100, 1200 и 1300 °С. Точность поддержания температуры составляла ± 1 °С. Образцы вместе с тиглем помещали в предварительно разогретую печь, а после окончания выдержки (от 125 до 1 ч) охлаждали вне печи до комнатной температуры, не вынимая из тигля. До и после опыта проводили измерения размеров (микрометром с точностью 0,05 мм) и массы образцов на аналитических весах, имеющих приборную погрешность 0,0001 г. После окисления измеряли как общий вес образца с окалиной (через взвешивание тигля с окисленным образцом), так и вес только образца, с которого окалина удалялась как можно более полно. Испытания для каждого режима окисления проводили не менее чем на трех образцах. По результатам индивидуальных измерений рассчитывали средние показатели, ошибку измерений и максимальный размах измеряемой величины. Показатели максимального размаха присутствуют на соответствующих графиках. Для выявления структуры металла металлографическим методом использовали реактив Марбле (50 мл HCl + 2 г CuSO₄ + 50 мл C₂H₅OH + 50 мл H₂O). Фазовый состав окалины определяли рентгенографическим методом. Рентгенограммы получали на рентгеновском дифрактометре марки ДРОН-3М. Проводили съемку как собственно порошков окалины, так и поверхности образцов после возможно более полного удаления с нее слоев окислов. Присутствие химических соединений обнаруживали, сравнивая рассчитанные межплоскостные расстояния с табличными данными. Количественный фазовый анализ проводили, оценивая интенсивность выбранных для анализа характерных рентгеновских линий по общепринятой методике.

На рис. 1 представлены структуры исходного порошка – гранул (а) и монокристаллических образцов сплава Ni–Al–Mo–W–Nb после горячего прессования (б), шлиф без травления и в литом состоянии (в).

В качестве характеристик жаростойкости использовали показатели абсолютного изменения массы (ΔM , гр), изменения массы образцов за единицу времени, нормированное на площадь поверхности исходных образцов (Δm , гр/м²·ч) и скорости «сгорания» поверхностного

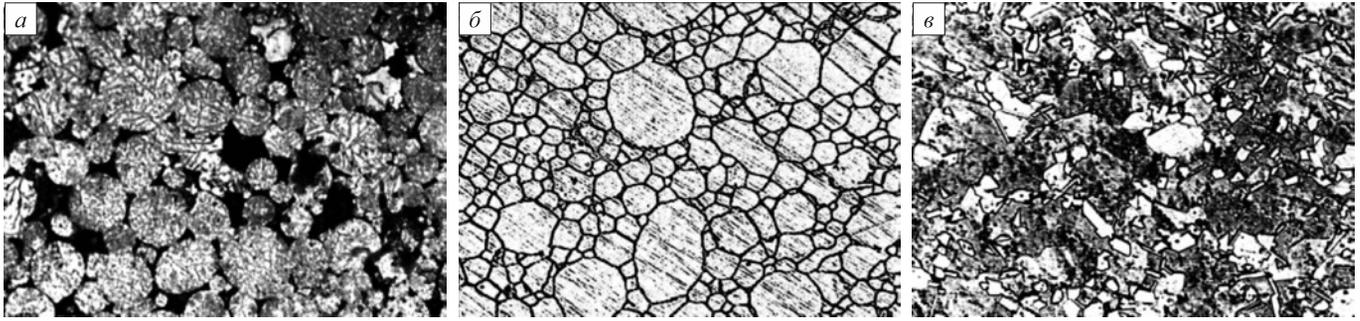


Рис.1. Структура сплава Ni–Al–Mo–W–Nb в исходном состоянии (а), после горячего прессования (б) и после расплавления (в)

Fig. 1. Structure of Ni–Al–Mo–W–Nb alloy in initial state (a), after hot pressing (b) and after melting (c)

слоя (h , мкм/ч). Величина Δm позволяет определить глобальный характер взаимодействия металла с атмосферой. Масса увеличивается, если металл поглощает компоненты атмосферы, либо образующаяся окалина плотно сцеплена с поверхностью. В противоположность этому масса уменьшается в случаях возгонки части компонентов сплава, летучести образующихся соединений (практически всегда – оксидов), осыпания образовавшихся продуктов реакции с поверхности образца в тигель. Второй показатель (h) характеризует собственно процесс угара образца (эта характеристика не может быть определена, если нет потери массы в процессе опыта или окалину невозможно удалить из-за ее плотного сцепления с основой).

Зависимости изменения (уменьшения) приведенной массы Δm и скорости угара h в процессе окисления сплава Ni–Al–Mo–W–Nb приведены на рис. 2. Из этих данных видно, что зависимость изменения массы образцов во времени близка к линейной (рис. 2, а), и тогда интенсивность окисления можно характеризовать тангенсом наклона соответствующей кривой. Характеристика скорости угара h после роста на начальном этапе окисления в дальнейшем стабилизируется (рис. 2, б). Обе эти характеристики окалиностойкости с ростом температуры увеличиваются: при температурах выше 1100 °С быстро возрастают; температуру 1200 °С следует признать предельной температурой работоспособности сплава Ni–Al–Mo–W–Nb.

В работах [11 – 13], посвященных исследованию сопротивления высокотемпературной газовой коррозии интерметаллида NiAl, сплавов и композиционных материалов на его основе, было обнаружено, что повышение стойкости к высокотемпературному окислению может быть улучшено предварительной кратковременной (в течение часа) термической обработкой, состоящей в целенаправленном окислении поверхности образцов при температурах выше предполагаемых температур эксплуатации (например, при 1300 °С для работы при температурах не выше 1200 °С). Для проверки существования этого эффекта на сплавах не только на основе NiAl, но и на основе Ni₃Al, в данной работе часть образцов предварительно окисляли при 1300 °С

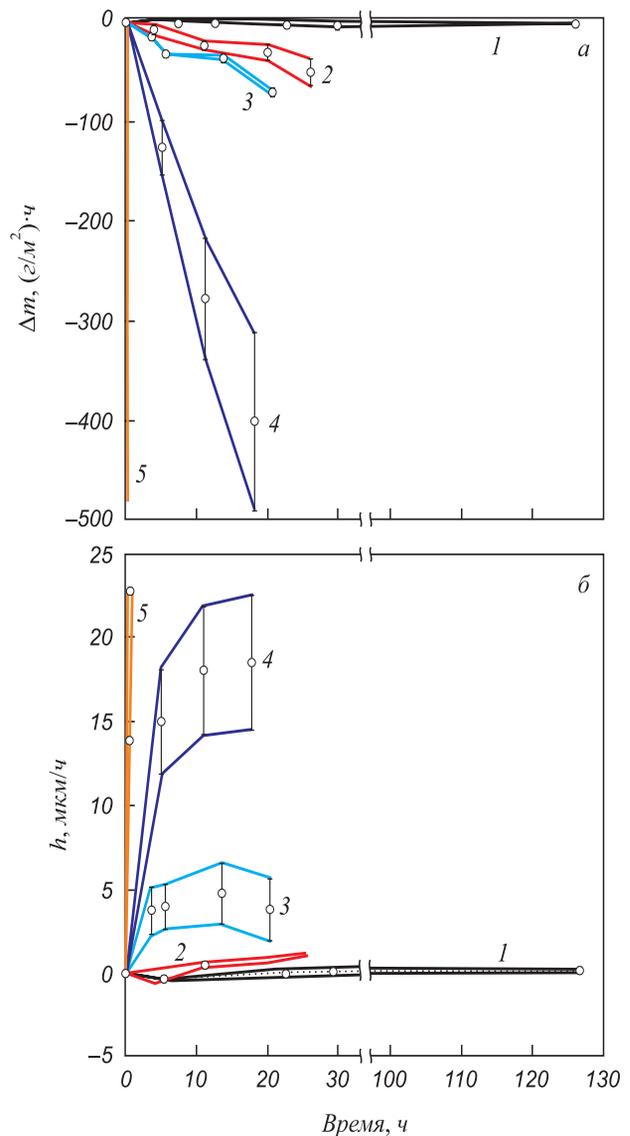


Рис. 2. Зависимость изменения удельной массы Δm (а) и скорости угара h (б) образцов сплава Ni–Al–Mo–W–Nb при окислении от времени при температуре, °С: 900 (1), 1000 (2), 1100 (3), 1200 (4), 1300 (5)

Fig. 2. Dependence of change of specific weight Δm (a) and rate of scaling loss (b) of Ni–Al–Mo–W–Nb alloy samples at oxidation on time at temperature, °C: 900 (1), 1000 (2), 1100 (3), 1200 (4) and 1300 (5)

в течение 1 ч, а затем проводили опыты по более длительному (до 15 ч) окислению при 1000 – 1300 °С. Результаты этих опытов, представленные на рис. 3, свидетельствуют о том, что описываемый выше эффект имеет место и для сплавов на основе Ni₃Al – до температур 1200 °С в данных условиях предварительное высокотемпературное окисление позволяет повышать окалиностойкость сплава Ni–Al–Mo–W–Nb. Максимальное преимущество комбинированной термической обработки (в 2 – 5 раз) наблюдается при температурах окисления 1050 – 1200 °С. При увеличении до 1300 °С эффект не проявляется из-за нулевой разницы температур предварительного и основного окисления, а ниже 1050 °С скорость угара необработанного сплава Ni–Al–Mo–W–Nb и так мала.

Описанный эффект обусловлен образованием окалины разного строения и различного химического состава. При низкой температуре основные фазы в окалине – NiAl₂O₄, Al₂O₃ и AlWO₄. Выше 1100 °С – NiAl₂O₄ и NiWO₄. При высокой (1300 °С) температуре окалина двухслойна – на поверхности более толстый слой неплотной легко удаляющейся окалины NiAl₂O₄, а под ней тонкий слой плотно прилегающей к металлу окалины NiWO₄. С ростом температуры окисления относительное количество окалины NiWO₄ нарастает.

Из этих наблюдений следует сделать вывод, что при низких температурах окалина с составом NiWO₄ является более эффективным барьером для диффузии атомов кислорода вглубь металла и, будучи создана предварительно, повышает окалиностойкость материала. Именно о таком механизме окисления свидетельствуют результаты опытов на жаростойкость по методике «инертных меток» [14, 15]. В процессе опытов на поверхность образца кладут тонкую проволочку из платины,

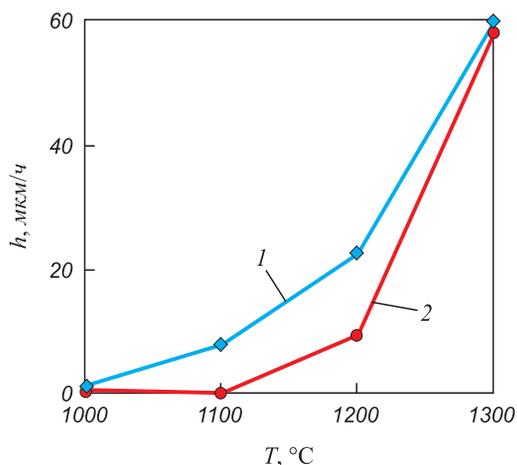


Рис. 3. Зависимость скорости угара h от температуры для образцов сплава Ni–Al–Mo–W–Nb в исходном состоянии (1) и после предварительного окисления при 1300 °С в течение 1 ч (2)

Fig. 3. Dependence of rate of scaling loss h on temperature for Ni–Al–Mo–W–Nb alloy samples in initial state (1) and after preliminary oxidation at 1300 °C during 1 hour (2)

ны, после чего проводят собственно окисление. Заплывание (зарастание) проволочки слоем окислов считают доказательством того, что процесс окисления контролируется диффузией атомов металла к поверхности раздела «металл – газовая среда». При отсутствии зарастания процессом, контролирующим окисление, принято считать диффузию атомов кислорода вглубь окисной пленки и металла последовательно. На рис. 4 приведен внешний вид исходного образца с проволочкой из платины (диаметр проволочки 40 мкм, длина кусочка ~2 мм) на его поверхности (рис. 4, а) и вид образца после окисления по режиму: предварительное окисление на воздухе при 1200 °С в течение 3 ч + основное окисление при 1100 °С в течение 10 ч. Проволочка на поверхности после указанной термической обработки осталась на поверхности окалины (рис. 4, б).

Проведение опытов по окислению при разных температурах позволило определить энергию активации процесса. Для этого данные по скорости угара h анализировались в функции обратной температуры (рис. 5) и



Рис. 4. Внешний вид образцов с платиновой проволочкой на поверхности до окисления (а) и после окисления (б)

Fig. 4. Appearance of the samples with a platinum finer wire on the surface before oxidation (a) and after it (б)

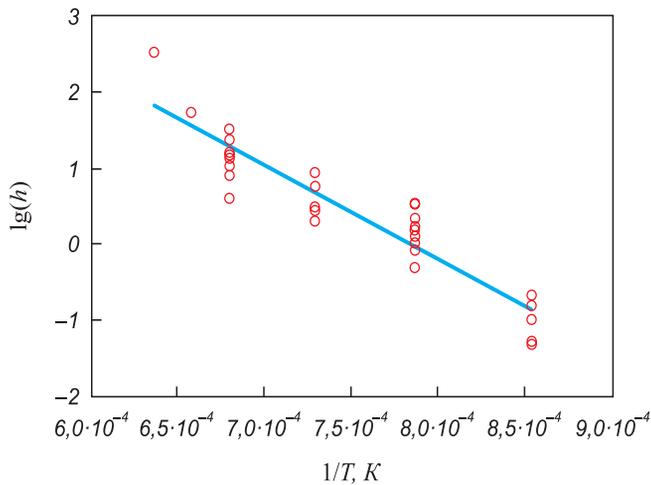


Рис. 5. Зависимость логарифма скорости угара от обратной абсолютной температуры

Fig. 5. Dependence of the logarithm of scaling loss rate on reciprocal absolute temperature

искалась зависимость типа Аррениуса $h = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$, которая после логарифмирования приходит к линейной форме $\ln(h) = \ln(A) - \frac{Q}{RT}$ относительно переменных $\ln(h)$ и $1/T$.

Найденная энергия активации Q равна 234 943 ± 13 254 Дж/моль. В таблице проведено сравнение экспериментальных данных по определению энергий активации различных термически активируемых процессов для сплавов на основе Ni в сопоставлении с известными из литературы цифрами для энергий актива-

ции самодиффузии элементов и диффузии различных составляющих в химических соединениях.

Неожиданным, на взгляд автора, является то, что в материалах, основой которых является Ni или соединения на его основе (NiAl, Ni₃Al), этот анализ указывает на один и тот же атомный механизм, контролирующий описанные процессы – это диффузия атомов Ni по узлам кристаллической решетки. В противоположность этому в композитах с сотовой структурой на основе алюминидов никеля, в которых механическое поведение определяется каркасом из вольфрама, энергия активации сопоставима с энергией активации самодиффузии вольфрама (см. таблицу, позиции 8 и 9 в сравнении с 10).

Выводы

При окислении сплава Ni–Al–Mo–W–Nb при всех температурах (от 900 до 1300 °C) происходит уменьшение массы образцов из-за образования непрочной и рыхлой поверхностной окалины. Зависимости этого показателя от времени окисления близки к линейной. С ростом температуры процессы уменьшения массы интенсифицируются.

Окалиностойкость сплава Ni–Al–Mo–W–Nb может быть повышена кратковременным предварительным окислением при 1300 °C в течение 1 ч в атмосфере воздуха. Наблюдаемый эффект повышения стойкости к окислению связан с образованием в окалине слоя из соединения NiAl₂O₄, более эффективно предохраняющего сплав от взаимодействия с кислородом.

Механизмом, контролирующим окисление сплава Ni–Al–Mo–W–Nb при высоких температурах в случае наличия на поверхности слоя NiAl₂O₄, следует

Значения энергий активации различных процессов

Activation energy of different processes

Номер п/п	Материал	Процесс	Энергия активации, Дж	Источник информации
1	Чистый NiAl	Диффузия Ni или Al в NiAl	180 000 ÷ 260 000	[16, 17]
2	Чистый NiAl	Окисление	274 546	[13, 17 18, 19]
3	Чистый NiAl	Ползучесть	267 752	[12, 17]
4	Чистый Ni ₃ Al	Диффузия Ni в Ni ₃ Al	230 000 ÷ 310 000	[18 – 21]
5	Сплав Ni – Al – Mo – W – Nb без предварительного окисления	Окисление	234 943	Данная статья
6	Сплав Ni – Al – Mo – W	Ползучесть	240 600	[9]
7	Н70ВТЮ-ИД (ЭК-27ИД)	Окисление	224 458	Данная статья
8	Композит на основе сплава Ni – Al – W с W в виде сотовой структуры	Ползучесть	502 600	[9]
9	Композит на основе Ni ₃ Al с W в виде сотовой структуры	Ползучесть	560 000	[12]
10	Чистый W	Самодиффузия	503 000	[22, 23]
11	Чистый Ni	Самодиффузия	275 000 ÷ 291 000	[24 – 26]

считать диффузию кислорода через окисную пленку вглубь металла.

Энергия активации процессов окисления образцов сплава Ni–Al–Mo–W–Nb при температурах

900 – 1300 °С и без предварительного окисления равно 234 943 ± 13 254 Дж/моль. Это значение характерно для энергии активации процесса самодиффузии никеля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Jing Wu, Chong Li, Yongchang Liu, Yuting Wu, Qianying Guo, Huijun Li, Aipeng Wang. Effect of annealing treatment on microstructure evolution and creep behavior of a multiphase Ni₃Al-based superalloy // *Materials Science and Engineering: A*. 2019. Vol. 743. P. 623 – 635. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.11.126>
2. Heng Jiang, Shulong Ye, Rui Ma, Peng Yu. Influences of sintering parameters on shape-retention ability of porous Ni₃Al intermetallic fabricated by powder metallurgy // *Intermetallics*. 2019. Vol. 105. P. 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2018.11.009>
3. Jing Wu, Chong Li, Yongchang Liu, Xingchuan Xia, Yuting Wu, Zongqing Ma, Haipeng Wang. Influences of solution cooling rate on microstructural evolution of a multiphase Ni₃Al-based intermetallic alloy // *Intermetallics*. 2019. Vol. 109. P. 48–59. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2019.03.010>
4. Yuting Wu, Yongchang Liu, Chong Li, Xingchuan Xia, Jing Wu, Huijun Li. Effect of initial microstructure on the hot deformation behavior of a Ni₃Al-based alloy // *Intermetallics*. 2019. Vol. 113. Article 106584. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2019.106584>
5. Jing Wu, Chong Li, Yongchang Liu, Xingchuan Xia, Yuting Wu, Yefan Li, Haipeng Wang. Formation and widening mechanisms of envelope structure and its effect on creep behavior of a multiphase Ni₃Al-based intermetallic alloy // *Materials Science and Engineering: A*. 2019. Vol. 763. Article 138158. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138158>
6. Ohno T., Watanabe R., Nonomura T. Development of die material for isothermal forging of superalloys in air // *Transactions ISIJ*. 1987. Vol. 27. No. 1. P. 34–41.
7. Ohno T., Watanabe R., Fukui T., Tanaka K. Isothermal forging of Waspaloy in air with a new die material // *Transactions ISIJ*. 1988. Vol. 28. No. 11. P. 958–964.
8. Tabaru T., Hanada S. High temperature strength of Ni₃Al-base alloys // *Intermetallics*. 1998. Vol. 6. No. 7–8. P. 735–739. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(98\)00052-1](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(98)00052-1)
9. Беломытцев М.Ю., Фунг Туан Ань. Жаропрочность композиционного материала с сотовой структурой на основе интерметаллида Ni₃Al // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2019. Т. 62. № 3. С. 228–234. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-3-228-234>
10. Гессингер Г.Х. Порошковая металлургия жаропрочных сплавов. Челябинск: Металлургия, 1988. 380 с.
11. Беломытцев М.Ю., Козлов Д.А., Еремин А.В. Воздействие внешней среды и температуры на структуру, фазовый состав и механические свойства интерметаллида NiAl и материалов на его основе. Сообщение 1 // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2011. № 7. С. 38–41.
12. Беломытцев М.Ю., Фунг Туан Ань. Характеристики кратковременной ползучести композиционных материалов системы NiAl–W с сотовой структурой // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2008. № 9. С. 50–53.
13. Штремель М.А., Беломытцев М.Ю., Чернуха Л.Г., Козлов Д.А., Сафонов В.В., Филев И.В., Крейтсер К.К., Ераносов Я.В. Жаростойкость композиций металлов – интерметаллид на основе NiAl // *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2007. № 6. С. 68–72. <https://doi.org/10.3103/S1067821207060235>
14. Тимошенко А.В., Ракоч А.Г., Микаэлян А.С. Защита от коррозии. Неметаллические покрытия и жаростойкие материалы. М.: Каравелла, 1997. 336 с.
15. Chen Y., Zhao X., Bai M., Chandio A., Wuc R., Xiaoa P. Effect of platinum addition on oxidation behaviour of gamma / gamma'-
1. Jing Wu, Chong Li, Yongchang Liu, Yuting Wu, Qianying Guo, Huijun Li, Aipeng Wang. Effect of annealing treatment on microstructure evolution and creep behavior of a multiphase Ni₃Al-based superalloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2019, vol. 743, pp. 623–635. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.11.126>
2. Heng Jiang, Shulong Ye, Rui Ma, Peng Yu. Influences of sintering parameters on shape-retention ability of porous Ni₃Al intermetallic fabricated by powder metallurgy. *Intermetallics*. 2019, vol. 105, pp. 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2018.11.009>
3. Jing Wu, Chong Li, Yongchang Liu, Xingchuan Xia, Yuting Wu, Zongqing Ma, Haipeng Wang. Influences of solution cooling rate on microstructural evolution of a multiphase Ni₃Al-based intermetallic alloy. *Intermetallics*. 2019, vol. 109, pp. 48–59. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2019.03.010>
4. Yuting Wu, Yongchang Liu, Chong Li, Xingchuan Xia, Jing Wu, Huijun Li. Effect of initial microstructure on the hot deformation behavior of a Ni₃Al-based alloy. *Intermetallics*. 2019, vol. 113, article 106584. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2019.106584>
5. Jing Wu, Chong Li, Yongchang Liu, Xingchuan Xia, Yuting Wu, Yefan Li, Haipeng Wang. Formation and widening mechanisms of envelope structure and its effect on creep behavior of a multiphase Ni₃Al-based intermetallic alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2019, vol. 763, article 138158. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138158>
6. Ohno T., Watanabe R., Nonomura T. Development of die material for isothermal forging of superalloys in air. *Transactions ISIJ*. 1987, vol. 27, no. 1, pp. 34–41.
7. Ohno T., Watanabe R., Fukui T., Tanaka K. Isothermal forging of Waspaloy in air with a new die material. *Transactions ISIJ*. 1988, vol. 28, no. 11, pp. 958–964.
8. Tabaru T., Hanada S. High temperature strength of Ni₃Al-base alloys. *Intermetallics*. 1998, vol. 6, no. 7–8, pp. 735–739. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(98\)00052-1](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(98)00052-1)
9. Belomytsev M.Yu., Fung Tuan An'. High temperature strength of composite material with cell structure on the basis of Ni₃Al intermetallic. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019, vol. 62, no. 3, pp. 228–234. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-3-228-234>
10. Gessinger G.Kh. *Powder Metallurgy of Heat-Resistant Alloys*. Chelyabinsk: Metallurgiya, 1988, 380 p. (In Russ.).
11. Belomytsev M.Yu., Kozlov D.A., Eremin A.V. External medium and temperature exposure to intermetallic based materials structure, phase composition and mechanical properties. *Communication 1. Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2011, no. 7, pp. 38–41. (In Russ.).
12. Belomytsev M.Yu., Fung Tuan An'. Characteristics of short-term creep of composite materials of NiAl – W system with cell structure. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2008, no. 9, pp. 50–53. (In Russ.).
13. Shtremel' M.A., Belomytsev M.Yu., Chernukha L.G., Kozlov D.A., Safonov V.V., Filev I.V., Kreitser K.K., Eranosov Ya.V. Heat resistance of metal-intermetallic compositions based on NiAl. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2007, vol. 48, no. 6, pp. 507–510. <https://doi.org/10.3103/S1067821207060235>
14. Timoshenko A.V., Rakoch A.G., Mikaelyan A.S. *Protection from Corrosion. Nonmetallic Coverings and Heat-Resistant Materials*. Moscow: Karavella, 1997, 336 p. (In Russ.).
15. Chen Y., Zhao X., Bai M., Chandio A., Wuc R., Xiaoa P. Effect of platinum addition on oxidation behaviour of gamma / gamma'-

- nickel aluminide // *Acta Materialia*. 2015. Vol. 86. P. 319–330. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.12.023>
16. Kimura Y., Pope D.P. Ductility and toughness in intermetallics // *Intermetallics*. 1998. Vol. 6. No. 7–8. P. 567–571. [https://doi.org/10.1016/s0966-9795\(98\)00061-2](https://doi.org/10.1016/s0966-9795(98)00061-2)
 17. Miracle D.B. The physical and mechanical properties of NiAl // *Acta Metallurgica et Materialia*. 1993. Vol. 41. No. 3. P. 949–985.
 18. Doychak J., Smialek J.L., Mitchell T.E. Transient oxidation on single-crystal β – NiAl // *Metallurgical Transactions: A*. 1989. Vol. 20. No. 3. P. 499–518. <https://doi.org/10.1007/BF02653930>
 19. Allaverdova N.V., Kuchernko L.A. Resistance to oxidation of NiAl alloys at high temperatures // *Journal of Less-Common Metals*. 1988. Vol. 138. No. 1. P. 59–62.
 20. Juan Chena, Lijun Zhange, Xiao-Gang Lud. Diffusion behaviors of Rh, Ta, W, Re, Os and Ir in ternary L12-Ni₃Al alloys // *Intermetallics*. 2018. Vol. 102. P. 11–20. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2018.08.005>
 21. Wenyue Zhao, Zhimei Sun, Shengkai Gong. Synergistic effect of co-alloying elements on site preferences and elastic properties of Ni₃Al: A first-principles study // *Intermetallics*. 2015. Vol. 65. P. 75–80. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2015.06.006>
 22. Neumann G., Tuijn C. *Self-Diffusion and Impurity Diffusion in Pure Metals: Handbook of Experimental Data*. Pergamon, 2011. 360 p.
 23. Поварова К.Б., Банных О.А. Принципы создания сплавов на основе интерметаллидов. Ч. I // *Материаловедение*. 1999. № 2. С. 27–33.
 24. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах и сплавах. М.: Металлургия, 1978. 248 с.
 25. Bokstein B.S., Bokstein S.Z., Spitsberg I.T. Ni self-diffusion in alloyed Ni₃Al // *Intermetallics*. 1996. Vol. 4. No. 7. P. 517–523. [https://doi.org/10.1016/0966-9795\(96\)00038-6](https://doi.org/10.1016/0966-9795(96)00038-6)
 26. Frank S., Rüsing J., Herzig Chr. Grain boundary self-diffusion of ⁶³Ni in pure boron-doped Ni₃Al // *Intermetallics*. 1996. Vol. 4. No. 8. P. 601–611. [https://doi.org/10.1016/0966-9795\(96\)00058-1](https://doi.org/10.1016/0966-9795(96)00058-1)

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

Михаил Юрьевич Беломытцев, д.т.н., профессор кафедры металлургии и физики прочности, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
E-mail: myubelom@yandex.ru

Mikhail Yu. Belomyttsev, Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Chair "Metallography and Physics of Strength", National University of Science and Technology "MISIS"
E-mail: myubelom@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.05.2020
 После доработки 15.12.2020
 Принята к публикации 25.12.2020

Received 19.05.2020
 Revised 15.12.2020
 Accepted 25.12.2020



УДК 621.762:669.018

DOI 10.17073/0368-0797-2021-1-59-67



ПРОЦЕСС АЗОТИРОВАНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПОРОШКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СПЛАВА ЭП741НП, ЛЕГИРОВАННОГО АЗОТОМ

*В. Д. Католиков¹, И. А. Логачев¹, О. А. Комолова^{1,2},
М. В. Железный^{1,2}, А. Е. Семин¹*

¹ *Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС»* (Россия, 119049, Москва, Ленинский пр., 4)

² *Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН* (Россия, 119991, Москва, Ленинский пр., 49)

Аннотация. Развитие современной техники лимитируется физико-механическими характеристиками выплавляемых сплавов, свойства которых зачастую определяются и повышаются за счет вводимых легирующих компонентов. К одному из легирующих элементов, весьма активно внедряемому в последние годы, следует отнести азот. Как правило, легирование азотом осуществляется ферросплавами, реже газообразным азотом, имеющим существенные преимущества. В процессах спецэлектрометаллургии легирование азотом можно проводить, используя, например, азотсодержащую плазму. Такой способ может быть осуществим и при получении порошкового металла за счет распыления заготовки азотсодержащей плазмой. Известно, что эксплуатационные свойства изделий из порошкового металла значительно выше, чем из литого. Это служило стимулом изучения свойств изделия, полученного из азотированного порошкового сплава ЭП741НП. В работе проведено исследование изменения химического, фазового состава, микроструктуры и микротвердости образцов сплава ЭП741НП. В качестве исследуемого материала использовались азотированные металлические порошки, изготовленные на установке плазменного центробежного распыления и слитки из гранул, полученные методом горячего изостатического прессования. Элементный состав полученных образцов определяли методом волнодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии. С целью исследования микроструктуры металлопорошков и слитков использовали методы сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным микроанализатором. Микротвердость изучаемых образцов определяли на микротвердомере методом Виккерса. Анализ газообразующих примесей проводили на газоанализаторе фирмы Лесо модели Rhen-602 и ТС-600. Показано, что азотирование жаропрочного никелевого сплава ЭП741НП возможно на стадии производства металлического порошка без существенной потери легирующих компонентов и резкого изменения химического состава. Отмечено повышение микротвердости полученных азотированных образцов в сравнении с исходным (литым) состоянием.

Ключевые слова: никелевые сплавы, азот, порошковая металлургия, плазменное центробежное распыление

Для цитирования: Католиков В.Д., Логачев И.А., Комолова О.А., Железный М.В., Семин А.Е. Процесс азотирования при получении порошка и исследование структуры сплава ЭП741НП, легированного азотом // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 1. С. 59–67. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-1-59-67>

NITRIDING DURING POWDER PRODUCTION AND STUDY OF THE STRUCTURE OF EP741NP ALLOY DOPED WITH NITROGEN

*V. D. Katolikov¹, I. A. Logachev¹, O. A. Komolova^{1,2},
M. V. Zheleznyi^{1,2}, A. E. Semin¹*

¹ *National University of Science and Technology "MISIS" (MISIS)* (4, Leninskii ave., Moscow 119049, Russian Federation)

² *Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS* (49, Leninskii ave., Moscow 119991, Russian Federation)

Abstract. The development of modern technics is limited by the physical and mechanical characteristics of the produced alloys, properties of which are often determined and enhanced by introduced alloying components. One of the alloying elements that have been very actively introduced in recent years is nitrogen. As a rule, alloying with nitrogen is carried out by ferroalloys, less often by gaseous nitrogen, which has significant advantages. In the processes of special electrometallurgy, alloying with nitrogen can be performed using, for example, nitrogen-containing plasma. Such a method may be feasible in the production of powder metal by spraying the ingot with nitrogen-containing plasma. It is known that performance properties of the products made of powder metal are significantly higher than those of cast metal. This served as a stimulus for investigating the properties of a product obtained from nitrided powder alloy EP741NP. In this work, a study of changes in the chemical composition, microstructure and microhardness of EP741NP alloy samples was carried out. The studied material was nitrided metal powders made on a plasma centrifugal spraying (PREP) unit and ingots from granules obtained by hot isostatic pressing (HIP). The chemical composition of the obtained samples was determined by wave dispersion X-ray fluorescence spectrometry. In order to study the microstructure of metal powders and ingots, the methods of scanning electron microscopy with EDXS were used. Microhardness of the samples was assessed using a microhardness tester by the Vickers method. The analysis of gas impurities was carried out on a gas analyzer. It is shown that nitriding of heat-resistant nickel alloy EP741NP is possible at the stage of metal powder production, without significant loss of alloying components and a sharp change in chemical composition. An increase in microhardness of the obtained nitrided samples was noted in comparison with the initial one.

Keywords: nickel-base alloy, nitrogen, powder metallurgy, plasma centrifugal atomization

For citation: Katolikov V.D., Logachev I.A., Komolova O.A., Zheleznyi M.V., Semin A.E. Nitriding during powder production and study of the structure of EP741NP alloy doped with nitrogen. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 1, pp. 59–67. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-1-59-67>

ВВЕДЕНИЕ

Развитие современной техники требует от металлургов создания изделий, обладающих повышенными механическими и эксплуатационными характеристиками. Повышения жаропрочности и надежности деталей ответственного назначения, работающих в условиях высоких температур, агрессивных сред в основном всегда добивались за счет усовершенствования и усложнения химического состава сплавов, что привело к созданию современных суперсплавов [1, 2]. Однако слитки таких сплавов из-за наличия большого количества элементов теряют пластичность и не поддаются традиционным методам обработки. Повышение количества дендритной и зональной ликвации, образование трещин и пор вследствие большого числа легирующих добавок в выплавляемых слитках [3] показывает, что методы и технологии большой металлургии на данном этапе развития достигли своего максимума.

На сегодняшний день технологией, позволяющей решать подобные задачи, а также производить высоко-технологичную продукцию из сложно обрабатываемых материалов является аддитивное производство. Аддитивные технологии позволяют изготавливать цельные сложные детали и узлы без сварки, пайки и т. д., обеспечивают низкую дендритную и зональную ликвацию, повышая механические свойства изделия [4, 5].

Наиболее широкое распространение получили технологии сплавления сферических порошковых материалов, такие как прямое лазерное выращивание (ПЛВ), селективное лазерное сплавление (СЛС), селективное электронно-лучевое сплавление (СЭЛС), горячее изостатическое прессование (ГИП) [6–16]. Известны такие способы получения металлических порошков, как газоструйное и центробежное распыление. Газоструйное распыление зачастую осуществляют в керамическом тигле, вследствие этого в готовом металле наблюдается высокое содержание неметаллических включений. Изготовление металлических порошков за счет плазменного центробежного распыления заключается в подготовке круглой заготовки (электрода) методом переплава шихтовых материалов в вакуумной индукционной печи (ВИП) и последующим вакуумно-дуговым переплаве (ВДП). Металлический порошок получают путем оплавления торца вращающегося электрода плазмой, состав которой можно изменять с целью повышения механических и эксплуатационных свойств получаемых гранул на установке плазменного центробежного распыления (УПЦР). Получение металлических порошков в сочетании с азо-

тированием расплава за счет плазмы, состоящей из смеси инертных газов и азота, может являться комплексной технологией, позволяющей получать сложно профильные детали без сварных швов с повышенной твердостью [17, 18].

Стадии формирования твердой металлической гранулы на УПЦР:

- образование пленки на торце заготовки в месте нагрева плазмой;
- перемещение жидкой пленки от центра заготовки к периферийной части за счет центробежных сил;
- образование капли расплава;
- отрыв капли расплава от заготовки в результате превышения сил центробежного ускорения над силами поверхностного натяжения;
- кристаллизация капли в процессе свободного полета.

Описанный механизм формирования позволяет получать плотные по структуре металлические порошки с минимальной массовой долей содержания инертного газа [19–24].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе проведено исследование изменения химического состава, микроструктуры и микротвердости образцов (металлического порошка и таблеток) сплава ЭП741НП, легированного азотом. Легирование сплава азотом осуществляли на этапе производства металлических порошков на установке плазменного центробежного распыления за счет использования плазмы, состоящей из смеси инертных газов аргона и гелия с азотом, взятых в различном процентном соотношении.

Литые заготовки, используемые для распыления и получения металлического порошка, получали методом двойного переплава на ВИП и ВДП. Полученный электрод диаметром 75 мм и длиной 670 мм передавали на УПЦР. Процесс получения металлических гранул за счет азотсодержащей плазмы можно разделить на следующие стадии:

- плавление торца вращающегося электрода;
- формирование жидкой капли на торце заготовки и ее отрыв от поверхности электрода;
- охлаждение и кристаллизация гранул в среде смеси инертных газов и азота.

Скорость вращения заготовки составляла 20 тыс. об./мин, время переплава одного электрода порядка 20 мин. Фракционный состав полученной металлопорошковой композиции варьировался от 40 до 140 мкм,

полученные порошки подвергали процессу горячего изостатического прессования.

Химический состав исследуемых образцов определяли с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра с волновой дисперсией Rigaku Primus

ZSXII, рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (CuK_α -излучение), оснащенный 1D позиционно-чувствительным детектором D/teXUltra. Экспериментальные дифрактограммы обрабатывали по методу Ритвельда с помощью

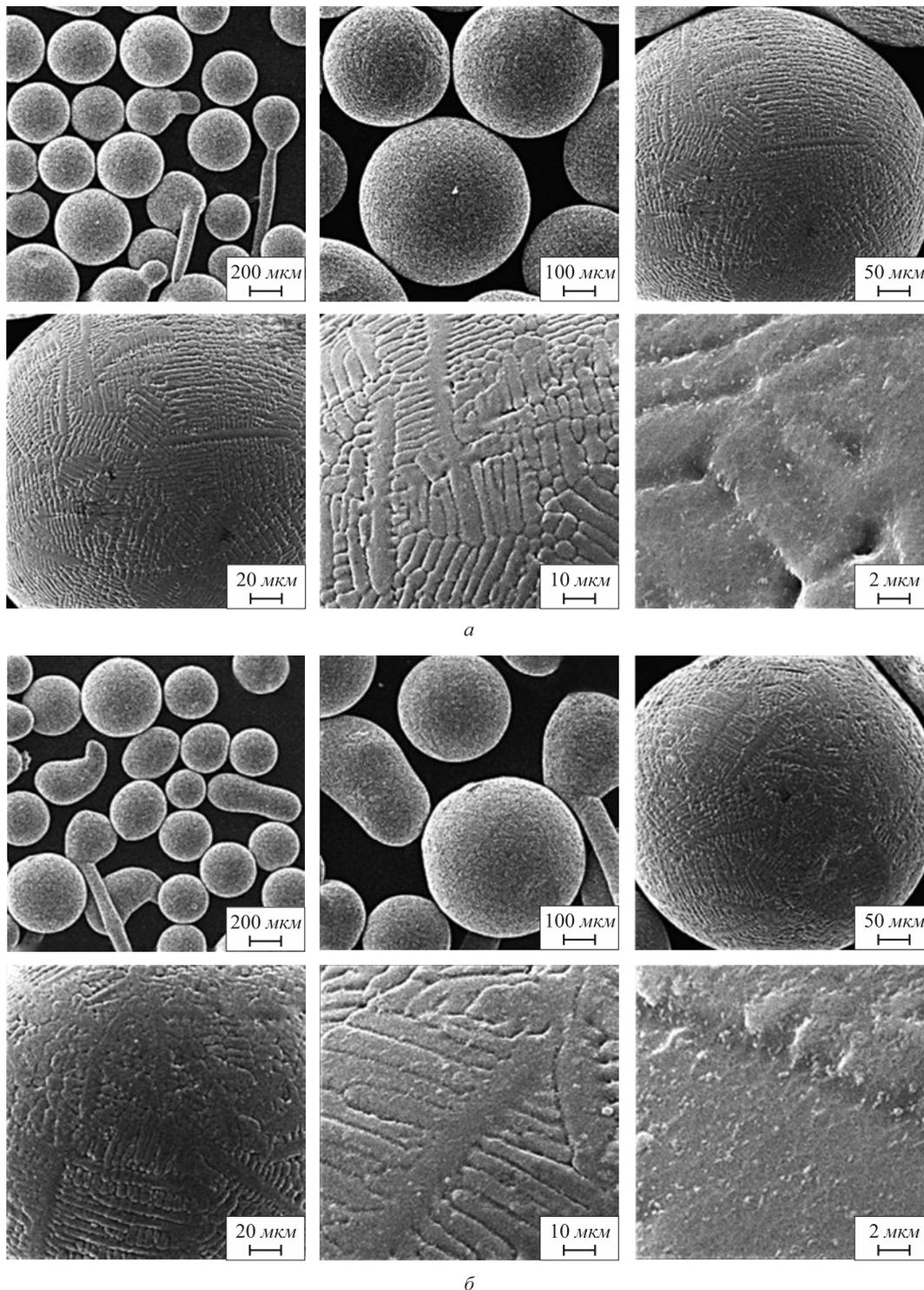


Рис. 1. Изображение в режиме вторичных электронов поверхности металлических порошков сплава ЭП741НП, легированных азотом, полученных на установке плазменного центробежного распыления, содержание азота в плазме: а – 15 %, б – 20 %

Fig. 1. SEM SE images of metal powders of EP741NP alloy doped with nitrogen, obtained on PREP unit, nitrogen content in plasma: а – 15 %, б – 20 %

Таблица 1
Состав плазмообразующего газа, %

Table 1. Plasma gas composition

He	Ar	N ₂
75	10	15
60	20	20

программного обеспечения Rigaku PDXL 2 и базы данных фаз неорганических соединений ICDDPDF-2. Металлографическое изучение образцов проводили с помощью оптического микроскопа Olympus PME-3 при увеличениях 100 – 500. Дополнительные исследования

особенности структуры гранулированных (порошковых) образцов осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan Vega 3 SB с ускоряющим напряжением 30 кВ, оснащенного приставкой для энергодисперсионного элементного микроанализа Oxford Instruments.

Концентрацию водорода, кислорода и азота в образцах измеряли методом восстановительного плавления в графитовом тигле в импульсной печи сопротивления в токе инертного газа (аргона, гелия). Выделившийся водород и азот определяли детектором по теплопроводности, кислород – по количеству выделившегося CO₂ методом инфракрасной абсорбции. Анализ проводили в газоанализаторе фирмы Leco модели Rhen-602 и ТС-600.

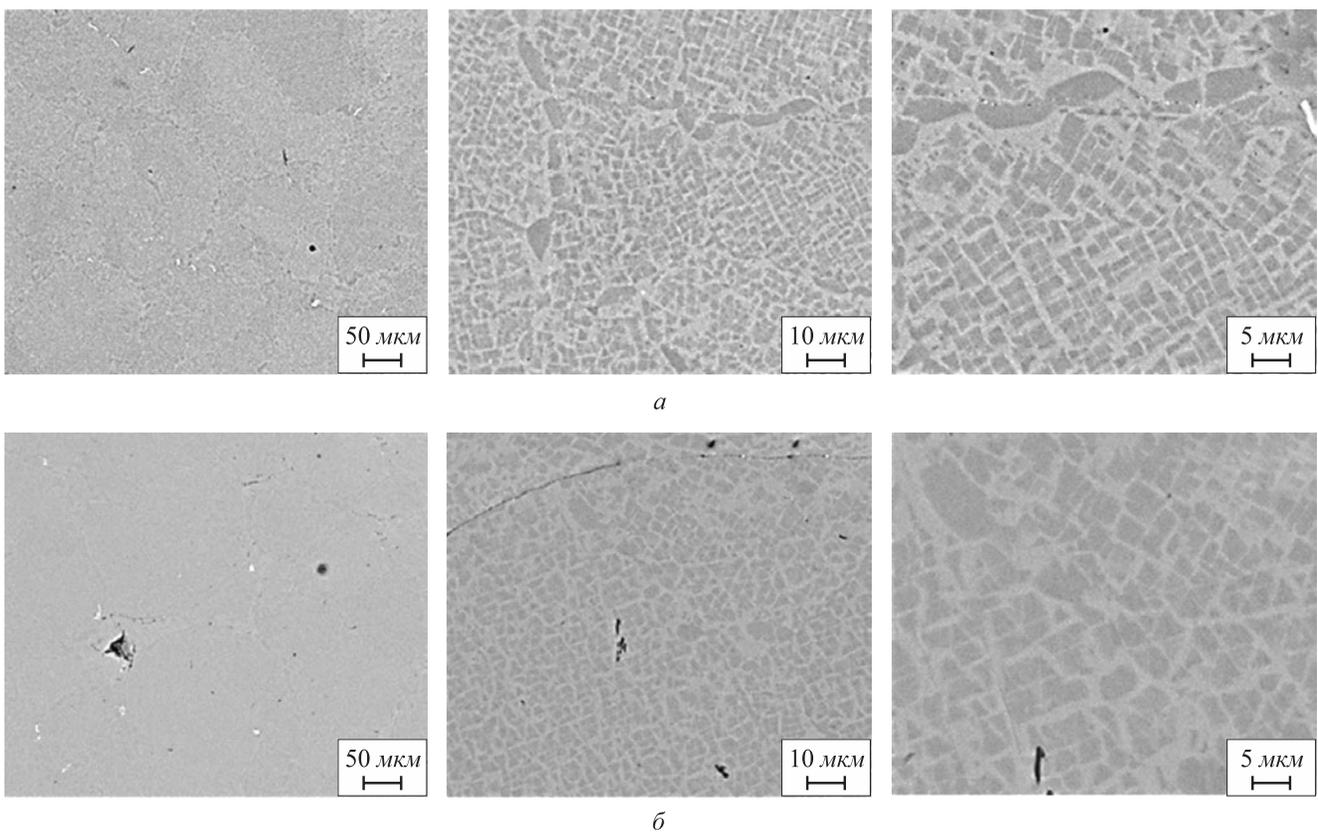


Рис. 2. Изображение в режиме отраженных электронов микроструктуры сплава ЭП741НП после ГИП, содержание азота в гранулах: а – 0,021 %, б – 0,026 %

Fig. 2. SEM BSE images of microstructure of EP741NP alloy after HIP, nitrogen content in granules: а – 0.021, б – 0.026 %

Таблица 2

Химический состав образцов сплава ЭП741НП после ГИП, % (по массе)

Table 2. Chemical composition of EP741NP alloy samples after HIP, % (mass.)

Элемент	Al	Si	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	Nb	Mo	Hf	W
ГИП 1	7,56	0,04	1,83	9,41	0,10	14,87	54,16	2,94	3,82	0,26	5,02
ГИП 2	7,77	0,05	1,81	9,35	0,09	14,85	54,01	2,97	3,83	0,26	5,00

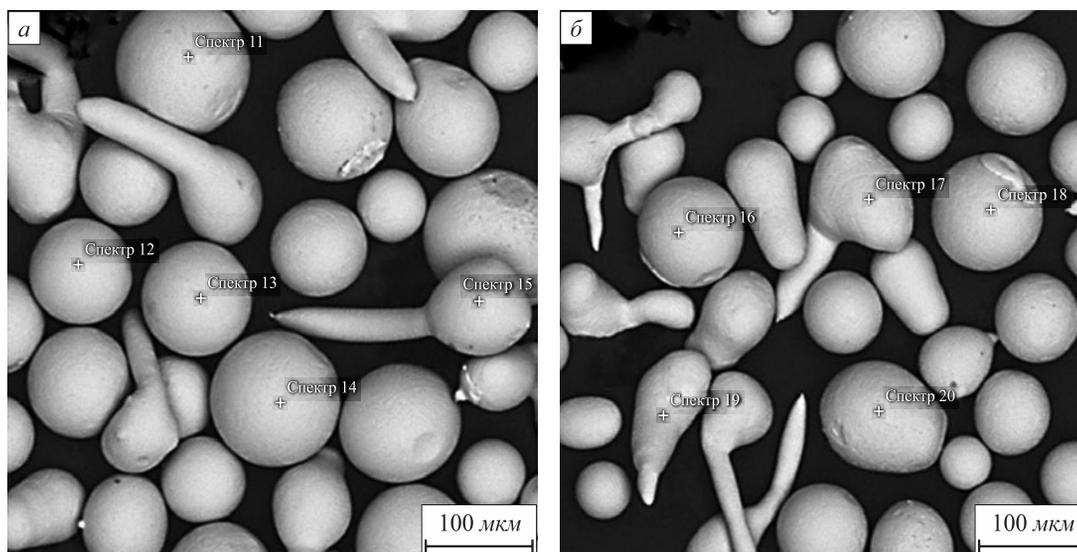


Рис. 3. Изображение в режиме отраженных электронов исследуемых гранул и указание области для МРСА

Fig. 3. SEM BSE image of the studied EDX spectra of granules

Таблица 3

Результаты микрорентгеноспектрального анализа, %

Table 3. Results of EDXS, %

Элемент	Номер спектра									
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Ni	55,2	54,9	54,4	54,3	55,3	54,6	56,3	54,0	55,1	54,6
Co	16,1	15,7	16,7	16,1	16,5	16,3	16,5	14,8	16,4	16,1
Cr	9,5	9,5	9,6	9,7	9,7	9,7	9,5	9,5	9,6	9,7
W	6,4	5,7	6,7	6,0	6,7	6,2	6,8	4,4	6,7	7,1
Al	4,4	3,6	4,8	5,1	4,2	5,1	4,2	5,8	4,3	4,7
Mo	3,7	4,0	3,6	4,1	3,7	4,0	3,3	4,4	3,7	4,0
Nb	2,5	3,6	1,6	2,6	2,1	2,1	1,6	4,5	2,3	2,0
Ti	2,1	2,4	1,6	2,1	1,8	1,9	1,8	2,6	2,0	1,9

Микротвердость образцов определяли по методу Виккерса, измерение проводили на микротвердомере ЛесоМ-400-Н, нагрузка составляла 0,1 Н, время под нагрузкой 20 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Металлические порошки получали методом плазменного центробежного распыления с различным составом плазмообразующего газа. В качестве примера на рис. 1 приведены изображения металлических порошков при различном увеличении. Состав плазмообразующего газа приведен в табл. 1. Изображения гранул во вторичных электронах, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа, отображают морфологию поверхности полученных металлических порошков. Как видно из

представленного рисунка, гранулы имеют сферическую форму с небольшим содержанием сателлитов. Исследование микроструктуры образцов из сплава ЭП741НП показывает наличие дендритной ликвации вблизи крупных зерен, что может быть связано с тем, что кристаллизация гранул протекает с высокой скоростью.

В табл. 2 приведен химический состав образцов после ГИП.

На рис. 2 представлено изображение микроструктуры образцов при различном увеличении, полученное на сканирующем электронном микроскопе в режиме отраженных электронов после горячего изостатического прессования из металлических порошков с различным содержанием азота.

Однородность исследуемого порошка была подвержена результатами микрорентгеноспектрального ана-

Таблица 4

Химический анализ исходных образцов на содержание газообразных примесей, % (по массе)

Table 4. Chemical analysis of the initial samples for the content of gaseous impurities, % (mass.)

Образец	Водород	S_d	Кислород	S_d	Азот	S_d
ЭП741НП	0,00006	–	0,0010	0,0005	0,0005	0,0001

S_d – стандартное отклонение.

Таблица 5

Результаты химического анализа образцов сплава ЭП741НП, полученные при наличии азота в плазме, % (по массе)

Table 5. Results of chemical analysis of EP741NP alloy samples obtained in the presence of nitrogen in plasma, % (mass.)

Образец	Кислород	S_d	Азот	S_d
ЭП741НП № 1.1	0,0069	0,0005	0,021	0,001
ЭП741НП № 1.2	0,0065	0,0005	0,020	0,001
ЭП741НП № 2.1	0,0063	0,0005	0,025	0,001
ЭП741НП № 2.2	0,0064	0,0005	0,026	0,001

лиза нескольких гранул, элементный состав которых отличался незначительно (рис. 3, табл. 3).

Анализ газообразующих примесей

Объектом для исследования содержания газообразующих примесей в образцах сплава ЭП741НП выступали металлические порошки, полученные в результате плазменного центробежного распыления. Результаты анализа представлены в табл. 4, 5.

Приведенные данные показывают, что использование УПЦР с азотсодержащей плазмой позволяет получать концентрации в расплаве, в 40 – 50 раз превышающие начальное содержание азота. Полученные результаты на практике условно согласуются с ранее теоретически рассчитанными данными [25] (расчетное содержание азота при обработке плазмообразующим газом 0,073 % при $P_{N_2} = 0,2$ атм). Это говорит о возможности проведения процесса и получения азотированного сплава на стадии получения металлических порошков.

Измерение микротвердости

На рис. 4 представлены результаты определения микротвердости (в единицах $HV_{0,01}$) исследованных образцов сплава ЭП741НП в различных состояниях. Из представленной диаграммы видно, что микротвердость рассматриваемых металлических гранул с содержанием азота 0,021 и 0,026 % увеличилась по сравнению с исходным образцом. Возрастание микротвердости образцов после ГИП по сравнению с исходным состоянием

может быть связано с увеличением плотности образца и дополнительным упрочнением, происходящем при ускоренных фазово-структурных превращениях.

На рис. 4 показаны значения микротвердости исследуемых образцов, полученных в результате плазменного центробежного распыления азотосодержащей плаз-

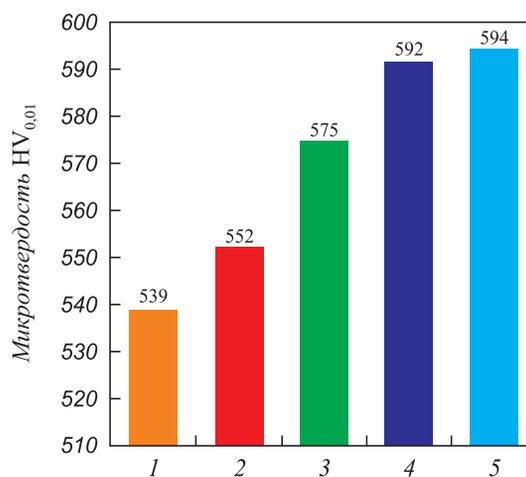


Рис. 4. Значение микротвердости образцов сплава ЭП741НП: 1 – исходный образец; 2 – металлический порошок с содержанием азота 0,021 %; 3 – металлический порошок с содержанием азота 0,026 %; 4 – образец после ГИП порошка с концентрацией азота 0,021 %; 5 – образец после ГИП порошка с концентрацией азота 0,026 %

Fig. 4. Microhardness of EP741NP alloy samples: 1 – initial sample; 2 – metal powder with nitrogen content of 0.021 %; 3 – metal powder with nitrogen content of 0.026 %; 4 – sample after HIP of powder with nitrogen content of 0.021 %; 5 – sample after HIP of powder with nitrogen content of 0.026 %

мой и последующего ГИП. На диаграмме видно, что увеличение содержания азота приводит к повышению микротвердости на 10 % по сравнению со стандартным сплавом ЭП741НП.

Выводы

Исследована технология получения азотсодержащих металлических порошков на стадии их производства с применением смеси плазмообразующих газов, состоящей из аргона, гелия и азота, на УПЦР. Показано, что использование азота в качестве плазмообразующего газа на установках специальной электрометаллургии, в частности на УПЦР, позволяет добиться повышения

концентрации азота с 0,0005 % в заготовке до 0,025 % в готовом металле. Изучение микроструктуры и химического состава полученных гранул показало, что применение азотсодержащей плазмы не оказывает сильного воздействия на изменение структуры сплава и его однородности. Исследуемый металлический порошок, фракционный состав которого составлял 40 – 140 мкм, подвергался ГИП и измерению микротвердости по методу Виккерса. Полученные результаты показывают повышение измеряемой микротвердости от 539 для литого сплава до 594 HV_{0,01} для образцов после ГИП. Это может говорить о том, что увеличение концентрации азота в расплаве положительно влияет на свойства исследуемого порошкового сплава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Kawagishi K., Sato A., Kobayashi T., Harada H. Oxidation properties for 2nd–5th generation Ni-base single-crystal superalloys at 1023, 1173 and 1373 K // *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*. 2007. Vol. 71. No. 3. P. 313–319. <https://doi.org/10.2320/jinstmet.71.313>
2. Yokokawa T., Koizumi Y., Kobayashi T., Harada H. Effect of Re and Ru additions to second generation nickel-base single crystal superalloy TMS-82+ // *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*. 2006. Vol. 70. No. 8. P. 670–673. <https://doi.org/10.2320/jinstmet.70.670>
3. Oinuma S., Takaku R., Nakatani Y., Takeyama M. Creep degradation mechanism and creep damage assessment based on hardness method of precipitation strengthened wrought Ni-based superalloy // *Zairyo /Journal of the Society of Materials Science, Japan*. 2019. Vol. 68. No. 9. P. 673–679. <https://doi.org/10.2472/jsms.68.673>
4. Miura H. Direct laser forming of titanium alloy powders for medical and aerospace applications // *KONA Powder and Practical Journal*. 2015. Vol. 32. P. 253–263. <https://doi.org/10.14356/kona.2015017>
5. Kyogoku H., Ikeshoji Toshi-Taka. A review of metal additive manufacturing technologies: mechanism of defects formation and simulation of melting and solidification phenomena in laser powder bed fusion process // *Mechanical Engineering Reviews*. 2020. Vol. 7. No. 1. Article 19-00182. <https://doi.org/10.1299/mer.19-00182>
6. Zhang Qi, Zheng-long Liang, Miao Cao, Zi-fan Liu, An-feng Zhang, Bing-heng Lu. Microstructure and mechanical properties of Ti6Al4V alloy prepared by selective laser melting combined with precision forging // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2017. Vol. 27. No. 5. P. 1036–1042. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60121-3](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60121-3)
7. Alkahari M.R., Furumoto T., Ueda T., Hosokawa A. Consolidation characteristics of ferrous-based metal powder in additive manufacturing // *Journal of Advanced Mechanical Design, Systems, and Manufacturing*. 2014. Vol. 8. No. 1. Article JAMDSM0009. <https://doi.org/10.1299/jamdsm.2014jamdsm0009>
8. Araki M., Kusakawa S., Nakamura K., Yonehara M., Ikeshoji Toshi-Taka, Kyogoku H. Parameter optimization on the fabrication of Al-10Si-0,4Mg alloy using selective laser melting process // *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*. 2018. Vol. 65. No. 7. P. 383–388. <https://doi.org/10.2497/jjspm.65.383>
9. Spowart E.J., Gupta N., Lehms D. Additive manufacturing of composites and complex materials // *JOM*. 2018. Vol. 70. No. 3. P. 272–274. <https://doi.org/10.1007/s11837-018-2742-2>
10. Chen B., Moon S.K., Yao X., Bi G., Shen J., Umeda J., Kondoh K. Comparison study on additive manufacturing (AM) and powder metallurgy (PM) AlSi10Mg alloys // *JOM*. 2018. Vol. 70. No. 5. P. 644–649. <https://doi.org/10.1007/s11837-018-2793-4>
1. Kawagishi K., Sato A., Kobayashi T., Harada H. Oxidation properties for 2nd – 5th generation Ni-base single-crystal superalloys at 1023, 1173 and 1373 K. *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*. 2007, vol. 71, no. 3, pp. 313–319. <https://doi.org/10.2320/jinstmet.71.313>
2. Yokokawa T., Koizumi Y., Kobayashi T., Harada H. Effect of Re and Ru additions to second generation nickel-base single crystal superalloy TMS-82+. *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*. 2006, vol. 70, no. 8, pp. 670–673. <https://doi.org/10.2320/jinstmet.70.670>
3. Oinuma S., Takaku R., Nakatani Y., Takeyama M. Creep degradation mechanism and creep damage assessment based on hardness method of precipitation strengthened wrought Ni-based superalloy. *Zairyo /Journal of the Society of Materials Science, Japan*. 2019, vol. 68, no. 9, pp. 673–679. <https://doi.org/10.2472/jsms.68.673>
4. Miura H. Direct laser forming of titanium alloy powders for medical and aerospace applications. *KONA Powder and Practical Journal*. 2015, vol. 32, pp. 253–263. <https://doi.org/10.14356/kona.2015017>
5. Kyogoku H., Ikeshoji Toshi-Taka. A review of metal additive manufacturing technologies: mechanism of defects formation and simulation of melting and solidification phenomena in laser powder bed fusion process. *Mechanical Engineering Reviews*. 2020, vol. 7, no. 1, article 19-00182. <https://doi.org/10.1299/mer.19-00182>
6. Zhang Qi, Zheng-long Liang, Miao Cao, Zi-fan Liu, An-feng Zhang, Bing-heng Lu. Microstructure and mechanical properties of Ti6Al4V alloy prepared by selective laser melting combined with precision forging. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2017, vol. 27, no. 5, pp. 1036–1042. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60121-3](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60121-3)
7. Alkahari M.R., Furumoto T., Ueda T., Hosokawa A. Consolidation characteristics of ferrous-based metal powder in additive manufacturing. *Journal of Mechanical Design, Systems and Manufacturing*. 2014, vol. 8, no. 1, article JAMDSM0009. <https://doi.org/10.1299/jamdsm.2014jamdsm0009>
8. Araki M., Kusakawa S., Nakamura K., Yonehara M., Ikeshoji Toshi-Taka, Kyogoku H. Parameter optimization on the fabrication of Al-10Si-0,4Mg alloy using selective laser melting process. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*. 2018, vol. 65, no. 7, pp. 383–388. <https://doi.org/10.2497/jjspm.65.383>
9. Spowart E.J., Gupta N., Lehms D. Additive manufacturing of composites and complex materials. *JOM*. 2018, vol. 70, no. 3, pp. 272–274. <https://doi.org/10.1007/s11837-018-2742-2>
10. Chen B., Moon S.K., Yao X., Bi G., Shen J., Umeda J., Kondoh K. Comparison study on additive manufacturing (AM) and powder metallurgy (PM) AlSi10Mg alloys. *JOM*. 2018, vol. 70, no. 5, pp. 644–649. <https://doi.org/10.1007/s11837-018-2793-4>

11. Qian M. Metal powder for additive manufacturing // *JOM*. 2015. Vol. 67. No. 3. P. 536–537. <https://doi.org/10.1007/s11837-015-1321-z>
12. Rock C., Lara-Curzio E., Ellis B., Ledford C., Donovan N. L., Kannan R., Kirka M., Horn T. Additive manufacturing of pure Mo and Mo plus TiC MMC alloy by electron beam powder bed fusion // *JOM*. 2020. Vol. 72. No. 12. P. 4202–4212. <https://doi.org/10.1007/s11837-020-04442-8>
13. Sato N., Nakano S., Nagahari T., Nagoya T., Kakehi K. Microstructure of nickel-based superalloy fabricated by selective laser melting in vacuum // *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*. 2020. Vol. 67. No. 3. P. 121–124. <https://doi.org/10.2497/jjspm.67.121>
14. Mihara R. Net shape HIP technology for rocket engine parts // *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*. 2019. Vol. 66. No. 8. P. 391–394. <https://doi.org/10.2497/jjspm.66.391>
15. Hirata T., Kimura T., Nakamoto T. Effect of hot isostatic pressing on Al–10%Si–0.4%Mg alloy fabricated by selective laser melting // *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*. 2019. Vol. 66. No. 1. P. 29–36. <https://doi.org/10.2497/jjspm.66.29>
16. Watanabe K. New technology introduction of the HIP equipment // *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*. 2019. Vol. 66. No. 1. P. 25–28. https://doi.org/10.1007/978-94-011-2900-8_76
17. Цветков Е.В., Базалева К.О., Чекин И.С., Климова-Корсмик О.Г., Жидков А.С. Азотирование сталей различных структурных классов, полученных методами лазерных аддитивных технологий // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2020. Т. 63. № 1. С. 63–70. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-1-63-70>
18. Костина М.В., Ригина Л.Г. Азотосодержащие стали и способы их производства // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2020. Т. 63. № 8. С. 606 – 622. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-8-606-622>
19. Minagawa K., Liu Y., Kakisawa H., Halada K. Production of fine metallic powders by hybrid atomization process // *JSME Int. Journal Series A: Solid Mechanics and Material Engineering*. 2003. Vol. 46. No 3. P. 260–264. <https://doi.org/10.1299/jsmea.46.260>
20. Сентюрина Ж.А. Получение сферических порошков из сплавов на основе алюминиды никеля NiAl для аддитивных технологий: Дисс. ... канд. техн. наук. М., 2016. 168 с.
21. Логачева А.И. Комплексная технология изготовления тонкостенных элементов методом порошковой металлургии для производства деталей из конструкционных сплавов на основе титана и никеля для изделий ракетно-космической техники: Дисс. ... докт. техн. наук. М., 2016. 408 с.
22. Лыков П.А., Рошин В.Е., Воробьев Е.И. Влияние технологических параметров распыления металлических расплавов на гранулометрический состав порошка и форму его частиц // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2012. Т. 55. № 6. С. 21–23.
23. Рудской А.И., Соколов Ю.А., Копяев В.Н. Особенности моделирования процесса получения гранул методом PREP // *Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета*. 2015. № 1 (214). С. 123–129.
24. Gammal T., Randa Abdel-Karim., Marc Tell Walter, Wosch E., Feldhaus S. High nitrogen steel powder for the production of near net shape parts // *ISIJ International*. 1996. Vol. 36. No. 7. P. 915–921. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.36.915>
25. Католиков В.Д., Логачев И.А., Шукина Л.Е., Семин А.Е. Термодинамика растворимости азота в сплавах на базе никеля в условиях плазменно-дугового переплава // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2020. Т. 63. № 3–4. С. 231–237. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-3-4-231-237>
11. Qian M. Metal powder for additive manufacturing. *JOM*. 2015, vol. 67, no. 3, pp. 536–537. <https://doi.org/10.1007/s11837-015-1321-z>
12. Rock C., Lara-Curzio E., Ellis B., Ledford C., Donovan N.L., Kannan R., Kirka M., Horn T. Additive manufacturing of pure Mo and Mo plus TiC MMC alloy by electron beam powder bed fusion. *JOM*. 2020, vol. 72, no. 12, pp. 4202–4212. <https://doi.org/10.1007/s11837-020-04442-8>
13. Sato N., Nakano S., Nagahari T., Nagoya T., Kakehi K. Microstructure of nickel-based superalloy fabricated by selective laser melting in vacuum. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*. 2020, vol. 67, no. 3, pp. 121–124. <https://doi.org/10.2497/jjspm.67.121>
14. Mihara R. Net shape HIP technology for rocket engine parts. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*. 2019, vol. 66, no. 8, pp. 391–394. <https://doi.org/10.2497/jjspm.66.391>
15. Hirata T., Kimura T., Nakamoto T. Effect of hot isostatic pressing on Al–10%Si–0.4%Mg alloy fabricated by selective laser melting. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*. 2019, vol. 66, no. 1, pp. 29–36. <https://doi.org/10.2497/jjspm.66.29>
16. Watanabe K. New technology introduction of the HIP equipment. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*. 2019, vol. 66, no. 1, pp. 25–28. https://doi.org/10.1007/978-94-011-2900-8_76
17. Tsvetkov E.V., Bazaleeva K.O., Chekin I.S., Klimova-Korsmik O.G., Zhidkov A.S. Nitriding of steels of various structural classes manufactured by laser additive technologies. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2020, vol. 63, no. 1, pp. 63–70. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-1-63-70>
18. Kostina M.V., Rigina L.G. Nitrogen-containing steels and methods of their production. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2020, vol. 63, no. 8 pp. 606–622. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-8-606-622>
19. Minagawa K., Liu Y., Kakisawa H., Halada K. Production of fine metallic powders by hybrid atomization process. *JSME Int. Journal Series A: Solid Mechanics and Material Engineering*. 2003, vol. 46, no. 3, pp. 260–264. <https://doi.org/10.1299/jsmea.46.260>
20. Sentyurina Zh.A. *Production of spherical powders from nickel aluminate-based alloys NiAl for additive technologies: Cand. Sci. diss.* Moscow: 2016, 168 p. (In Russ.).
21. Logacheva A.I. *Integrated technology for manufacture of thin-walled elements by powder metallurgy for the production of parts from structural alloys based on titanium and nickel for rocket and space technology: Dr. Sci. diss.* Moscow: 2016, 408 p. (In Russ.).
22. Lykov P.A., Roshchin V.E., Vorob'ev E.I. Influence of the process parameters of metal melts sputtering on the powder granulometric composition and shape of its particles. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2012, vol. 55, no. 6, pp. 21–23. (In Russ.).
23. Rudskoi A.I., Sokolov Yu.A., Kopyaev V.N. Modeling of granules manufacture by PREP method. *Nauchno-tehnicheskie ведомости Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo politehnicheskogo universiteta*. 2015, no. 1 (214), pp. 123–129. (In Russ.).
24. Gammal T., Randa Abdel-Karim., Marc Tell Walter., Wosch E., Feldhaus S. High nitrogen steel powder for the production of near net shape parts. *ISIJ International*. 1996, vol. 36, no. 7, pp. 915–921. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.36.915>
25. Katolikov V.D., Logachev I.A., Shchukina L.E., Semin A.E. Thermodynamics of nitrogen solubility in nickel-based alloys at plasma-arc remelting. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2020, vol. 63, no. 3-4, pp. 231–237. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-3-4-231-237>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Владимир Дмитриевич Католиков, аспирант кафедры металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

ORCID: 0000-0001-7554-1467

E-mail: vdkatolikov@yandex.ru

Иван Александрович Логачев, к.т.н., ведущий инженер лаборатории гибридных аддитивных технологий Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

ORCID: 0000-0002-8216-1451

E-mail: ivan@logachev.biz

Ольга Александровна Комолова, к.т.н., доцент кафедры металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», старший научный сотрудник лаборатории диагностики материалов, Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН

ORCID: 0000-0001-9517-8263

E-mail: o.a.komolova@gmail.com

Марк Владимирович Железный, инженер-исследователь лаборатории диагностики материалов, Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, аспирант, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

ORCID: 0000-0003-3821-6790

E-mail: markiron@mail.ru

Александр Евгеньевич Семин, д.т.н., профессор кафедры металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

ORCID: 0000-0002-3287-5835

E-mail: asemin2007@yandex.ru

Vladimir D. Katolikov, Postgraduate of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection, National University of Science and Technology "MISIS"

ORCID: 0000-0001-7554-1467

E-mail: vdkatolikov@yandex.ru

Ivan A. Logachev, Cand. Sci. (Eng.), Leading Engineer of the Laboratory of Hybrid Additive Technologies, National University of Science and Technology "MISIS"

ORCID: 0000-0002-8216-1451

E-mail: ivan@logachev.biz

Ol'ga A. Komolova, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection, National University of Science and Technology "MISIS", Senior Researcher of the Laboratory of Materials Diagnostics, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS

ORCID: 0000-0001-9517-8263

E-mail: o.a.komolova@gmail.com

Mark V. Zheleznyi, Research Engineer of the Laboratory of Materials Diagnostics, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Postgraduate, National University of Science and Technology "MISIS"

ORCID: 0000-0003-3821-6790

E-mail: markiron@mail.ru

Aleksandr E. Semin, Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection, National University of Science and Technology "MISIS"

ORCID: 0000-0002-3287-5835

E-mail: asemin2007@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.12.2020

После доработки 22.12.2020

Принята к публикации 25.12.2020

Received 10.12.2020

Revised 22.12.2020

Accepted 25.12.2020



УДК 669.017.15

DOI 10.17073/0368-0797-2021-1-68-74



ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Al – Co – Cr – Fe – Ni, ИЗГОТОВЛЕННОГО МЕТОДОМ ПРОВОЛОЧНО-ДУГОВОГО АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Ю. Ф. Иванов^{1,2}, К. А. Осинцев^{1,3}, В. Е. Громов¹,
С. В. Коновалов^{1,3}, И. А. Панченко¹

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

² Институт сильноточной электроники СО РАН (Россия, 634055, Томск, пр. Академический 2/3)

³ Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева (Россия, 443086, Самара, Московское ш. 32)

Аннотация. По технологии проволочно-дугового аддитивного производства (WAAM) в атмосфере чистого аргона получен неэквипотный высокоэнтропийный сплав (ВЭС) системы Al–Co–Cr–Fe–Ni. Исходная проволока состояла из трех жил различного химического состава: чистая алюминиевая проволока (99,95 % Al), хромоникелевая проволока (≈ 20 % Cr, ≈ 80 % Ni), проволока из кобальтового сплава (≈ 17 % Co, ≈ 54 % Fe, ≈ 29 % Ni). Полученная заготовка высокоэнтропийного сплава представляла собой параллелепипед, состоящий из 20 наплавленных слоев в высоту и четырех слоев в толщину. Сплав имел следующий элементный состав, выявленный методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, % (ат.): алюминий ($35,67 \pm 1,34$), никель ($33,79 \pm 0,46$), железо ($17,28 \pm 1,83$), хром ($8,28 \pm 0,15$), кобальт ($4,99 \pm 0,09$). Методом сканирующей электронной микроскопии обнаружено, что исходный материал имеет дендритную структуру и содержит на границах зерен частицы второй фазы. Карты распределения элементов, полученные методами картирования, показали, что объемы зерен обогащены алюминием и никелем, тогда как границы зерен содержат хром и железо. Кобальт распределен в кристаллической решетке полученного ВЭС квазиоднородно. Показано, что при испытаниях на растяжение разрушение материала произошло по механизму внутризеренного скола. Выявлено формирование хрупких трещин вдоль границ и в стыках границ зерен, т. е. в местах, содержащих включения вторых фаз. Высказано предположение, что одной из причин повышенной хрупкости ВЭС, изготовленного методом проволочно-дугового аддитивного производства, является выявленное неравномерное распределение элементов в микроструктуре сплава, а также наличие в объеме материала несплошностей различной формы и размеров.

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплав, Al–Co–Cr–Fe–Ni, проволочно-дуговое аддитивное производство, деформация, испытания на растяжение, структура поверхности разрушения, элементный состав, сканирующая электронная микроскопия, хрупкий излом

Финансирование. Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 20-19-00452).

Для цитирования: Иванов Ю.Ф., Осинцев К.А., Громов В.Е., Коновалов С.В., Панченко И.А. Деформационное поведение высокоэнтропийного сплава системы Al–Co–Cr–Fe–Ni, изготовленного методом проволочно-дугового аддитивного производства // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 1. С. 68–74. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-1-68-74>

DEFORMATION BEHAVIOR OF HIGH-ENTROPY ALLOY SYSTEM Al – Co – Cr – Fe – Ni ACHIEVED BY WIRE-ARC ADDITIVE MANUFACTURING

Yu. F. Ivanov^{1,2}, K. A. Osintsev^{1,3}, V. E. Gromov¹,
S. V. Kononov^{1,3}, I. A. Panchenko¹

¹ Siberian State Industrial University (42, Kirova str., Novokuznetsk, Kemerovo Region – Kuzbass, 654007, Russian Federation)

² Institute of Strength Physics and Materials Science, SB RAS (2/3, Akademicheskii ave., Tomsk 634021, Russian Federation)

³ Samara National Research University (34, Moskovskoe route, Samara 443086, Russian Federation)

Abstract. A non-equiatomic high-entropy alloy (HEA) of the Al–Co–Cr–Fe–Ni system was obtained using wire-arc additive manufacturing technology in the atmosphere of pure argon. The initial wire had 3 conductors with different chemical composition: pure aluminum wire (Al ≈ 99.95 %), chromium-nickel wire (Cr ≈ 20 %, Ni ≈ 80 %), and cobalt alloy wire (Co ≈ 17 %, Fe ≈ 54 %, Ni ≈ 29 %). The resulting sample of high-entropy alloy was a parallelepiped consisting of 20 deposited layers in height and 4 layers in thickness. The alloy had the following elemental composition, detected by energy-dispersive X-ray spectroscopy: aluminum (35.67 ± 1.34 at. %), nickel (33.79 ± 0.46 at. %), iron (17.28 ± 1.83 at. %), chromium (8.28 ± 0.15 at. %) and cobalt (4.99 ± 0.09 at. %). Scanning electron microscopy revealed that the source material has a dendritic structure and contains particles of the second phase at grain boundaries. Element distribution maps obtained by mapping methods have shown that grain volumes are enriched in aluminum and nickel, while grain boundaries contain chromium and iron. Cobalt is distributed in the crystal lattice of the resulting HEA quasi-uniformly. It is shown that during tensile tests, the material was destroyed by the mechanism of intra-grain cleavage. The formation of brittle cracks along the boundaries and at the junctions of grain boundaries, i.e., in places containing inclusions of the second phases, is revealed. It was

suggested that one of the reasons for the increased fragility of HEA, produced by wire-arc additive manufacturing, is revealed uneven distribution of elements in microstructure of the alloy and also the presence in material volume of discontinuities of various shapes and sizes.

Keywords: high-entropy alloy, Al–Co–Cr–Fe–Ni, wire-arc additive manufacturing, deformation, tensile testing, fracture surface structure, elemental composition, fractography, scanning electron microscopy, brittle fracture

Funding. The research was financially supported by the grant of the Russian Science Foundation (project No. 20-19-00452).

For citation: Ivanov Yu.F., Osintsev K.A., Gromov V.E., Kononov S.V., Panchenko I.A. Deformation behavior of high-entropy alloy system Al–Co–Cr–Fe–Ni achieved by wire-arc additive manufacturing. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 1, pp. 68–74. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-1-68-74>

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одними из перспективных типов сплавов являются высокоэнтропийные сплавы (ВЭС), которые обладают уникальными физическими и механическими свойствами [1–3]. Их отличительная особенность заключается в наличии в составе не менее пяти основных элементов с концентрациями от 5 до 35 % (ат.) [4–6]. Главной особенностью ВЭС является формирование однофазного стабильного термодинамически устойчивого и высокопрочного твердого раствора замещения преимущественно с гранцентрированной кубической (ГЦК) или объемно-центрированной кубической (ОЦК) кристаллической решеткой [5, 7].

Известно, что высокоэнтропийные сплавы системы Al–Co–Cr–Fe–Ni могут иметь различный фазовый состав в зависимости от концентрации элементов. По мере увеличения концентрации алюминия их структура трансформируется из ГЦК через смешанную ГЦК + ОЦК в ОЦК [8, 9]. Помимо простых фаз ГЦК и ОЦК, в ВЭС часто наблюдается образование σ -фазы, которая существенно влияет на механические свойства [10].

В работе [11] показано, что микроструктура ОЦК высокоэнтропийного сплава Al₂₅Co₂₅Cr₂₅Fe₂₅, полученного искровым плазменным спеканием, состоит из матрицы с высокой концентрацией алюминия, кобальта и железа, в которую были внедрены обогащенные хромом сферические частицы (50–200 нм). Кроме того, обнаружено небольшое количество карбидов Me₂₃C₆. Исследована эволюция микроструктуры и поведения растрескивания в высокоэнтропийных сплавах Al_xCrCuFeNi₂, полученных путем селективного лазерного плавления [12]. Показано, что с увеличением содержания алюминия происходит переход механизмов растрескивания от межкристаллитного горячего растрескивания, вызванного крупными столбчатыми зернами с ГЦК фазой, к трансгранулярному холодному растрескиванию в результате разрушения хрупких зерен ОЦК фазы под действием сильного остаточного напряжения. Формирование равноосных зерен исключает горячие трещины, а микроструктура, подобная эвтектике, предотвращает возникновение и распространение холодных трещин.

Пионерской по получению высокоэнтропийных сплавов с заданной геометрией является работа [13], в которой в качестве метода получения высокоэнтро-

пийного сплава Al–Co–Cr–Fe–Ni использовали технологию проволочно-дугового аддитивного производства (WAAM) [14, 15]. В отличие от других способов с использованием порошковых материалов (например, селективное лазерное сплавление, прямое осаждение металла [16–19]), в этой работе использованы наплавочные проволоки разного элементного состава. Такие проволоки позволяют получать объемные ВЭС, обладающие механическими свойствами, не худшими, чем при других аддитивных технологиях. Преимуществами этого способа являются возможность изготовления образцов практически неограниченных размеров, высокая скорость нанесения слоев и эффективный расход исходного материала. В связи с вышесказанным, целью настоящей работы являлось установление деформационного механизма при растяжении высокоэнтропийного сплава Al–Co–Cr–Fe–Ni, изготовленного методом проволочно-дугового аддитивного производства (WAAM), на основе анализа его структуры, элементного состава и поверхности разрушения.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения образцов системы Al–Co–Cr–Fe–Ni в качестве исходного материала использована трехжильная проволока, состоящая из алюминиевой проволоки ($\approx 99,95$ % Al, диаметр 0,5 мм), хромоникелевой проволоки X20H80 (≈ 20 % Cr, ≈ 80 % Ni, диаметр 0,4 мм), а также проволоки из прецизионного сплава 29НК (≈ 17 % Co, ≈ 54 % Fe, ≈ 29 % Ni, диаметр 0,4 мм). Изготовление образцов ВЭС осуществляли послойным нанесением на подложку из стали по технологии проволочно-дугового аддитивного производства в атмосфере инертного газа ($\approx 99,99$ % Ar). Использовали следующий режим нанесения слоев: скорость подачи проволоки 8 м/мин, напряжение 17 В, скорость движения горелки 0,3 м/мин, температура подогрева подложки примерно 250 °С. Полученная заготовка высокоэнтропийного сплава представляла собой параллелепипед размерами 60×140×20 мм из 20 наплавленных слоев в высоту и четырех слоев в толщину.

Испытания на растяжение осуществляли на плоских пропорциональных образцах в виде двухсторонних лопаток в соответствии с ГОСТ 1497–84. Образцы вырезали перпендикулярно направлению нанесения слоев из массивной заготовки методами электроэрозионной

резки. Размеры образцов перед испытаниями следующие: толщина 2,3 мм, ширина 9,1 мм, длина рабочей части 16,0 мм. Деформацию образцов осуществляли путем одноосного растяжения на установке Instron 3369 (скорость испытаний 2 мм/мин, температура 24 °С) с автоматической записью кривой растяжения. Структуру и элементный состав образцов изучали методами сканирующей электронной микроскопии (приборы «LEO EVO-50» и «TESCANVEGA», оснащенные энергодисперсионными анализаторами INCA Energy). Энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию проводили по всему профилю образцов. Усреднение элементного состава осуществляли по 14 точкам. Расстояние между точками составляло 5 мм. Зеренную структуру образцов изучали на полированных шлифах, травление которых проводили в реактиве, состоящем из HNO_3 и HCl в соотношении 1:3.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование шлифов ВЭС после травления выявило зеренную структуру, характерное изображение которой приведено на рис. 1, а. Размеры зерен изменяются в пределах от 4 до 15 мкм. Вдоль границ и в стыках границ зерен образуются включения второй фазы (показаны на рис. 1, а стрелками).

Энергетические спектры (рис. 1, б) свидетельствуют о том, что в исследуемом материале присутствуют атомы алюминия, железа, никеля, хрома и кобальта. Результаты количественного анализа элементного состава изучаемого сплава показали, что основными элементами являются алюминий ($35,67 \pm 1,34$ % (ат.)) и никель ($33,79 \pm 0,46$ % (ат.)). Концентрации других элементов имеют следующие значения, % (ат.): железо ($17,28 \pm 1,83$), хром ($8,28 \pm 0,15$), кобальт ($4,99 \pm 0,09$). Следовательно, исследуемый в настоящей работе материал можно отнести к ВЭС неэквивалентного состава с повышенным относительно эквивалентного состава содержанием алюминия и никеля.

Методами картирования установлено, что формирование ВЭС по электродуговой аддитивной технологии приводит к расслаиванию слитка по элементному составу. Приграничные объемы сплава (объемы, расположенные вдоль границ зерен) обогащены атомами хрома и железа (рис. 2, б, в), объем зерен обогащен атомами никеля и алюминия (рис. 2, з, д), атомы кобальта распределены в объеме сплава квазиоднородно (рис. 2, е).

Деформационная кривая ВЭС, полученная при растяжении образца, приведена на рис. 3. Испытанный материал обладает низкими показателями прочности и пластичности, что обусловлено, по-видимому, присутствием в объеме лопаток микротрещин. Форма разрушенного образца (фотография приведена на вставке рис. 3) указывает на хрупкое разрушение материала. Образец разрушился по плоскости, расположенной под углом 45° к оси растяжения.

Анализ поверхности разрушения осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии. Представленные на рис. 4 фотографии свидетельствуют о том, что разрушение материала произошло по механизму внутриверенного скола. При реализации данного механизма разрушение осуществляется по некоторой внутриверенной (транскристаллитной) плоскости, которая является в большинстве случаев определенной кристаллографической плоскостью для каждого из зерен материала. Следовательно, плоскость разрушения будет менять свою ориентацию от зерна к зерну, что приводит к хаотическому общему виду поверхности разрушения (рис. 4, а). В объеме зерен присутствует так называемый ручьистый узор [20], который представляет собой ступеньки между различными локальными фасетками скола одной и той же общей плоскости скола (рис. 4, б, в).

Основными деталями рельефа, которые идентифицируются на поверхности разрушения сколом, являются очаги главной и вторичных трещин, а также локальные направления распространения трещины. На рис. 5, а локальный очаг разрушения показан стрелкой. Источ-

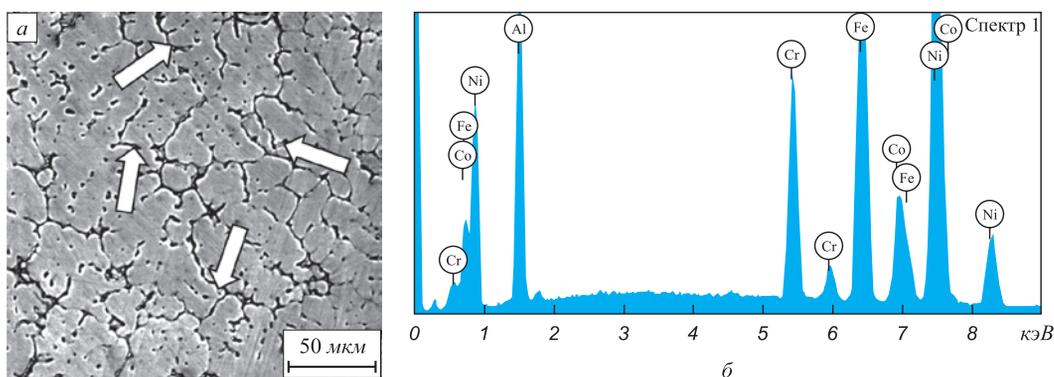


Рис. 1. Зеренная структура ВЭС (а) и энергетические спектры (б), полученные с участка шлифа, приведенного на поз. а (элементный состав данного участка представлен на поз. б; стрелками на поз. а указаны включения второй фазы)

Fig. 1. Grain structure of HEA (a) and energy spectra (b) obtained from the section shown in (a) (the elemental composition of this section is shown on (b); arrows on (a) indicate inclusions of the second phase)

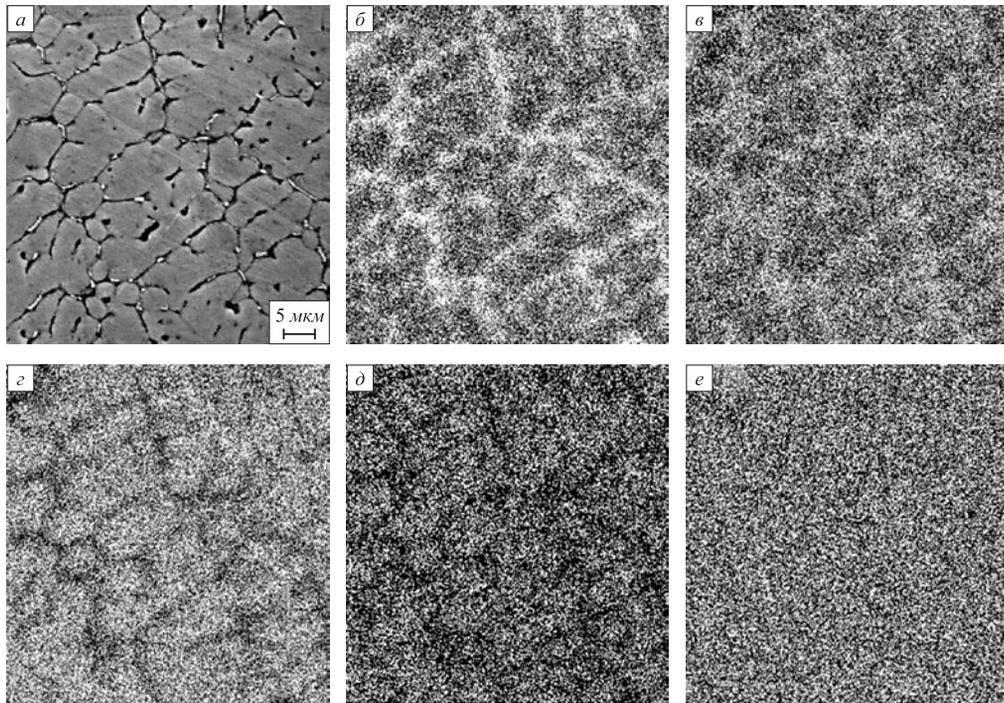


Рис. 2. СЭМ (а) поверхности ВЭС и изображения данного участка поверхности, полученные в характеристическом рентгеновском излучении атомов хрома (б), железа (в), никеля (г), алюминия (д) и кобальта (е)

Fig. 2. SEM (a) of HEA surface and images of this surface area obtained in characteristic X-ray radiation of atoms of chromium (b), iron (c), nickel (g), aluminum (d) and cobalt (e)

ником локального разрушения образца явилась частица второй фазы, расположенная в стыке четырех зерен (место расположения частицы показано на рис. 5, а стрелкой). Микрорельеф в соседних зернах различен, что указывает на их разную кристаллографическую ориентацию. На рис. 5, б стрелкой показана система широко раскрытых вторичных трещин, что свидетель-

ствует о растрескивании материала в направлении, перпендикулярном главной плоскости разрушения.

Анализируемый сплав содержит большое количество микро- и макропор (на рис. 6 показаны стрелками). Поры располагаются хаотически на поверхности разрушения образца. Размеры пор изменяются в пределах от сотен нанометров до единиц микрометров. Очевидно, что данный фактор также способствует охрупчиванию исследуемого материала.

Анализируя результаты, полученные при исследовании поверхности разрушения, можно предположить, что повышенная хрупкость ВЭС, изготовленного методом проволочно-дугового аддитивного производства, может быть вызвана расслоением материала по элементному составу с формированием вдоль границ зерен включений второй фазы, а также наличием в объеме материала макро- и микропор различной формы и размеров.

Выводы

Получен высокоэнтروпийный сплав системы Al–Co–Cr–Fe–Ni по технологии проволочно-дугового аддитивного производства. Показано, что высокоэнтропийный сплав является поликристаллическим агрегатом, вдоль границ зерен которого располагаются частицы второй фазы. Установлено, что исследуемый в настоящей работе ВЭС имеет неэквивалентный состав и характеризуется повышенным относительно эквивалентного состава содержанием алюминия (36,5 % (ат.))

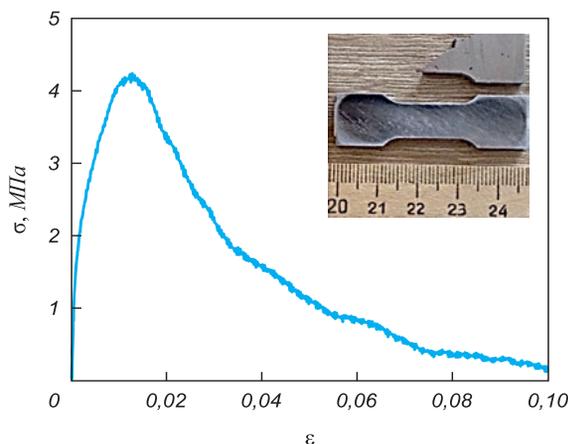


Рис. 3. Кривая напряжение – деформация ВЭС, изготовленного методами проволочно-дугового аддитивного производства (на вставке приведены фотографии образцов до и после испытания на растяжение)

Fig. 3. Stress-strain curve of HEA made by wire-arc additive manufacturing (the insert shows photos of the samples before and after tensile test)

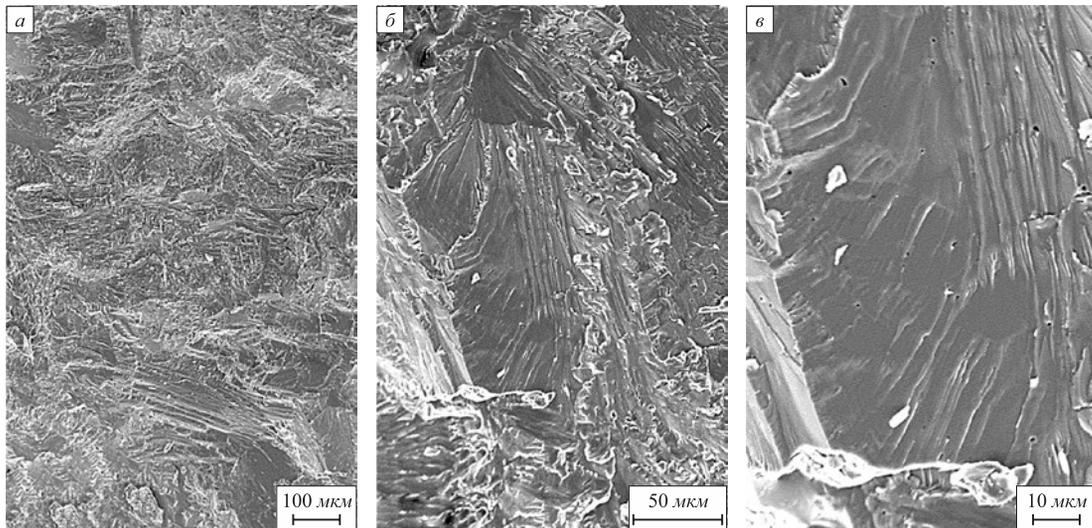


Рис. 4. СЭМ поверхности разрушения ВЭС, подвергнутого деформации растяжением

Fig. 4. SEM of the fracture surface of HEA subjected to tensile deformation

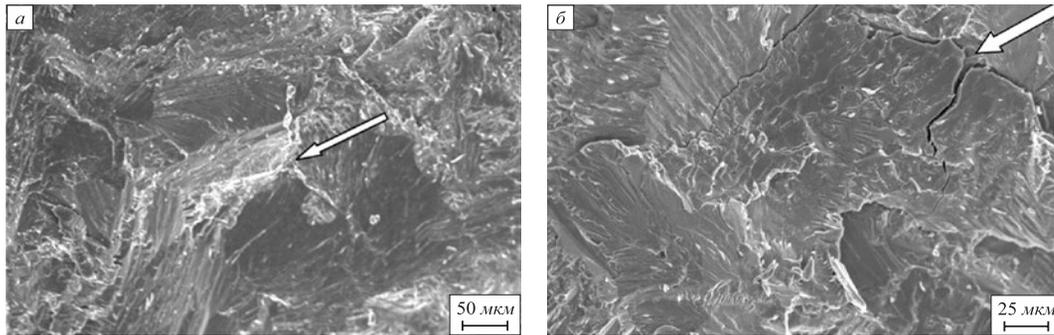


Рис. 5. СЭМ характерных элементов структуры поверхности разрушения ВЭС, подвергнутого деформации растяжением (*a* – стрелкой показана частица второй фазы, являющейся источником локального разрушения образца; *б* – стрелкой показана система широко раскрытых вторичных трещин)

Fig. 5. SEM of characteristic elements of the structure of fracture surface of HEA subjected to tensile deformation (*a* – arrow indicates particle of the second phase, which is the source of sample local fracture; *б* – arrow indicates a system of wide open secondary cracks)

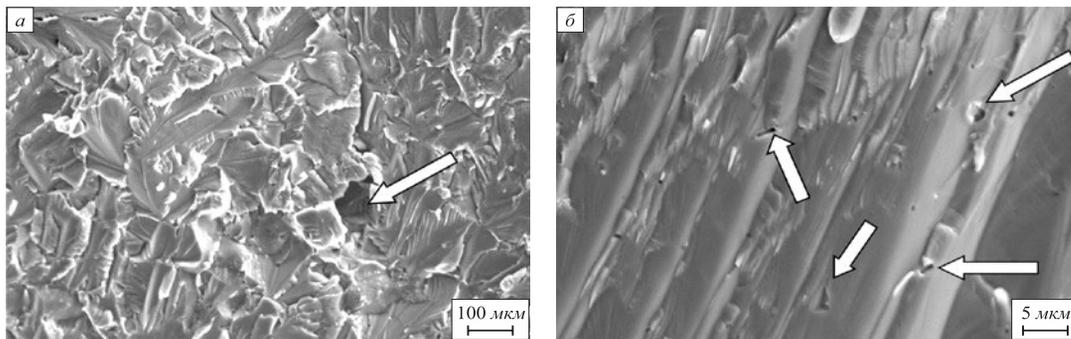


Рис. 6. Макро- и микропоры (показаны стрелками), выявленные на поверхности

Fig. 6. Macro- and micropores (indicated by arrows) detected on the fracture surface of HEA subjected to tensile deformation

и никеля (33,7 % (ат.)). Выявлено неоднородное распределение элементов по микроструктуре материала с обогащением границ зерен атомами хрома и железа, а объема зерен – атомами алюминия и никеля. Кобальт квазиоднородно распределен как в объеме, так и по гра-

ницам зерен. Показано, что при испытаниях на растяжение разрушение материала произошло по механизму внутризеренного скола. Выявлено формирование хрупких трещин вдоль границ и в стыках границ зерен, т. е. в местах, содержащих включения вторых фаз. Об-

наружено присутствие в материале макро- и микропор, размеры которых изменяются от сотен нанометров до единиц микрометров. Высказано предположение, что повышенная хрупкость ВЭС, изготовленного методом проволочно-дугового аддитивного производства, мо-

жет быть обусловлена неравномерностью распределения элементов в микроструктуре материала с формированием вдоль границ зерен включений второй фазы, а также наличием в объеме материала несплошностей различной формы и размеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Lim X. Mixed-up metals make for stronger, tougher, stretchier alloys // *Nature*. 2016. Vol. 533. No. 7603. P. 306–307. <https://doi.org/10.1038/533306a>
2. Li Z., Pradeep K.G., Deng Y., Raabe D., Tasan C.C. Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off // *Nature*. 2016. Vol. 534. No. 7606. P. 227–230. <https://doi.org/10.1038/nature17981>
3. Shaysultanov D., Stepanov N., Malopheyev S., Vysotskiy I., Sannin V., Mironov S., Kaibyshev R., Salishchev G., Zhrebtsov S. Friction stir welding of a carbon-doped CoCrFeNiMn high-entropy alloy // *Materials Characterization*. 2018. Vol. 145. P. 353–361. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.08.063>
4. Jin B., Zhang N., Yu H., Hao D., Ma Y. Al_xCoCrFeNiSi high entropy alloy coatings with high microhardness and improved wear resistance // *Surface and Coatings Technology*. 2020. Vol. 402. Article 126328. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126328>
5. Pogrebnyak A.D., Bagdasaryan A.A., Yakushchenko I.V., Beresnev V.M. The structure and properties of high-entropy alloys and nitride coatings based on them // *Russian Chemical Reviews*. 2014. Vol. 83. No. 11. P. 1027–1061. <https://doi.org/10.1070/RCR4407>
6. Klimova M., Shaysultanov D.G., Semenyuk A., Zhrebtsov S. Effect of carbon on recrystallised microstructures and properties of CoCrFeMnNi-type high-entropy alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 851. Article 156839. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156839>
7. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J., Chin T.-S., Shun T.-T., Tsau C.-H., Chang S.-Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes // *Advanced Engineering Materials*. 2004. Vol. 6. No 5. P. 299–303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
8. Godlewska E.M., Mitoraj-Królikowska M., Czerski J., Jawańska M., Gein S., Hecht U. Corrosion of Al(Co)CrFeNi high-entropy alloys // *Frontiers in Materials*. 2020. Vol. 7. Article 566336. <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.566336>
9. Zhang Y., Zuo T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P. Microstructures and properties of high-entropy alloys // *Progress in Materials Science*. 2014. Vol. 61. P. 1–93. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>
10. Uporov S.A., Ryltsev R.E., Bykov V.A., Estemirova S.Kh., Zamyatin D.A. Microstructure, phase formation and physical properties of AlCoCrFeNiMn high-entropy alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 820. Article 153228. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153228>
11. Rogal L., Szklarz Z., Bobrowski P., Kalita D., Garzel G., Tarasek A., Kot M., Szlezzynger M. Microstructure and mechanical properties of Al–Co–Cr–Fe–Ni base high entropy alloys obtained using powder metallurgy // *Metals and Materials International*. 2019. Vol. 25. No. 4. P. 930–945. <https://doi.org/10.1007/s12540-018-00236-5>
12. Su Y., Luo S., Wang Z. Microstructure evolution and cracking behaviors of additively manufactured Al_xCrCuFeNi₂ high entropy alloys via selective laser melting // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 842. Article 155823. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155823>
13. Shen Q., Kong X., Chen X. Fabrication of bulk Al–Co–Cr–Fe–Ni high-entropy alloy using combined cable wire arc additive manufacturing (CCW-AAM): Microstructure and mechanical properties // *Journal of Materials Science and Technology*. 2021. Vol. 74. P. 136–142. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.10.037>
14. Chen X., Su C., Wang Y., Siddiquee A.N., Kononov S., Sing R.A. Cold metal transfer (CMT) based wire and arc additive manufacture

- (WAAM) system // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2018. Vol. 12. No. 6. P. 1278–1284. <https://doi.org/10.1134/S102745101901004X>
15. Liu K., Chen X., Shen Q., Pan Z., Singh R.A., Jayalakshmi S., Konovalov S. Microstructural evolution and mechanical properties of deep cryogenic treated Cu–Al–Si alloy fabricated by Cold Metal Transfer (CMT) process // *Materials Characterization*. 2020. Vol. 159. Article 110011. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.110011>
 16. Ngo T.D., Kashani A., Imbalzano G., Nguyen K.T.Q., Hui D. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges // *Composites Part B: Engineering*. 2018. Vol. 143. P. 172–196. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012>
 17. Panin A.V., Kazachenok M.S. Panin S.V., Berto F. Scale levels of quasi-static and dynamic fracture behavior of Ti-6Al-4V parts built by various additive manufacturing methods // *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*. 2020. Vol. 110. Article 102781. <https://doi.org/10.1016/j.tafmec.2020.102781>
 18. Konovalov S., Osintsev K., Golubeva A., Smelov V., Ivanov Yu., Chena X., Komissarova I. Surface modification of Ti-based alloy by selective laser melting of Ni-based superalloy powder // *Journal of Materials Research and Technology*. 2020. Vol. 9. No. 4. P. 8796–8807. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.06.016>
 19. Sistla H.R., Newkirk J.W., Liou F.F. Effect of Al/Ni ratio, heat treatment on phase transformations and microstructure of $\text{Al}_x\text{FeCoCrNi}_{2-x}$ ($x = 0.3, 1$) high entropy alloys // *Materials and Design*. 2015. Vol. 81. P. 113–121. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2015.05.027>
 20. Brooks C.R., McGill B.L. The application of scanning electron microscopy to fractography // *Materials Characterization*. 1994. Vol. 33. No. 3. P. 195–243. [https://doi.org/10.1016/1044-5803\(94\)90045-0](https://doi.org/10.1016/1044-5803(94)90045-0)
- (WAAM) system. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2018, vol. 12, no. 6, pp. 1278–1284. <https://doi.org/10.1134/S102745101901004X>
15. Liu K., Chen X., Shen Q., Pan Z., Singh R.A., Jayalakshmi S., Konovalov S. Microstructural evolution and mechanical properties of deep cryogenic treated Cu–Al–Si alloy fabricated by Cold Metal Transfer (CMT) process. *Materials Characterization*. 2020, vol. 159, article 110011. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.110011>
 16. Ngo T.D., Kashani A., Imbalzano G., Nguyen K.T.Q., Hui D. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Composites Part B: Engineering*. 2018, vol. 143, pp. 172–196. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012>
 17. Panin A.V., Kazachenok M.S. Panin S.V., Berto F. Scale levels of quasi-static and dynamic fracture behavior of Ti-6Al-4V parts built by various additive manufacturing methods. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*. 2020, vol. 110, article 102781. <https://doi.org/10.1016/j.tafmec.2020.102781>
 18. Konovalov S., Osintsev K., Golubeva A., Smelov V., Ivanov Yu., Chena X., Komissarova I. Surface modification of Ti-based alloy by selective laser melting of Ni-based superalloy powder. *Journal of Materials Research and Technology*. 2020, vol. 9, no. 4, pp. 8796–8807. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.06.016>
 19. Sistla H.R., Newkirk J.W., Liou F.F. Effect of Al/Ni ratio, heat treatment on phase transformations and microstructure of $\text{Al}_x\text{FeCoCrNi}_{2-x}$ ($x = 0.3, 1$) high entropy alloys. *Materials and Design*. 2015, vol. 81, pp. 113–121. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2015.05.027>
 20. Brooks C.R., McGill B.L. The application of scanning electron microscopy to fractography. *Materials Characterization*. 1994, vol. 33, no. 3, pp. 195–243. [https://doi.org/10.1016/1044-5803\(94\)90045-0](https://doi.org/10.1016/1044-5803(94)90045-0)

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Юрий Федорович Иванов, д.ф.-м.н., профессор, Сибирский государственный индустриальный университет, главный научный сотрудник, Институт сильноточной электроники СО РАН
ORCID: 0000-0003-0271-5504
E-mail: yufi55@mail.ru

Кирилл Александрович Осинцев, аспирант кафедры технологии металлов и авиационного материаловедения, Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Сибирский государственный индустриальный университет
ORCID: 0000-0003-1150-6747
E-mail: osincev.ka@ssau.ru

Виктор Евгеньевич Громов, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой естественнонаучных дисциплин им. проф. В.М. Финкеля, Сибирский государственный индустриальный университет
ORCID: 0000-0002-5147-5343
E-mail: gromov@physics.sibsiu.ru

Сергей Валерьевич Коновалов, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой технологии металлов и авиационного материаловедения, Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева
ORCID: 0000-0003-4809-8660
E-mail: ksv@ssau.ru

Ирина Алексеевна Панченко, к.т.н., доцент кафедры менеджмента качества и инноваций, Сибирский государственный индустриальный университет
E-mail: i.ri.ss@yandex.ru

Yurii F. Ivanov, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Siberian State Industrial University, Chief Researcher, Institute of High Current Electronics
ORCID: 0000-0003-0271-5504
E-mail: yufi55@mail.ru

Kirill A. Osintsev, Postgraduate of the Chair of Metals Technology and Aviation Materials, Siberian State Industrial University, Samara National Research University
ORCID: 0000-0003-1150-6747
E-mail: osincev.ka@ssau.ru

Viktor E. Gromov, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Head of the Chair of Science named after V.M. Finkel', Siberian State Industrial University
ORCID: 0000-0002-5147-5343
E-mail: gromov@physics.sibsiu.ru

Sergei V. Konovalov, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Siberian State Industrial University Head of the Chair of Metals Technology and Aviation Materials, Samara National Research University
ORCID: 0000-0003-4809-8660
E-mail: ksv@ssau.ru

Irina A. Panchenko, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair of Quality Management and Innovation, Siberian State Industrial University
E-mail: i.ri.ss@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.11.2020
 После доработки 30.11.2020
 Принята к публикации 11.12.2020

Received 26.11.2020
 Revised 30.11.2020
 Accepted 11.12.2020



УДК 544.32
DOI 10.17073/0368-0797-2021-1-75-77



ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ЖЕЛЕЗА ИЗ ОКСИДОВ ВОДОРОДОМ

В. И. Бердников¹, Ю. А. Гудим²

¹ООО Промышленная компания «Технология металлов» (Россия, 454018, Челябинск, ул. Косарева 63, офис 486)

²Южно-Уральский государственный университет (Россия, 454080, Челябинск, пр. Ленина, 76)

Аннотация. Водород используется в основном при восстановительном отжиге порошка железа, получаемого методом распыления жидкого металла водой. Химические аспекты этого процесса моделировали посредством программного комплекса Терра 6.3. В частности, анализировали термодинамическую систему Fe–O–H в широком диапазоне температур и расходов водорода. Из проведенного анализа следовало, что основными примесными соединениями распыленного порошка будут не гидраты железа, а оксид Fe₂O₃. Однако он не может существовать в атмосфере водорода и преобразуется в оксид Fe₃O₄ при низкой температуре. Поэтому основной реакцией по восстановлению железа будет реакция Fe₃O₄ + 4H₂ = 3Fe + 4H₂O, завершающаяся при 910 °С. Показано, что эту температуру можно значительно снизить при столь же значительном повышении расхода водорода. Учет этого фактора может быть полезен при отработке режима отжига порошка.

Ключевые слова: порошок железа, распыление порошка, водород, химическая реакция, оксиды железа, термодинамическая система, моделирование процесса

Для цитирования: Бердников В.И., Гудим Ю.А. Химические реакции при восстановлении железа из оксидов водородом // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 1. С. 75–77. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-1-75-77>

CHEMICAL REACTIONS DURING IRON REDUCTION FROM OXIDES WITH HYDROGEN

V. I. Berdnikov¹, Yu. A. Gudim²

¹LLC Industrial Company "Technology of Metals" (63, Kosareva str., Chelyabinsk 454018, Russian Federation)

²South Ural State University (76, Lenina ave., Chelyabinsk 454080, Russian Federation)

Abstract. Hydrogen is mainly used in the reduction annealing of iron powder obtained by spraying liquid metal by water. The chemical aspects of this process were modeled using the TERRA 6.3 software package. In particular, the Fe–O–H thermodynamic system has been analyzed in a wide range of temperatures and hydrogen consumption. The analysis has shown that the main impurity compounds of the sprayed powder will not be iron hydrates, but Fe₂O₃ oxide. But it cannot exist in the atmosphere of hydrogen and is converted to Fe₃O₄ oxide at a low temperature. Therefore, the main reaction for iron reduction will be Fe₃O₄ + 4H₂ = 3Fe + 4H₂O, which ends at 910 °C. It is shown that this reaction temperature can be significantly reduced with an equally significant increase in hydrogen consumption. Taking this factor into account can be useful when working out the powder annealing mode.

Keywords: iron powder, powder spraying, hydrogen, chemical reaction, iron oxides, thermodynamic system, process modeling

For citation: Berdnikov V.I., Gudim Yu.A. Chemical reactions during iron reduction from oxides with hydrogen. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 1, pp. 75–77. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-1-75-77>

Водород является активным восстановителем железа из оксидов. Однако для получения железа путем прямого восстановления его из гематита обычно используется более дешевый газообразный восстановитель – природный газ. Поэтому основное применение водород находит при восстановительном отжиге порошка железа с целью получения высококачественной железосодержащей продукции [1]. Наиболее распространенный вариант такой технологии состоит в следующем:

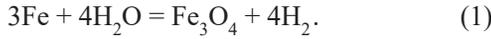
– распыление струи жидкого железа (стали) высоконапорной струей воды с последующим охлаждением порошка железа также в воде;

– отжиг обезвоженного порошка железа в среде водорода.

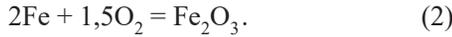
Основные моменты химического процесса при прохождении указанных операций моделировали посредством программного комплекса Терра 6.3 [2]. При этом анализировали термодинамическую систему Fe–O–H

при заданном ее составе, температуре и постоянном атмосферном давлении.

В результате установлено, что капли железа, распыленного водой в химически инертной среде (азот, аргон), окисляются с образованием магнетита по реакции



Однако при распылении водой в воздушной среде железо окисляется непосредственно кислородом воздуха до гематита по реакции

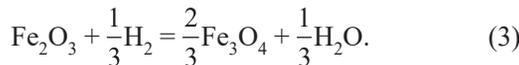


Следует отметить, что типичная атмосферная коррозия железа во влажной среде происходит по иному химическому механизму, сопровождающемуся образованием гидратов $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [3].

Таким образом, на восстановительный отжиг водородом будет поступать железный порошок, содержащий на поверхностях гранул пленки из оксида Fe_2O_3 . Общее содержание кислорода в распыленном железе обычно составляет 0,5 – 1,0 %, а после отжига в водороде снижается до 0,1 % и ниже. Максимальная температура отжига во избежание спекания порошка не должна превышать 1200 °С.

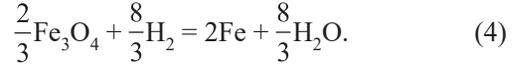
Результаты анализа химического процесса отжига порошка в широком диапазоне расходов водорода обобщены в таблице.

Прежде всего, установлено, что гематит Fe_2O_3 крайне нестабилен в среде водорода и уже при обычной температуре разлагается по реакции

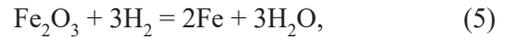


Однако реально эта реакция будет проходить в начальной стадии отжига порошка по мере создания необходимых кинетических условий.

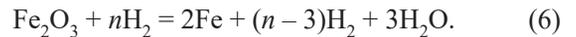
Также подтверждается факт нестабильности вюстит-та FeO при низких температурах процесса [4]. В данном случае вюстит появляется лишь при температуре выше 910 °С и при низком расходе водорода. Таким образом, восстановление железа здесь происходит напрямую из магнетита по реакции



Исходя из этого, можно полагать, что химический процесс отжига порошка в целом происходит согласно балансовому уравнению



являющемуся суммой уравнений (3) и (4). Это уравнение при произвольных расходах водорода n принимает вид:



Очевидно, что «балластная» составляющая водорода в количестве $(n - 3)$ моля непосредственно в восстановлении железа не участвует, но, как это следует из приведенных данных, а также из данных работы [5], активно способствует снижению температуры восстановления железа.

Этот эффект может быть численно охарактеризован зависимостью

$$\xi = \frac{1}{1 + \frac{4}{n^3} \exp(E)}; E = \frac{\Delta_r G^\circ}{RT}, \quad (7)$$

где ξ , $\Delta_r G^\circ$ – координата [6] и энергия Гиббса реакции (4) соответственно; T , R – температура и универсальная газовая постоянная соответственно.

Характеристика химического процесса в системе Fe–O–H

Characteristics of the chemical process in Fe–O–H system

Реагенты, моли		Температуры формирования железосодержащих фаз, °С				Продукты реакций (при 1200 °С), моли			
Fe_2O_3	H_2	Fe_3O_4	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}$	$\text{FeO} + \text{Fe}$	Fe	FeO	Fe	H_2	H_2O
1	3	<420	420 – 910	>910	–	1,4	0,6	1,4	1,6
	6	<330	330 – 910	910 – 1000	>1000	–	2	3	3
	7,5	<310	310 – 810	–	>810	–		4,5	
	10	<290	290 – 660	–	>660	–		7	
	50	<190	190 – 340	–	>340	–		47	
	500	<70	70 – 170	–	>170	–		497	
	5000	<30	30 – 70	–	>70	–		4997	

Для удобства выполнения расчетов численную величину приведенной энергии Гиббса $E(T)$ целесообразно аппроксимировать полиномом $E'(t)$, аргументом которого будет температура t , заданная в градусах Цельсия:

$$E'(t) = 24,94 - 7,537x + 0,810x^2 - 0,0302x^3; \quad (8)$$

$$x = \frac{t}{100}.$$

С помощью параметра ξ можно отслеживать полностью прохождения реакции (4) в различных рабочих диапазонах расхода водорода:

n	6	7,5	10	50	500
$t, ^\circ\text{C}$	330–910	310–810	290–660	190–340	70–170
$\xi(t)$	0,02–0,97	0,02–0,98	0,03–0,98	0,05–0,95	0,05–0,95

Минимальный расход водорода, необходимый для отжига с полнотой ξ при температуре отжига t , определится согласно уравнениям (6) и (7) как

$$n_{\min} = \sqrt[3]{4 \left(\frac{\xi}{1-\xi} \right) \exp[E'(t)]}. \quad (9)$$

После осушки отработанного газа будет оставаться $\left(\frac{n-3}{n} \right) \cdot 100\%$ водорода, годного для повторного использования.

Процесс восстановления железа по реакциям (3), (4) не зависит от величины давления газа, поскольку общее число молей газовых компонентов n не изменяется по ходу реакций [6].

Выводы

Магнетит в атмосфере водорода показал себя более стойким оксидом в сравнение с вюститом и гематитом. Однако и он в весьма большом объеме водорода также фактически прекращает существование. Единственно стабильной фазой здесь будет только фаза, состоящая из «чистого» железа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиршов В.Л., Котов С.А., Цеменко В.Н. Современные технологии в порошковой металлургии. СПб.: Изд-во Политехнического ун-та, 2010. 385 с.
2. Трусов Б.Г. База данных и программный комплекс TERRA, редакция 6.3 (электронный ресурс). М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2013.
3. The Rusting Process (information service). URL: <http://www.docbrown.info/page03/Reactivitya.htm>
4. Spreitzer D., Schenk J. Reduction of iron oxides with hydrogen – A Review // *Steel Research Int.* 2019. Vol. 90. No. 10. Article 1900108. <https://doi.org/10.1002/srin.201900108>
5. Zieliński J., Zglinicka I., Znak L., Kaszkur Z. Reduction of Fe_2O_3 with hydrogen // *Applied Catalysis A: General.* 2010. Vol. 381. No. 1–2. P. 191–196. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.04.003>
6. Бердников В.И., Гудим Ю.А. Химические реакции в процессах газификации углерода // *Известия вузов. Черная металлургия.* 2019. Т. 62. № 9. С. 705–712. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-9-705-712>

REFERENCES

1. Girshov V.L., Kotov S.A., Cemenko V.N. *Modern Technologies in Powder Metallurgy*. St. Petersburg: Izd-vo Politekhn. Un-ta, 2010, 385 p. (In Russ.)
2. Trusov B.G. *Database and Program Complex TERRA, edition 6.3* (information service). Moscow: Bauman St. Tech. Univ., 2013. (In Russ.)
3. *The Rusting Process* (information service). Available at URL: <http://www.docbrown.info/page03/Reactivitya.htm>
4. Spreitzer D., Schenk J. Reduction of iron oxides with hydrogen. *Steel Research Int.* 2019, vol. 90, no. 10, article 1900108. <https://doi.org/10.1002/srin.201900108>
5. Zieliński J., Zglinicka I., Znak L., Kaszkur Z. Reduction of Fe_2O_3 with hydrogen. *Applied Catalysis A: General.* 2010, vol. 381, no. 1–2, pp. 191–196. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.04.003>
6. Berdnikov V.I., Gudim Yu.A. Chemical reactions in processes of carbon gasification. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy.* 2019, vol. 62, no. 9, pp. 705–712. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-9-705-712>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Виктор Иванович Бердников, к.т.н., доцент, старший научный сотрудник, ООО Промышленная компания «Технология металлов»
E-mail: berdnikov-chel@mail.ru

Юрий Александрович Гудим, д.т.н., профессор, Южно-Уральский государственный университет

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Viktor I. Berdnikov, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof., Senior Researcher, LLC Industrial Company "Technology of Metals"
E-mail: berdnikov-chel@mail.ru

Yurii A. Gudim, Dr. Sci. (Eng.), Prof., South Ural State University

Поступила в редакцию 28.02.2020
 После доработки 29.02.2020
 Принята к публикации 25.12.2020

Received 28.02. 2020
 Revised 29.02. 2020
 Accepted 25.02. 2020



УДК 82-94:669.14.018
DOI 10.17073/0368-0797-2021-1-78-83



ПАМЯТИ ПРОФЕССОРА ЦОЛО РАШЕВА (1933 – 2019)

М. В. Костина¹, Л. Ц. Жекова²

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

² *Институт металловедения, сооружений и технологий Болгарской Академии Наук* (Болгария, 1574, София)

Аннотация. Статья содержит биографию выдающегося ученого-металлурга и металловеда XX века Цоло Рашева. Его жизнь была посвящена развитию металлургии Болгарии, исследованию и разработке металлургических процессов, связанных с получением азотосодержащих и высокоазотистых сталей различных структурных классов и исследованию самих этих сталей. Поскольку его жизнь была неотделима от этой работы, в статье уделено внимание основным направлениям его научной деятельности. Цоло Рашев проводил работы по термодинамике и кинетике взаимодействия нетрадиционных легирующих элементов с металлами и шлаками в жидком и твердом состоянии (в том числе изучение растворимости азота в расплавах различных систем легирования на основе железа); по математическому моделированию металлургических процессов; по технологии и свойствам качественных, специальных и высокоазотистых сталей и сплавов. Разрабатывал и реализовывал на практике методы и устройства для обработки и получения сталей и сплавов, особое внимание уделяя при этом способам и конструкциям для введения и удержания азота в сталях и сплавах на основе железа. Своими работами Цоло Рашев внес неоценимый вклад в мировой фонд научных знаний.

Ключевые слова: сталь, плавка, легирование, азот, давление, установка, способ, выплавка, прочность, металлург, Цоло Рашев, биография

Для цитирования: Костина М.В., Жекова Л.Ц. Памяти профессора Цоло Рашева (1933 – 2019) // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 1. С. 78–83. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-1-78-83>

IN MEMORY OF PROFESSOR TSOLO RASHEV (1933 – 2019)

M. V. Kostina¹, L. Ts. Zhekova²

¹ *Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS* (49, Leninskii ave., Moscow 119991, Russian Federation)

² *Institute of Metal Science, Equipment and Technologies, Bulgarian Academy of Science* (67, Shipchenski prohod str., Sofia 1574, Bulgaria)

Abstract. The article contains biography of TsoLo Rashev – an outstanding metallurgical scientist of the 20th century. His life was devoted to the development of metallurgy in Bulgaria, to the research of metallurgical processes related to the production of nitrogen-containing and high-nitrogen steels and their various structural classes. Since his life was inseparable from this work, the article focuses on the main directions of his scientific activity. In particular, Professor Rashev has carried out the work on thermodynamics and kinetics of interaction of unconventional alloying elements with metals and slags in liquid and solid states, including studies on the solubility of nitrogen in melts of various iron-based alloying systems; on mathematical modeling of metallurgical processes; on technology and properties of high-quality, special and high-nitrogen steels and alloys. He has developed and implemented in practice methods and devices for processing and production of steels and alloys, paying particular attention to introduction and retention of nitrogen in steels and iron-based alloys. With his works TsoLo Rashev made an invaluable contribution to the world fund of scientific knowledge.

Keywords: steel, melting, alloying, nitrogen, pressure, installation, method, smelting, strength, metallurgist, TsoLo Rashev, biography

For citation: Kostina M.V., Zhekova L.Ts. In memory of Professor TsoLo Rashev (1933 – 2019). *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 1, pp. 78–83. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-1-78-83>

Цоло Рашев, ученый-металлург с мировой известностью, родился в Болгарии 13.02.1933 г. в деревне Попица, в семье сельскохозяйственного новатора и организатора Вълко Рашева. Он принадлежит к поколению людей, чье детство пришлось на тяжелые годы Второй мировой войны, к поколению людей, не боявшихся трудностей, которое дало миру многих замечательных специалистов – инженеров и ученых XX века, которые

¹ Сейчас город носит свое дореволюционное имя – Екатеринбург, а УПИ стал Уральским федеральным университетом им. первого Президента России Б.Н. Ельцина.

активным, творческим трудом формировали послевоенный облик своих стран.

Цоло Рашев связал свою жизнь с металлургией, когда в 19 лет уехал в СССР, поступил на инженерно-технологический факультет, а позже перевелся на металлургический факультет Уральского политехнического института (УПИ) в городе Свердловске¹, металлургической и промышленной столице Урала. За шесть лет учебы (1952 – 1957 гг.) Цоло Рашев обрел в нашей стране друзей среди студентов УПИ. Через всю свою жизнь он пронес дружбу с однокурсником Л.И. Леонтьевым, ко-



торый впоследствии возглавил Институт металлургии Уральского отделения Академии Наук СССР, став академиком, членом Президиума РАН, а с 2017 г. – главным редактором журнала «Известия вузов. Черная металлургия». По воспоминаниям Л.И. Леонтьева, Цоло Рашев проявил себя в студенческие годы не только как усердный студент, но и как хороший товарищ, человек с активной жизненной позицией: в 1953 – 1956 гг. он был председателем землячества, объединившего 280 болгарских студентов из девяти учебных институтов в Свердловске.

Годы прилежной учебы на студенческой скамье в УПИ позволили Цоло Рашеву приобрести прочный базис фундаментальных и практических знаний в металлургии. Получив в 1957 г. диплом инженера по специальности «Металлургия черных металлов», он вернулся в Болгарию, где четыре года проработал на металлургическом комбинате «Стомана» им. Ленина в г. Перник. В эти годы там шло наращивание объемов производства стали, в том числе за счет строительства и пуска мартеновской печи № 5. Вчерашний выпускник института стал активным участником этого процесса, пройдя путь от сталевара III, II и I ступеней до мастера

² https://ru.wikipedia.org/wiki/Кремиковский_металлургический_комбинат.

³ В настоящее время – Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС».

⁴ Эквивалент диссертации кандидата технических наук в СССР, а потом в РФ.

⁵ Расположен: бул. «Шипченски проход» 67, 1574. В настоящее время он называется Институт металловедения, сооружений и технологий с центром гидродинамики им. А. Балевого (Институт по металознание, съоръжения и технологии с Център по хидро- и аэродинамика Акад. А. Балеви“: <http://www.bas.bg/научни-изследвания/нанонауки-нови-материали/институт-по-металознание-съоръжения/>).

и начальника смены, а затем – заместителя начальника цеха.

В 1959 г. в окрестностях г. Софии (село Ботунец), в районе крупного Кремиковского месторождения высокомарганцевой железной руды, открытого в 1953 г., было начато строительство металлургического комбината «Кремиковци» (Кремиковский металлургический комбинат (КМК)). Предприятие было спроектировано Московским государственным институтом по проектированию металлургических заводов, строительство проходило при помощи СССР². Цоло Рашев, как специалист-металлург, стал в 1960 г. болгарским куратором этого проекта, главным технологом по стали. Он участвовал в планировании технологического процесса, проектных работах, строительстве и вводе в эксплуатацию двух электродуговых печей емкостью 100 т, трех 100-т конверторов и двух 1300-т миксеров. Для эффективного использования на КМК местной руды Цоло Рашевым была разработана новая технология производства стали из высокомарганцовистого чугуна. Выполненные им научные исследования и технологические разработки, связанные с этой темой, легли в основу его первой диссертационной работы. Следует отметить, что этот рост Цоло Рашева как ученого на начальном этапе его научной карьеры также был связан с нашей страной. В 1961 г. он поступил в аспирантуру Московского института стали и сплавов (МИСиС)³. Под руководством В.И. Явойского им была выполнена и в 1963 г. защищена кандидатская диссертационная работа⁴. Тогда же, в 1963 г., первая очередь КМК была введена в эксплуатацию. На КМК Цоло Рашев проработал до 1967 г., когда комбинат вышел на проектную мощность.

Внедрение на КМК инновации Цоло Рашева способствовало успешному развитию производства на комбинате. В своей краткой служебной биографии Ц. Рашев отмечал, что комбинатом был осуществлен экспорт 2,5 млн т слитков во многие страны мира, в том числе Австрию, Испанию, Федеративную Республику Германию. Для осуществления этой масштабной международной деятельности, имевшей и научные, и производственные, и экономические аспекты, Ц. Рашев в период с 1967 по 1970 г. в рамках ГХО «Черная металлургия» руководил организацией научно-производственного металлургического сотрудничества по линии Совета экономической взаимопомощи (СЭВ) в качестве начальника департамента «Наука и СЭВ».

Научные идеи, творческий и организаторский потенциал Цоло Рашева требовали реализации, и в 1970 г. начался новый период его жизни. Он начал работу в г. Софии, в Институте металловедения Болгарской академии наук⁵ (ИМ БАН).

Здесь в биографии Цоло Рашева следует сделать небольшое отступление научного характера. В 60-е годы XX века учеными разных стран начаты активные исследования и разработки в области создания безникелевых

коррозионностойких сталей, в том числе марганецсодержащих, легированных азотом. В 1960 г. опубликована статья Пелке и Эллиота [2] о влиянии хрома, никеля, марганца и других легирующих элементов, в том числе карбидо- и нитридообразующих, на содержание азота в расплавах на основе железа при 1600 °С и давлении 1 атм. Приведенные в этой статье данные свидетельствовали, что марганец является легирующим элементом, значительно повышающим растворимость азота в твердых растворах на основе железа, уступая в этой способности среди основных элементов, вводимых в состав коррозионностойких сталей, лишь хрому. В 1963 г. японскими учеными Окамото и Наито опубликована диаграмма фазового состояния системы Fe–Cr–N [2], где продемонстрировано аустенитообразующее влияние азота в сплавах этой системы. В 1969 г. в СССР выпущена монография Приданцева, Талова и Левина [3], одна из глав которой посвящена новым высокопрочным аустенитным сталям системы легирования Fe–Cr–Ni–Mn–N.

Цоло Рашев, разработчик технологии производства стали из высокомарганцевистого чугуна для КМК, не мог остаться в стороне от этой темы – исследования возможностей растворения и удержания азота в высокомарганцевых сталях, в том числе в зависимости от температуры и давления азота в процессе получения слитка, включая получение высокоазотистых сталей (ВАС)⁶. Придя в 1970 г. в ИМ БАН, он стал основателем и руководителем Департамента ВАС. Его деятельность заключалась в создании теоретических основ растворимости азота в жидких металлах (в том числе в ВАС), технологий легирования азотом, лабораторных и промышленных печей, а также во внедрении полученных разработок.

Много лет спустя, в своей последней статье (2019 г.) Ц. Рашев отмечал: «Механизм повышения азотом прочности аустенита является все еще дискуссионным, но нет сомнения, что азот обусловил решение проблем создания высокопрочных высококоррозионностойких γ -сталей» [4]. Одним из итогов работы Ц. Рашева в первые годы деятельности в качестве ученого в ИМ БАН явились разработка и патентование в 1973 – 1978 гг. коллективом болгарских ученых из ИМ БАН с участии-

⁶ Азотосодержащие стали принято подразделять на две категории:

– стали с равновесным содержанием азота;
– стали с неравновесным (т.н. «сверхравновесным») содержанием азота.

Первые получают в условиях затвердевания расплава на воздухе при атмосферном давлении азота. Вторые в промышленном масштабе можно производить выплавкой и кристаллизацией слитков под повышенным давлением азота, что обеспечивает содержание азота в металле значительно выше, чем в результате кристаллизации при 1 атм. Именно стали, выплавленные и закристаллизованные при давлениях выше атмосферного, обозначают термином «ВАС» – высокоазотистые.

⁷ Эквивалент диссертации доктора технических наук в СССР, а потом в РФ.

ем Ц. Рашева высокоазотистых коррозионностойких сталей, в том числе – безникелевой марганецсодержащей стали.

Для практического использования разработанных на лабораторном уровне сталей требовалось промышленное оборудование. В 1974 г. Цоло Рашев основал в г. Перник Научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт технологии и оборудования качественных сталей (НИПКИТОКС). С этого года и вплоть до 1992 г. он совмещал руководство данным институтом с исследовательской деятельностью в ИМ БАН. В НИПКИТОКС им были развернуты работы по созданию полупромышленных (пилотных) и промышленных технологий, а также пилотных и промышленных установок для производства качественных сталей и ВАС, по испытаниям и внедрению этих сталей в промышленность. Он был организатором производства, уделял большое внимание международному сотрудничеству. Одним из творческих итогов его работы этого периода явились выпущенные в 1978, 1981 и 1990 г. монографии, посвященные производству азотосодержащих легированных и инструментальных сталей [5 – 7].

На период с 1980-х годов и до середины 2000-х годов приходится эпоха расцвета исследований в области азотосодержащих сталей и, особенно, ВАС. Не будет преувеличением сказать, что Цоло Рашев стал одним научных лидеров этих исследований. В 1984 г. он защитил докторскую диссертацию⁷ «Пирометаллургические основы легирования сталей и сплавов с азотом при различном давлении газовой фазы», а в 1995 г. вышла в свет монография, описывающая разработку, исследование и производство ВАС [8]. Она не утратила своей актуальности и по сей день. Этой же теме была посвящена монография 2004 г. [9].

Сам Цоло Рашев классифицировал по научной тематике свои публикации так:

- 20 работ по термодинамике и кинетике взаимодействия нетрадиционных легирующих элементов с металлами и шлаками в жидком и твердом состоянии;
- 18 работ по математическому моделированию металлургических процессов;
- более 100 работ по технологии и свойствам качественных, специальных и высокоазотистых сталей и сплавов;
- около 70 работ по методам и устройствам для обработки и получения сталей и сплавов.

Часть данной статьи содержит краткий обзор некоторых его работ.

В конце 1970-х годов им была создана установка для определения растворимости азота в жидких металлах под давлением методом взвешенной капли. Это позволило не только проводить исследования растворимости азота в расплавах разных систем легирования на основе железа, но и получать микрослитки высокоазотистых сталей для исследования структуры и фазового состава. Большое внимание Ц. Рашев уделял физико-химичес-

ким процессам в системе металл – флюс – газ при выплавке сталей под давлением азота и в самом металлическом многокомпонентном расплаве. Цоло Рашев внес большой вклад в фундаментальные исследования по термодинамике и кинетике реакций металлов и сплавов с азотом под газовым давлением. Ряд его экспериментов посвящен изучению отклонения металлургических процессов по насыщению реальных сталей и сплавов азотом от закона Сиверта. Им был разработан и внедрен ряд новых технологий, в том числе для азотистых и высокоазотистых сталей и сплавов. Работы по математическому моделированию металлургических процессов охватывали вопросы выплавки и кристаллизации слитков.

Среди разработок, посвященных конструкционным сталям массового назначения, микролегированных азотом, особо следует выделить направление по трубным азотосодержащим сталям типа 10Г2САФ. При активном участии Цоло Рашева с применением этих сталей был решен ряд важных экономических задач для страны, основными из которых были:

- производство магистральных труб, из которых был построен газопровод «СССР – Болгария – юг» протяженностью 150 км;
- создание и производство конструкций и сооружений для эксплуатации при температуре до минус 70 °С, включенных в строительство промышленных предприятий в Сибири;
- создание легких контейнеров для хранения нефтепродуктов в резервуарах большого объема (50 000 м³);
- реконструкция болгарского вагонного строительства. Применение этой стали позволило облегчить до 30 % железнодорожные цистерны, вагоны, контейнеровозы и др.

Ц. Рашев активно занимался разработкой и исследованием коррозионноустойчивых хромомарганцевых безникелевых аустенитных сталей и как металлург, и как металловед. Проводились исследования их структуры и фазового состава, в том числе склонности Cr–Mn сталей к распаду твердого раствора при нагреве, механических свойств, коррозионной и релаксационной стойкости, износостойкости. Несомненным и ярким успехом Цоло Рашева была разработка стали 18 % Cr – 12 % Mn (X18AG12) с высокой концентрацией азота (0,6 – 1,2 %), проявившей себя при исследованиях и испытаниях как высокопрочный, коррозионноустойчивый, стабильно немагнитный конструкционный материал. Исследования этой композиции и ее вариаций активно проводились в 70–90-е годы XX века, в том числе на лабораторном уровне совместно с учеными из ИМЕТ РАН (Баных О.А., Блинов В.М., Проскурин В.Б., Пойменов И.Л.) и на опытно-промышленном уровне с учеными из ЦНИИ КМ «Прометей» под руководством И.В. Горынина.

Цоло Рашев внес свой вклад в разработку и исследование сталей для атомного реакторостроения, сталей

медицинского назначения. С использованием высокоазотистых модельных составов сталей, выплавленных Ц. Рашевым методом левитирующей (взвешенной) капли [10], в ИМЕТ РАН были проведены исследования и построена неравновесная фазовая диаграмма для Fe–Cr–N сталей [11, 12]. На основе исследований свойств сталей этой системы в соавторстве с Ц. Рашевым была изобретена «Высокопрочная, коррозионноустойчивая аустенитная сталь» (Fe – ~22 % Cr – ~1,2 % N) с пределом текучести в четыре раза выше, чем у традиционных аустенитных сталей [13], которая была успешно исследована и опробована как материал медицинского назначения [14].

Вот некоторые цифры, характеризующие активную изобретательскую и научно-производственную деятельность Цоло Рашева, приведенные в краткой автобиографической анкете. Им были сконструированы лабораторные и промышленные установки (инсталляции) 20 видов для производства слитков ВАС весом от 1 г («метод левитирующей капли») до 10 000 кг (в том числе и печи для ЭШПД в г. Перник). Он разработал и внедрил в промышленное производство десятки новых марок стали, внедрил 48 своих изобретений и организовал продажу 18 изобретений в качестве ноу-хау. Всего за свой более чем 60-летний путь в науке он выпустил 440 научных публикаций, пять монографий (в том числе три написанных им лично и одна в соавторстве с ведущими учеными Франции, Швейцарии, Японии, Индии и Бразилии), получил 101 патент на изобретения.

Цоло Рашев был руководителем 37 научных и прикладных проектов, четырех национальных программ с коллективами от 120 до 400 научных работников, инженеров и других специалистов на самых больших комбинатах страны (МК «Кремиковци», МК «Стомана»), заводе стальных магистральных труб (г. Септември), ГХО «Монтажи», ГХО «Булгаргаз». Принимал участие в европейских программах. Самая большая разработка – это исследование и производство стали типа 10Г2СА, о которой говорилось выше.

В российском лексиконе есть такое понятие, как «организатор науки». Так называют ученых, создающих новые научные школы и организующих исследовательские лаборатории, отделы, экспериментальные цеха, институты. Именно таким создателем международной научной школы по ВАС и организатором фундаментальной и прикладной науки в направлении ВАС был и Цоло Рашев, не только создавший НИПКИТОКС и подразделение для исследования ВАС в ИМ БАН, но и содействовавший организации таких лабораторий в Китае, Индии, Корее и Египте. Ц. Рашев уделял большое внимание воспитанию квалифицированных научных кадров в металлургии и передаче знаний молодым ученым. В рамках его научной школы было защищено 40 диссертационных работ, в том числе под его руководством – 18 докторских работ. Цоло Рашев

был активным участником многих международных конференций по ВАС. Вторая из них была организована Ц. Рашевым и Ч. Андреевым в 1989 г. в Болгарии. После проведения этой конференции «ВАС 89» было получено более 40 письменных заявок на промышленные конструкции печей для получения ВАС с экспертной оценкой их общей стоимости на 1991 г. в 160 млн левов. В период с 1993 по 1999 г. Ц. Рашев был вице-президентом филиала Международной инженерной академии в Болгарии.

Вплоть до последних лет нынешнего века длилось не только научное взаимодействие, но и дружба Цоло Рашева с учеными из ИМЕТ РАН (с 1980-х годов с проф., д.т.н. В.М. Блиновым, с 2000-х годов и с д.т.н. М.В. Костиной). Поддерживалось научное сотрудничество с ЦНИИ КМ «Прометей», и когда его возглавлял академик И.В. Горынин, и когда у руля этого института стал д.т.н., проф., с 2019 г. чл.-корр. РАН А.С. Орыщенко.

Цоло Рашев прожил долгую жизнь. Он был счастлив в браке со своей женой Иванкой. Он познакомился с ней в России, их свадьба состоялась в 1959 г. и с тех пор, до своего ухода из жизни в 2017 г., Иванка была его верной спутницей по жизни и помощницей. Они вырастили двух успешных детей – дочь Любовь (1960 г.р.) и сына Владимира (1965 г.р.). Он испытал самое большое счастье для ученого – возможность научного творчества и реализации своих научных идей на практике, возможность принести тем самым пользу родной стране и мировой науке.

Говорят, что в древнем Китае было такое пожелание для недруга: «Чтобы тебе довелось жить в эпоху больших перемен!» После 1991 г. перестала существовать прежняя, социалистическая Народная Республика Болгария, для расцвета металлургической

промышленности которой он приложил столько сил. В этот период ему пришлось испытать самое большое горе для ученого – когда в результате стремительных политических процессов на глазах рушится дело всей жизни. Сильный характер, ясный ум, воля к жизни позволили ему не сломиться. Будучи ученым мирового масштаба, он нашел возможности для самореализации как специалиста и в новых условиях, в том числе и после окончания работы в ИМ БАН в 2005 г. Его последним научным детищем был высокопроизводительный экономичный метод получения ВАС – метод большой сталеплавильной ванны (БСВ). В 2016 г. была запатентована конструкция печи для реализации метода БСВ. Достоинства этого метода были отражены в работах [4, 15], опубликованных в 2017 и 2019 г. в журнале «Известия вузов. Черная металлургия», членом редколлегии которого он являлся. По просьбе Цоло Рашева в сентябре 2019 г. М.В. Костиной был доложен на заседании металлургической секции международного XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии его приглашенный доклад «Способы производства высокоазотистых сталей», так как здоровье не позволило ему приехать для этого доклада в г. Санкт-Петербург. В октябре 2019 г. Цоло Рашев ушел из жизни.

Цоло Рашев оставил большое научное наследие – научные труды металловедческого и металлургического характера, изобретенные и реализованные прогрессивные металлургические конструкции, новые стали и технологии их получения, вырастил плеяду учеников, оставив свою школу. Все, кто знал Ц. Рашева, сохранили его в памяти не только как талантливую ученого, деятельного и целеустремленного организатора науки, но и запомнили как хорошего, светлого, доброжелательного человека.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Pehlke R.D., Elliott J.F. Solubility of nitrogen in liquid iron alloys // *Trans. AIME*. 1960. Vol. 218. P. 1088–1101.
2. Okamoto M., Tanaka R., Naito T., Fujimoto R. The phase diagram of the Fe–Cr–N System // *Tetsu-to-Hagané*. 1963. Vol. 49. No. 13. P. 1915–1921.
3. Приданцев М.В., Талов Н.П., Левин Ф.Л. Высокопрочные аустенитные стали. М.: Металлургия, 1969. 248 с.
4. Рашев Ц.В., Елисеев А.В., Жекова Л.Ц., Боев П.В. Высокоазотистые стали // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2019. Т. 62. № 7. С. 503–510. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-7-503-510>
5. Рашев Ц. Добиване на легирани стомани. София: Изд-во БАН, 1978. 246 с.
6. Рашев Ц.В. Производство легированной стали. М.: Металлургия, 1981. 246 с.
7. Инструментальные стали (болгарское производство) / Ц.В. Рашев, И.А. Рашева, Е.И. Ковачев и др. / Под ред. Ц.В. Рашева. София: Техника, 1990. 224 с.
8. Рашев Ц. Высокоазотистые стали. Металлургия под давлением. София: Изд-во БАН «Проф. Марин Дринов», 1995. 268 с.
1. Pehlke R.D., Elliott J.F. Solubility of nitrogen in liquid iron alloys. *Trans. AIME*. 1960, vol. 218, pp. 1088–1101.
2. Okamoto M., Tanaka R., Naito T., Fujimoto R. The phase diagram of the Fe–Cr–N System. *Tetsu-to-Hagané*. 1963, vol. 49, no. 13, pp. 1915–1921.
3. Pridantsev M.V., Talov N.P., Levin F.L. *High-Strength Austenitic Steels*. Moscow: Metallurgiya, 1969, 248 p. (In Russ.).
4. Rashev Ts.V., Eliseev A.V., Zhekova L.Ts., Bogeve P.V. High nitrogen steels. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019, vol. 62, no. 7, pp. 503–510. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-7-503-510>
5. Rashev Ts. *Production of Alloyed Steel: Monograph*. Sofiya: Izd-vo BAN, 1978, 246 p. (In Bulgar.).
6. Rashev Ts.V. *Production of Alloyed Steel*. Moscow: Metallurgiya, 1981, 246 p. (In Russ.).
7. Rashev Ts.V., Rasheva I.A., Kovachev E.I. etc. *Tool Steels (Bulgarian Production)*. Rashev Ts. ed. Sofiya: Tekhnika, 1990, 224 p. (In Bulgar.).
8. Rashev Ts. *High Nitrogen Steels. Metallurgy under Pressure: Monograph*. Sofia: Bulg. Acad. Sci., 1995. (In Russ.).

9. Rashev Ts. High Nitrogen Austenitic Steels and Stainless Steels (manufacturing, properties and application): Int. monograph. Raj B., Mudali K. eds. Woodhead Publishing, 2004. 224 p.
10. Рашев Ц., Жекова Л. Создание высокоазотистых сталей методом левитационной плавки под давлением // *Металлург*. 2007. № 2. С. 11–18. <https://doi.org/10.1007/s11015-007-0018-0>
11. Костина М.В., Банных О.А., Блинов В.М. Новый немагнитный Fe–Cr–N высокопрочный коррозионно- и износостойкий сплав. Часть I. Влияние хрома и азота на структуру и фазовый состав Fe–Cr–N сплавов // *Электromеталлургия*. 2005. № 12. С. 26–32.
12. Kostina M.V., Bannykh O.A., Blinov V.M. New nonmagnetic chromium-nitrogen iron-based steel // *Proceedings of 7th Int. Conference “High Nitrogen Steels”*, Belgium, Ostende, 19–22 September, 2004. P. 395–403.
13. Пат. 98121664 РФ. Высокопрочная, коррозионностойкая аустенитная сталь / О.А. Банных, В.М. Блинов, Ц.В. Рашев и др.; опубл. 07.12.98.
14. Банных О.А., Блинов В.М., Костина М.В., Червяков А.В., Дымов А.В. О возможности применения высокопрочных коррозионно-стойких аустенитных хромозотистых сталей для хирургических имплантатов // *Металлы*. 2002. № 3. С. 301–307.
15. Рашев Ц.В., Жекова Л.Ц., Богев П.В. О развитии металлургии под давлением // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2017. Т. 60. № 1. С. 60–66. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2017-1-60-66>
9. Rashev Ts. *High Nitrogen Austenitic Steels and Stainless Steels (manufacturing, properties and application): Int. monograph*. Raj B., Mudali K. eds. Woodhead Publishing, 2004, 224 p.
10. Rashev Ts., Zhekova L. Feasibility study on developing high-nitrogen steels by refining in suspended state under high pressure. *Metallurgist*. 2007, vol. 51, no. 1–2, pp. 90–96. <https://doi.org/10.1007/s11015-007-0018-0>
11. Kostina M.V., Bannykh O.A., Blinov V.M. New non-magnetic Fe–Cr–N high-strength corrosion- and wear-resistant alloy. Part I. Influence of chromium and nitrogen on the structure and phase composition of Fe–Cr–N alloys. *Elektrometallurgiya*. 2005, no. 12, pp. 26–32. (In Russ.).
12. Kostina M.V., Bannykh O.A., Blinov V.M. New nonmagnetic chromium-nitrogen iron-based steel. *Proceedings of 7th Int. Conference “High Nitrogen Steels”*, Belgium, Ostende, 19–22 September, 2004, pp. 395–403.
13. Bannykh O.A., Blinov V.M., Rashev Ts.V., Ustinovshchikov Yu.I., Kostina M.V., Andreev Ch.A. etc. *High strength, corrosion resistant austenitic steel*. Patent RF no. 98121664, publ. 07.12.98. (In Russ.).
14. Bannykh O.A., Blinov V.M., Kostina M.V., Karpman M.G., Chernyakov A.V., Dymov A.V. On the possibility of using high-strength corrosion-resistant austenitic Cr–N-bearing steels for surgical implants. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2002, vol. 2002, no. 3, pp. 301–307.
15. Rashev Ts.V., Zhekova L.Ts., Bogev P.V. Development of metallurgy under pressure. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017, vol. 60, no. 1, pp. 60–66. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2017-1-60-66>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Мария Владимировна Костина, д.т.н., доцент, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией физикохимии и механики металлических материалов, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

E-mail: mvk@imet.ac.ru

Любов Цолова Жекова, к.т.н., доцент, Институт металлургии, сооружений и технологий Болгарской Академии Наук

E-mail: kdlacky@yahoo.com

Mariya V. Kostina, Dr. Sci. (Eng.), Assist. Prof., Senior Researcher, Head of the Laboratory “Physicochemistry and Mechanics of Metallic Materials”, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS

E-mail: mvk@imet.ac.ru

Lyubov Ts. Zhekova, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof., Institute of Metal Science, Equipment and Technologies, Bulgarian Academy of Science

E-mail: kdlacky@yahoo.com

Поступила в редакцию 30.10.2020

После доработки 17.11.2020

Принята к публикации 25.12.2020

Received 30.10.2020

Revised 17.11.2020

Accepted 25.12.2020

Над номером работали:

Леонтьев Л.И., главный редактор

Ивани Е.А., заместитель главного редактора

Потапова Е.Ю., заместитель главного редактора по развитию

Долицкая О.А., научный редактор

Расенец В.В., верстка, иллюстрации

Кузнецов А.А., системный администратор

Острогорская Г.Ю., менеджер по работе с клиентами

Подписано в печать 25.01.2021. Формат 60×90 ¹/₈. Бум. офсетная № 1.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 10,5. Заказ 12093. Цена свободная.

Отпечатано в типографии Издательского Дома МИСиС.
119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4.
Тел./факс: (499) 236-76-17

IZVESTIYA

FERROUS METALLURGY

ON ADEQUACY OF PARAMETERS OF STRIP'S CROSS-SECTION PROFILE. PART 1. PREDICTIVE INTERVAL

CALCULATION OF RESIDUAL STRESSES AND PARAMETERS OF SHEET SPRINGING ON ROLLER LEVELER

DEFORMATION AT CONTINUOUS FORMING OF LONGITUDINAL WELDED PIPES

INFLUENCE OF CROSS-SCREW ROLLING MODES ON MECHANICAL PROPERTIES AND FRACTURE TOUGHNESS OF PIPE STEEL

SURFACE TENSION OF MELTS OF $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ SYSTEM

THERMODYNAMIC MODELING OF METAL REDUCTION FROM MELTS OF HIGH-IRON OXIDIZED NICKEL ORE

STABILITY TO OXIDATION RESISTANCE OF HEAT-RESISTANT NICKEL ALLOY WITH γ' -PHASE STRUCTURE

NITRIDING DURING POWDER PRODUCTION AND STUDY OF THE STRUCTURE OF EP741NP ALLOY DOPED WITH NITROGEN

DEFORMATION BEHAVIOR OF HIGH-ENTROPY ALLOY SYSTEM Al-Co-Cr-Fe-Ni ACHIEVED BY WIRE-ARC ADDITIVE MANUFACTURING

CHEMICAL REACTIONS DURING IRON REDUCTION FROM OXIDES WITH HYDROGEN

IN MEMORY OF PROFESSOR TSOLO RASHEV (1933 – 2019)